DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250902001
引用格式: 霍伶, 赵永锋, 韦娜, 等. 液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(2): 165–176.
HUO L, ZHAO YF, WEI N, *et al*. Determination of mepiquat chloride, fluensulfone and its metabolite residues in plant-derived foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(2): 165–176. (in Chinese with English abstract).

液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物残留量

霍 伶[1], 赵永锋[1], 韦 娜[1], 蔡翔宇[1], 赵 勇[2], 包昌健[1], 王婷婷[1], 汪文龙[1], 廖晋平[3], 司露露[1], 秦 富[1*]

(1. 南宁海关技术中心, 南宁 530201; 2. 广州白云机场海关综合技术服务中心, 广州 510470; 3. 广西轩妈食品有限公司, 南宁 530033)

摘 要: 目的 建立液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物 3,4,4-三氟丁-3-烯-1-磺酸残留量的方法。**方法** 试样经酸化处理后, 采用乙腈提取, 提取液经分散固相萃取净化, 采用液相色谱-串联质谱法检测和确证, 基质加标曲线定量。**结果** 各项目加标基质曲线在 0.5~25.0 ng/mL 范围内线性相关性良好, 相关系数 r^2≥0.9910; 氟噻虫砜在沃柑、菠菜、大豆等 11 种基质中低、中、高质量浓度水平下的平均回收率范围为 84.0%~114.2%, 相对标准偏差为 2.7%~13.8%; 3,4,4-三氟丁-3-烯-1-磺酸在沃柑、苹果等 11 种基质中低、中、高质量浓度水平下的平均回收率范围为 84.6%~116.4%, 相对标准偏差为 1.7%~14.0%; 甲哌鎓在沃柑、苹果等 11 种基质中低、中、高质量浓度水平下的平均回收率范围为 84.9%~111.1%, 相对标准偏差为 1.9%~12.2%。在水果、蔬菜等湿样中, 各项目的方法检出限均为 0.004 mg/kg, 定量限均为 0.010 mg/kg; 在大豆、大米等干样中的方法检出限均为 0.010 mg/kg, 方法定量限均为 0.025 mg/kg。**结论** 该方法快速、高效、灵敏, 适用于植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物残留量的测定。

关键词: 甲哌鎓; 氟噻虫砜; 3,4,4-三氟丁-3-烯-1-磺酸; 液相色谱-串联质谱法

Determination of mepiquat chloride, fluensulfone and its metabolite residues in plant-derived foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HUO Ling[1], ZHAO Yong-Feng[1], WEI Na[1], CAI Xiang-Yu[1], ZHAO Yong[2], BAO Chang-Jian[1], WANG Ting-Ting[1], WANG Wen-Long[1], LIAO Jin-Ping[3], SI Lu-Lu[1], QIN Fu[1*]

(1. *Technical Center of Nanning Customs District*, *Nanning* 530201, *China*; 2. *Guangzhou Baiyun Airport Customs Comprehensive Technology Service Center*, *Guangzhou* 510470, *China*; 3. *Guangxi Xuanma Food Co.*, *Ltd.*, *Nanning* 530033, *China*)

收稿日期: 2025-09-02
基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603205, 2018YFC1603200)
第一作者: 霍伶(2002—), 女, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测与研究。E-mail: 2073411391@qq.com
***通信作者:** 秦富(1987—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测与研究。E-mail: 514623946@qq.com

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of residues of mepiquat chloride, fluensulfone and its metabolite 3,4,4-trifluorobut-3-ene-1-sulfonic acid in plant-derived foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were acidified, extracted with acetonitrile and the extract was purified by dispersive solid-phase extraction. Detection and confirmation were performed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and quantification was carried out using matrix spiked calibration curves. **Results** The matrix spiked calibration curves of all analytes showed good linearity in the range of 0.5–25.0 ng/mL, with correlation coefficients $r^2 \geqslant 0.9917$. For fluensulfone, the average recoveries at low, medium and high concentration levels in 11 kinds of matrices including citrus reticulata, spinach and soybean ranged from 84.0% to 114.2%, with relative standard deviations of 2.7%–13.8%. For 3,4,4-trifluorobut-3-ene-1-sulfonic acid, the average recoveries at the same concentration levels in 11 kinds of matrices including citrus reticulata and apple ranged from 84.6% to 116.4%, with relative standard deviations of 1.7%–14.0%. For mepiquat chloride, the average recoveries at the corresponding concentration levels in 11 kinds of matrices including citrus reticulata and apple ranged from 84.9% to 111.1%, with relative standard deviations of 1.9%–12.2%. In wet samples such as fruits and vegetables, the method limit of detection for all analytes was 0.004 mg/kg, and the limit of quantitation was 0.010 mg/kg. In dry samples such as soybean and rice, the limit of detection for all analytes was 0.010 mg/kg, and the limit of quantitation was 0.025 mg/kg. **Conclusion** This method is rapid, efficient and sensitive, and is suitable for the determination of residues of mepiquat chloride, fluensulfone and its metabolite in plant-derived foods.

KEY WORDS: mepiquat chloride; fluensulfone; 3,4,4-trifluorobut-3-ene-1-sulfonic acid; liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引 言

甲哌鎓, 俗称缩节胺, 是一种植物生长调节剂, 凭借其优异的内吸传导性能在作物栽培中发挥重要作用, 目前该药剂已在棉花、小麦、马铃薯等数十种农作物上推广应用[1–3]。氟噻虫砜, 别名氟砜灵、氟烯线砜, 是安道麦马克西姆有限公司研发的新一代非熏蒸型杀线虫剂, 其独特的触杀作用机制使其能精准防治蔬菜、水果、烟草等作物上的根结线虫、孢囊线虫等病害[4–6]。氟噻虫砜在生物体内可转化为 3,4,4-三氟丁-3-烯-1-磺酸(3,4,4-trifluorobut-3-ene-1-sulfonic acid, BSA)、5-氯-1,3-噻唑-2-磺酸(5-chloro-1,3-thiazole-2-sulfonic acid, TSA)和去氯氟噻虫砜(deschlorofluensulfone, MeS)[7–8]。与传统药剂相比, 氟噻虫砜具有作用高效、毒性低微、环境相容性好等优势, 被业界公认为甲基溴等熏蒸性杀线虫剂的最佳替代品种[9–10]。虽然这两种农药化合物的急性毒性均较低, 但二者具有长期蓄积性, 会对人体健康与生态环境构成潜在风险[11–12], 其中甲哌鎓还可能导致人体神经系统及消化系统出现慢性损伤[13–14]。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了甲哌鎓和氟噻虫砜在部分食品中的最大残留限量。其中, 甲哌鎓的残留物为“甲哌鎓阳离子, 以甲哌鎓表示”, 在蔬菜、小麦、棉籽等 7 类作物中的限量为 0.05~5 mg/kg; 氟噻虫砜的残留物为“氟噻虫砜和代谢物 BSA 之和, 以氟噻虫砜表示”, 在蔬菜、水果、甜菜、调味料等植物源性食品的限量为 0.1~7.0 mg/kg, 在动物源食品的限量为 0.01 mg/kg。然而, 由于当前检测标准的缺失, 这些限量规定难以落地实施, 形成监管盲区。因此, 建立高效准确的多残留检测方法并制定配套标准, 成为破解监管瓶颈的关键举措与迫切需求。

甲哌鎓和氟噻虫砜均广泛应用于蔬菜、水果、谷物等农作物上, 存在同时残留的风险。因此, 无论是从监管需求方面还是提升检测效率方面, 均有必要研究开发同时测定这两种药物在植物源性食品中残留量的技术方法。目前国内外鲜见植物源性食品中这两种药物同步测定的方法报道, 已有的检测方法均局限于单一目标物分析, 主要包括液相色谱法[15]、离子色谱法[16–18]、拉曼光谱法[19]和液相色谱-串联质谱法[20–25]。综合比较各类方法, 液相色谱-串联质谱法凭借其特异性强、灵敏度高、抗基质干扰能力强等优势, 成为首选技术。在样品前处理环节, 现有液相色谱-串联质谱方法存在明显局限: ZUO 等[7]的方法使用多壁碳纳米管进行净化, 对色素、大分子有机物的去除效果较好, 但对有机酸、金属离子、强极性杂质的吸附能力较弱, 仅适用于简单基质, 不适用于茶叶、调味料等复杂基质; 臧娅磊等[13]、李娜等[26]和苏德森等[27]的方法使用了对氟噻虫砜代谢物 BSA 有明显吸附的 N-丙基乙二胺(primary cecondary amine, PSA)填料, 存在 BSA 回收率不达标的风险, 仅适用于特定样品基质; 杜梓萱等[20]建立的 QuPPe-Method 方法虽能满足检测精度要求, 但需经过固

相萃取柱净化、衍生化等复杂步骤, 难以适应大通量风险监测需求; 苏海雁等[28]的方法仅使用 C_{18} 填料, 对颜色较深的果蔬和基质较复杂的马铃薯片、番茄酱等加工食品净化效果不佳; 石杰等[29]未使用净化材料, 仅用乙腈进行沉淀, 净化效果差, 容易污染仪器和堵塞色谱柱。针对上述问题, 本研究采用改进型 QuEChERS 前处理技术, 结合基质加标校准曲线校正回收率, 建立了液相色谱-串联质谱法同时测定植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及 BSA 的分析方法。该方法不仅实现了 3 类性质差异较大的化合物同步检测, 而且保持了方法的高灵敏度和准确度, 显著提升了检测效率, 可为国家农药残留检测标准的制修订及相关检测研究提供参考。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

马铃薯片、菠菜、黄瓜、马铃薯、沃柑、苹果、甜菜、番茄酱、玉米、大米和大豆样品基质均购自农贸市场。

甲酸(成都市科隆化学品有限公司); 乙腈、无水硫酸镁、醋酸钠、无水硫酸钠(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 甲哌鎓(纯度 99.6%)、氟噻虫砜(纯度 99.6%)、BSA 标准品(质量浓度 100 μg/mL)、微孔滤膜(有机相, 0.22 μm)、十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18}, 40~63 μm)、PSA (40~63 μm)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB, 120~400 μm)(上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2　仪器与设备

QTRAP 5500+高效液相色谱-串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); XS204 万分之一电子天平(瑞士 Mettler 公司); SIGMA 3-18KS 台式高速冷冻离心机(德国 SIGMA 公司); Vortex-Genie2 型涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司); SA300 多功能振荡器(日本 Yamato 公司); Eclipse Plus C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm, 美国 Agilent 公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　样品前处理

称取均匀的试样 5 g(干样称 2 g)置于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 10%甲酸水, 涡旋振荡 1 min(干样加 8 mL10%甲酸水, 涡旋振荡 1 min, 静置 30 min), 加入 20 mL 乙腈, 涡旋振荡 1 min。加入盐包(6 g 无水硫酸镁+1.5 g 醋酸钠), 立即盖紧手动振摇 5 s, 水平振荡 15 min, 4000 r/min 离心 5 min, 吸取 2.5 mL 上清液置于内含除水剂和净化填料的离心管(1 g 无水硫酸钠+0.25 g C_{18}+0.1 g GCB)中, 涡旋振荡 2 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取离心后的上清液 1 mL 于 10 mL 离心管中, 加入 1 mL 0.2%甲酸水, 混匀, 过 0.22 μm 有机相滤膜, 供液相色谱-串联质谱仪分析。

1.3.2　分析条件

色谱柱为 Eclipse Plus C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm); 柱温为 40 ℃; 进样量为 10 μL; 流动相 A 为 0.1%甲酸水; 流动相 B 为甲醇; 流速为 0.25 mL/min; 梯度洗脱程序如下: 0~1.0 min 保持 5% B 相, 1.0~2.5 min 升至 90% B 相, 2.5~4.9 min 升至 95% B 相, 4.9~5.0 min 降回 5% B 相, 5.0~6.0 min 保持 5% B 相。

离子源为电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI), 正、负离子同时扫描模式; 扫描方式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 气帘气为 30 psi; 碰撞活化解离(collision activated dissociation, CAD)为 Medium; 电喷雾电压为正离子模式 4500 V, 负离子模式–4500V; 离子源温度为 600 ℃; 雾化气为 55 psi; 辅助加热气为 55 psi。3 种化合物的离子对参数见表 1。

表 1　3 种化合物的离子对参数

Table 1　Ion pair parameters for 3 kinds of compounds

化合物	母离子(*m*/*z*)	子离子(*m*/*z*)	碰撞能/V	去簇电压/V
甲哌鎓	114.1	42.0*	65	110
	114.1	70.1	46	110
氟噻虫砜	292.0	89.0*	40	100
	292.0	59.0	46	100
BSA	189.0	80.9*	–22	–30
	189.0	79.9	–60	–30

注: *代表定量离子。

1.4　数据处理

通过仪器软件 SCIEX OS 对样品进行数据采集、定性和定量处理, Microsoft Excel 2010 软件对数据进行统计、制表和绘图处理。

2　结果与分析

2.1　质谱条件优化

首先用 1:1 (*V*:*V*)乙腈水配制 100 ng/mL 标准混合液, 在针泵模式下采用“优化向导”自动查找优化目标物的母离子、子离子以及 MRM 参数。经过自动优化和手动筛选初步确定了甲哌鎓母离子为 114.1 (*m*/*z*), 子离子为 42.0、70.1、98.1、58.1 (*m*/*z*); 氟噻虫砜母离子为 292.0 (*m*/*z*), 子离子为 89.0、59.0、39.1、165.9 (*m*/*z*); BSA 的母离子为 189 (*m*/*z*), 子离子为 80.9、79.9、168.9 (*m*/*z*)。其中, 氟噻虫砜和甲哌鎓母离子为$[M+H^+]$峰, 其质谱图见图 1 和图 2, 氟噻虫砜代谢物 BSA 母离子为$[M-H^+]$峰, 其质谱图见图 3, 因此本研究需要正、负离子模式同时扫描。接着结合后期标准溶液以及样品加标出峰情况选择信噪比最好的两个子

离子分别作为定量和定性离子。其中，氟噻虫砜 4 个子离子中 165.9 (*m*/*z*)和 39.1 (*m*/*z*)虽然响应值优于 59.0 (*m*/*z*)，但是他们的基线偏高导致信噪比降低，所以不作为定性和定量离子。甲哌鎓 4 个子离子中虽然 98.1 (*m*/*z*)和 58.1 (*m*/*z*)的响应值很高，但是基线也很高，在实际检测过程中干扰较大。本研究确定的最优离子对参数见表 1。

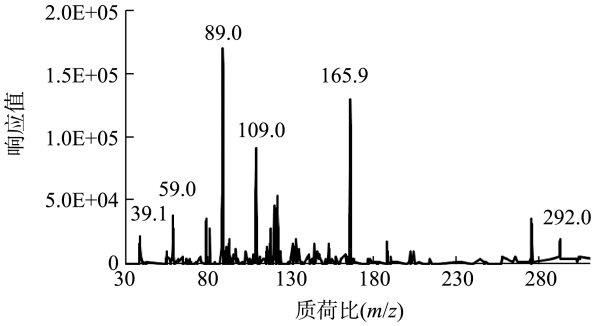


图 1 氟噻虫砜子离子扫描质谱图

Fig.1 Product ion scan mass spectrum of fluensulfone

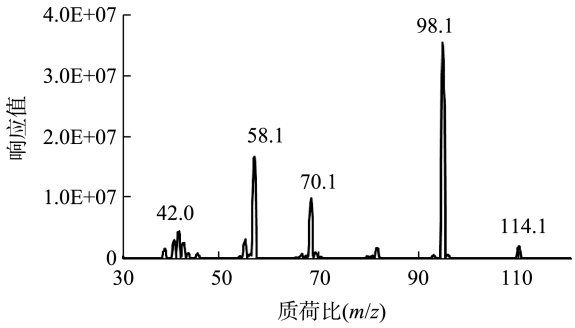


图 2 甲哌鎓子离子扫描质谱图

Fig.2 Product ion scan spectrum of mepiquat chloride

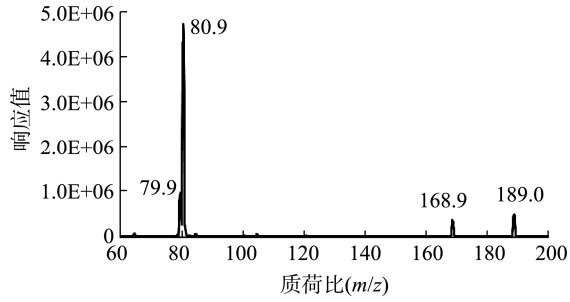


图 3 BSA 子离子扫描质谱图

Fig.3 Product ion scan mass spectrum of BSA

2.2 色谱条件优化

色谱柱方面，尽管甲哌鎓的极性相对较强，但是由于氟噻虫砜和 BSA 为中性或非极性物质更适合在反相柱上保留，因此优先考虑使用 C_{18} 色谱柱来分离。实验比较了 Eclipse Plus C_{18} 和 T_3 两款色谱柱，虽然 T_3 柱的保留时间稍微靠后一点，但两者的峰形、峰宽、响应值差别不大，均能满足要求。本研究使用 Eclipse Plus C_{18} 进行方法验证。

流动相方面，分别用乙腈-水、乙腈-10 mmol/L 甲酸铵、乙腈-10 mmol/L 甲酸铵(含 0.1%甲酸)、乙腈-0.1%氨水、甲醇-0.1%甲酸水和乙腈-0.1%甲酸水共 7 组流动相对同一标准混合溶液重复进样，每组流动相之间至少平衡 30 min，检测结果以各个项目的峰面积之比(乙腈-水组为 1 或 0.1)表示，结果如图 4 所示。氟噻虫砜在甲醇-0.1%甲酸水组峰面积最高，因为甲酸有利于其电离，所以响应较好，但甲酸铵对其有抑制；BSA 在乙腈-0.1%氨水条件下最佳，因为 BSA 为负离子模式，加氨水有助于形成[M-H^+]峰；甲哌鎓在乙腈-0.1%氨水条件下较差，其余组相差不大。所以，要求同时采集 3 个项目时，最佳流动相为甲醇-0.1%甲酸水，其次为乙腈-0.1%甲酸水。本研究选择甲醇-0.1%甲酸水作为最终流动相，典型的基质标准工作液色谱图见图 5。

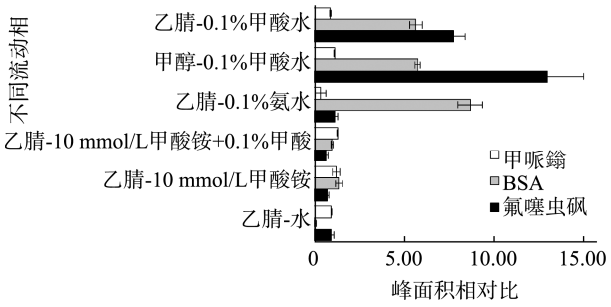


图 4 不同流动相条件各项目的峰面积比

Fig.4 Peak area ratios across different mobile phase conditions

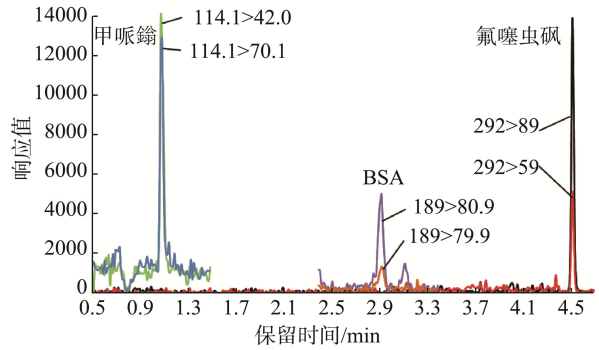


图 5 1.25 ng/mL 基质(黄瓜)标准工作液色谱图

Fig.5 Chromatogram of 1.25 ng/mL matrix-matched standard (cucumber)

2.3 前处理方法优化

2.3.1 净化填料选择

首先对适用的净化填料进行筛选，用乙腈配制 10 ng/mL 混合标准溶液，每组取 2 mL，然后分别加入 C_{18}、PSA、GCB、中性 Al_2O_3 净化填料各 0.2 g，涡旋振荡 5 min，离心后取上清液加 0.2%甲酸水 1 比 1 稀释后进样，与定容溶液配制的 5 ng/mL 混合标液比较计算回收率，结果如图 6 所示。结果

显示 PSA 和 Al_2O_3 填料对 BSA 均有严重吸附; GCB 填料对氟噻虫砜、甲哌鎓均无明显吸附, 对 BSA 有少量吸附; C_{18} 对氟噻虫砜无影响, 对 BSA 和甲哌鎓均有少量吸附。考虑到甲哌鎓和 BSA 的仪器灵敏度均较高, C_{18} 少量吸附对方法灵敏度影响不大, 而且该试验结果是用不带基质的纯标进行试验获得的初步结果, 项目在基质液中以及通过调节基质液的酸度和调整 C_{18} 的用量均可将 BSA 和甲哌鎓的回收率进一步提高, 另外由于本研究要求涉及的样品基质种类较多, 大部分植物源性样品基质色素较多、颜色较深, 需要 GCB 去除色素。因此本研究最终确定 C_{18} 和 GCB 作为净化填料。

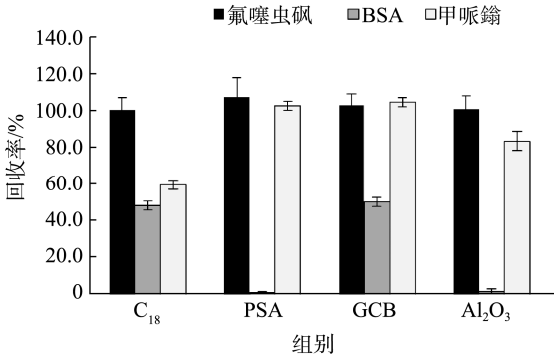


图 6　不同填料对纯标液的吸附情况

Fig.6　Adsorption behavior of different packing materials for pure standard solutions

2.3.2　净化填料比例优化

选择菠菜作为空白基质, 经过 1%甲酸乙腈盐析提取后获得空白菠菜提取液, 向该提取液中加入适量标准混合液配制成 5 ng/mL 的样品基质液, 分别取 2 mL 加入图 7 中不同比例的填料组合, 经振荡离心后取上清液加 0.2%甲酸水 1:1 (*V*:*V*)稀释后进样, 结果以峰面积比(0.2 g C_{18} 组为 1)。结果显示, 随着 GCB 含量增加, 氟噻虫砜的响应值略微上升, 甲哌鎓和 BSA 变化不明显, 结果提示各个填料组合对各个项目的净化效果差异不大。因此, 本研究选择每 2 mL 基质液用 1 g Na_2SO_4+0.2 g C_{18}+0.1 g GCB 来净化。

2.3.3　提取液酸度比较

为了验证提取液酸度对提取效率的影响, 分别选择大豆和菠菜样品基质进行不同酸度提取液的比较。即分别称取菠菜 5 g 按 50 ng/g 加入混标后, 加入 5 mL 不同含量的甲酸水溶液。同时称取大豆 2 g, 按 100 ng/g 加入混标后加入 8 mL 不同酸度的甲酸水溶液, 混匀后静置 30 min。后续进行相同的盐包萃取、填料净化、定容后进样, 结果以峰面积比(甲酸含量最低组为 1)表示。结果见图 8 和图 9, 增加酸度后大豆样品和菠菜样品回收率均有明显提高, 随着酸度增强, BSA 和甲哌鎓的峰面积随之上升, 但当甲酸水超过 10%时, 氟噻虫砜的响应值开始下降, 因此本研究选择 10%甲酸水作为样品预处理液。

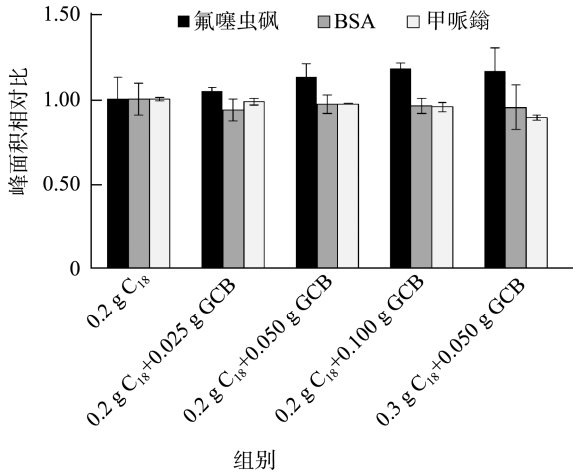


图 7　不同比例填料组合的净化效果比较

Fig.7　Comparison of purification effects of filler combinations with different proportions

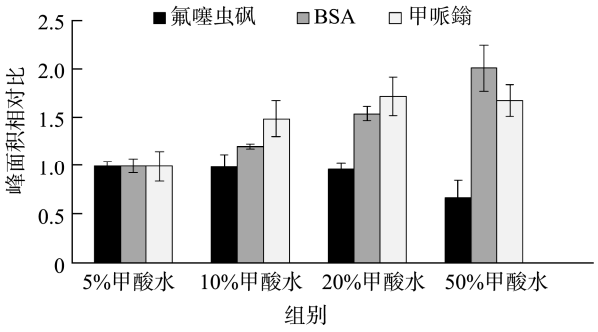


图 8　不同酸度提取液对大豆样品处理

Fig.8　Treatment of soybean samples with extracts of different acidity levels

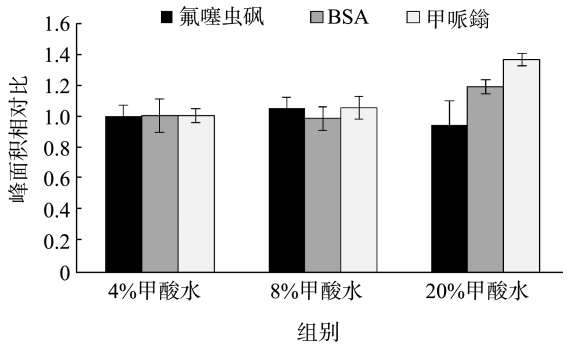


图 9　不同酸度提取液对菠菜样品处理

Fig.9　Treatment of spinach samples with extracts of different acidity levels

2.3.4　萃取盐包比较

选择菠菜样品基质, 添加相同浓度的混标后, 分别用两种商品化盐包 A (6 g 无水硫酸镁+1.5 g 醋酸钠)、盐包 B (4 g 无水硫酸镁+1 g 氯化钠+1 g 柠檬酸钠二水合物+0.5 g 柠檬酸钠倍半水合物)进行盐析萃取比较, 结果以峰面积表示, 如图 10 所示。盐包 A 处理与盐包 B 处理结果相比,

BSA 的峰面积略低，而甲哌鎓的峰面积略高，氟噻虫砜的峰面积差异不大。因此，两种盐包均可选择，本研究选择的是较为简单的盐包 A。

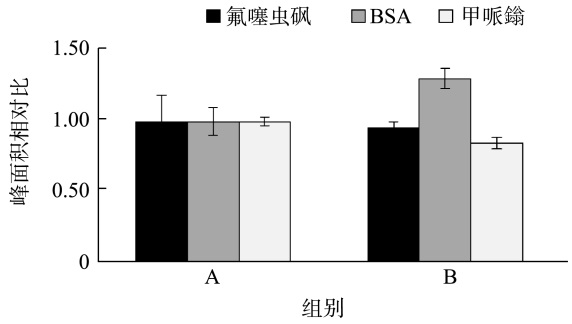


图 10 不同盐包萃取效果比较

Fig.10 Comparison of extraction effects of different salt packets

2.4 基质效应及定量方法选择

选择沃柑、菠菜、大豆等 11 种不同类别的样品基质(表 2)进行基质效应和基质匹配回收率分析。选取 11 种空白基质按 1.3.1 前处理步骤进行试验制备空白基质液用于配制基质匹配标准溶液，质量浓度为 0.50、1.25、2.50、6.25、12.50、25.00 ng/mL，另外再用定容溶液配制相同浓度的溶剂标准溶液，分别上机测定后拟合获得基质匹配曲线和溶剂曲线。分别用溶剂曲线和基质匹配曲线定量可得到溶剂回收率和基质匹配回收率。基质效应由溶剂曲线定量基质匹配标准溶液的回收率减去 100%获得。结果如表 2 所示，不同样品不同项目的基质效应各不相同，氟噻虫砜在 11 种基质中均为基质抑制效应，基质效应范围为–35.2%~–6.2%；BSA 在 11 种基质中几乎均为基质增强效应，范围为–0.8%~112.8%；甲哌鎓在 11 种基质中几乎均为基质抑制效应，范围为–32.7%~1.0%。采用溶剂曲线定量时，各项目在 11 种基质中的溶剂回收率范围为 46.1%~115.1%，见表 3。采用基质匹配曲线定量时，各项目在 11 种基质中的基质匹配回收率范围为 51.8%~104.2%，见表 3。结果表明，3 种目标化合物在部分样品中的基质效应较大，无论采用溶剂曲线还是基质匹配曲线定量，回收率结果均不能完全满足 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》的要求。该结果提示部分样品中的目标物回收率偏低除了受基质效应的影响外，可能还受样品前处理过程的影响，需要采用基质加标曲线定量才能将基质效应和前处理过程的影响进行校正[30]。因此本研究选择采用基质加标曲线来对结果进行定量。

表 2 不同样品基质的基质效应(%)

Table 2 Matrix effects of different sample matrices (%)

样品基质	基质效应		
	氟噻虫砜	BSA	甲哌鎓
沃柑	–23.9	112.8	0.2
苹果	–10.9	–0.8	–1.0
菠菜	–35.2	30.9	–32.7
马铃薯	–7.8	29.0	–11.3
马铃薯片	–24.1	39.6	–21.2
黄瓜	–19.6	13.8	–19.1
番茄酱	–6.2	55.0	–6.1
甜菜	–21.5	5.8	–3.9
大豆	–16.9	45.7	1.0
玉米	–24.8	29.3	1.0
大米	–6.5	10.8	–16.4

表 3 各项目采用溶剂曲线和基质匹配曲线定量的回收率

Table 3 Recovery rates of each item quantified by solvent calibration curves and matrix-matched calibration curves

样品基质	溶剂曲线定量回收率/%			基质匹配曲线定量回收率/%		
	氟噻虫砜	BSA	甲哌鎓	氟噻虫砜	BSA	甲哌鎓
沃柑	46.1	115.1	56.1	60.6	54.1	55.9
苹果	69.8	84.7	52.1	78.4	85.4	52.7
菠菜	61.9	90.0	70.1	95.6	68.7	104.2
马铃薯	88.4	107.2	51.7	95.9	83.1	58.3
马铃薯片	75.2	106.9	52.1	99.1	76.6	66.1
黄瓜	51.3	81.9	56.5	63.8	72.0	69.8
番茄酱	62.0	99.1	81.3	66.1	64.0	86.5
甜菜	74.7	91.1	56.0	95.1	86.2	58.3
大豆	64.5	75.5	69.3	77.6	51.8	68.6
玉米	55.6	86.4	69.6	73.9	66.8	68.9
大米	72.0	68.2	57.4	77.0	61.6	68.6

2.5　检出限和线性范围

氟噻虫砜、BSA 和甲哌鎓标准溶液用液相色谱-串联质谱仪直接测定, 其受干扰较小, 基线噪声较低, 灵敏度较高, 仪器检出限(S/N≥3)可低至 0.1 ng/mL, 但是在实际样品检测过程, 还要考虑各类植物源性样品的基质效应干扰, 以及前处理稀释和损失。所以本研究结合仪器灵敏度、前处理方法以及多种样品基质的回收率确定氟噻虫砜、BSA 和甲哌鎓项目在水果、蔬菜等湿样中的检出限均为 0.004 mg/kg, 定量限均为 0.010 mg/kg; 在大豆、大米等干样中的检出限均为 0.01 mg/kg, 定量限均为 0.025 mg/kg。选择沃柑、菠菜、大豆等 11 种样品基质进行检出限和定量限加标验证, 结果所有检出限加标样中各项目的信噪比均≥3, 定量限加标样中各项目的信噪比均≥10, 均满足相关标准要求。而且该方法定量限均低于 GB 2763—2021 中的最低限量要求。

选择沃柑、菠菜、大豆等 11 种基质进行加标试验, 湿样按 0、4、10、20、50、100、200 ng/g 加标, 干样按 0、10、25、50、125、250、500 ng/g 加标, 经过前处理后最终均获得 0.50、1.25、2.50、6.25、12.50、25.00 ng/mL 的基质标准工作曲线, 结果各项目在 11 种基质中的线性相关性均较好, r^2≥0.9910, 见表 4。各项目不同浓度水平的加标曲线线性相关性均较好也证明了方法的重复性和平行线较好, 无论采用相近浓度的单点定量还是采用曲线定量结果差异不大, 均能满足相关标准要求。

2.6　回收率和精密度

本研究选择马铃薯片、菠菜、黄瓜、马铃薯、沃柑、苹果、甜菜、番茄酱、玉米、大米和大豆共 11 种食品基质进行加标回收率和精密度试验, 加标浓度为 1 倍、2 倍和 10 倍定量限, 每个浓度水平重复 6 次。结果见表 5, 氟噻虫砜在沃柑、苹果等 11 种基质中的平均回收率范围为 84.0%~114.2%, RSDs 为 2.7%~13.8%; BSA 在沃柑、苹果等 11 种基质中的平均回收率范围为 84.6%~116.4%, RSDs 为 1.7%~14.0%; 甲哌鎓在沃柑、苹果等 11 种基质中的平均回收率范围为 84.9%~111.1%, RSDs 为 1.9%~12.2%。结果表明本研究满足植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物残留量的测定。

2.7　日内和日间重复性实验

参照 ZUO 等[7]的日内和日间重复性实验, 选择菠菜、番茄酱、马铃薯片、苹果、土豆、玉米 6 种基质, 进行 0.01、0.10、1.00 mg/kg(干样为 0.025、0.250、2.500 mg/kg) 3 浓度水平加标实验, 其中 1.0 mg/kg 和 2.5 mg/kg 的加标样品处理完后需再稀释 10 倍。日内精密度以同一天内重复测定两次(每次 3 个平行)加标样品回收率的 RSDs 表示, 日间精密度以连续 3 d(每天 3 个平行)测定加标样品回收率的 RSDs 表示。日内重复性实验结果如表 6 所示, 不同样品低、中、高浓度的加标回收率范围为 82.6%~119.1%, 日内精密度范围为 1.1%~10.6%。日间重复性实验结果如表 7 所示, 不同样品低、中、高浓度的加标回收率范围为 83.7%~111.5%, 日间精密度范围为 1.6%~17.2%。日内、日间重复性实验的回收率和精密度均满足 GB 5009.295—2023 的要求, 进一步证明了本研究的重复性和稳定性良好。

表 4　线性范围和相关系数

Table 4　Linearity range and correlation coefficient

样品名称	项目名称	线性方程	相关系数(r^2)
沃柑	氟噻虫砜	Y=20013.2X+3049.6	0.9989
	BSA	Y=24197.28X–7319.5	0.9986
	甲哌鎓	Y=17706.16X+8705.3	0.9921
苹果	氟噻虫砜	Y=27850.96X–2508.8	0.9998
	BSA	Y=35758.8X–4983.4	0.9996
	甲哌鎓	Y=14178.48X+2079.9	0.9986
菠菜	氟噻虫砜	Y=10004.48X–1163.4	0.9990
	BSA	Y=11399.92X–3562.2	0.9981
	甲哌鎓	Y=16000X+18768.0	0.9977
马铃薯	氟噻虫砜	Y=10127.83X–2915.0	0.9917
	BSA	Y=15798.07X–5256.2	0.9981
	甲哌鎓	Y=25578.43X+3460.8	0.9998
马铃薯片	氟噻虫砜	Y=8004.47X+276.2	0.9957
	BSA	Y=19208.94X–7886.0	0.9924
	甲哌鎓	Y=27086.71X+2784.4	0.9958
黄瓜	氟噻虫砜	Y=21274.96X–1349.2	0.9940
	BSA	Y=16514.8X–5787.4	0.9987
	甲哌鎓	Y=20660.08X+2819.7	0.9984
番茄酱	氟噻虫砜	Y=21827.04X+1235.2	0.9910
	BSA	Y=19856.16X–2692.3	0.9994
	甲哌鎓	Y=22737.04X+15503.0	0.9951
甜菜	氟噻虫砜	Y=27110.96X–2359.2	0.9979
	BSA	Y=37919.12X–5241.6	0.9998
	甲哌鎓	Y=14810X+2777.1	0.9964
大豆	氟噻虫砜	Y=10821.58X–438.5	0.9987
	BSA	Y=12103.44X–8652.0	0.9974
	甲哌鎓	Y=15597.74X+12297.1	0.9970
玉米	氟噻虫砜	Y=21131.42X–4132.3	0.9998
	BSA	Y=36726.96X–5519.4	0.9999
	甲哌鎓	Y=15841.4X+12236.4	0.9995
大米	氟噻虫砜	Y=10386.16X–855.7	0.9988
	BSA	Y=8708.28X–1472.2	0.9985
	甲哌鎓	Y=15495.74X+2485.0	0.9986

表 5 不同样品的加标平均回收率和精密度

Table 5 Average spike recovery and precision for different samples

样品名称	加标量/(mg/kg)	氟噻虫砜/%		BSA/%		甲哌鎓/%	
		回收率	RSDs	回收率	RSDs	回收率	RSDs
沃柑	0.01	84.0	6.2	112.3	5.8	91.9	4.1
	0.02	93.7	13.8	109.3	6.5	100.6	9.0
	0.10	109.0	9.9	110.0	5.6	111.1	2.9
苹果	0.01	97.4	8.0	103.3	3.4	99.8	7.3
	0.02	102.3	3.6	100.4	3.0	98.4	8.1
	0.10	100.8	3.8	98.3	2.5	97.0	6.1
菠菜	0.01	103.1	12.8	101.4	12.1	95.2	7.4
	0.02	97.4	7.3	96.2	7.7	90.9	9.9
	0.10	91.8	9.2	96.8	6.0	97.6	9.4
马铃薯	0.01	99.6	8.9	106.9	4.1	104.7	4.5
	0.02	95.3	6.0	96.2	3.7	98.0	3.5
	0.10	99.8	6.3	107.2	2.1	108.5	3.9
马铃薯片	0.025	88.2	8.5	94.5	3.2	88.8	2.2
	0.050	97.4	6.7	84.6	4.0	94.1	3.8
	0.250	112.9	5.6	89.7	4.4	108.1	1.9
黄瓜	0.01	103.0	10.0	102.8	5.5	100.6	11.0
	0.02	98.0	8.6	93.9	4.6	109.6	5.9
	0.10	106.9	9.8	89.9	1.7	103.6	7.9
番茄酱	0.01	104.7	9.6	98.0	10.1	108.2	7.5
	0.02	107.3	8.0	101.4	10.5	96.6	4.8
	0.10	114.2	7.3	98.5	6.3	98.9	2.9
甜菜	0.01	92.4	5.4	96.8	2.3	98.8	8.6
	0.02	92.0	2.7	90.9	2.2	102.4	9.1
	0.10	91.2	3.3	93.4	1.9	103.6	3.2
大豆	0.025	85.7	8.2	116.4	3.8	84.9	12.2
	0.050	102.6	8.7	105.9	7.9	102.3	8.6
	0.250	107.6	5.5	101.1	5.6	100.0	5.7
玉米	0.01	97.1	4.9	100.1	9.3	92.7	10.3
	0.02	103.5	4.2	102.1	6.1	100.6	3.1
	0.10	95.4	3.0	100.1	2.8	101.3	3.4
大米	0.025	92.0	11.6	105.6	14.0	96.9	8.6
	0.050	100.4	10.0	101.5	9.7	99.7	3.6
	0.250	96.8	6.3	104.7	4.2	98.3	5.6

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

2.8 检测方法对比

如表 8 所示, 将本研究方法与文献方法进行对比。从检测项目、适用范围和灵敏度方面看, 本研究检测项目包含两种类别的药物, 检测效率更高; 验证的样品基质更多, 适用范围更广; 检出限更低, 灵敏度高。前处理方法方面, 多个文献方法[7,13,26–27]与本研究均用到了优化的 QuEChERS 前处理方法, 但使用的净化填料种类及其配比不同。其中, ZUO 等[7]的方法使用多壁碳纳米管进行净化, 对色素、大分子有机物的去除效果较好, 但对有机酸、金属离子、强极性杂质的吸附能力较弱; 臧娅磊等[13]和李娜等[26]的方法使用了对氟噻虫砜代谢物 BSA 有明显吸附的 PSA 填料, 只适用于特定样品基质; 苏海雁等[27]的方法仅使用 C_{18} 填料, 对颜色较深的果蔬和基质较复杂的马铃薯片、番茄酱等加工食品净化效果不佳。而本研究选择 C_{18} 和 GCB 作为净化填料既保证了目标物的回收率, 又兼顾各类植物源性食品基质的净化效果。以上结果表明, 本研究科学严谨、检测效率高、适用范围广、灵敏度高、能较好的满足实际检测需求。

表 6　各项目的日内平均回收率和日内精密度(*n*=6)

Table 6　Intra-day average recovery rates and intra-day precision of each item (*n*=6)

样品名称	加标量/(mg/kg)	氟噻虫砜回收率/%		BSA 回收率/%		甲哌鎓回收率/%	
		平均值	RSDs	平均值	RSDs	平均值	RSDs
菠菜	0.01	102.5	5.1	86.5	4.0	100.6	6.6
	0.10	92.7	9.1	102.4	2.0	97.5	2.8
	1.00	93.3	7.0	102.8	3.0	95.4	1.8
番茄酱	0.01	114.6	4.1	96.6	4.0	82.6	7.6
	0.10	103.4	3.6	97.0	3.0	89.2	1.8
	1.00	100.1	9.7	99.1	2.6	90.2	2.4
马铃薯片	0.025	102.2	6.6	100.6	2.5	95.4	3.8
	0.250	86.3	4.6	106.8	2.4	88.9	2.4
	2.500	90.0	2.5	107.5	1.5	90.0	4.0
苹果	0.01	105.7	5.0	89.4	5.3	113.5	5.3
	0.10	101.4	7.2	102.2	2.4	100.0	1.1
	1.00	102.6	8.3	102.3	4.3	100.0	1.8
土豆	0.01	107.6	8.8	87.2	4.0	88.1	10.6
	0.10	97.4	8.6	99.4	2.0	83.4	2.2
	1.00	100.0	6.1	97.6	2.2	83.6	2.7
玉米	0.01	119.1	2.8	93.6	7.7	104.4	6.9
	0.10	98.1	8.2	98.6	6.2	91.1	3.9
	1.00	102.7	4.9	107.9	4.1	100.8	4.5

表 7　各项目的日间平均回收率和日间精密度(*n*=12)

Table 7　Inter-day average recovery rates and inter-day precision of each item (*n*=12)

样品名称	加标量/(mg/kg)	氟噻虫砜回收率/%		BSA 回收率/%		甲哌鎓回收率/%	
		平均值	RSDs	平均值	RSDs	平均值	RSDs
菠菜	0.01	103.3	6.7	84.9	3.8	101.0	4.7
	0.10	93.0	6.9	101.3	2.2	98.0	2.8
	1.00	92.3	5.5	102.9	4.4	96.2	2.6
番茄酱	0.01	111.5	5.6	94.4	7.4	85.6	6.8
	0.10	101.1	7.4	98.1	2.7	89.2	1.9
	1.00	101.3	7.4	100.7	2.9	91.1	2.6
马铃薯片	0.025	104.5	6.6	96.1	6.0	97.2	4.4
	0.250	85.5	3.7	103.1	4.3	89.0	3.5
	2.50	88.9	3.7	105.5	4.2	90.1	3.1
苹果	0.01	104.1	5.0	90.1	5.6	110.4	9.0
	0.10	101.7	5.5	100.5	2.6	100.2	1.6
	1.00	103.2	9.1	101.8	3.3	99.6	1.6
土豆	0.01	102.5	9.9	89.3	6.5	88.5	17.2
	0.10	94.4	9.5	99.5	2.7	83.7	2.5
	1.00	97.8	7.5	98.1	2.9	83.8	2.6
玉米	0.01	105.9	15.2	94.4	6.4	106.4	6.2
	0.10	96.0	6.9	98.9	4.6	92.3	6.2
	1.00	100.6	5.6	106.4	4.9	101.9	3.4

表 8 本研究与文献方法的比较

Table 8 Comparison between the proposed method and the methods reported in the literature

文献方法	检测项目	适用范围	前处理方法	检出限/(mg/kg)
Simultaneous determination of the nematicide fluensulfone and its two major metabolites in soils by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[7]	氟噻虫砜及其代谢物(BSA 和 TSA)	土壤	QuEChERS(多壁碳纳米管)	0.005
棉籽中胺鲜酯和甲哌鎓残留的 HPLC/MS/MS 法检测及其膳食摄入风险评估[13]	胺鲜酯、甲哌鎓	棉籽	QuEChERS (PSA+GCB)	0.01
QuPPe-高效液相色谱-串联质谱法测定 3 种根茎类药材中矮壮素和甲哌鎓残留量[20]	矮壮素、甲哌鎓	根茎类药材	分散固相萃取粉末 PXA 净化	0.01
超高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 23 种植物生长调节剂[22]	23 种植物生长调节剂	蔬菜	1%乙酸乙腈提取, 盐析后进样(未净化)	0.01
Determination of mepiquat chloride in cotton crops and soil and its dissipation rates[23]	甲哌鎓	土壤和棉花作物(包括植株和种子)	甲醇-乙酸铵溶液直接提取(未净化)	0.05~0.1
一种植物源性食物中氟砜灵的测定方法[24]	氟噻虫砜(氟砜灵)	烟叶、谷物和茶叶	碳化铌纳米片原位净化	0.01
一种分析番茄中氟烯线砜及其代谢物残留的 UPLC-MS/MS 方法[26]	氟噻虫砜及其代谢物(BSA、TSA、MeS)	番茄	QuEChERS (PSA+GCB)	0.01
超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 28 种植物生长调节剂残留量[27]	28 种植物生长调节剂	果蔬	QuEChERS (C_{18})	0.00068
本研究	甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物(BSA)	马铃薯片、菠菜、黄瓜、马铃薯、沃柑、苹果、甜菜、番茄酱、玉米、大米、大豆	QuEChERS (C_{18}+GCB)	0.004~0.01

2.9 方法应用

实际样品检测结果如表 9 所示, 118 批样品均未检出氟噻虫砜及其代谢物 BSA, 有 10 批榴莲、2 批土豆、1 批胡萝卜、1 批菠菜、1 批干辣椒和 1 批番茄酱检出甲哌鎓, 检出含量范围为 0.010~0.098 mg/kg。该结果表明氟噻虫砜及其代谢物在植物源性食品中的残留风险较低, 甲哌鎓存在一定残留风险, 但残留量均远低于最大残留限量。

表 9 实际样品检测结果

Table 9 Detection results of actual samples

食品类别	检测批次	主要样品	甲哌鎓检测结果	氟噻虫砜(含 BSA)检测结果
蔬菜	34	芹菜、秋葵、番茄、土豆、胡萝卜等	2 批土豆、1 批胡萝卜、1 批菠菜(0.016~0.025 mg/kg)	均未检出
水果	61	榴莲(43 批)、柑橘、柿子、西瓜、香蕉、苹果等	10 批榴莲(0.012~0.098 mg/kg)	均未检出
调味料(含原料)	13	干辣椒、鲜辣椒、生姜等	1 批干辣椒(0.055 mg/kg)、1 批番茄酱(0.010 mg/kg)	均未检出
谷物	10	玉米、大豆、大米等	均未检出	均未检出

3 结 论

本研究建立了液相色谱-串联质谱法测定植物源性食品中甲哌鎓和氟噻虫砜及其代谢物残留量的检测方法。该方法采用 QuEChERS 前处理方法对谷物、蔬菜、水果、糖料、调味料、干制蔬菜、油料和油脂共 7 类食品进行处理, 采用基质加标曲线对结果进行校准定量, 该方法灵敏、快速、高效、经济, 适用于各类植物源性食品中甲哌鎓、氟噻虫砜及其代谢物残留量的测定。

参考文献

[1] 刘翠, 张巨松, 魏鑫, 等. 甲哌鎓化控对南疆杂交棉功能叶生理指标及产量性状的影响[J]. 棉花学报, 2014, 26(2): 122–129.

LIU C, ZHANG JS, WEI X, *et al*. Effects of mepiquat chloride on

physiological indicators of leaf function and characteristics of yield of hybrid cotton in South Xinjiang [J]. Journal of Cotton Science, 2014, 26(2): 122–129.

[2] 石治鹏, 李敏, 林忠旭, 等. 缩节胺对棉花生长发育的调控效应研究进展[J]. 河南农业科学, 2017, 46(7): 1–8.
SHI ZP, LI M, LIN ZX, *et al*. Research progress on regulating effect of DPC on cotton growth and development [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2017, 46(7): 1–8.

[3] THAKUR A, SANDHU KS, BANSAL KK. Studies on integrated nutrient management and growth regulator application on production, productivity, quality and economics of processing potato (*Solanum tuberosum* L.) [J]. Environment & Ecology, 2023, 41(3A): 1497–1504.

[4] MORRIS KA, LANGSTON DB, DAVIS RF, *et al*. Efficacy of various application methods of fluensulfone for managing root-knot nematodes in vegetables [J]. Journal of nematology, 2016, 48(2): 65–71.

[5] SILVA J, LOFFREDO A, ROCHA M, *et al*. Efficacy of new nematicides for managing meloidogyne incognita in tomato crop [J]. Journal of Phytopathology, 2019, 167(4): 1–4.

[6] 尹可锁, 吴永丽, 罗雁婕, 等. 氟烯线砜防治番茄根结线虫效果及对植株长势的影响[J]. 农药, 2023, 62(7): 523–525.
YIN KS, WU YL, LUO YJ, *et al*. Effect of fluensulfone on controling tomato root-knot nematode and plant growth [J]. Agrochemicals, 2023, 62(7): 523–525.

[7] ZUO W, WU Z, XIONG H, *et al*. Simultaneous determination of the nematicide fluensulfone and its two major metabolites in soils by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2023, 1702: 464096.

[8] CHRISTIAN S, WERNER B, COHEN SM, *et al*. Relationship of metabolism and cell proliferation to the mode of action of fluensulfone-induced mouse Lung Tumors. II: Additional mechanistic studies [J]. Toxicological sciences: An official Journal of the Society of Toxicology, 2016, 154(2): 296–308.

[9] BUI HX, DESAEGER JA. Efficacy of fluopyram and fluensulfone on sting nematode (*Belonolaimus longicaudatus*) in *Florida strawberry* [J]. Pest Management Science, 2025, 81(10): 7131–7139.

[10] ALAM MS. Management of nematodes associated with tobacco and sweet potato using non-fumigant approach [D]. Clemson: Clemson University, 2023.

[11] 李万金. 氟烯线砜的环境行为研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2023.
LI WJ. Study on the environmental behavior of fluensulfone [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2025.

[12] 张新中, 彭涛, 李晓春, 等. 植物生长调节剂的残留与安全性分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(3): 614–619.
ZHANG XZ, PENG T, LI XC, *et al*. Analysis on the residue and safety of plant growth regulators [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(3): 614–619.

[13] 臧娅磊, 周娟, 陈贺, 等. 棉籽中胺鲜酯和甲哌鎓残留的 HPLC/MS/MS 法检测及其膳食摄入风险评估[J]. 农药科学与管理, 2024, 45(8): 43–48.
ZANG YL, ZHOU J, CHEN H, *et al*. Determination of DA-6 and mepiquat chloride residue in cottonseed by HPLC-MS/MS and dietary intake risk assessment [J]. Pesticide Science and Management, 2024, 45(8): 43–48.

[14] 李萌, 周娟, 陈贺, 等. 李果实甲哌鎓与烯效唑残留量的差异及膳食风险评估[J]. 中国果树, 2023(12): 35–41, 46.
LI M, ZHOU J, CHEN H, *et al*. Risk assessment for dietary residue intake and residual difference of mepiquat chloride and uniconazole in plum [J]. China Fruits, 2023(12): 35–41, 46.

[15] 陈建波, 黄兰淇, 马琳, 等. 附蒸发光散射检测器的高效液相色谱法测定水溶性肥料中 3 种季铵盐类植物生长调节剂的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(3): 299–303.
CHEN JB, HUANG LQ, MA L, *et al*. Determination of 3 quaternary ammonium salt plant growth regulators in water-soluble fertilizer by high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detector [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2022, 58(3): 299–303.

[16] 朱作艺, 张玉, 王君虹, 等. 离子色谱法同时测定植物生长调节剂中氯化胆碱, 甲哌鎓及 N-甲基哌啶[J]. 浙江大学学报(理学版), 2019, 46(3): 333–338.
ZHU ZY, ZHANG Y, WANG JH, *et al*. Ion chromatographic method for simultaneous measurement of choline chloride, mepiquat chloride and Nmethylpiperidine in plant growth regulators [J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2019, 46(3): 333–338.

[17] 邹伟斌, 冯秀珍, 万宏剑. 高效液相离子对色谱法测定甲哌鎓有效成分含量[J]. 农药, 2010, 49(9): 660–661, 663.
ZOU WB, FENG XZ, WAN HJ, *et al*. HPLC detection of mepiquat chloride by ion-pairing method [J]. Agrochemicals, 2010, 49(9): 660–661, 663.

[18] 陈建波, 马琳, 黄兰淇, 等. 离子色谱法测定水溶性肥料中矮壮素和甲哌鎓的含量[J]. 农药, 2022, 61(4): 271–273.
CHEN JB, MA L, HUANG LQ, *et al*. Determination of chlormequat mepiquat chloride content in water soluble fertilizer by ion chromatography [J]. Agrochemicals, 2022, 61(4): 271–273.

[19] QUINTAS G, GARRIGUES S, PASTOR A, *et al*. FT-Raman determination of mepiquat chloride in agrochemical products [J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36(1): 41–46.

[20] 杜梓萱, 曹佳音, 李雯婷, 等. QuPPe-高效液相色谱-串联质谱法测定 3 种根茎类药材中矮壮素和甲哌鎓残留量[J]. 中成药, 2024, 46(3): 1035–1040.
DU ZX, CAO JY, LI WT, *et al*. Determination of chlormequat and mepiquat residues in three root and rhizome medicinal materials by quppe-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2024, 46(3): 1035–1040.

[21] 查欣欣, 曲滢, 杜功名, 等. UPLC-MS/MS 检测小麦中甲哌鎓的残留量[J]. 现代农药, 2023, 22(1): 51–53.

ZHA XX, QU Y, DU GM, *et al*. Determination of mepiquat chloride residue in wheat by UPLC-MS/MS [J]. Modern Agrochemicals, 2023, 22(1): 51–53.

[22] 邱世婷, 韩梅, 侯雪, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 23 种植物生长调节剂[J]. 分析测试学报, 2018, 37(6): 660–668.
QIU ST, HAN M, HUO X, *et al*. Rapid detection of 23 plant growth regulators in vegetables by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(6): 660–668.

[23] LI WX, CHEN M, CHEN WT, *et al*. Determination of mepiquat chloride in cotton crops and soil and its dissipation rates [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2012, 85(Complete): 137–143.

[24] 杨飞, 邓惠敏, 唐纲岭, 等. 一种植物源性食物中氟砜灵的测定方法: 中国, CN202110621916.9[P]. 2023-04-25.
YANG F, DENG HM, TANG GL, *et al*. A method for determination of fluensulfone in plant-derived foods: China, CN202110621916.9 [P]. 2023-04-25.

[25] 邓惠敏, 杨飞, 范子彦, 等. 一种氟噻虫砜代谢物的液相色谱串联质谱测定方法: 中国, CN202110725637.7[P]. 2023-02-07.
DENG HM, YANG F, FAN ZL, *et al*. A liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for determination of fluensulfone metabolites: China, CN202110725637.7 [P]. 2023-02-07.

[26] 李娜, 郭永泽, 张玉婷, 等. 一种分析番茄中氟烯线砜及其代谢物残留的 UPLC-MS/MS 方法: 中国, CN202010685583.1[P]. 2022-01-18.
LI N, GUO YZ, ZHANG YT, *et al*. A UPLC-MS/MS method for analysis of fluensulfone and its metabolite residues in tomatoes: China, CN202010685583.1 [P]. 2022-01-18.

[27] 苏德森, 林秀贤, 郑云云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定棉籽壳中 11 种植物生长调节剂残留[J]. 农药学学报, 2025, 27(5): 947–957.
SU DS, LIN XX, ZHENG YY, *et al*. Determination of 11 plant growth regulators in cottonseed hulls by HPLC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2025, 27(5): 947–957.

[28] 苏海雁, 吕敏, 薛亚馨, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬中 28 种植物生长调节剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(14): 5664–5673.
SU HY, LV M, XUE YX, *et al*. Determination of 28 kinds of plant growth regulators residues in fruits and vegetables by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(14): 5664–5673.

[29] 石杰, 刘东华, 程萍萍, 等. HPLC-MS/MS 法同时测定番茄苗中的矮壮素和缩节胺残留[J]. 农产品加工(学刊), 2012(11): 180–182.
SHI J, LIU DH, CHENG PP, *et al*. Simultaneous determination of chlormequat and mepiquat chloride residues in tomato plants by HPLC-MS/MS [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2012(11): 180–182.

[30] 尤明慧, 杨宁霞, 张长秋, 等. 食用菌中农药残留检测的基质效应及其补偿策略[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(16): 156–167.
YOU MH, YANG NX, ZHANG CQ, *et al*. Matrix effect and compensation strategies for pesticide residue detection in edible fungi [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(16): 156–167.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)