DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250707001
引用格式: 陶镜媛, 桂英爱, 葛祥武, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定海参中扑草净和甲氰菊酯残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 17(2): 222–227.
TAO JY, GUI YAI, GE XW, *et al*. Determination of prometryn and fenpropathrin residue in *Apostichopus japonicus* by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 17(2): 222–227. (in Chinese with English abstract).

固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定海参中扑草净和甲氰菊酯残留量

陶镜媛*, 桂英爱, 葛祥武, 孙程鹏, 许炳雯, 余 巍, 王姣娟, 高 娜, 郑 洁

[大连市检验检测认证技术服务中心, 国家市场监督管理总局技术创新中心
(食用农产品安全快速检测与追溯), 大连 116037]

摘 要: 目的 建立固相萃取-气相色谱-质谱法(solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPE-GC/MS)同时检测海参中扑草净和甲氰菊酯残留量的方法。**方法** 海参经乙腈提取, Cleanert Florisil 固相萃取柱萃取净化, 正己烷定容。使用基质溶液配制标准品, 采用选择离子检测模式检测。同时比较了不同提取溶剂类型、提取溶剂用量、固相萃取柱、洗脱液比例对提取效果的影响。**结果** 扑草净添加水平在 5~20 μg/kg 时, 回收率在 86.3%~106.0%之间, 相对标准差在 5.4%~11.6%之间, 定量限为 5 μg/kg。甲氰菊酯添加水平在 7~20 μg/kg 时, 回收率在 95.9%~113.6%之间, 相对标准差在 4.1%~10.8%之间, 定量限为 7 μg/kg。**结论** 该方法具有简单、高效、准确等特点, 可用于海参中扑草净和甲氰菊酯残留量的定性与定量测定。

关键词: 海参; 扑草净; 甲氰菊酯; 固相萃取; 气相色谱-质谱法

Determination of prometryn and fenpropathrin residue in *Apostichopus japonicus* by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

TAO Jing-Yuan*, GUI Ying-Ai, GE Xiang-Wu, SUN Cheng-Peng, XU Bing-Wen, YU Wei, WANG Jiao-Juan, GAO Na, ZHENG Jie

(*Dalian Center for Certification and Food and Drug Control*, *Technology Innovation Center of Rapid Screening and Traceability for Edible Agricultural Product Safety*, *State Administration for Market Regulation*, *Dalian* 116037, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of prometryn and fenpropathrin residue in *Apostichopus japonicus* by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPE-GC/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile. The extracts were purified using a Cleanert Florisil solid-phase extraction column and then reconstituted in n-hexane. Matrix-matched standard solutions were prepared, and detection was performed in selected ion monitoring mode. The effects of different extraction solvents, solvent volumes, solid-phase extraction columns and elution ratios on extraction efficiency were compared. **Results** At spiked levels of 5–20 μg/kg, the recoveries of prometryn ranged from 86.3% to 106.0%, with relative standard

收稿日期: 2025-07-07
第一作者/*通信作者: 陶镜媛(1998—), 女, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为农产品和水产品安全检测。E-mail: taojingyuan526@163.com

deviations of 5.4%–11.6%, and the limit of quantitation was 5 μg/kg. For fenpropathrin at spiked levels of 7–20 μg/kg, the recoveries ranged from 95.9%–113.6%, with relative standard deviations of 4.1%–10.8%, and the limit of quantitation was 7 μg/kg. **Conclusion**　This method is simple, efficient and accurate, making it suitable for both qualitative and quantitative determination of prometryn and fenpropathrin residues in *Apostichopus japonicus*.

KEY WORDS: *Apostichopus japonicus*; prometryn; fenpropathrin; solid-phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry

0　引　言

扑草净是一种三嗪类除草剂, 常用于清除农业生产中禾本科和阔叶杂草[1–2]; 甲氰菊酯属于新型拟除虫菊酯类农药, 常用于果树、茶叶等作物的害虫防治[3–4]。这两种农药均不可在水产养殖中使用。然而, 部分水产养殖场户违规使用扑草净、敌敌畏等高风险农药, 或甲氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯等菊酯类农药清理池塘中的藻类, 毒杀杂鱼和敌害生物, 对水体安全造成严重威胁[5–6]。扑草净和甲氰菊酯作为海参风险监测任务中的检测参数, 应被重点关注。扑草净化学稳定性强, 在水体中不易降解, 甲氰菊酯分子含疏水成分, 二者均容易富集在水底沉积物中, 尤其甲氰菊酯在水体温度升高时易释放, 对周围水体环境造成威胁[6–9]。有研究表明扑草净和甲氰菊酯具有神经毒性、免疫毒性和基因毒性[10–13], 扑草净还具内分泌干扰作用[14–15], 对水生生物造成危害, 同时可能会通过食物链对人类健康产生间接影响。近些年国家加强了对海参中违规添加甲氰菊酯和扑草净养殖用药的监管, 但目前现行标准的适用范围不包括海参。海参监督抽查任务中规定使用的扑草净检测方法为 SN/T 1968—2007《进出口食品中扑草净残留量检测方法 气相色谱-质谱法》, 该方法适用于大米、花生、西蓝花、鸡肉等, 未涵盖海参; 甲氰菊酯检测方法为 GB/T 5009.162—2008《动物性食品中有机氯农药和拟除虫菊酯农药多组分残留量的测定》, 该方法适用范围为肉类、蛋类、乳类食品及油脂, 也未涵盖海参, 且前处理方法较为烦琐, 不适用大批量样品分析。鉴于此, 本研究建立了同时测定海参中扑草净和甲氰菊酯残留量的气相色谱-质谱法, 为今后开展海参监测工作提供理论依据和技术支撑。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

海参为农贸市场购买。

乙腈、正己烷、乙酸乙酯、甲醇、丙酮(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 二氯甲烷(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 扑草净标准品[质量浓度 100 μg/mL, 坛墨质检科技股份有限公司(中国江苏)]; 甲氰菊酯标准品(质量浓度 100 μg/mL, 农业农村部环境质量监督检验测试中心)。

1.2　仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、5191-4290 过滤器、5182-0715 进样瓶(美国 Agilent 公司); AX622ZH 电子天平[精度 0.01 g, 奥豪斯仪器(常州)有限公司]; T18 基本型粉碎分散机(德国 IKA 公司); 3K15 超速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); H50 循环水冷却器(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); R-215 旋转蒸发仪、V-700 真空泵、V-855 真空控制器、B-491 热浴器(瑞士 BUCHI 公司); Cleanert Florisil 固相萃取柱(1 g/6 mL, 美国 Agela Technilogies 公司); Envi-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱(500 mg/500 mg×6 mL, 美国 Supelco 公司); HP-5MS 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司)。

1.3　试验方法

1.3.1　仪器参数

HP-5MS 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm); 进样口温度 250 ℃; 进样量 1 μL; 柱流量 1.2 mL/min, 不分流进样; 辅助通道温度 280 ℃; 载气: 高纯氦气(99.999%), 载气流速: 20 mL/min。升温程序为: 初始温度 50 ℃, 10 ℃/min 升至 150 ℃保持 0.5 min, 30 ℃/min 升至 213 ℃, 3 ℃/min 升至 230 ℃, 30 ℃/min 升至 300 ℃保持 6 min。溶剂延迟时间: 5 min 离子源温度 280 ℃; 四极杆温度 150 ℃。数据采集模式: 选择离子监测模式, 扑草净定量离子为 *m*/*z* 241.1, 定性离子为 *m*/*z* 184.1、*m*/*z* 226.0; 甲氰菊酯定量离子为 *m*/*z* 181.1、定性离子为 *m*/*z* 265.1。

1.3.2　样品制备

新鲜海参清洗后, 去除沙嘴及内脏, 取可食部分切小块混匀, 使用绞肉机绞碎, 将绞碎后的海参装入干净的密闭容器中, 储存在–20 ℃备用。

1.3.3　样品前处理

称取 2.0 g 海参样品到 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 乙腈溶液, 匀浆 3 min。将匀浆后的海参进行离心(5000 r/min 5 min)。将上清液倒入带有无水硫酸钠的玻璃漏斗中过滤, 用鸡心瓶收集滤液, 38 ℃旋转蒸发至干。Cleanert Florisil 固相萃取柱依次用 5 mL 丙酮、5 mL 正己烷活化, 将鸡心瓶中残留物用 2 mL 正己烷溶解后加入 Cleanert Florisil 固相萃取柱, 再用 5 mL 正己烷和丙酮混合溶液(丙酮:正己烷=1:9, *V*:*V*)洗脱两次, 将洗脱下来的液体收集到 10 mL 玻璃

试管中，氮气吹干。向玻璃试管加入 1 mL 正己烷将残留物溶解，经 0.2 μm 滤膜过滤，装进进样瓶，上机测定。

1.4 数据处理

本研究中试验数据采用 Microsoft Excel 16.75.2 计算平均值和相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)，并绘制表格。采用 Origin 2017 绘制图片。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的优化

2.1.1 样品提取均质方法的确定

马瑞欣等[16]在海参样品提取过程选择了振荡方法，但在实际样品前处理过程中发现，新鲜制备的海参样品经低温冷冻-化冻后，海参样品质地变得黏稠，在称量海参样品时也能明显感觉到海参样品质地的变化，尤其是成年海参制备形成的样品。王世永[17]在海参样品提取中也选择了匀浆法。但新鲜制备的海参样品也可使用振荡法进行提取。因此，为了将海参中残留的扑草净和甲氰菊酯提取充分，本次建立的方法未采用传统的涡旋振荡法提取，而是采用粉碎分散机进行匀浆处理，将海参充分打碎，使提取液与海参样品充分接触，以便达到最好的提取效果。

2.1.2 提取溶剂的选择

参照文献[18–23]报道，选择乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、甲醇进行试验比较。海参为试验样品，扑草净和甲氰菊酯添加量均为 20 μg/kg，外标法定量。以二氯甲烷为提取剂，发现匀浆后的海参漂浮在液面上，提取液颜色变深，离心后无法分层，试验无法继续。以丙酮和甲醇为提取剂，海参匀浆时不易挂壁，分散效果好，但旋转蒸发后有水分残留，无法蒸干，无法上机测定。采用乙酸乙酯和乙腈为提取剂的对比结果见表 1，二者在试验操作中无明显差异，但使用乙酸乙酯为提取剂时回收率要低于乙腈，扑草净回收率为 70.3%，甲氰菊酯回收率为 53.8%。扑草净和甲氰菊酯具有中等极性，乙腈作为中等极性有机溶剂与扑草净化学性质匹配，能有效溶解目标物[24–25]。海参含水量高，乙腈可与水混合，同时乙腈对蛋白质、多糖等大分子极性物质沉淀作用强，便于后续净化[26–28]。因此，最终选择对扑草净和甲氰菊酯提取效果较好的乙腈作为提取溶剂。

2.1.3 提取溶剂用量的确定

本研究以乙腈为提取试剂，考察提取试剂用量对回收率的影响。设置两个体积梯度，分别为 10 mL、25 mL。选择海参为试验样品，扑草净和甲氰菊酯添加量均为 20 μg/kg，外标法定量，试验结果见表 2。提取体积为 10 mL 时，样品易结块，无法充分提取，回收率较低，扑草净回收率为 42.3%、甲氰菊酯回收率为 46.7%。提取试剂为 25 mL 时，扑草净回收率为 96.3%、甲氰菊酯回收率为 90.45%，可以满足要求。

表 1 不同提取溶剂对扑草净和甲氰菊酯回收率的影响(%)
Table 1 Effects of different extraction solvents on the recovery of prometryn and fenpropathrin (%)

提取溶剂	扑草净平均回收率	甲氰菊酯平均回收率
乙酸乙酯	70.3	53.8
乙腈	88.0	102.0

表 2 提取溶剂体积对扑草净和甲氰菊酯回收率的影响(%)
Table 2 Effects of extraction solvent volume on the recovery of prometryn and fenpropathrin (%)

乙腈体积/mL	扑草净平均回收率	甲氰菊酯平均回收率
10	42.3	46.7
25	96.3	90.45

2.1.4 固相萃取柱的选择

根据海参富含蛋白质、多糖、脂质的特点选择 Envi-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱和 Cleanert Florisil 固相萃取柱进行试验比较。Envi-Carb 可脱脂，去除脂溶性干扰物，LC-NH_2 可以去除海参中的多糖，二者串联可以增强净化效果[18,21,29]。Cleanert Florisil 固相萃取柱也可以有效去除脂溶性干扰物，对拟除虫菊酯类农药具有优异的选择性保留能力[30–31]。以海参为试验样品，扑草净和甲氰菊酯添加量为 20 μg/kg，外标法定量，试验结果见表 3。使用 Envi-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱(扑草净回收率为 115.5%)和 Cleanert Florisil 固相萃取柱(扑草净回收率为 113.5%)对扑草净回收率无明显影响。使用 Cleanert Florisil 固相萃取柱时甲氰菊酯回收率为 97.4%，使用 Envi-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱时甲氰菊酯回收率为 84.9%，故选择 Cleanert Florisil 固相萃取柱进行后期试验。

表 3 不同固相萃取柱对扑草净和甲氰菊酯回收率的影响(%)
Table 3 Effects of different solid-phase extraction column on the recovery of prometryn and fenpropathrin (%)

固相萃取柱	扑草净平均回收率	甲氰菊酯平均回收率
Envi-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱	115.5	84.9
Cleanert Florisil 固相萃取柱	113.5	97.4

2.1.5 洗脱液比例的确定

本研究以丙酮和正己烷混合溶液为洗脱液，设置 4 个不同比例洗脱液。分别配制丙酮与正己烷比例为 1:9、2:8、3:7、4:6 (*V*:*V*，下同)的混合溶液作为洗脱液。试验结果显示，不同比例洗脱液对海参中扑草净和甲氰菊酯回收率没有较大影响。丙酮和正己烷比例为 1:9 时，上机样品颜色最接近透明，样品处理的最干净，丙酮和正己烷比例为 3:7 和 4:6 时，上机样品颜色较深，故选择丙酮:正己烷=1:9 的

混合溶液作为洗脱液。

2.1.6　质谱条件的选择

在 1.3.1 仪器条件下进行全扫描, 选择相对丰度较高的特征离子, 最终确定扑草净定量离子为 *m*/*z* 241.1, 定性离子为 *m*/*z* 184.1、226.0; 甲氰菊酯定量离子为 *m*/*z* 181.1、定性离子为 *m*/*z* 265.1。在最优质谱条件下, 扑草净和甲氰菊酯标准溶液离子监测模式色谱图如图 1 和图 2 所示。

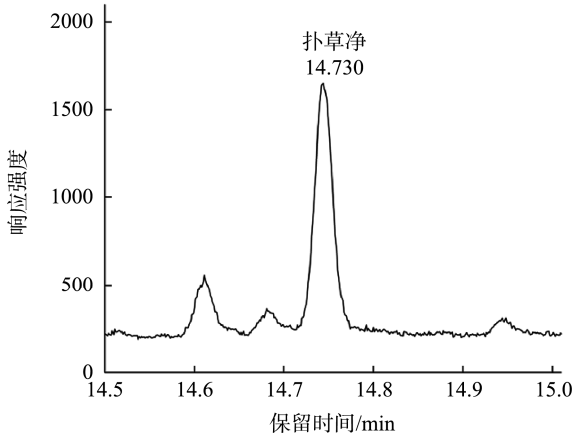


图 1　扑草净标准溶液色谱图

Fig.1　Chromatogram of prometryn standard solution

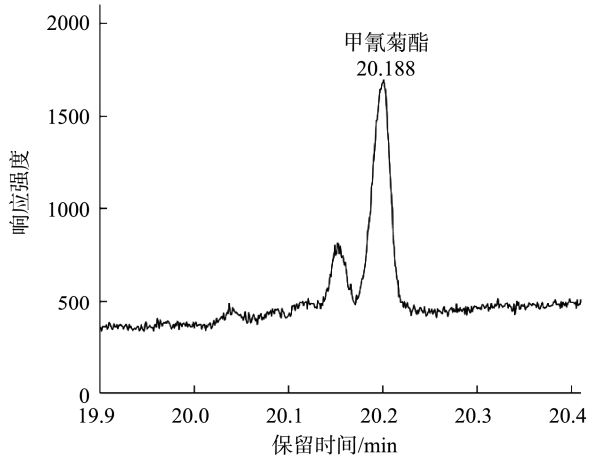


图 2　甲氰菊酯标准溶液色谱图

Fig.2　Chromatogram of fenpropathrin standard solution

2.2　方法验证

2.2.1　基质效应

桂英爱等[18]研究发现海参中扑草净的测定基质效应(matrix effects, ME)严重, 本研究探究了海参中甲氰菊酯的基质效应, 配制浓度为 100 μg/L 的基质标准品和溶剂标准品, 按照公式 $ME=(A_1)_{基质标样}/(A_1)_{溶剂标样}$ 计算基质效应(A_1 为甲氰菊酯峰面积), 经计算 ME=2.11, ME>1.5 时代表基质效应严重。为消除基质效应的影响, 本研究使用空白海参基质配制扑草净、甲氰菊酯标准溶液。

2.2.2　线性范围

分别配制质量浓度为 5、10、20、40、80、100、200 μg/L 的扑草净、甲氰菊酯标准溶液, 在 1.3.1 仪器条件下测定, 以标准溶液质量浓度为横坐标(X, μg/L), 响应值峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线。扑草净的线性方程为 Y=2.399X-4.285, 线性相关系数 r^2=0.9992。甲氰菊酯的线性方程为 Y=2.253X+7.248, 线性相关系数 r^2=0.9995。扑草净和甲氰菊酯在质量浓度范围 5~200 μg/L 线性关系良好, 满足检测要求。

2.2.3　回收率与精密度

以空白海参为试验样品, 设置 4 个添加水平, 分别为 5、7、10、20 μg/kg, 每个添加水平设置 6 平行样品, 基质校准溶液进行定量计算, 试验结果见表 4。结果显示, 扑草净添加水平在 5~20 μg/kg 时, 回收率在 86.3%~106.0%之间, RSDs 在 5.4%~11.6%之间。甲氰菊酯基质效应较为严重, 添加水平为 5 μg/kg 时, 结果中 RSDs 偏高, 回收率偏高, 重复性不好, 不利于准确判断。甲氰菊酯添加水平在 7~20 μg/kg 时, 回收率在 95.9%~113.6%之间, RSDs 在 4.1%~10.8%之间, 该方法在 7~20 μg/kg 添加水平内具有良好重复性。本方法中扑草净的最低添加水平为 5 μg/kg, 甲氰菊酯的最低添加水平为 7 μg/kg, 在此添加水平下的精密度和准确度可满足方法定量检测的需求, 因此确定扑草净的定量限为 5 μg/kg, 甲氰菊酯的定量限为 7 μg/kg。

本研究还尝试对海鱼和对虾进行扑草净和甲氰菊酯残留量测定。大菱鲆作为海鱼试验样品, 测定结果回收率偏低, 结果不稳定。对虾作为试验样品, 在前处理旋转蒸发样品浓缩后, 鸡心瓶中仍有水分和脂肪残留, 上机后回收率不理想。海参、海鱼、对虾 3 类水产品基质差异较大。蛋白质组成方面, 海参含有大量胶原蛋白, 海鱼和对虾蛋白质含量低于海参, 本方法可以去除蛋白质对试验结果的干扰[32]。但 3 种水产品脂质特性差异较为明显, 海参脂质含量最低, 海鱼和对虾脂质含量较高。海鱼中富含高不饱和脂肪酸且不同海鱼之间脂质含量差异较大[33]。对虾中富含极性脂质(磷脂、糖脂)和虾青素等色素成分, 极性干扰物和色素对结果会有较大影响[34]。因此该方法不适鱼虾类的测定。

表 4　添加回收率和精密度(n=6)

Table 4　Added recoveries and precision (n=6)

样品名称	添加水平/(μg/kg)	扑草净		甲氰菊酯	
		回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
海参	5	106.0	5.4	143.0	14.5
	7	97.9	6.3	113.6	4.1
	10	86.3	6.2	103.0	6.9
	20	95.0	11.6	95.9	10.8

2.2.4 实际样品测定

通过对 24 个海参样品进行测定，扑草净和甲氰菊酯均无检出。

3 结 论

本研究建立了海参中扑草净和甲氰菊酯的固相萃取-气相色谱-质谱检测方法。以乙腈为提取液，经 Cleanert Florisil 固相萃取柱净化，外标法定量。扑草净添加水平在 5~20 μg/kg 时，回收率在 86.3%~106.0%之间，相对标准偏差在 5.4%~11.6%之间，定量限为 5 μg/kg；甲氰菊酯添加水平在 7~20 μg/kg 时，甲氰菊酯回收率 95.9%~113.6%之间，相对标准偏差在 4.1%~10.8%之间，定量限为 7 μg/kg。该方法可满足海参中扑草净和甲氰菊酯的同时检测，操作简便，回收率高，准确性好，可为海参中扑草净和甲氰菊酯残留量检测提供技术支持和保障。

参考文献

[1] 彭婕, 穆迎春, 喻亚丽,等. 改良 QuEChERS 技术结合超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中扑草净及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2024, 45(3): 185–192.
PENG J, MU YC, YU YL, *et al*. Determination of residues of prometryn and its metabolites in aquatic products by modified QuEChERS method combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2024, 45(3): 185–192.

[2] 李婉琪. 添加沼泽红假单胞菌对扑草净胁迫下日本对虾生理指标的影响[D]. 大连: 大连海洋大学, 2024.
LI WQ. Effect of *Rhodopseudomonas palustris* addition on the physiological indicators of kuruma shrimp (*Penaeusjaponicus*) under prometryn stress [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2024.

[3] 王潇瑶, 钟思瑶, 申屠旭萍, 等. 拟除虫菊酯农药残留快速检测技术研究进展[J]. 食品工业科技, 2025, 46(5): 415–424.
WANG XY, ZHONG SY, SHEN TXP, *et al*. Research progress on rapid detection of pyrethroid pesticide residues [J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(5): 415–424.

[4] 张静静. 甲氰菊酯对泥鳅的毒性效应[D]. 延安: 延安大学, 2017.
ZHANG JJ. The toxic effects of fenpropathrin on loach (*Misgurnus anguillicadatus*) [D]. Yan'an: Yan'an University, 2017.

[5] 彭嘉琪. 扑草净对典型海洋动物的毒性及其环境归趋研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2024.
PENG JQ. Toxicity of prometryn to typical marine animals and its environmental fate [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2024.

[6] 徐春娟. 拟除虫菊酯在鄂、皖、川、渝淡水养殖水体及水产品中的残留状况及来源分析研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
XU CJ. The studies on determination of pyrethroid pesticides residues in freshwater and aquatic products and their source analysis in hubei, anhui, sichuan and chongqing provinces [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.

[7] 吴珂, 郑毅, 李丽, 等. 香根草对水体中镉-扑草净复合污染的吸收去除动态[J]. 生态与农村环境学报, 2023, 39(3): 402–411.
WU K, ZHENG Y, LI L, *et al*. Dynamics of absorption and removal effects of vetiveria zizanioides on cadmium-prometryn composite pollution in water [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023, 39(3): 402–411.

[8] 路庆鹏, 金雪霞, 杨永祥. 拟除虫菊酯类杀虫剂的水环境残留及毒性解除[J]. 科学养鱼, 2020(2): 87.
LU QP, JIN XX, YANG YX. Residue of pyrethroid insecticides in water environment and toxicity removal [J]. Scientific Fish Farming, 2020(2): 87.

[9] 武琳. 添加益生菌对甲氰菊酯胁迫下刺参生理指标的影响[D]. 大连: 大连海洋大学, 2023.
WU L. Effect of probiotic addition on the physiological indicators of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) under fenpropathrin stress [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2023.

[10] CUZZIOL-BOCCIONI AP, LAJMANOVICH RC, ATTADEMO AM, *et al*. Toxicity of pesticide cocktails in amphibian larvae: Understanding the impact of agricultural activity on aquatic ecosystems in the Salado River basin, Argentina [J]. Drug and Chemical Toxicology, 2024, 48(2): 247–265.

[11] 孙策, 苗晶晶, 李莉, 等. 三种拟除虫菊酯对毛蚶的急性毒性效应及其物种敏感度分布研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2021, 51(12): 133–140.
SUN C, MIAO JJ, LI L, *et al*. Acute toxicity and species sensitivity distribution of three synthetic pyrethroid insecticides on *Scapharca subcrenata* [J]. Periodical of Ocean University of China, 2021, 51(12): 133–140.

[12] 田山川, 张晓娜, 汝少国. 常见除草剂对硬骨鱼类和双壳贝类生殖能力及早期发育的影响研究进展[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(5): 152–164.
TIAN SC, ZHANG XN, RU SG. Advances on effects of common herbicides on reproductive capacity and early development in teleosts and bivalves [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(5): 152–164.

[13] 桂英爱, 葛祥武, 孙程鹏, 等. 扑草净在环境和生物体内的降解代谢、毒性及安全性评价研究进展[J]. 大连海洋大学学报, 2019, 34(6): 846–852.
GUI YAI, GE XW, SUN CP, *et al*. Research progress: Degradation, metabolism, toxicity and safety evaluation of prometryne in environment and organisms [J]. Journal of Dalian Fisheries University, 2019, 34(6): 846–852.

[14] 逯南南, 孙韶华, 王明泉, 等. 水环境中农药类污染物的内分泌干扰效应研究[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(2): 245–253.
LU NN, SUN SH, WANG MQ, *et al*. Endocrine disrupting effects of pesticides in water environment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2022, 17(2): 245–253.

[15] 曾范双. 除草剂扑草净对刺参幼参生长、抗氧化及组织结构的影响[D]. 大连: 大连海洋大学, 2022.
ZENG FS. Effects of chronic prometryn exposure on growth performance, antioxidative status, and morphology in sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2022.

[16] 马瑞欣, 周凡, 李雪萍, 等. 液相色谱—串联质谱法测定海参中的甲氰菊酯和扑草净含量[J]. 河北渔业, 2021(7): 22–24.
MA XR, ZHOU F, LI XP, *et al*. Determination of prometryn and fenpropathrin in sea cucumbers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Hebei Fisheries, 2021(7): 22–24.

[17] 王世永. 超高效液相色谱-质谱法检测海参中 2 种头孢类药物的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4388–4393.
WANG SY. Determination of 2 kinds of cephalosporins residues in sea cucumber by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(11): 4388–4393.

[18] 桂英爱, 葛祥武, 孙程鹏, 等. 水产品中扑草净气质联用检测方法及基质效应的研究[J]. 水产科学, 2020, 39(6): 935–940.
GUI YA, GE XW, SUN CP, *et al*. Determination and matrix effects of prometryn in fishery products by GC-MS [J]. Fisheries Science, 2020, 39(6): 935–940.

[19] 常利民, 张洋, 蒋文菊, 等. 气相色谱法测定鱼、虾中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 质量安全与检验检测, 2022, 32(3): 1–3.
CHANG LM, ZHANG Y, JIANG WJ, *et al*. Determination of pyrethroid pesticide residues in fish and shrimp by gas chromatography [J]. Quality Safety Inspection and Testing, 2022, 32(3): 1–3.

[20] 陈湘艺, 李小玲, 黄华伟, 等. 气相色谱法测定养殖水体及水产品组织中的拟除虫菊酯[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(14): 96–98, 114.
CHEN XY, LI XL, HUANG HW, *et al*. Determination of pyrethroids residues in cultural water and aquatic product tissues by gas chromatography [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, 43(14): 96–98, 114.

[21] 周青, 林洪, 付晓婷, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定紫菜中扑草净的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(8): 1823–1828.
ZHOU Q, LIN H, FU XT, *et al*. Determination of prometryn residues in *Pyropia* spp. by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(8): 1823–1828.

[22] 唐秀, 范广宇, 张云青, 等. 固相萃取-气质联用法测定水产品中扑草净[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(19): 142–144.
TANG X, FAN GY, ZHANG YQ, *et al*. Determination of prometryn in aquatic products by solid phase extraction-gas chromatography mass sepectrometry [J]. Food Research and Development, 2016, 37(19): 142–144.

[23] 马丽莎, 尹怡, 田斐, 等. QuEChERS-气相色谱质谱法快速测定水产品中扑草净残留[J]. 南方水产科学, 2022, 18(4): 170–176.
MA LS, YIN Y, TIAN F, *et al*. Rapid determination of prometryn in aquatic products by QuEChERS combined with gas chromatography mass spectrometry [J]. South China Fisheries Science, 2022, 18(4): 170–176.

[24] 田亚亚, 刘敏轩, 杨茜, 等. 高效液相色谱法测定花蛤中扑草净残留量[J]. 食品工业, 2019, 40(12): 283–286.
TIAN YY, LIU MX, YANG Q, *et al*. Determination of prometryn residue in color clams by high performance liquid chromatography [J]. Food Industry, 2019, 40(12): 283–286.

[25] 唐俗, 卓程梆, 朱雨田, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋中 18 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 粮食与油脂, 2025, 38(1): 157–162.
TANG S, ZHUO CB, ZHU YT, *et al*. Determination of 18 pyrethroid pesticide residues in eggs by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Cereals and Oils, 2025, 38(1): 157–162.

[26] 宁晨. 超高效液相色谱串联质谱法测定海参中硝基呋喃类代谢物残留量[J]. 食品安全导刊, 2024(27): 58–62.
NING C. Determination of nitrofuran metabolites in sea cucumber by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. China Food Safety Magazine, 2024(27): 58–62.

[27] 汤水粉, 钱卓真, 周佳敏, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定海参中62种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(12): 230–239.
TANG SF, QIAN ZZ, ZHOU JM, *et al*. Determination of 62 kinds of veterinary drug residues in sea cucumber by solid phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(12): 230–239.

[28] 王晨. 海参和饲料中喹噁啉类药物及代谢产物检测方法的开发与应用[D]. 烟台: 烟台大学, 2022.
WANG C. Development and application of detection methods for quinoxalines and major metabolites in sea cucumber and feed [D]. Yantai: Yantai University, 2022.

[29] 朱晓华, 王凯, 张燚, 等. 固相萃取-气相色谱串联质谱法测定水产品中扑草净的残留[J]. 上海海洋大学学报, 2015, 24(6): 960–967.
ZHU XH, WANG K, ZHANG Y, *et al*. Gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of prometryn residue in aquatic products with solid phase extraction [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2015, 24(6): 960–967.

[30] 林佳慧. 气相色谱法同时测定代用茶中 4 种有机氯及拟除虫菊酯残留量[J]. 食品安全导刊, 2024(33): 64–67.
LIN JH. Simultaneous determination of four organochlorine and pyrethroid residues in substitute tea by gas chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2024(33): 64–67.

[31] 杨金川, 白雪梅, 张建, 等. QuEChERS-GC-MS/MS 法测定淡水鱼中 6 种拟除虫菊酯的残留量[J]. 中国酿造, 2022, 41(4): 229–233.
YANG JC, BAI XM, ZHANG J, *et al*. Residue analysis of 6 pyrethroids in freshwater fish by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Brewing, 2022, 41(4): 229–233.

[32] 谢惠雯, 李丽鸿, 蒲丹, 等. 海参肽功能特性研究进展[J]. 食品安全导刊, 2025(9): 140–142.
XIE HW, LI LH, PU D, *et al.* Progress on the functional properties of sea cucumber peptides [J]. China Food Safety Magazine, 2025(9): 140–142.

[33] 朱敏. 渔用麻醉剂 MS-222 残留量的测定及在大菱鲆体内富集消除规律研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
ZHU M. Determination of anesthesia MS-222 and study on the accumulation and elimination in turbot abstract [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.

[34] 郑小善, 吉宏武, 张泽伟, 等. 热风干制前后凡纳滨对虾中脂质及其脂肪酸组成变化[J]. 食品工业科技, 2022, 43(10): 87–93.
ZHENG XS, JI HW, ZHANG ZW, *et al.* Changes of lipid and fatty acid composition in shrimps (*Litopenaeus vannamei*) before and after hot-air-drying [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(10): 87−93.

(责任编辑: 蔡世佳　安香玉)