

液相色谱串联质谱法测定油料作物中 3 种双酰胺类杀虫剂残留量

黄美玲, 林毅楠, 周 杨, 林永辉*

(广电计量检测(福州)有限公司, 福州 350001)

摘 要: 目的 建立液相色谱-串联质谱法测定油料作物中 3 种双酰胺类药物残留量的分析方法。**方法** 油料作物样品经乙腈振荡超声提取, Oasis PRiMEHLB 固相萃取柱净化, 液相色谱串联质谱测定, 外标法定量。

结果 氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺检出限分别为: 0.050、0.010、0.010 $\mu\text{g/kg}$, 定量限分别为 0.20、0.030、0.030 $\mu\text{g/kg}$ 。在不同基质中, 氯虫苯甲酰胺在 0.20、0.40、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下的平均回收率为 78.4%~88.5%, 相对标准偏差在 1.7%~5.7%之间; 氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺在 0.030、0.060、0.30 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平下的平均回收率为 79.9%~100.5%, 相对标准偏差为 1.1%~5.6%。**结论** 该方法快速简便、灵敏度高、准确性强等特点, 适用于油料作物中氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺残留量的检测。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 氯虫苯甲酰胺; 氟苯虫酰胺; 溴氰虫酰胺; 油料作物

Determination of 3 kinds of diamide insecticides in oil crops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HUANG Mei-Ling, LIN Yi-Nan, ZHOU Yang, LIN Yong-Hui*

(Fuzhou GRG Metrology & Test Co., Ltd., Fuzhou 350001, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of 3 bisamide residues in oil crops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Oil crop samples were extracted by acetonitrile oscillating ultrasonic, purified by Oasis Prim EHLB solid phase extraction column, determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and quantified by external standard method. **Results** The detection limits of chloranthionamide, fluorobenzamide and bromofenamide were 0.050, 0.010 and 0.010 $\mu\text{g/kg}$ respectively, and the quantitative limits were 0.20, 0.030 and 0.030 $\mu\text{g/kg}$ respectively. The average recoveries were 78.4%~88.5% and the relative standard deviations were 1.7%~5.7% at 0.20, 0.40 and 2.0 $\mu\text{g/kg}$ in different substrates for chlorantraniliprole; The average recoveries were 79.9%~100.5% and the relative standard deviations were 1.1%~5.6% at 0.030, 0.060 and 0.30 $\mu\text{g/kg}$ in different substrates for flubendiamide, cyantraniliprole. **Conclusion** This method is highly sensitive, simple, accurate and suitable for the confirmation and quantification of chlorantraniliprole, flubendiamide and cyantraniliprole in oil crops.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; chlorantraniliprole; flubendiamide; cyantraniliprole; oil crops

*通讯作者: 林永辉, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量检测。E-mail: linyh@grgtest.com

*Corresponding author: LIN Yong-Hui, Senior Engineer, Fuzhou GRG Metrology & Test Co., Ltd., Building 41, D District, Software Park, Gulou District, Fuzhou 350001, China. E-mail: linyh@grgtest.com

1 引言

双酰胺类药物(氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺)是近年被广泛使用的新型杀虫剂。双酰胺类化合物的重要结构特点是双酰胺基团,它们是昆虫体内鱼尼丁受体激动剂,刺激释放细胞内钙离子,使细胞内钙储备耗尽,导致昆虫肌肉麻痹和死亡。双酰胺类杀虫剂对昆虫的鱼尼丁受体的作用具有专一性,意味着它们具有高度选择性,即对鳞翅目幼虫高效,对哺乳动物低毒。但近年来不规范使用双酰胺类药物、超范围、超剂量使用时有发生。有研究表明,双酰胺类(氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺等)药物在湖南、广西、江苏等省区已产生了抗药性^[1-4]。目前 GB 2763-2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[5]对油料作物中氯虫苯甲酰胺有限值规定,其限量从 0.05~2.0 mg/kg 之间,对氟苯虫酰胺规定了棉籽中的限量 1.5 mg/kg,对溴氰虫酰胺暂未有限量规定。氯虫苯甲酰胺类虽然已有限量值,但 GB 2763-2019 尚没有指定检测方法。

目前,粮食、水果、蔬菜中双酰胺类杀虫剂的测定方法已有报道^[6-15],张云等^[6]采用液相色谱串联质谱法测定葡萄酒中氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、氰虫酰胺 3 种双酰胺类农药,杨森等^[7]建立了高效液相色谱法测定大米中氯虫苯甲酰胺残留的方法。本团队建立了茶叶中氯虫苯甲酰胺的测定方法^[15]。但油料作物中测定双酰胺类杀虫剂的检测方法未见报道。

以上相关研究的样品基体均为果蔬和粮食类样品,较少有油料作物中双酰胺类药物的研究;研究主要针对氯虫苯甲酰胺,较少针对氟苯虫酰胺和溴氰虫酰胺,也无同时检测 3 种药物的检测方法。因此,本研究建立了液相色谱串联质谱法快速有效的同时检测油料作物中 3 种双酰胺类杀虫剂残留量的分析方法,以期为国内油料作物的安全风险评估和油料作物的出口贸易提供检测方法。

2 材料与方法

2.1 仪器和试剂

UPLC-Xevo TQ-S micro 液相色谱-质谱联用仪、BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)、Oasis PRiME HLB 小柱(200 mg/6 mL)(美国 Waters 公司); Vortex-2 振荡器(德国 Heidolph 公司); LD4-2A 离心机(北京京立离心机有限公司); AS30600BT 超声波清洗仪(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); ME204E 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; HLB 固相萃取柱(200 mg/6 mL, 美国 OMNI 公司); Cleanert TPT 茶叶专用固相萃取小柱(1 g/6 mL)、C₁₈ 固相萃取柱小柱(1000 mg/6 mL)、Florisil 固相萃取柱(500 mg/6 mL)、0.22 μm 有机滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司)。

氟苯虫酰胺标准品(CAS 号: 272451-65-7, 纯度≥98%)、氯虫苯甲酰胺标准品(CAS 号: 500008-45-7, 纯度≥98%)、溴氰虫酰胺标准品(CAS 号:736994-63-1, 纯度≥98%)(上海安谱实验科技股份有限公司); 乙酸乙酯、乙腈、甲酸、甲醇、二氯甲烷(色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司); 实验室用水为一级水。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液的配制

标准溶液的制备: 分别称取标准物质(氟苯虫酰胺、氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺)10 mg(精确至 0.001 mg)至 10 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容,制成 1000 mg/L 的储备液,保存于 4℃下;使用时按需求用乙腈-水(1:1, V/V)稀释至所需浓度。

2.2.2 样品制备

称取油料作物样品 500 g,粉碎并混匀,分成 2 份,装入干净的贮存器中,密封标识,0~4℃存放。

2.2.3 样品提取

称取制备好的油料作物样品 2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加水 5 mL 并涡旋混匀,再加乙腈 10 mL,混匀,振摇 15 min,再放置超声机超声 10 min,加入 1 g 氯化钠,涡旋振荡 1 min,4000 r/min 离心 5 min。取 5 mL 上清液,待净化。

2.2.4 净化

Oasis PRiME HLB-固相萃取柱净化: 将上述 5 mL 提取液直接移入净化柱,连接 15 mL 离心管,控制流速为每秒 1 滴,抽干小柱,收集到的洗脱液于 40℃水浴氮吹至近干,用 1 mL 乙腈:水(1:1, V/V)溶解残渣,过 0.22 μm 有机滤膜,上机。

2.2.5 液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC®BEH C₁₈(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 进样量: 2 μL; 柱温: 35℃; 流速: 0.4 mL/min; 流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	流动相 A(乙腈)/%	流动相 B(水)/%
0.00	10	90
0.30	10	90
1.00	90	10
3.00	90	10
3.10	10	90
4.00	10	90

2.2.6 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源 ESI, 模式扫描: 正负离子切

换模式; 离子源温度为: 150 ℃; 毛细管电压为: 3.5 kV;
雾化气温度为: 500 ℃; 雾化气流速为: 900 L/h; 锥孔
气流速为: 20 L/h; 监测模式为: 多反应监测(multiple
reaction monitoring, MRM); 质谱参数见表 2。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的选择

本研究取 0.2 μg/mL 的 3 种农药标准溶液, 采用蠕动
泵注射方式找到相应的母离子, 再根据母离子的响应优化
毛细管电压; 其次, 优化碰撞电压, 找到响应最大碎片,
最终获得 MRM 离子对和质谱参数。
考虑到在不同离子模式下, 化合物响应差距较大, 本
研究分别考察了正离子、负离子模式下 3 种杀虫剂的响应,
发现 3 种杀虫剂无法使用同一种离子模式, 溴氰虫酰胺、
氯虫苯甲酰胺在正离子模式下响应更强, 且背景干扰较小;
但氟苯虫酰胺在负离子模式下具有较强响应, 所以本研究
氯虫苯甲酰胺和溴氰虫酰胺选择正离子模式; 氟苯虫酰胺
选择负离子模式。质谱参数见表 2。

3.2 液相条件选择

本研究分别以乙腈-0.1%甲酸水、乙腈-水、甲醇-0.1%
甲酸水、甲醇-水 4 种常用流动相组成进行梯度洗脱, 结果

发现 4 种流动相溴氰虫酰胺、氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺
峰型均较好, 且出峰时间均适中, 4 min 完成检测; 但乙
腈-水为流动相时溴氰虫酰胺、氯虫苯甲酰胺、氟苯虫
酰胺响应均较高, 因此本研究选择乙腈-水为流动相进行梯
度洗脱。

3.3 提取溶剂优化

本研究选择乙腈、丙酮、乙酸乙酯、正己烷 4 种常用
溶剂分别对油菜籽进行提取; 结果发现, 提取的溶液颜色
差异较大, 乙酸乙酯或正己烷提取液颜色最深, 但丙酮提
取时 3 种杀虫剂的回收率均较低, 而乙腈的回收率均优于
其他 3 种溶剂, 平均回收率为: 溴氰虫酰胺: 86.8%、氯虫
苯甲酰胺: 90.0%、氟苯虫酰胺: 97.4%; 油料作物中油脂含
量较高, 乙腈极性较大, 较难提取非极性的色素、油脂等
物质, 氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺均属于极
性物质, 根据相似相溶原理, 3 种杀虫剂较易溶于乙腈, 因
此得到的提取液基质干扰较小, 回收率较高。因此本实验
选乙腈作为提取溶剂。结果见表 3。

3.4 净化效果比较

油料作物基质中存在较多干扰物质, 样品的提取、净
化直接影响测试结果的精密度、回收率和灵敏度。因此本
研究针对前处理净化技术进行优化。

表 2 3 种双酰胺类杀虫剂的质谱参数				
Table 2 The mass spectrometric parameters of of 3 diamide insecticides				
化合物	离子模式	离子对	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
氯虫苯甲酰胺	ES+	484>112*	20	65
		484>284	20	10
氟苯虫酰胺	ES-	681.1>254.1*	20	30
		681.1>274.1	20	15
溴氰虫酰胺	ES+	475>286*	20	10
		475>444	20	15

注: *代表定量离子。

表 3 油菜籽中 3 种农药不同提取溶剂下的回收率					
Table 3 Recoveries of 3 pesticides within different extraction solvents in tea					
农药	添加量/(μg/kg)	提取溶剂			
		乙腈/%	丙酮/%	乙酸乙酯/%	正己烷/%
溴氰虫酰胺	0.060	86.80	60.10	73.15	54.10
氯虫苯甲酰胺	0.40	90.00	65.21	87.71	69.64
氟苯虫酰胺	0.060	97.40	72.30	75.33	68.31

考虑到油料作物的复杂基质,用简单的方法净化基质中的色素、油脂等干扰物质,本实验选择在农药残留检测中常用的固相萃取柱(solid phase extraction column, SPE)纯化技术,比较了 5 种固相萃取净化方法(Florisil、C₁₈、Cleanert TPT、HLB 和 Oasis PRiME HLB)的净化效果。

本研究油菜籽样品中氯虫苯甲酰胺的添加水平为 10 μg/kg,氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺添加水平均为 1.00 μg/kg。实验过程中发现 HLB 固相萃取柱回收率均比其他 3 种固相萃取柱回收率高;Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化与 HLB 固相萃取柱净化回收率相当;结果表明,HLB 和 Oasis PRiME HLB 的亲水亲脂平衡的特性能更好地去除油料作物中的油脂等干扰物质,回收率高,相对标准偏差小;但 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化步骤简单快速,无需活化,且不涉及洗脱、浓缩,操作方便快捷,大大节约前处理时间和提取溶剂。因此本实验最终选择 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化;3 种杀虫剂不同净化方法的加标回收率及相对标准偏差结果见表 4。

3.5 基质效应评价、方法线性关系

基质效应的影响在色谱图上体现不出来,但基质中的干扰物会影响目标物的离子化效率,进一步影响目标物的响应,影响了检测结果的准确性。本研究通过改进样品

前处理方法、对样品进行纯化,减少基质效应。通过提取前加标的基质曲线斜率与标准曲线斜率之比、提取后加标的基质曲线斜率与标准曲线斜率之比评价基质效应,两者比值均为 85%~115%之间时,判定无明显的基质效应。

以油菜籽为例。将氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺标准溶液用乙腈-水(1:1, V:V)稀释,得到氯虫苯甲酰胺标准曲线(A): 0.20、0.50、1.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL,氟苯虫酰胺,溴氰虫酰胺标准曲线(A): 0.020、0.050、0.10、0.5、1.0、2.0 ng/mL;提取后加标:将氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺标准溶液用油菜籽阴性提取液稀释,得到氯虫苯甲酰胺提取后添加标准曲线(B): 0.20、0.50、1.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL,氟苯虫酰胺,溴氰虫酰胺提取后添加标准曲线(B): 0.020、0.050、0.10、0.5、1.0、2.0 ng/mL;提取前加标:油料作物(油菜籽)提取前添加氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺混合标准溶液,按提取净化步骤处理,得到氯虫苯甲酰胺标准曲线(C)0.20、0.50、1.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL,氟苯虫酰胺,溴氰虫酰胺标准曲线(C): 0.020、0.050、0.10、0.5、1.0、2.0 ng/mL。

基质效应(matrix effect, ME)= $b/a \times 100\%$ 计算,式中 b 为基质曲线斜率, a 为标准曲线斜率。结果见表 5;3 种杀虫剂油料作物(油菜籽)加标样品 MRM 色谱图见图 1~图 3。

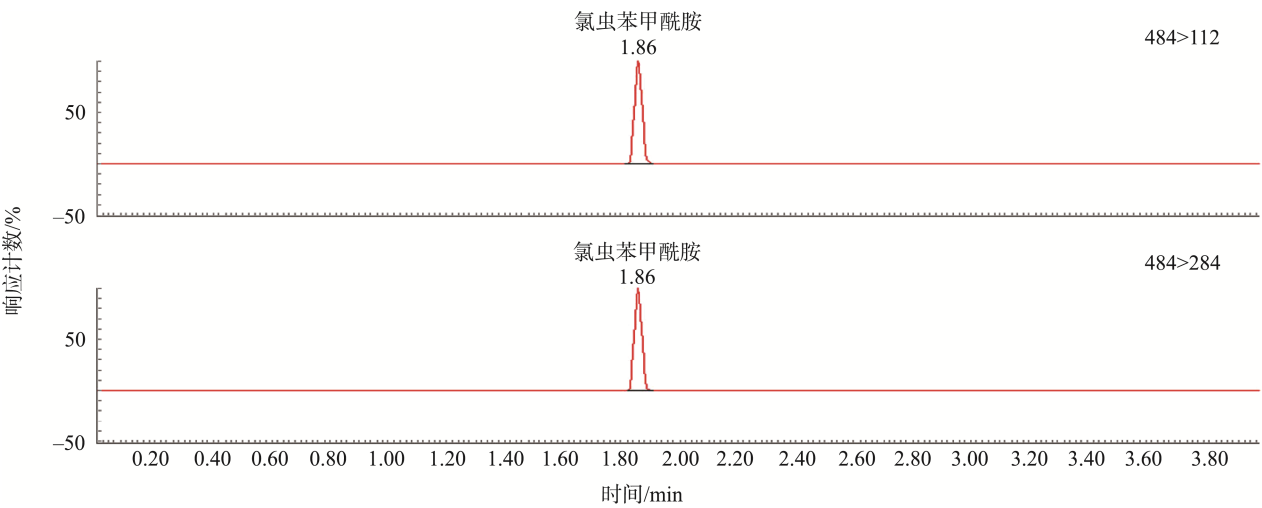
表 4 不同净化方法的回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 4 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of different purification methods (n=6)

序号	净化方法	化合物	回收率/%	相对标准偏差/%
1	Florisil	氯虫苯甲酰胺	43.3	5.8
		氟苯虫酰胺	58.6	3.5
		溴氰虫酰胺	50.6	5.3
2	Cleanert TPT	氯虫苯甲酰胺	59.8	4.5
		氟苯虫酰胺	68.7	3.8
		溴氰虫酰胺	66.5	2.9
3	C ₁₈	氯虫苯甲酰胺	73.3	2.2
		氟苯虫酰胺	68.6	3.5
		溴氰虫酰胺	78.1	3.9
4	HLB	氯虫苯甲酰胺	89.8	2.5
		氟苯虫酰胺	98.7	3.0
		溴氰虫酰胺	86.5	2.4
5	Oasis PRiME HLB	氯虫苯甲酰胺	88.7	1.8
		氟苯虫酰胺	96.3	2.0
		溴氰虫酰胺	88.1	3.2

表 5 3 种农药标准溶液和基质标准溶液的线性方程、相关系数(r^2)和基质效应(ME)
Table 5 Linear equations, correlation coefficients (r^2) and matrix effects (ME) of 3 pesticides standard solution and matrix-matched standard solutions

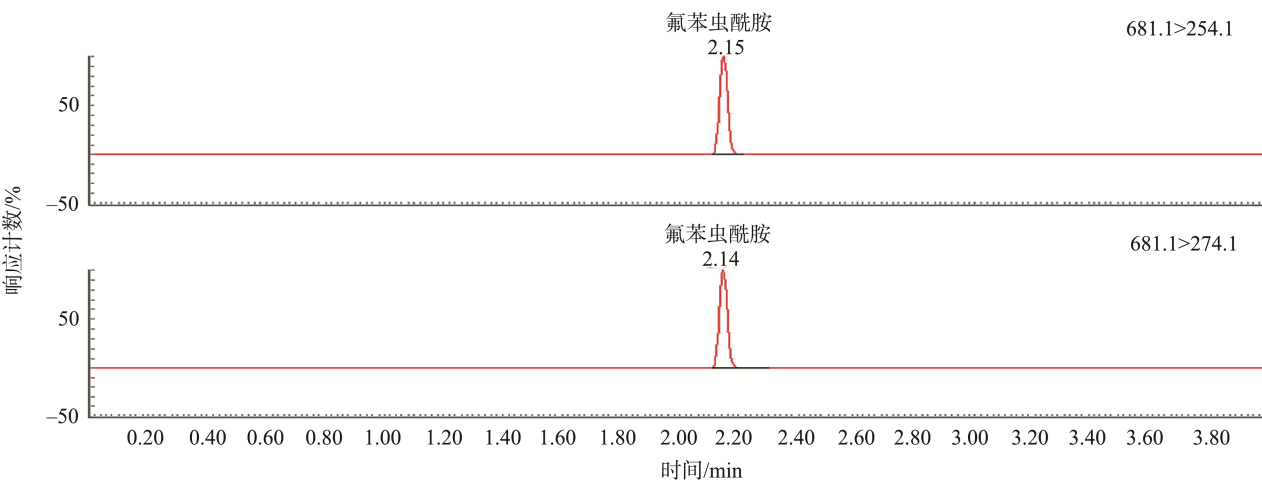
化合物	曲线	线性方程	曲线范围/(ng/mL)	相关系数 r^2	基质效应/%
氯虫苯甲酰胺	标准曲线 A	$Y=13442.4X+1615.45$	0.20~20	0.999624	
	基质曲线 B	$Y=12343.9X+677.41$	0.20~20	0.999759	91.8
	基质曲线 C	$Y=10635.6X+517.764$	0.20~20	0.999568	86.2
氟苯虫酰胺	标准曲线 A	$Y=15555.3X+4.74081$	0.020~2.0	0.999106	
	标准曲线 B	$Y=14714.3X+226.785$	0.020~2.0	0.999093	94.6
	标准曲线 C	$Y=13350.7X+848.588$	0.020~2.0	0.996791	85.8
溴氰虫酰胺	标准曲线 A	$Y=6269.46X+51.7882$	0.020~2.0	0.999115	
	标准曲线 B	$Y=5649.26X+91.9041$	0.020~2.0	0.999288	90.1
	标准曲线 C	$Y=5350.3X+57.0074$	0.020~2.0	0.999158	85.3

注: Y: 峰面积; X: 质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。



注: 流动相: 乙腈-水。

图 1 添加氯虫苯甲酰胺标准溶液的空白油菜籽样品(2.00 $\mu\text{g/kg}$)在 MRM 模式下的 LC-MS/MS 谱图
Fig.1 LC-MS/MS chromatograms of negative rapeseed spiked with chlorantraniliprole standard solution (2.00 $\mu\text{g/kg}$) in MRM mode



注: 流动相: 乙腈-水。

图 2 添加氟苯虫酰胺标准溶液的空白油菜籽样品(0.20 $\mu\text{g/kg}$)在 MRM 模式下的 LC-MS/MS 谱图
Fig.2 LC-MS/MS chromatograms of negative rapeseed spiked with flubendiamide standard solution (0.20 $\mu\text{g/kg}$) in MRM mode

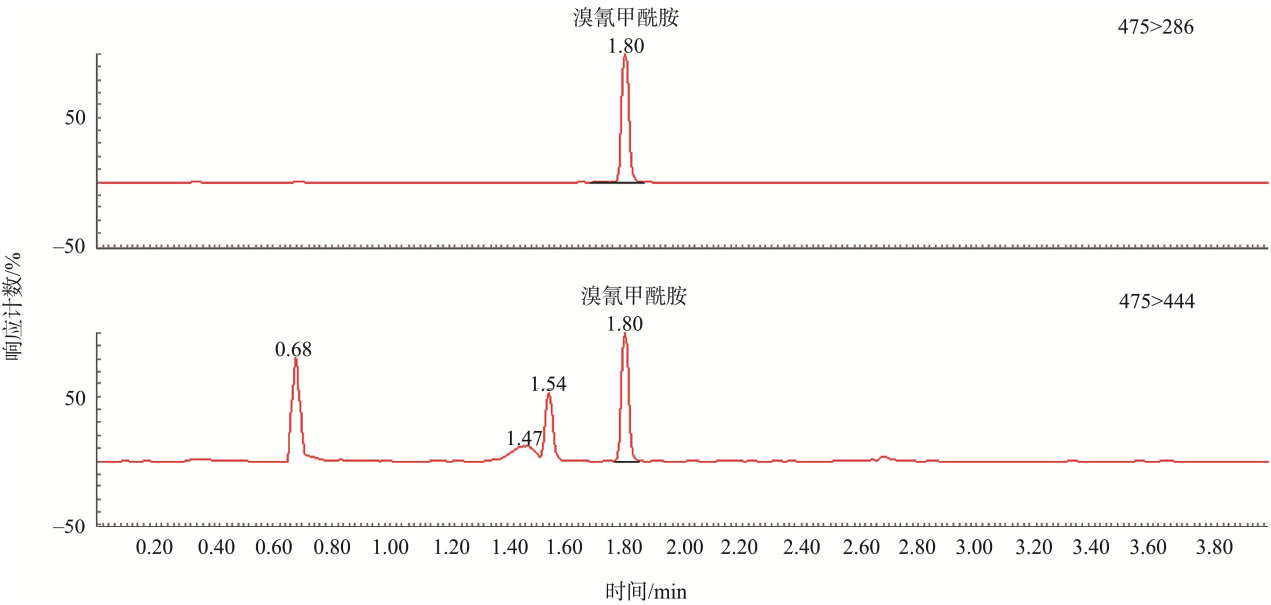


图 3 添加溴氰虫酰胺标准溶液的空白油菜籽样品(0.20 µg/kg)在 MRM 模式下的 LC-MS/MS 谱图
Fig.3 LC-MS/MS chromatograms of negative rapeseed spiked with cyantraniliprole standard solution (0.20 µg/kg) in MRM mode

3.6 检出限、定量限、回收率和相对标准偏差

根据信噪比(S/N)=3 作检出限(limit of detection, LOD),以 S/N=10 作定量限(limit of quantitation, LOQ),油料作物中氯虫苯甲酰胺的 LOD 为 0.050 µg/kg, 氟苯虫酰胺的 LOD 为 0.010 µg/kg, 溴氰虫酰胺的 LOD 为 0.010 µg/kg; 油料作物中氯虫苯甲酰胺的 LOQ 为 0.20 µg/kg, 氟苯虫酰胺的 LOQ 为 0.030 µg/kg, 溴氰虫酰胺的 LOQ 为 0.030 µg/kg。

本研究对 5 种油料作物: 大豆、花生、油菜籽、芝麻、向日葵分别进行加标回收率实验, 在阴性样品中添加氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺标准溶液, 氯虫苯甲酰胺添加量为: 0.20、0.40、2.0 µg/kg; 氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺添加量分别为: 0.030、0.060、0.30 µg/kg; 按照提取、净化步骤处理; 每个添加水平测定 6 次, 结果见表 6。回收率为 78.4%~100.5%, RSD 为 1.1%~5.7%。

表 6 不同样品平均加标回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 6 Average recoveries and relative standard deviations (RSD) of different samples(n=6)

样品名称	添加量/ (µg/kg)	氯虫苯甲酰胺		氟苯虫酰胺		溴氰虫酰胺	
		回收率%	相对标准偏差(RSD)/%	回收率%	相对标准偏差(RSD)/%	回收率%	相对标准偏差(RSD)/%
油菜籽	0.2	78.4	5.7	/	/	/	/
	0.4	84.4	5.1	/	/	/	/
	2.0	88.5	4.1	/	/	/	/
	0.03	/	/	91.8	1.7	84.2	5.6
	0.06	/	/	88.9	3.8	82	4.8
	0.3	/	/	93.7	1.1	89	2.9
大豆	0.2	81.5	4.6	/	/	/	/
	0.4	87.4	2.9	/	/	/	/
	2.0	88.1	1.7	/	/	/	/
	0.03	/	/	92.8	3.6	79.9	2.8
	0.06	/	/	98.3	2.5	82.7	2.5
	0.3	/	/	100.5	2.3	87.2	3.1

续表 6

样品名称	添加量/ (μg/kg)	氯虫苯甲酰胺		氟苯虫酰胺		溴氰虫酰胺	
		回收率%	相对标准偏差(RSD)/%	回收率%	相对标准偏差(RSD)/%	回收率%	相对标准偏差(RSD)/%
花生	0.2	80.4	3.9	/	/	/	/
	0.4	80.8	3.5	/	/	/	/
	2.0	84.0	2.3	/	/	/	/
	0.03	/	/	89.6	2.4	81.3	3.7
	0.06	/	/	96.6	3.3	83.7	2.9
	0.3	/	/	97.9	2.3	86.9	2.7
芝麻	0.2	81.3	2.2	/	/	/	/
	0.4	82.1	4.5	/	/	/	/
	2.0	85.3	2.7	/	/	/	/
	0.03	/	/	86.9	2.1	80.9	4.8
	0.06	/	/	92.3	1.9	82.6	3.1
	0.3	/	/	90.6	1.5	90.4	4.7
向日葵	0.2	84.3	2.9	/	/	/	/
	0.4	83	3.2	/	/	/	/
	2.0	87.9	1.9	/	/	/	/
	0.03	/	/	90.1	3.1	86.9	3.5
	0.06	/	/	89.9	2.9	84.5	1.8
	0.3	/	/	94.7	2.6	90.3	4.6

3.7 实际样品的测定

用该方法测定了不同类型油料作物: 大豆 31 份, 花生 25 份, 油菜籽: 21 份, 芝麻: 19 份, 向日葵: 29 份, 结果均为未检出。这可能与氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺等双酰胺类杀虫剂为近几年新研制开发, 在国内油料作物种植过程目前尚未大量使用有关。

4 结 论

本研究建立了高效液相色谱串联质谱法检测油料作物中氟苯虫酰胺、氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺的分析方法, 外标法定量; 改进前处理方法, 无复杂的前处理步骤, 采用乙腈提取, 通过式 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化, 操作方便简单, 分析快速。同时对油料作物(大豆、花生、油菜籽)进行加标回收率实验, 氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺, 三水平六平行加标回收率均为 78.4%~100.5%, 相对标准偏差均为 1.1%~5.7%; 且用此法测定了 125 份不同类型油料作物样品。结果表明, 该方法具有较高的灵敏度, 分析时间短, 重现性好, 操作简便快速, 基质干扰小, 可有效提高色谱柱和质谱仪的使用寿命。

可以为油料作物杀虫剂残留量检测提供简便且准确的检测手段。

参考文献

[1] Lahm GP, Cordova D, Barry JD. New and selective ryanodine receptor activators for insect control [J]. Bioorg Med Chem, 2009, 17(12): 4127–4133.

[2] Masanori T, Hayami N, Takashi F, et al. Flubendiamide, a novel insecticide highly active against lepidopterous insect pests [J]. J Pestic Sci, 2005, 30(4): 354–360.

[3] 杨桂秋, 童怡春, 杨辉斌, 等. 新型杀虫剂氯虫苯甲酰胺研究概述[J], 世界农药, 2012, 34(1): 31–34.

Yang GQ, Tong YC, Yang HB, et al. Research overview of the new insecticide chlorantraniliprole [J]. World Pestic, 2012, 34(1): 31–34.

[4] 郑雪松, 赖添财, 时立波, 等. 双酰胺类杀虫剂应用现状[J], 农药, 2018, 50(8): 555–580.

Zheng XS, Lai TC, Shi LB, et al. Current situation on application of novel diamide insecticides [J]. Agrochemicals, 2018, 50(8): 555–580.

[5] GB 2763–2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. GB 2763–2019 National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food [S].

[6] 张云, 程立军, 候杰, 等. UPLC–MS/MS 测定葡萄酒中 3 种双酰胺类杀虫剂[J]. 检验检疫学刊, 2016, 35(9): 172–175.

- Zhang Y, Chen LJ, Hou J, *et al.* Study on analytical method of the simultaneous determination of 3 kinds of diamide pesticides in soil [J]. *J Inspect Quarant*, 2016, 35(9): 172–175.
- [7] 杨森, 吴勇, 谢龙安. 高效液相色谱法测定大米中氯虫苯甲酰胺[J]. *南方农业*, 2014, 8(12): 113–114.
- Yang S, Wu Y, Xie LA. Determination of chlorantraniliprole in rice by HPLC [J]. *South China Agric*, 2014, 8(12): 113–114.
- [8] 曹雪, 李厚标, 李少军, 等. 超高效液相色谱串联质谱/质谱法测定蔬菜和水果中氯虫苯甲酰胺、虫酰肼残留量[J]. *分析检测*, 2018, 21(37): 117–121.
- Cao X, Li HB, Li SJ, *et al.* Determination of chlorantraniliprole and tebufenozide in fruits and vegetables by UPLC–MS/MS [J]. *Anal Test*, 2018, 21(37): 117–121.
- [9] 李桂红, 李二虎, 张武, 等. 超高效液相色谱串联质谱测定果蔬中氯虫苯甲酰胺残留[J]. *世界农药*, 2018, 40(3): 58–64.
- Li GH, Li EH, Zhang W, *et al.* Determination of chlorantraniliprole in greenstuff and fruit by LC–ESI–MS/MS [J]. *World Pestic*, 2018, 40(3): 58–64.
- [10] 钱鸣蓉, 章虎, 吴俐勤, 等. 高效液相色谱–串联质谱法测定蔬菜中氯虫苯甲酰胺和氟虫双酰胺残留[J]. *分析化学研究简报*, 2010, 38(5): 702–706.
- Qian MR, Zhang H, Wu LQ, *et al.* Determination of chlorantraniliprole and flubendiamide in vegetables by UPLC–MS/MS [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(5): 702–706.
- [11] Pierluigi C, Giorgia S, Alberto A, *et al.* Liquid Chromatography–tandem mass spectrometric ion–switching determination of chlorantraniliprole and flubendiamide in fruits and vegetables [J]. *Agric Food Chem*, 2008, 56, 7696–7699.
- [12] 马琳, 陈建波, 赵莉, 等. 固相萃取–超高效液相色谱–串联质谱法同时测定果蔬中 6 种酰胺类农药残留量[J]. *色谱*, 2015, 33(10): 1019–1025.
- Ma L, Chen JB, Zhao L, *et al.* Determination of six amide pesticide residues in vegetables and fruits by solid phase extraction–ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(10): 1019–1025.
- [13] 栾玉柱, 顾继伟, 李美玲. 高效液相色谱法分析甘蓝中的氟苯虫酰胺残留[J]. *现代农药*, 2013, 12(4): 40–42, 50.
- Luan YZ, Gu JW, Li ML. Determination of Residual flubendiamide in cabbage by HPLC [J]. *Mod Agrochem*, 2013, 12(4): 40–42, 50.
- [14] 王旭强, 孙文闪, 冯均利, 等. 液质联用法测定蔬菜、水果、土壤中的溴氰虫酰胺残留[J]. *福建分析测试*, 2019, 28(2): 1–4.
- Wang XQ, Sun WS, Feng JL, *et al.* Determination of cyantraniliprole in vegetables, fruits and soils by LC–MS/MS [J]. *Fujian Anal Test*, 2019, 28(2): 1–4.
- [15] 林毅楠, 黄美玲, 王海鸣, 等. 液相色谱串联质谱法测定茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(20): 7024–7030.
- Lin YN, Huang ML, Wang HM, *et al.* Determination of chlorantraniliprole residue in tea by liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(20): 7024–7030.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



黄美玲, 中级工程师, 主要研究方向为食品质量检测。

E-mail: huangml@grgtest.com



林永辉, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量检测。

E-mail: linyh@grgtest.com