

高效液相色谱-串联质谱法和高效液相色谱法测定 蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留量

梁宇¹, 司露露¹, 汪文龙¹, 黄恺², 蔡翔宇¹, 苏华¹, 秦富^{1*}

(1. 南宁海关技术中心, 南宁 530021; 2. 南宁师范大学化学与材料学院, 南宁 530100)

摘要: **目的** 建立通过一次样品前处理, 可供高效液相色谱-串联质谱法 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 和高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 2 种仪器检测蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留量的方法。**方法** 试样经 1% 乙酸水溶解, 乙酸乙酯萃取, 氮吹浓缩, 乙腈-水 (1:1, V:V) 复溶, 供仪器检测, 外标法定量。**结果** 高效液相色谱-串联质谱法在 1.25~50.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关性良好, 相关系数 r^2 为 0.9996; 在 1、2、5 $\mu\text{g/kg}$ 质量浓度水平下的加标回收率为 90.5%~105.9%, 相对标准偏差为 2.9%~4.6% ($n=6$); 检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。高效液相色谱法在 25~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关性良好, 相关系数 r^2 为 0.9995; 在 20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/kg}$ 质量浓度水平下的加标回收率为 94.6%~104.4%, 相对标准偏差为 1.6%~2.9% ($n=6$); 检出限为 10 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。**结论** 本方法快速、准确、灵敏, 适用于蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留量的测定。

关键词: 氯虫苯甲酰胺; 蜂蜜; 液液萃取; 高效液相色谱-串联质谱法; 高效液相色谱法

Determination of chlorantraniliprole residues in honey by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography

LIANG Yu¹, SI Lu-Lu¹, WANG Wen-Long¹, HUANG Kai², CAI Xiang-Yu¹, SU Hua¹, QIN Fu^{1*}

(1. Technical Center of Nanning Customs District, Nanning 530021, China;
2. Chemistry and Materials College, Nanning Normal University, Nanning 530100, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the detection of chlorantraniliprole residues in honey by 2 kinds of instruments including high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) and high performance liquid chromatography (HPLC) through one sample pretreatment. **Methods** The samples were dissolved in 1% acetic acid water and extracted with ethyl acetate. The extract was concentrated by nitrogen blowing, redissolved with acetonitrile-water (1:1, V:V), and detected by HPLC-MS/MS and HPLC. The results were quantified by external standard method. **Results** High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry had a good linear correlation in the range of 1.25–50.00 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficient r^2 was 0.9996; the recoveries of standard addition at the mass concentration levels of 1, 2 and 5 $\mu\text{g/kg}$ were 90.5%–105.9%, the relative standard

基金项目: 海关总署科研项目(2020HK206)、支撑“一带一路”贸易便利化的认证认可关键技术研究与应用(二期)项目(2018YFF0215600)

Fund: Supported by the Scientific Research Projects of the General Administration of Customs (2020HK206), and the Research and Application of Certification and Accreditation Key Technologies (Phase II) Supporting the One Belt and One Road Trade Facilitation Project (2018YFF0215600)

*通信作者: 秦富, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 514623946@qq.com

*Corresponding author: QIN Fu, Master, Engineer, Technical Center of Nanning Customs District, No.24, Zhuxu Road, Qingxiu District, Nanning 530021, China. E-mail: 514623946@qq.com

deviations were 2.9%–4.6% ($n=6$); the limit of detection was 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limit of quantification was 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The high performance liquid chromatography had a good linear correlation in the range of 25–1000 $\mu\text{g}/\text{L}$, and the correlation coefficient r^2 was 0.9995; the recovery rates of standard addition at the mass concentration levels of 20.0, 50.0 and 100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were 94.6%–104.4%; the relative standard deviations were 1.6%–2.9% ($n=6$); the limit of detection was 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limit of quantification was 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** This method is accurate, sensitive and rapid, which is suitable for the determination of chlorantraniliprole residues in honey.

KEY WORDS: chlorantraniliprole; honey; liquid liquid extraction; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; high performance liquid chromatography

0 引言

蜂蜜是一种食疗佳品和天然药品, 不仅有调节机体生理机能、消除疲劳、抗衰老等功效, 而且还可以辅助治疗和抵抗多种疾病, 促进人们健康长寿。随着人们对养生保健意识的不断增强, 蜂蜜消费量不断增长, 人们对蜂蜜产品质量的追求也越来越高。然而, 近年来由于蜂农为了防治蜜蜂和蜂巢病害而滥用抗生素和农药, 导致蜂蜜产品检出农兽药残留超标。其中, 氯虫苯甲酰胺是近年来被开发应用于蜜蜂养殖的一种新型高效广谱杀虫剂农药, 主要用来防治巢虫和蜂螨^[1], 其结构式如图 1 所示。目前应用最广泛的是一种含有 20% 氯虫苯甲酰胺(商品名为康宽)的巢虫清木片, 因其杀虫除虫效果非常显著, 几乎成为了蜜蜂养殖业的必用产品。因此也导致蜂蜜产品中残留氯虫苯甲酰胺农药, 对蜂蜜产品质量造成了较大影响。尽管对蜜蜂、鱼、鸟等动物的毒理学研究显示氯虫苯甲酰胺属于低毒化合物^[2-3], 但是由于对哺乳动物和人体方面的毒理学研究数据缺乏, 长期摄入含有氯虫苯甲酰胺的食品对人体健康仍然具有潜在的风险^[4]。因此, 美国、日本、欧盟等许多国家均对蜂蜜产品中的氯虫苯甲酰胺制定了残留限量要求, 其中欧盟法规 COMMISSION REGULATION (EU) 2020/1565 规定的最大残留量为 0.050 mg/kg 。尽管中国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中尚未针对蜂蜜产品制定氯虫苯甲酰胺的限量要求, 但是对谷物、油料、蔬菜、水果、肉类等食品制定了临时限量, 表明国家对氯虫苯甲酰胺在食品中的残留风险监测加强了要求。因此, 有必要对蜂蜜中的氯虫苯甲酰胺残留量进行风险监测和管理, 以保障蜂蜜的产品质量和促进蜂蜜的出口贸易。

目前, 氯虫苯甲酰胺相关检测方法较多, 但主要适用于水果蔬菜^[5-8]、辣椒^[9-10]、茶叶^[11-13]、调味料^[14]等植物源性食品的检测, 其中既有液相色谱法也有液相色谱-串联质谱法, 前处理方法主要是采用乙腈提取后进行固相萃取柱净化或分散固相萃取填料净化。张云等^[15-16]先后建立了适用于动物源性食品中氯虫苯甲酰胺的高效液相色谱法和液相色谱-串联质谱法。但这 2 种方法均未对蜂蜜产品进行方法验证, 而且前处理步骤较烦琐, 需要 2~3 次的重复提取和

固相萃取柱净化, 液相色谱法的灵敏度(0.1 mg/kg)亦未达到欧盟的限量要求, 不适用于蜂蜜产品的检测。因此, 本研究针对蜂蜜产品建立了一种通过简单的液液萃取和氮吹浓缩后, 供高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)和高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC) 2 种仪器检测氯虫苯甲酰胺的方法, 为蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留量的风险监测和监督管理提供技术参考。

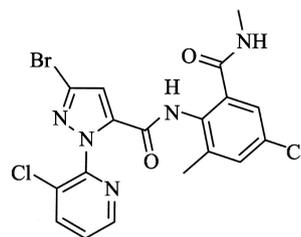


图 1 氯虫苯甲酰胺的化学结构

Fig.1 Chemical structure of chlorantraniliprole

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乙腈、甲醇、乙酸乙酯、乙酸、甲酸(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氯虫苯甲酰胺标准品(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 中国农业部环境保护科研监测所)。

1.2 仪器与设备

QTRAP 4500 高效液相色谱-四极杆线性离子阱质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪、ZORBAX Eclipse Plus- C_{18} 柱(100 $\text{mm} \times 2.1 \text{ mm}$, 1.8 μm)、Poroshell 120 EC- C_{18} 柱(100 $\text{mm} \times 4.6 \text{ mm}$, 4 μm)(美国 Agilent 公司); Milli-Q Integral 10 超纯水机(美国 Millipore 公司); ML204 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); KL512J 氮气浓缩装置(北京康林科技有限公司); Vortex-Genie2 多功能旋涡混合器(美国 Scientific Industries 公司); SA300 多功能振荡器(日本 Yamato 公司); 0.22 μm 疏水性针式滤器(上海安谱实验科技公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

准确称取蜂蜜 5.00 g 于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 1% 乙酸水, 于 45 °C 水浴中适温 5 min 使蜂蜜溶解, 涡旋振荡 1 min, 加入 10 mL 乙酸乙酯, 于振荡器上振荡 5 min, 加入 5 g 无水硫酸钠, 立即涡旋混合, 于振荡器上振荡 10 min, 以 4000 r/min 离心 5 min。取 5 mL 上清液于 45 °C 水浴氮气吹干, 用 1 mL 乙腈-水(1:1, V:V)复溶, 过 0.22 μm 疏水性针式滤器装瓶。

1.3.2 HPLC-MS/MS 分析条件

离子源为电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)源, 正离子模式; 扫描方式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 气帘气: 20 psi; 碰撞活化解离(collisionally activated dissociation, CAD): Medium; 离子源电压: 4500 V; 离子源温度: 550 °C; 雾化气: 55 psi; 辅助加热气: 55 psi。氯虫苯甲酰胺离子对参数: 母离子为 484.0 (m/z), 定量和定性子离子分别为 453.1 (m/z)和 286.1 (m/z), 碰撞能(collision energy, CE)分别为 27 V 和 22 V, 去簇电压(declustering potential, DP)均为 60 V。

色谱柱为 ZORBAX Eclipse Plus-C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 柱温为 40 °C; 进样量为 5 μL; 流动相 A 为 0.1% 甲酸水; 流动相 B 为乙腈; 流速为 0.35 mL/min; 梯度洗脱程序见表 1。

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

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	90	10
0.5	90	10
1.0	40	60
4.5	10	90
5.0	10	90
5.1	90	10
6.0	90	10

1.3.3 HPLC 分析条件

色谱柱为 Poroshell 120 EC-C₁₈ (100 mm×4.6 mm, 4 μm); 柱温为 30 °C; 进样量为 20 μL; 流动相为 0.1% 甲酸水-乙腈(40:60, V:V), 等度洗脱; 流速为 0.8 mL/min。检测器为二级阵列管检测器(diode array detector, DAD); 检测波长为 265 nm。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

根据氯虫苯甲酰胺的化学结构在正离子模式下进行母离子监测扫描, 结果母离子 501.0 (m/z)和 484.0 (m/z)均有较强信号, 表明氯虫苯甲酰胺在电喷雾离子源中可以通

过[M+NH₄]⁺和[M+H]⁺ 2 种加合方式进行离子化。然而进行子离子 Product Ion (MS2)监测扫描时, 发现 501.0 (m/z)的碎片离子信号较弱且不稳定, 提供稳定的铵根离子后, 其响应值仍不理想, 而 484.0 (m/z)的碎片离子 453.1 (m/z)和 286.1 (m/z)信号较强且稳定, 如图 2 所示。

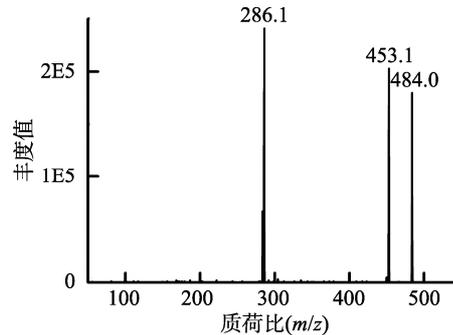
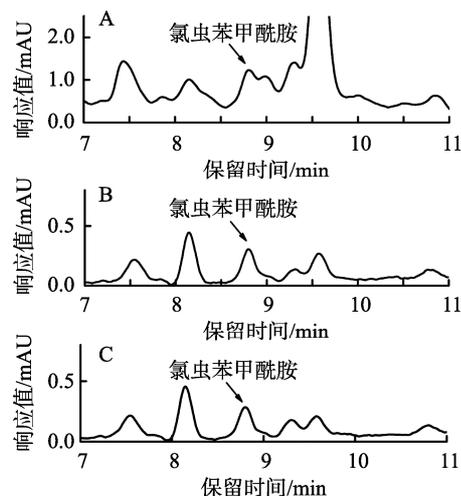


图 2 氯虫苯甲酰胺质谱图
Fig.2 Mass spectrum of chlorantraniliprole

2.2 色谱条件优化

吴丹亚等^[10]开发的方法、地方标准 DB 34/T 2407—2015《大米中氯虫苯甲酰胺残留量的测定 高效液相色谱法》和行业标准 SN/T 5221—2019《出口植物源食品中氯虫苯甲酰胺残留量的测定》中分别选择 270、220 和 265 nm 紫外波长来检测氯虫苯甲酰胺, 表明氯虫苯甲酰胺在这 3 个波长条件下均有较强的吸收峰。为了从中选择出最适合的波长, 本研究选择加标试样(20 μg/kg)提取净化后, 同时采集这 3 个波长的检测数据并进行比较分析, 结果发现 220 nm 组的目标峰附近有较明显干扰峰, 265 nm 和 270 nm 组无明显干扰峰, 色谱峰形和分离度均较好, 保留时间为 8.79 min, 如图 3 所示。本研究选择 265 nm 作为 HPLC 法的检测波长用于后续的方法验证。



注: A: 220 nm; B: 265 nm; C: 270 nm。

图 3 不同检测波长的色谱图

Fig.3 Chromatograms of different detection wavelengths

在流动相选择方面,分别选取了乙腈-水、甲醇-水、乙腈-0.1%甲酸水、乙腈-5 mmol/L 甲酸铵缓冲液进行比较,结果无论是 HPLC-MS/MS 法还是 HPLC 法,使用乙腈-0.1%甲酸水作为流动相体系时氯虫苯甲酰胺的色谱峰形和信号响应值都优于其他 3 组,因此选择乙腈-0.1%甲酸水作为流动相体系,并进行洗脱程序优化。其中 HPLC 法采用等度洗脱程序,比较了乙腈-0.1%甲酸水比例为 70:30、65:35、60:40、55:45、50:50 (V:V)时的洗脱效果,结果表明乙腈比例过高时目标峰与干扰峰分离度较差,乙腈比例过少时目标峰保留时间较长、峰形较宽、灵敏度降低,最终选择 60:40 (V:V)的比例进行等度洗脱可以获得较好的色谱峰形和分离度,如图 3B 所示。HPLC-MS/MS 法采用梯度洗脱程序,优化后获得峰形锐利、对称的色谱图,如图 4 所示。

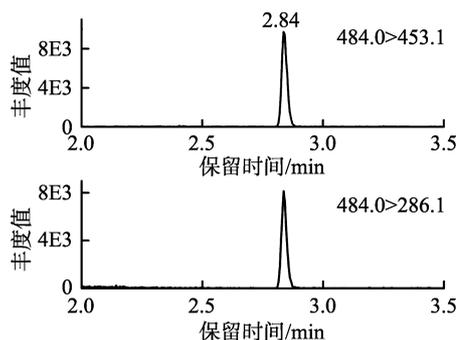


图 4 HPLC-MS/MS 法色谱图
Fig.4 HPLC-MS/MS chromatograms

2.3 前处理方法优化

在样品提取和净化方面,QuEChERS 方法以快速、简便、高效著称,在水果蔬菜^[5,7,17]、辣椒^[8]、水稻^[18]、甘蔗^[19]等植物源性食品中氯虫苯甲酰胺残留量检测方面获得广泛应用。本研究尝试参照司文师等^[18]的 QuEChERS 方法分析蜂蜜中氯虫苯甲酰胺,结果发现该方法存在较强的基质增强效应,导致加标回收率大于 120%,不满足定量方法要求。曹雪等^[6]、吴丹亚等^[10]、林毅楠等^[11]的研究及行业标准 SN/T 5221—2019 中样品前处理均是采用固相萃取方法,通常使用乙腈提取,然后进行氮吹或蒸发浓缩,再使用 N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C₁₈、氨基等固相萃取柱进行净化。尽管这些方法的净化效果较好,基质效应较低,但是由于方法操作复杂,成本较高、不适合大批量样品的快速检测。本研究选择弱极性的乙酸乙酯作为提取液,可充分有效地将弱极性的氯虫苯甲酰胺萃取出来,而又不会萃取到蜂蜜中极性相对较强的水分、糖分、矿物质等杂质,经过氮吹复溶后不需要再次净化即可获得较高的回收率。同时由于蜂蜜含糖量高、含水量低、质感粘稠,所以加水先将蜂蜜溶解可以进一步提高乙酸乙酯对目标化合物的提取效率。本实验比较了分别使用 5 mL 超

纯水、1%乙酸水、0.1 mol/L 氢氧化钠溶液溶解蜂蜜后,乙酸乙酯对氯虫苯甲酰胺的提取效果。结果如图 5 所示,用 1%乙酸水溶解蜂蜜时,氯虫苯甲酰胺的回收率和精密密度都优于纯水和氢氧化钠溶液组。

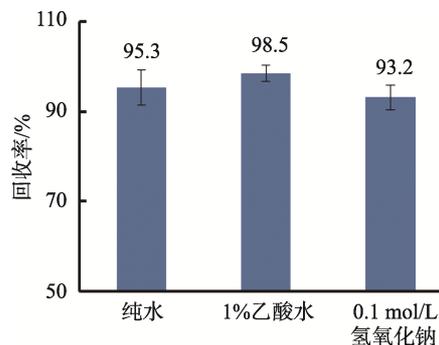


图 5 不同预处理溶液对回收率的影响(n=6)
Fig.5 Effects of different pretreatment solutions on recovery (n=6)

2.4 基质效应

HPLC-MS/MS 分析时存在基质效应(matrix effect, ME),基质效应会干扰目标物的检测结果,为了数据的可靠性和准确性,对基质效应进行评价并降低基质效应是很有必要的。目前一般采用空白样品经前处理净化后添加标准品的方法来评价基质效应, $ME = (B-A)/A \times 100\%$ (A 为溶剂标准曲线的线性方程斜率, B 为基质标准曲线的线性方程斜率)^[20]。本研究分别制备了质量浓度为 1.25、2.50、5.00、12.50、25.00 $\mu\text{g/L}$ 基质标准曲线和溶剂标准曲线同时进样后对基质效应进行分析。结果基质曲线线性方程为 $Y = 1.25 \times 10^4 X - 7.50 \times 10^2$, 相关性系数 r^2 为 0.9999, 溶剂曲线线性方程为 $Y = 1.21 \times 10^4 X - 7.54 \times 10^2$, 相关系数 r^2 为 0.9995, 基质效应 $ME = 3.2\%$ 。该结果表明本实验方法的基质效应较小,使用溶剂外标法进行定量即可获得很好的准确度。

2.5 检出限和线性范围

方法的检出限和定量限受限于仪器的灵敏度,同时受前处理过程和样品基质效应的影响。本研究通过在阴性蜂蜜样品中添加低浓度水平的氯虫苯甲酰胺进行加标实验,以满足信噪比 $S/N \geq 3$ 和 $S/N \geq 10$ 的最低质量浓度分别确定为方法的检出限和定量限。结果 HPLC-MS/MS 法的检出限和定量限分别为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 和 1.0 $\mu\text{g/kg}$, HPLC 法的检出限和定量限分别为 10 $\mu\text{g/kg}$ 和 20 $\mu\text{g/kg}$ 。分别使用乙腈-水(1:1, V:V)配制 1.25、2.50、5.00、12.50、25.00、50.00 $\mu\text{g/L}$ 和 25、50、125、250、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 2 个系列质量浓度的氯虫苯甲酰胺标准溶液,分别用 HPLC-MS/MS 和 HPLC 进行测定,以质量浓度(X, $\mu\text{g/L}$)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线。HPLC-MS/MS 法在 1.25~50.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关性良好,相关性系数 r^2 为 0.9996,线性方程为 $Y = 1.18 \times 10^4 X +$

1.53×10^3 。HPLC 法在 25~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关性良好, 相关性系数 r^2 为 0.9995, 线性方程为 $Y=0.08X-0.54$ 。

2.6 回收率和精密度

本研究在阴性蜂蜜样品中添加氯虫苯甲酰胺标准溶液进行加标回收率实验, HPLC-MS/MS 法加标浓度分别为 1、2、5 $\mu\text{g/kg}$; HPLC 法加标浓度分别为 20、50、100 $\mu\text{g/kg}$; 每个加标水平 6 个平行样。结果如表 2 所示, 采用 HPLC-MS/MS 法, 低、中、高 3 个浓度的加标回收率范围为 90.5%~105.9%, 相对标准偏差为 2.9%~4.6%; 采用 HPLC 法, 低、中、高 3 个浓度的加标回收率范围为 94.6%~104.4%, 相对标准偏差为 1.6%~2.9%。为进一步模拟实际蜂蜜样品中氯虫苯甲酰胺的残留状态对加标回收率的影响, 分析比较定量限(1 $\mu\text{g/kg}$)加标后分别平衡 0、2、6 和 24 h 的回收率变化, 各组的平均回收率均较好(100%左右), 尽管 24 h 组略低于其余 3 组, 但仍接近 100%, 表明本方法的提取效率、准确度和精密度均较高, 均满足相关法规的要求, 适用于蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留量测定。

表 2 加标试验的回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 2 Recoveries and relative standard deviations of standard addition test ($n=6$)

检测方法	加标浓度 /($\mu\text{g/kg}$)	回收率 范围/%	平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
HPLC-MS/MS	1	97.1~105.5	100.3	2.9
	2	92.6~105.9	98.6	4.6
	5	90.5~99.6	95.8	3.9
HPLC	20	94.6~102.8	98.4	2.9
	50	98.1~104.4	101.2	2.3
	100	96.3~100.3	98.2	1.6

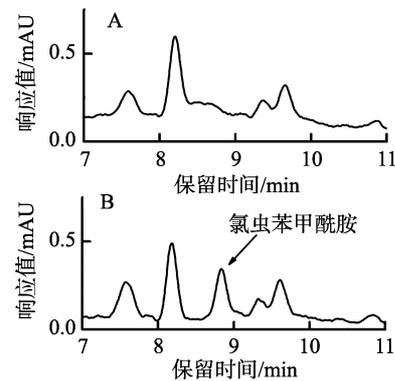
2.7 方法应用

采用本研究的 UPLC-MS/MS 法对市售的 50 批次蜂蜜进行检测, 有 8 批次(16%)检出氯虫苯甲酰胺, 浓度范围为 1.0~23.4 $\mu\text{g/kg}$, 典型的蜂蜜样品谱图如图 6 和图 7 所示。结果表明市售蜂蜜产品存在氯虫苯甲酰胺污染残留问题, 尽管均未超过欧盟限量标准, 但是由于市售蜂蜜经过加工处理后可能对原蜜中氯虫苯甲酰胺残留量造成影响, 因此其实际残留风险可能被低估。

3 结论

本研究建立了高效液相色谱-串联质谱法和高效液相色谱法测定蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留量的检测方法。该方法采用乙酸乙酯萃取蜂蜜中的氯虫苯甲酰胺, 方法简单、高效, 无需固相萃取柱或分散净化填料进行净化即可获得

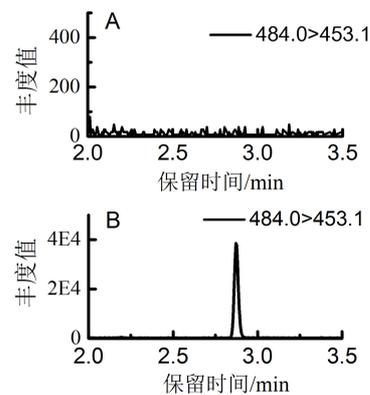
较高的灵敏度和准确度, 而且适用于 2 种仪器进行分析, 可有效兼顾缺乏质谱仪的各基层实验室, 为蜂蜜中氯虫苯甲酰胺残留风险监测提供技术参考。



注: A: 阴性样品; B: 阳性样品。

图 6 HPLC 法蜂蜜样品谱图

Fig.6 HPLC chromatograms of honey sample



注: A: 阴性样品; B: 阳性样品。

图 7 HPLC-MS/MS 法蜂蜜样品谱图

Fig.7 HPLC-MS/MS chromatograms of honey sample

参考文献

- [1] 秦裕本. 氯虫苯甲酰胺在养蜂中的应用[J]. 蜜蜂杂志, 2018, 38(8): 29-30.
- [2] QIN YB. Application of chlorantraniliprole in beekeeping [J]. J Bee, 2018, 38(8): 29-30.
- [3] WILLIAMS JR. Comparative physiology of honey bees (*Apis mellifera* L.): Exposed to chlorantraniliprole [M]. Nebraska, USA: University of Nebraska-Lincoln, 2020.
- [4] 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.
- [5] YANG GQ, TONG YC, YANG HB, et al. Review on the research of new insecticide chlorantraniliprole [J]. World Pestic, 2012, 34(1): 31-34.
- [6] NOH HH, LEE JY, PARK HK, et al. Risk of dermal and inhalation exposure to chlorantraniliprole assessed by using whole-body dosimetry in

- Korea [J]. *Pest Manag Sci*, 2019, 75(4): 1159–1165.
- [5] NAKAJIMA T, OTSUKA K, TOMIZAWA S, *et al.* Surveillance of chlorantraniliprole residues in vegetables and fruits using LC-MS/MS [J]. *Food Hyg Saf Sci*, 2018, 59(5): 234–238.
- [6] 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]. *现代食品*, 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]. *Mod Food*, 2018, 21(37): 117–121.
- [7] 赵民娟, 王猛强, 邵华, 等. 氯虫苯甲酰胺在菜薹中的残留及消解动态研究[J]. *农产品质量与安全*, 2019, (1): 35–38.
- ZHAO MJ, WANG MQ, SHAO H, *et al.* Residue analysis and degradation dynamics of chlorantraniliprole in flowering stalk [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2019, (1): 35–38.
- [8] AHLAWAT S, GULIA S, MALIK K, *et al.* Persistence and decontamination studies of chlorantraniliprole in *Capsicum annum* using GC-MS/MS [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 56(6): 2925–2931.
- [9] 刘炜, 刘行, 杨晓凤, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定干辣椒中2种新型杀虫剂残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(18): 4971–4974.
- LIU W, LIU X, YANG XF, *et al.* Determination of residual amounts of 2 kinds of new insecticides in dried chilli by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(18): 4971–4974.
- [10] 吴丹亚, 潘洁. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定蔬菜中氯虫苯甲酰胺等5种农药残留量[J]. *浙江农业科学*, 2021, 62(1): 129–132.
- WU DY, PAN J. Simultaneous determination of five pesticide residues such as chlorantraniliprole in vegetables by solid phase extraction high performance liquid chromatography [J]. *Zhejiang Agric Sci*, 2021, 62(1): 129–132.
- [11] 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.
- [12] 张聪, 游菁菁, 陈亮, 等. 多壁碳纳米管 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法快速检测茶叶中氯虫苯甲酰胺残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(20): 8062–8067.
- ZHANG C, YOU JJ, CHEN L, *et al.* Rapid determination of chlorantraniliprole in tea by multi-walled carbon nanotubes QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(20): 8062–8067.
- [13] LU Z, ZHANG ZB, FANG N, *et al.* Simultaneous determination of five diamide insecticides in food matrices using carbon nanotube multiplug filtration cleanup and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(39): 10977–10983.
- [14] 钱兵, 赵婧, 何燕, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定植物源调味料中氯虫苯甲酰胺残留[J]. *热带作物学报*, 2019, 40(7): 1455–1459.
- QIAN B, ZHAO J, HE Y, *et al.* Determination of chlorantraniliprole residues in plant-derived condiment by UPLC-MS/MS [J]. *Chin J Tropic Crops*, 2019, 40(7): 1455–1459.
- [15] 张云, 李今中, 李耀平, 等. 液相色谱法测定动物源性食品中氯虫苯甲酰胺和氟虫酰胺残留量[J]. *分析试验室*, 2012, 34(4): 272–275.
- ZHANG Y, LI JZ, LI YP, *et al.* Determination chlorantraniliprole and flubendiamide residues in food stuffs of animal origin by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2012, 34(4): 272–275.
- [16] 张云, 郑敬峰, 李耀平, 等. 液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中氯虫苯甲酰胺和氟虫酰胺残留量[J]. *食品科学*, 2013, 34(10): 272–275.
- ZHANG Y, ZHENG JF, LI YP, *et al.* Determination of chlorantraniliprole and flubendiamide residues in animal-derived foodstuffs by LC-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2013, 34(10): 272–275.
- [17] 付岩, 王全胜, 张亮, 等. 氯虫苯甲酰胺在山楂中的残留行为及膳食暴露风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(12): 4735–4741.
- FU Y, WANG QS, ZHANG L, *et al.* Residue behaviours and dietary exposure risk assessment of chlorantraniliprole in hawthorn [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(12): 4735–4741.
- [18] 司文帅, 张颖, 张其才, 等. 植物源性食品中氟吡菌胺、烯炔菌胺、氯虫苯甲酰胺残留的 LC-MS/MS 检测方法研究[J]. *上海农业学报*, 2019, 35(1): 76–79.
- SI WS, ZHANG Y, ZHANG QC, *et al.* Determination method of fluopicolide, fenaminstrobin and chlorantraniliprole residues in plant foods by UPLC-MS/MS [J]. *Acta Agric Shanghai*, 2019, 35(1): 76–79.
- [19] WANG D, ZHANG K. Determination of the dissipation dynamics and residue behaviors of chlorantraniliprole in sugarcane and soil by LC-MS/MS [J]. *Environ Monit Assess*, 2017, 189(8): 372–379.
- [20] 秦富, 邓全道, 李湧, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法快速测定罗汉果中55种杀菌剂[J]. *色谱*, 2017, 35(11): 1129–1136.
- QIN F, DENG QD, LI Y, *et al.* Rapid determination of 55 fungicides in siraitiagrosvenoriis by QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(11): 1129–1136.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



梁宇, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 974229060@qq.com



秦富, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 514623946@qq.com