

◆ 残留与环境 ◆

# 超高效液相色谱-质谱法测定茶叶中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留

杜光光<sup>1</sup>, 张成成<sup>2\*</sup>, 徐巧<sup>1</sup>, 李剑<sup>1</sup>, 张睿泓<sup>2</sup>, 李海霞<sup>2</sup>

(1. 杭州谱育科技发展有限公司 杭州 310000 2. 长春市产品质量监督检验院, 长春 130000)

**摘要:**建立了一种固相萃取-超高效液相色谱-质谱法(SPE-UPLC-MS/MS),对茶叶中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留进行定量、定性分析。样品经水-二氯甲烷提取,CAX阳离子交换柱净化,FMOC-Cl丙酮溶液衍生,采用ACQUITY UPLC T3色谱柱分离,多反应监测模式(MRM)检测,电喷雾离子源(ESI)负离子模式扫描,内标法定量。结果表明:在质量浓度0.000 5~0.05 mg/L,草甘膦衍生物及氨甲基膦酸衍生物均呈现出良好的线性关系,相关系数均大于0.999。在添加水平0.001~0.02 mg/L时,平均回收率为84.33%~105.62%,相对标准偏差( $n=7$ )为3.38%~5.71%。方法的检出限(LOD)在0.001 5~0.002 4 mg/kg,定量限(LOQ)为0.005 1~0.008 4 mg/kg。本方法灵敏度高,分析时间短,选择性、稳定性良好,可为茶叶中草甘膦及其代谢物氨甲基膦酸残留检测提供参考。

**关键词:**茶叶;草甘膦;氨甲基膦酸;超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS/MS);残留检测

中图分类号:O 657.63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2025.06.014

## Determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in tea by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

DU Guangguang<sup>1</sup>, ZHANG Chengcheng<sup>2\*</sup>, XU Qiao<sup>1</sup>, LI Jian<sup>1</sup>, ZHANG Ruihong<sup>2</sup>, LI Haixia<sup>2</sup>

(1. Hangzhou Puyu Technology Development Co., Ltd., Hangzhou 310000, China; 2. Changchun Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Changchun 130000, China)

**Abstract:** A method of solid-phase extraction-ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-UPLC-MS/MS) was established for the determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in tea. The samples were extracted with water-dichloromethane, cleaned-by CAX cation exchange column, derivated with FMOC-Cl solution, analyzed by UPLC-MS/MS in monitoring mode (MRM) with an electrospray ionization source (ESI) in negative ion mode, and quantified by the internal standard method. The results showed that the derivatives of glyphosate and aminomethylphosphonic acid presented good linear relationships in the concentration range of 0.0005-0.05 mg/L, with the correlation coefficients all greater than 0.999. The recoveries were 84.3%-105.6% at the spiked levels of 0.001-0.02 mg/L, and the relative standard deviations ( $n=7$ ) were 3.38%-5.71%. The method detection limits (LOD) were 0.001 5-0.002 4 mg/kg, the quantification limits (LOQ) were 0.005 1-0.008 4 mg/kg. This method has high sensitivity, short analysis time, good selectivity and stability, can provide a reference for the detection of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in tea.

**Key words:** tea; glyphosate; aminomethylphosphonic acid; UPLC-MS/MS; residue detection

收稿日期:2025-05-05

作者简介:杜光光(1996—),男,河南周口人,工程师,硕士,研究方向为食品安全及化学仪器分析。E-mail:1461524715@qq.com

通信作者:张成成(1988—),女,长春人,高级工程师,硕士,研究方向为食品中农药、兽药残留仪器分析。E-mail:423531955@qq.com

草甘膦(glyphosate)是一种灭生性有机磷类除草剂,被广泛应用于农作物的杂草防除。然而,实际作用于杂草的草甘膦仅占施用总量的一小部分,大部分残留成分通过生态循环进入环境,导致农产品、土壤、水等被污染,进而对人和动物生命健康构成长期潜在风险<sup>[1-3]</sup>。

草甘膦自1974年商业化以来,凭借广谱、高效的除草优点和较低的使用成本,被广泛应用于农业生产中。但长期以来,草甘膦的滥用、乱用给农作物生产和农产品质量安全带来了严重隐患,其在农副产品上的残留通过食物链在人体内富集,对人体健康产生不良影响。近年来,随着研究的深入,草甘膦的毒理学效应逐渐明晰。研究表明,草甘膦具有神经毒性<sup>[4-5]</sup>、肾毒性<sup>[6-7]</sup>、心血管毒性<sup>[8-10]</sup>、发育毒性<sup>[11-12]</sup>、肝毒性<sup>[13-14]</sup>、基因毒性<sup>[15-17]</sup>、致癌性<sup>[18-19]</sup>等。

随着草甘膦使用量的增加,其在茶叶上的残留问题备受关注。我国颁布的《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)中规定,茶叶中草甘膦最大残留限量(MRL)为1 mg/kg;日本和欧盟规定茶叶中草甘膦的最大残留限量分别为1 mg/kg和2 mg/kg。开发对茶叶中草甘膦残留简单、高效、低成本的检测技术尤为重要。查阅相关资料,可知目前草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯检测手段有液相色谱-质谱法<sup>[20-22]</sup>、液相色谱法<sup>[23-25]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[26]</sup>、气相色谱法<sup>[27]</sup>。

为对茶叶中草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯进行高效、准确的定量分析,本研究利用固相萃取前处理方式对茶叶样品进行净化,对茶叶中残留的草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯进行富集分离,并利用超高效液相色谱-质谱联用技术进行检测。通过优化液相色谱和质谱条件,获得较好的检测灵敏度和色谱峰峰形,且方法的稳定性和回收率良好。该方法可用于对茶叶中草甘膦及其代谢物氨基甲酸酯残留进行准确、高效的定量分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

EXPEC 5210超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(配备电喷雾离子源ESI),杭州谱育科技发展有限公司;HY-8A调速多用振荡器,梅香仪器(上海)有限公司;EUFO-945616旋涡混合仪,美国Talboys公司;N-EVAP-112型氮吹仪,美国Organomation公司;LE204E/02型万分之一分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;H1750R高速冷冻

离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司。

乙腈(色谱纯),美国赛默飞世尔科技公司;二氯甲烷、丙酮、盐酸均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲酸、甲醇均为色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;磷酸二氢钾(优级纯),天津市光复精细化工研究所;硼酸钠(优级纯),上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钾(优级纯),北京化工厂;FMOC-Cl(1.00 g, 9-芴甲基氯甲酸酯);草甘膦(PMG)、氨基甲酸酯(AMPA)、1,2-草甘膦- $C_{13}N_{15}$ 标准溶液,质量浓度均为100 mg/L,上海安谱瑾世标准技术服务有限公司。CAX阳离子交换柱(AG 50W-X8 200~400目),伯乐生命医学产品(上海)有限公司。

### 1.2 溶液配制

草甘膦、氨基甲酸酯标准工作溶液(1  $\mu$ g/mL) 准确移取质量浓度为100 mg/L的草甘膦、氨基甲酸酯标准溶液各0.01 mL于1 mL容量瓶(PP材质)中,加入超纯水定容至1.00 mL,于冰箱中冷藏。

同位素内标1,2-草甘膦- $C_{13}N_{15}$ 标准工作溶液(10  $\mu$ g/mL) 准确移取质量浓度为100 mg/L的1,2-草甘膦- $C_{13}N_{15}$ 标准溶液0.1 mL于1 mL容量瓶中,加入超纯水定容至1.00 mL,于冰箱中冷藏。

磷酸氢二钾溶液 称取8 g磷酸氢二钾于80 mL超纯水中,加入6.7 mL盐酸和20 mL甲醇,混匀。固相萃取洗脱液 准确量取80 mL超纯水、1.4 mL盐酸和20 mL甲醇,混匀。硼酸盐水溶液(pH=9) 称取2.5 g四硼酸钠( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )于50 mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度。FMOC-Cl丙酮溶液(1 000  $\mu$ g/mL) 称取100 mg FMOC-Cl于100 mL容量瓶中,用丙酮定容至刻度。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 前处理试验

提取 取粉碎均匀的茶叶样品5.0 g于200 mL离心管中,加入0.1 mL草甘膦同位素内标标准工作溶液、100 mL超纯水、50 mL二氯甲烷,于振荡器上振荡0.5 h,6 000 r/min离心5 min。转移上层溶液至另一离心管中,剩余残渣再加入50 mL超纯水重复提取1次,合并2次提取液,充分混匀。移取5 mL于10 mL具塞试管中,加入磷酸氢二钾溶液0.5 mL,调节pH至2左右,涡旋混匀。

净化 用10 mL超纯水活化CAX阳离子交换柱,加入提取液1.0 mL,用洗脱液淋洗3次,每次1 mL,再用10 mL洗脱液洗脱,收集的液体于50℃氮吹至干,用1 mL硼酸盐水溶液溶解。

衍生化 :向净化液中加入200  $\mu$ L FMOC-Cl丙酮溶液 ,混匀 ,室温下进行衍生化反应12 h ,衍生液过0.45  $\mu$ m滤膜 ,供UPLC-MS/MS上机测定。

1.3.2 液相色谱条件

色谱柱 :Waters ACQUITY UPLC T3(2.1 mm  $\times$  100 mm ,1.8  $\mu$ m) ;柱温 :40 $^{\circ}$ C ;流动相 :A相为1%甲酸水溶液 ,B相为1%甲酸乙腈溶液 ;流速 :0.4 mL/min ,进样量 :10  $\mu$ L。梯度洗脱程序如表1。

1.3.3 质谱条件

采用电喷雾离子源(ESI) ;毛细管高压 3.8 kV ;去溶剂气温度 :480 $^{\circ}$ C ;去溶剂气流速 :7 L/min ,雾化气流速 :1.1 L/min ;反吹气流速 :1.0 L/min ;真空接口

温度 :105 $^{\circ}$ C ;碰撞气流速 :0.5 mL/min( 气体纯度 99.999%)。选择多反应监测模式(MRM)采集数据 ,扫描模式为负离子(ESI $^{-}$ )扫描 ,各目标化合物监测离子信息如表2所示。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相A/%	流动相B/%
0	80	20
2.0	80	20
3.5	5	95
3.7	80	20
5.0	80	20

表 2 目标化合物监测离子参数信息

化合物	保留时间/min	母离子( <i>m/z</i> )	子离子( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	碰撞能量/V	驻留时间/s
草甘膦衍生物	3.42	390.05	167.95 $^{+}$ 、149.95	50	15	0.1
				50	25	0.1
氨甲基膦酸衍生物	3.52	332.05	110.00 $^{+}$ 、135.95	50	5	0.1
				50	15	0.1
1,2-草甘膦-C <sub>13</sub> N <sub>15</sub> 衍生物	3.42	393.05	170.95、152.95	50	20	0.1
				50	15	0.1

注 : $^{+}$ 表示定量离子。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱条件优化

本研究在开发初期选用ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm  $\times$  100 mm ,1.7  $\mu$ m)色谱柱 ,以超纯水和乙腈作为流动相进行分析。草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物极性较大 ,亲水性强 ,在C<sub>18</sub>色谱柱中无保留 ,草甘膦衍生物在0.9 min出峰 ,且色谱峰峰形出现宽拖尾 ,灵敏度较差。为改善峰形 ,向水相中加入2 mmol/L乙酸铵 ,色谱峰的峰形有所改善 ,但灵敏度大幅度降低 ,且草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物色谱峰出峰时间在0.75 min ,在此色谱柱中依旧无保留。试验改用对亲水性化合物和极性化合物保留能力更强的ACQUITY UPLC T3(2.1 mm  $\times$  100 mm ,1.8  $\mu$ L)色谱柱 ,流动相选择乙腈和超纯水 ,流动相中加入甲酸调节pH以改善色谱峰峰形。乙腈和超纯水中甲酸质量分数分别设为0.1%、0.2%、0.5%、1%。结果表明 ,当流动相中甲酸质量分数分别为0.1%和0.2%时 ,草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物的灵敏度高于质量分数0.5%和1%的灵敏度 ,但草甘膦衍生物峰形拖尾严重且存在色谱峰分裂现象。流动相中甲酸添加质量分数为0.5%时 ,草甘膦衍生物峰形明

显改善 ,色谱峰稍微拖尾。流动相中甲酸添加质量分数为1%时 ,草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物的检测灵敏度、峰形、保留时间均能满足检测要求。综上 ,确定以1%甲酸水溶液和1%甲酸乙腈溶液为流动相。样品中草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物的定量离子通道TIC图见图1 ,草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物质量浓度均为0.01  $\mu$ g/mL。

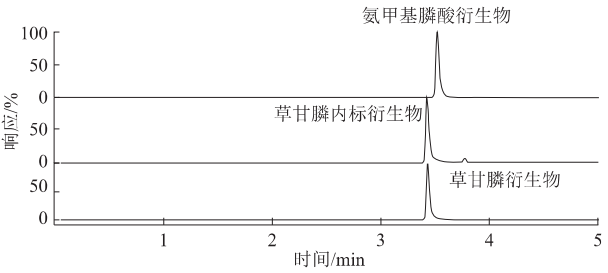


图 1 草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物  
定量离子通道 TIC 图

2.2 质谱条件优化

用超纯水稀释制备质量浓度为1 mg/L的草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物标样溶液 ,在ESI $^{+}$ 和ESI $^{-}$ 扫描模式下 ,使用MS Scan模式扫描草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物母离子。结果显示 ,草甘膦

衍生物母离子在ESI扫描模式下的色谱峰响应远远高于ESI<sup>+</sup>扫描模式下的色谱峰响应，因此确定检测扫描模式为负离子模式。在product ion模式下寻找子离子，以响应最高的碎片离子为定量离子，响应次于定量离子的碎片离子为定性离子，并在多反应监测模式(MRM)下优化碰撞能量。图2为草甘膦衍生物和氨甲基磷酸衍生物的质谱图。

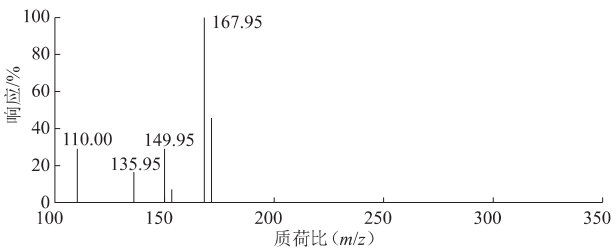


图 2 草甘膦衍生物和氨甲基磷酸衍生物质谱图

2.3 标准曲线、检出限及定量限

配制标准曲线工作溶液：准确移取适量草甘膦、氨甲基磷酸及同位素内标1,2-草甘膦-C<sub>13</sub>N<sub>15</sub>标准

工作溶液，配制质量浓度分别为0.000 5、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05 mg/L的混合标准工作液，同位素内标1,2-草甘膦-C<sub>13</sub>N<sub>15</sub>质量浓度为0.006 mg/L，溶剂为水。向各标准工作溶液中加入200 μL 硼酸盐水溶液和200 μL FMOC-Cl丙酮溶液进行衍生化反应。在上述色谱、质谱条件下进样，采用内标法拟合，纵坐标(y)为各目标化合物的定量离子色谱峰面积与同位素内标定量离子色谱峰面积相对响应，横坐标(x)为目标物标准工作溶液的质量浓度。草甘膦衍生物和氨甲基磷酸衍生物在线性范围内拟合关系良好，相关系数均大于0.999。草甘膦衍生物和氨甲基磷酸衍生物的线性回归方程、相关系数见表3。图3为草甘膦衍生物和氨甲基磷酸衍生物标准物质的典型谱图(0.01 mg/L)。

用空白样品制备质量浓度为0.001 mg/L的草甘膦衍生物和氨甲基磷酸衍生物溶液，按照信噪比S/N≥3计算检出限(LOD)，S/N≥10计算定量限(LOQ)。

表 3 草甘膦、氨甲基磷酸衍生物的线性范围、回归方程、检出限、定量限

化合物	相关系数	线性方程	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
草甘膦衍生物	0.999 1	y=0.200 7x+0.114 6	0.000 5~0.05	0.001 5	0.005 1
氨甲基磷酸衍生物	0.999 2	y=0.066 1x+0.026 4	0.000 5~0.05	0.002 4	0.008 4

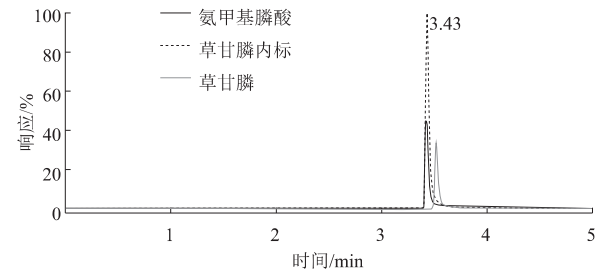


图 3 草甘膦、氨甲基磷酸及同位素内标衍生物标准工作溶液 TIC 图

2.4 回收率和稳定性

准确吸取草甘膦、氨甲基磷酸标准工作溶液加入空白茶叶样品中，配制0.001、0.005、0.020 mg/L的加标样品，混合均匀，进行前处理后采用超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪分析检测，进行加标回收试验。每个加标样品平行检测7次，考察回收率和方法精密度。结果表明，草甘膦、氨甲基磷酸的回收率为84.33%~105.62%，峰面积的相对标准偏差(RSD)在10%以下，方法回收率和稳定性良好。3个加标样品回收试验检测浓度如图4所示，试验结果如表4所示。

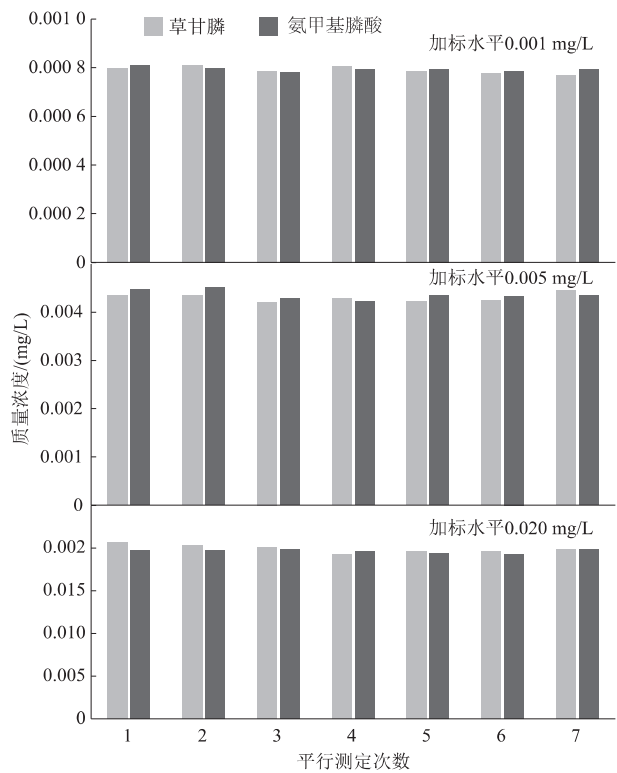


图 4 草甘膦、氨甲基磷酸加标样品检测结果



表 4 回收率和相对标准偏差

序号	化合物	0.001 mg/L		0.005 mg/L		0.02 mg/L	
		RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%
1	草甘膦	3.38	84.33	4.72	91.43	5.71	105.62
2	氨甲基膦酸	3.54	85.03	5.21	92.76	4.67	104.22

2.5 方法选择性

草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物定量离子通道TIC色谱图中无杂峰存在 ,表明样品基质对草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物定量无影响。整体试验无内源性物质干扰定量结果准确性 ,在检测过程中可避免假阳性结果出现 ,方法专属性和选择性较好。此方法可以对茶叶中的草甘膦、氨甲基膦酸残留进行分析检测。

2.6 实际样品检测分析

在本试验的方法学验证数据结果良好的情况下 ,对市场上采购的茶叶样品进行检测。结果显示 ,所购茶叶中 ,草甘膦、氨甲基膦酸均未检出。

3 结论

本文建立了一种基于超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用技术检测茶叶中草甘膦、氨甲基膦酸残留的方法 ,样品经提取、净化、衍生化等过程 ,再进行分析检测。研究过程中遇到的难点在于草甘膦衍生物因其化合物结构决定其极性较大、亲水性强 ,使用普通反相色谱柱 ,草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物均无保留 ,在1 min内出峰 ;检测方法开发初期使用正离子扫描模式 ,在优化了去溶剂气温度和离子源气流速后 ,灵敏度仍达不到检测要求 ;此外 ,流动相pH不合适导致色谱峰峰形较差。因茶叶中草甘膦最大残留限量较低 ,所以检测灵敏度尤为重要 ,ESI负离子扫描模式的灵敏度远远高于正离子扫描模式。对草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物使用T3色谱柱分析 ,T3色谱柱是通用的硅胶反相C<sub>18</sub>柱 ,采用三官能团键合技术 ,低配密度C<sub>18</sub>烷基链键合和封端技术。它不仅能保留和分离水溶性的极性小分子有机化合物 ,而且还能耐受更宽的pH范围 ,在增强极性化合物保留能力的同时 ,维持了对中等和强疏水化合物的适度保留能力。本研究通过优化超高效液相色谱条件 ,改变流动相中甲酸比例 ,更换对极性和亲水性化合物保留能力更好的T3色谱柱 ,使草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物保留时间在3 min之后 ,色谱峰峰形良好。通过改变质谱扫描模式、去溶剂气温度、离子源气流速以及优化碰撞

能量 ,得到草甘膦衍生物和氨甲基膦酸衍生物的特征离子。方法学验证结果显示 :在草甘膦衍生物、氨甲基膦酸衍生物定量离子通道内无样品基质干扰 ,减少了检测过程中假阳性结果的出现。本方法选择性好、分析时间短且稳定性良好 ,检出限和定量限远低于国家标准对茶叶中草甘膦的限量要求。该方法可为茶叶中草甘膦、氨甲基膦酸的残留检测提供技术参考。

参考文献

[1] 葛志坚, 杨峰山, 李昆, 等. 草甘膦概况及微生物降解研究进展[J]. 中国农学通报, 2024, 40(23): 68-74.

[2] DING Y, LIU J, SUN Y, et al. Transcriptomics, metabolomics and proteomics analyses reveal glyphosate tolerance mechanism in red swamp crayfish *Procambarus clarkii*[J]. Science of the Total Environment, 2025, 958: 178068-178082.

[3] SIMRANJEET S, VIJAY K, KAUR P J G, et al. Herbicide glyphosate: toxicity and microbial degradation[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(20): 7519-7536.

[4] HAMZAOUI E A, LAMTAI M, DINE I L, et al. The antioxidant and neuroprotective effects of melatonin on glyphosate-based herbicide-induced affective and cognitive impairments in rats [J]. Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, 2024, 11(1): 354-366.

[5] MAZYRYK J, KLEPACKA K, KUTNER W, et al. Glyphosate: impact on the microbiota-gut-brain axis and the immune-nervous system, and clinical cases of multiorgan toxicity[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024, 271: 115965-115981.

[6] ANANDA K S, INTAYOUNG U, KOHSUWAN K, et al. Exploring the link: DNA methylation and kidney injury markers in farmers exposed to glyphosate-surfactant herbicides[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2025, 156: 105765-105772.

[7] FAHIM M, ZOLTAN H E, JOHN W P, et al. Mechanism-specific injury biomarkers predict nephrotoxicity early following glyphosate surfactant herbicide (GPSH) poisoning[J]. Toxicology Letters, 2016, 258: 1-10.

[8] ZHU Y, YANG Z, CHEN Y, et al. Association between glyphosate exposure and cardiovascular health using "life's essential 8" metrics in US adults[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024, 290: 117559-117568.

[9] JIA N L, WANG W G, ZHANG C, et al. Characterization of

- glyphosate- induced cardiovascular toxicity and apoptosis in zebrafish[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 851: 158308-158316.
- [10] ROY M N, OCHS J, ZAMBRZYCKA E, et al. Glyphosate induces cardiovascular toxicity in *Danio rerio*[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016, 46: 292-300.
- [11] WANG X, WU K, MO J, et al. Developmental toxicity of glyphosate, its formulations and AMPA in non-target organisms: insights from zebrafish embryos and larvae[J]. Journal of Hazardous Materials Advances, 2024, 16: 100516-100533.
- [12] LU J, ZHANG C, XU W P, et al. Developmental toxicity and estrogenicity of glyphosate in zebrafish in vivo and in silico studies [J]. Chemosphere, 2023, 343: 140275-140285.
- [13] MO B H, LI L P, LIAO G W, et al. Toxic effects of glyphosate on histopathology and intestinal microflora of juvenile *Litopenaeus vannamei*[J]. Aquatic Toxicology, 2023, 255: 106399-106406.
- [14] HASHIN R A, BASHIR W D, YASIN E A N, et al. Ameliorative effect of *N*-acetylcysteine against glyphosate-induced hepatotoxicity in adult male albino rats: histopathological, biochemical, and molecular studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(31): 1-15.
- [15] ABDUL G, RIAZ H, NOMAN A, et al. Evaluation of hemato-biochemical, antioxidant enzymes as biochemical biomarkers and genotoxic potential of glyphosate in freshwater fish (*Labeo rohita*) [J]. Chemistry and Ecology, 2021, 37(7): 646-667.
- [16] RIBAS B E, PONT D C G, CENTA A, et al. Effects of low concentration of glyphosate-based herbicide on genotoxic, oxidative, inflammatory, and behavioral meters in *Danio rerio* (Teleostei and Cyprinidae)[J]. Biochemistry Research International, 2024, 2024: 1542152-1542164.
- [17] ARIBISALA A O, SOGBANMU O T, KEMABONTA A K. Genotoxic, biochemical and histological biomarkers of subacute concentrations of paraquat and glyphosate in Nile Tilapia [J]. Environmental Analysis Health and Toxicology, 2022, 37 (2): e2022012.
- [18] KURT S. Evaluation of the carcinogenicity of glyphosate by the IARC monographs programme and new developments[J]. Safety and Health at Work, 2022, 13: S49.
- [19] ELA R, KRISTIAN L, CHERYL E P. Estimating exposure to three commonly used, potentially carcinogenic pesticides (chlorolathionil, 2,4-D, and glyphosate) among agricultural workers in Canada[J]. Annals of Work Exposures and Health, 2020, 65(4): 377-389.
- [20] KHADDA B Z, BUNGAU G S, BALKHI E S, et al. Urinary biomonitoring of exposure to glyphosate and its metabolite amino-methyl phosphonic acid among farmers and non-farmers in Morocco[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2024, 113: 104620-104629.
- [21] PAIVA P C A, ASSIS D C E, D'Antonino L, et al. Alternative method for glyphosate determination in unroasted green coffee beans by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(47): 26098-26105.
- [22] SASANO R, SEKIZAWA J, SAITO I, et al. Simultaneous determination of glyphosate, glufosinate and their metabolites in soybeans using solid-phase analytical derivatization and LC-MS/MS determination[J]. Food Chemistry: X, 2024, 24: 101806-101812.
- [23] KOUAKOU K K G, KOSSONOU N R, YAO K U, et al. Determination of the glyphosate content in liquid and dry formulations by HPLC-UV: pre-column derivation with 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC)[J]. Chromatographia, 2022, 85(7): 655-664.
- [24] EMANUELLA P, FABIO S D, é RICA B, et al. Quantification of glyphosate and AMPA by HPLC-ICP-MS/MS and HPLC-DAD: a comparative study[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020, 31(2): 298-304.
- [25] GONCHAROVA N E, STATKUS A M, TSIZIN I G, et al. HPLC determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate using a hypercarb porous graphite adsorbent[J]. Moscow University Chemistry Bulletin, 2018, 73(6): 265-271.
- [26] EVA J, PILAR F, IOHANNA F, et al. Determination of glyphosate and its derivative, aminomethylphosphonic acid, in human urine by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry and isotope pattern deconvolution[J]. Journal of Chromatography Open, 2023, 4: 100087-100097.
- [27] ZHANG W, FENG Y, MA L, et al. A method for determining glyphosate and its metabolite aminomethyl phosphonic acid by gas chromatography-flame photometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1589: 116-121.

(编辑:顾林玲)

## 先正达四元复配除草剂 Storen™ 在加拿大上市

近日,先正达在加拿大推出四元复配除草剂Storen™(精异丙甲草胺29.30%+硝磺草酮3.34%+砒吡草唑1.63%+氟吡草酮0.81%),旨在为种植者提供更高效率的杂草防控解决方案。

Storen™应用窗口期长,从播种前到玉米4叶期均可使用,能确保玉米在生长的关键阶段(出苗到封垄)免受杂草影响,为作物生长创造良好条件。其还可削减杂草种子库基数,为次年杂草管理提供有力支持,助力农业可持续发展。

先正达除草剂技术负责人表示,随着除草剂抗性问题的日益严峻,水麻和长芒苋等杂草的抗性风险日益凸显,种植者对新型除草剂解决方案的需求迫切。Storen™含有4种有效成分,可与草甘膦等桶混使用,能有效防控水麻、加拿大飞蓬、长芒苋和一年生早熟禾等多种难防及抗性杂草,从而实现更可靠、更持久的防除效果。(来源:Syngenta Canada、AgroPages等)