DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251120002
引用格式: 刘会佳, 陈莉君, 郭春丽, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定药食同源食品中 9 种双酰胺类杀虫剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 27–36.
LIU HJ, CHEN LJ, GUO CL, *et al*. Simultaneous determination of 9 kinds of diamide insecticides residues in medicinal and edible homologous food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 27–36. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法同时测定药食同源食品中 9 种双酰胺类杀虫剂残留量

刘会佳[1], 陈莉君[1], 郭春丽[1], 雷雨甜[1], 叶 菲[2], 尤成冰[3], 彭骐峰[3], 韩 芳[1], 宋 伟[1], 余晓峰[1*]

(1. 合肥海关技术中心, 食品安全分析与检测安徽省重点实验室, 合肥 230022; 2. 中华人民共和国合肥海关, 合肥 230071; 3. 中华人民共和国亳州海关, 中国 WTO/TBT-SPS 国家通报咨询中心亳州中药材技术性贸易措施研究评议基地, 亳州 236000)

摘 要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定药食同源食品中 9 种双酰胺类杀虫剂农药残留的分析方法。**方法** 本研究选择枸杞、桑葚、菊花、当归 4 种药食同源食品样品称样量为 2.00 g, 提取试剂为 0.1%甲酸酸化乙腈, 提取方式为涡旋振荡 5 min 结合超声 10 min, 萃取盐为 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 柠檬酸二钠盐倍半水合物, 净化方式为每毫升提取液使用 150 mg 无水硫酸镁、50 mg C_{18} 和 50 mg N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)。**结果** 在 2.0~100.0 μg/L 范围内, 9 种双酰胺类杀虫剂线性相关系数大于 0.999, 本研究方法具有良好的稳定性和重复性。检出限为 3.0 μg/kg, 定量限为 10.0 μg/kg。当样品加标水平为 10、20 和 100 μg/kg 时, 回收率为 70.6%~96.0%, 相对标准偏差为 3.4%~9.0% (n=6)。**结论** 本研究针对现有双酰胺类杀虫剂残留检测方法的不足, 建立了更加全面有效的检测方法, 提高了药食同源食品中农药残留的检测质量, 对保障药食同源食品的食用安全具有重要的应用价值。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 药食同源; 双酰胺; 杀虫剂

Simultaneous determination of 9 kinds of diamide insecticides residues in medicinal and edible homologous food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Hui-Jia[1], CHEN Li-Jun[1], GUO Chun-Li[1], LEI Yu-Tian[1], YE Fei[2], YOU Cheng-Bing[3], PENG Qi-Feng[3], HAN Fang[1], SONG Wei[1], YU Xiao-Feng[1*]

收稿日期: 2025-11-20
基金项目: 海关总署科研项目(2025HK095)
第一作者: 刘会佳(1992—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全、仪器分析。E-mail: 1419547097@qq.com
***通信作者:** 余晓峰(1967—), 男, 研究员, 主要研究方向为食品安全检验检测。E-mail: amyxf@126.com

(1. *Technology Center of Hefei Customs*, *Anhui Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Quality Control*, *Hefei* 230022, *China*; 2. *Hefei Customs*, *the People's Republic of China*, *Hefei* 230071, China; 3. *Bozhou Customs*, *the People's Republic of China*, *China WTO/TBT-SPS National Notification Consultation Center Bozhou Chinese Medicinal Materials Technical Trade Measures Research and Evaluation Base*, *Bozhou* 236000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a analytical method for detecting pesticide residues of 9 kinds of diamide insecticides in medicinal and edible homologous food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** In this experiment, 2.00 g of 4 kinds of medicinal and edible homologous food samples: *Lycium barbarum*, *Fructus Mori*, *Chrysanthemum morifolium* Ramat and *Angelica sinensis* were selected. The extraction solvent was 0.1% formic acid in acetonitrile, and the extraction procedure involved vortex oscillation for 5 min followed by ultrasonication for 10 min. The extraction salts used were 4 g magnesium sulfate+1 g NaCl+1 g $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$+0.5 g $C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1.5\ H_2O$. The purification method employed 150 mg $MgSO_4$, 50 mg C_{18} and 50 mg primary secondary amine (PSA) per milliliter of extract. **Results** The results showed that within the range of 2.0–100.0 μg/L, the linear correlation coefficient of 9 kinds of diamide insecticides was greater than 0.999, the method developed in this study demonstrates excellent stability and repeatability. Limit of detection was 3.0 μg/kg and the limit of quantitation was 10.0 μg/kg. When the sample was spiked at levels of 10, 20 and 100 μg/kg, the recovery rates were 70.6%-96.0% and relative standard deviations were 3.4%-9.0% (n=6). **Conclusion** This study addresses the limitations of existing detection methods for diamide insecticide residues by developing a more comprehensive and effective analytical method. The improved methodology enhances the accuracy and reliability of pesticide residue detection in medicinal and edible homologous food, demonstrating significant practical value in ensuring the food safety of these dual-purpose items.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; medicinal and edible homologous food; diamide; insecticides

0 引 言

双酰胺类杀虫剂是一类具备独特靶点活性的新型杀虫剂, 广泛用于防治各类鳞翅目和双翅目昆虫[1]。该类杀虫剂主要包括氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺、溴氰虫酰胺、环溴虫酰胺、四氯虫酰胺、四唑虫酰胺、氯氟氰虫酰胺、硫虫酰胺和溴虫氟苯双酰胺等。其中, 溴虫氟苯双酰胺作为一种 γ-氨基丁酸(gama-aminobutyric acid, GABA)受体拮抗剂, 通过调节 GABA 门控氯离子通道功能, 改变害虫的 GABA 受体, 从而阻断正常的神经信号传递, 使害虫无法平息兴奋状态, 最终实现杀虫效果[2]。相较之下, 其他 8 种双酰胺类杀虫剂则属于鱼尼丁受体抑制剂[3]。这类杀虫剂通过激活昆虫肌肉细胞中的鱼尼丁受体, 引发细胞内钙离子库的过度释放, 导致昆虫肌肉出现松弛性麻痹和瘫痪, 使其停止进食, 最终导致死亡[4–5]。尽管双酰胺类杀虫剂对非靶标生物相对安全, 但其广泛使用仍引发对生态和人类健康潜在风险的担忧[6]。我国的 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》仅规定了氯虫苯甲酰胺、氟苯虫酰胺和溴氰虫酰胺 4 种双酰胺类杀虫剂的残留限量标准。氯氟氰虫酰胺、硫虫酰胺为我国自主研制的新兴双酰胺类杀虫剂, 登记较晚, 目前相关限量还在制定中。作为继新烟碱类之后最具市场潜力的杀虫剂类别[7], 双酰胺类杀虫剂销售额快速增长, 预计 2028 年全球销售额将达 33 亿美元[8]。这一增长趋势不仅反映了农业生产对高效低毒杀虫剂的迫切需求, 也确立了双酰胺类杀虫剂作为全球四大核心杀虫剂产品类型之一的重要地位。

目前, 国内外针对双酰胺的检测方法有免疫层析法、高效液相色谱法和液相色谱-串联质谱法等。郭鑫[9]使用免疫层析试纸条检测果蔬样本中的双酰胺, 对环溴虫酰胺、溴氰虫酰胺、氯虫苯甲酰胺、四氯虫酰胺的消线值分别为 10.0、5.0、2.5、10.0 μg/kg。免疫层析法可现场检测双酰胺, 操作简单, 快速。但是免疫层析法通常无法提供定量结果, 不确定因素很多, 难以实现标准化。陈一萍等[10]采用液相色谱法, 检测波长为 230 nm, 开发了新型双酰胺类杀虫剂硫虫酰胺的定量方法。高效液相色谱法相对于前几种方法检测灵敏度高, 选择性高, 可用于微量组分的分析测定, 但不能进行有效确证。而液相色谱-串联质谱法不仅分离效果高还可以鉴定化合物的结构, 可同时对样品定性和定量。特别适合于大量样品的分析, 充分的节约了分析时间, 且提高了分析结果的准确性, 特别适合于一些农药残留检测中的定性、定量分析[11–12]。目前现有的检测标准, 如 GB 23200.76—2016《食品安全国家标准 食品中氟苯虫酰胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》、SN/T 5221—2019《出口植物源食品中氯虫苯甲酰胺残留量的测定》和 DB37/T 3990—2020《食品中四氯虫酰胺残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》等以及国内外近几年

研究情况, 都集中采用了液相色谱-质谱联用技术[13–16]。

目前, 国内外对双酰胺类农药残留的研究主要集中于果蔬[17–21]、茶叶[22]、粮谷油料作物[23–24]、土壤[25–27]及动物源性食品[28–30], 而针对药食同源食品的多残留检测研究较少。药食同源食品兼具食品食用与中药材药用双重属性, 其农药残留管控是质量安全控制的核心环节。双酰胺类杀虫剂因高效、低毒的特点, 在药食同源作物种植中被广泛应用; 然而该类产品基质复杂, 富含多糖、多酚等干扰成分, 且人群摄入途径多样、农药残留易富集, 对检测方法的灵敏度与抗干扰能力提出了更高要求。现有标准方法多局限于单一农药检测, 覆盖的双酰胺类农药品种有限, 特别是对环溴虫酰胺、四唑虫酰胺、溴虫氟苯双酰胺、氯氟氰虫酰胺和硫虫酰胺等新型双酰胺类杀虫剂缺乏有效检测标准。本研究以药食同源食品中的枸杞、桑葚、菊花、当归为研究对象, 采用超高效液相色谱-串联质谱技术, 建立了氯虫苯甲酰胺等 9 种双酰胺类杀虫剂的多残留检测方法, 提升了药食同源食品中双酰胺类农药残留检测的灵敏度与准确性。该研究不仅可为药食同源食品质量安全监管提供技术支撑, 还可作为药食同源食品中相关双酰胺类农药残留的确证方法, 对提升进出口产品质量、推动药食同源食品产业高质量发展具有重要的实践意义。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

药食同源食品样品(枸杞、桑葚、菊花、当归)购自超市和药店, 常温储存。

甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 甲酸、氨水、甲酸铵($HCOONH_4$)、氯化钠(NaCl)、无水硫酸镁($MgSO_4$)、乙酸钠(CH_3COONa)、柠檬酸钠二水合物($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)、柠檬酸二钠盐倍半水合物($C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1.5H_2O$)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); C_{18} 固相萃取填料(40 μm)、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)固相萃取填料(40 μm)(上海安谱实验科技股份有限公司); 实验用水为超纯水(美国 Millipore 公司); 氯虫苯甲酰胺(纯度 99.2%)、氯氟氰虫酰胺(纯度 98.6%)、氟苯虫酰胺(纯度 99.0%)、溴氰虫酰胺(纯度 99.2%)、四氯虫酰胺(纯度 99.6%)、环溴虫酰胺(纯度 96.6%)、四唑虫酰胺(纯度 98.7%)、硫虫酰胺(纯度 98.7%)、溴虫氟苯双酰胺(纯度 99.2%)(天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2　仪器与设备

AB SCIEX 5500+超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国 SCIEX 公司); Agilent Eclipse Plus C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm, 美国 Agilent 公司); KS600TDV 超声波清洗器(昆山洁丽美超声仪器有限公司); VMO4 自动涡旋仪(苏州环美生物医疗科技有限公司); 3K15 离心机[曦玛离心机(扬州)有限公司]; XPE105 分析天平(精度 0.1 mg)、PL202 电子天平(精度 0.01 g)(瑞士 Mettler Toledo 公司); Milli-Q Integral 10 超纯水机(美国 Millipore 公司); HGC-24A 氮吹仪(天津恒奥科技发展有限公司); T25 高速均质机(德国 IKA 公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　标准溶液的配制

(1)标准储备溶液的配制(100 mg/L)。分别称取 10 mg (精确至 0.1 mg)各农药标准品于 10 mL, 根据标准品的溶解性和测定的需要选甲醇或乙腈等溶剂溶解并分别定容至 100 mL, 避光–18 ℃及以下条件保存, 有效期 1 年。

(2)混合标准储备溶液(50 mg/L)。吸取一定量的农药标准储备溶液于容量瓶中用乙腈定容至刻度, 避光–18 ℃及以下条件保存, 有效期 6 个月。

(3)混合标准中间液(5 mg/L)。吸取一定量的混合标准储备溶液于容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 避光–18 ℃及以下条件保存, 有效期 1 个月。

(4)基质匹配混合标准工作溶液。选择与被测物质基质相同或相似的空白样品, 按照样品前处理步骤得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液于容量瓶中, 逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的基质匹配工作溶液, 避光, 现用现配。

1.3.2　样品前处理

(1)试样制备

粉碎后使其全部可通过 425 μm 的标准网筛, 放入聚乙烯瓶或袋中。于–18 ℃及以下条件避光保存。

(2)提取

称取 2 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 水涡旋混匀, 加入 10 mL 酸化乙腈(0.1%甲酸乙腈溶液), 剧烈振荡 5 min, 超声 10 min, 加入 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 柠檬酸二钠盐倍半水合物, 剧烈振荡 3 min 后, 8000 r/min 离心 5 min。吸取上清液至 QuEChERS(内含除水剂和净化材料, 每毫升提取液使用 150 mg 无水硫酸镁、50 mg C_{18} 和 50 mg PSA)塑料离心管中, 涡旋混匀 2 min。8000 r/min 离心 5 min, 吸取上清液过 0.45 μm 有机微孔滤膜, 待测定。

1.3.3　仪器条件

(1)液相色谱条件

液相色谱柱: Agilent Eclipse Plus C_{18} 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm); 柱温: 40 ℃; 进样量: 5.0 μL; 流速: 0.3 mL/min; 流动相: A 相为乙腈, B 相为 2 mmol/L $HCOONH_4$ 水溶液(含 0.01%甲酸); 梯度洗脱程序为: 0~1.5 min, 5% A; 1.5~4.0 min, 5%~80% A; 4.0~7.0 min, 80% A; 7.0~7.5 min, 80%~5% A; 7.5~10 min, 5% A。

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electrospray ion source, ESI), 正离子和负离子同时扫描; 扫描方式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 干燥气温度: 300 ℃; 干燥气流速: 11 L/min; 雾化气压力: 15 psi; 毛细管电压: 4000 V。质谱参数见表 1。

表 1 质谱参数

Table 1 Parameters of mass spectrometry

化合物	电离模式	保留时间/min	母离子(*m*/z)	子离子(*m*/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
氯虫苯甲酰胺	ESI+	5.13	484.0	453.0*	102	13
				286.0	102	10
氯氟氰虫酰胺	ESI+	5.59	524.2	249.0*	142	9
				182.0	142	33
溴氰虫酰胺	ESI+	4.93	473.0	284.0*	100	15
				442.0	100	10
四氯虫酰胺	ESI+	5.45	537.7	319.8*	50	9
				506.7	50	13
环溴虫酰胺	ESI+	5.67	603.7	285.9*	60	9
				518.6	60	25
四唑虫酰胺	ESI+	5.05	545.0	356.0*	60	9
				376.0	60	25
硫虫酰胺	ESI+	5.95	547.8	285.9*	65	13
				283.9	65	13
溴虫氟苯双酰胺	ESI+	6.27	664.7	644.8*	180	25
				624.8	180	45
氟苯虫酰胺	ESI–	5..64	681.0	254.0*	170	–21
				274.0	100	–27

注: *为定量离子。

1.4 数据处理

前处理过程中平行样品测定 3 次,方法学验证采用 6 次重复验证实验。利用 SCIEX OS3.4.0.19154 完成图谱采集和数据处理。采用 Origin 2018 软件进行绘图。采用 SPSS Statistics 24.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

药食同源食品中双酰胺类杀虫剂的提取方法对测定结果至关重要，为达到最佳测定效果，分别对提取方法中样品量，提取试剂，萃取盐种类、用量及配比进行了优化，每个实验重复 3 次。

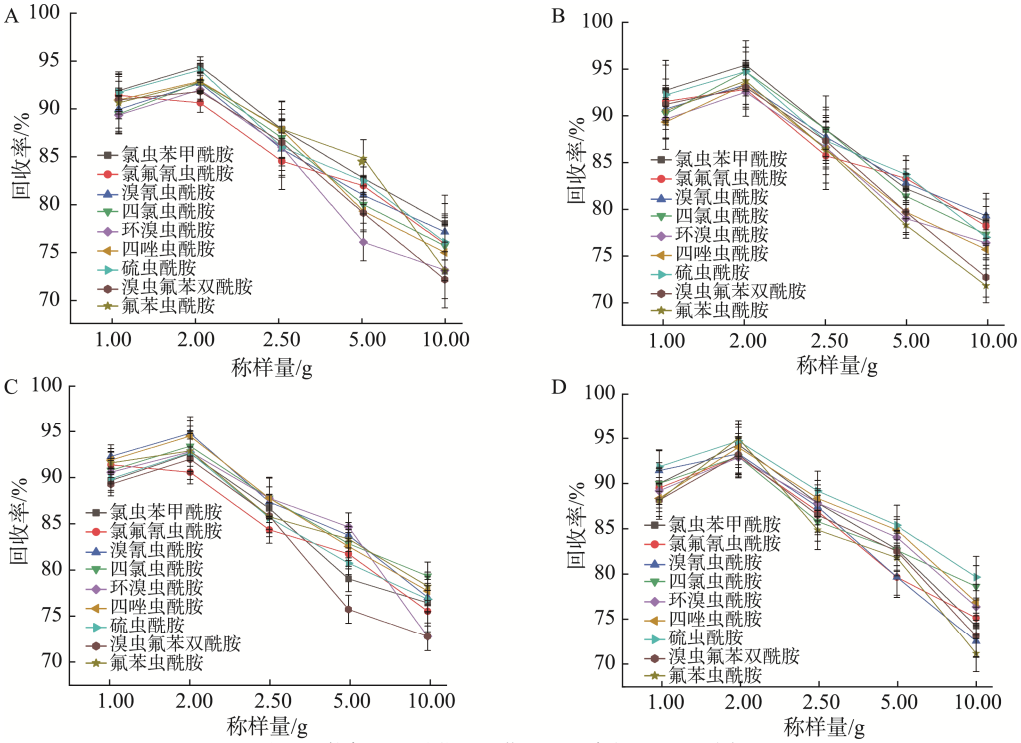
2.1.1 提取方法中样品量的影响

提取方法中样品量是影响提取效率的重要参数，样品量太少检出限低不易检测，样品量太大提取不充分，提取效率低。因此本研究称取不同样品量 1.00、2.00、2.50、5.00、10.00 g 进行提取效率的考察，结果如图 1 所示。

如图 1 所示，当称样量在 1.00~2.00 g 条件下，4 种不同基质的农药的回收率范围均在 85%~95%之间；当继续增加称样量，回收率均开始逐渐下降。原因可能是样品量太大导致提取不充分。为了保证最佳回收率，又能满足最低检出限要求，实验最终确定称样量为 2.00 g。

2.1.2 提取试剂的影响

由于双酰胺类杀虫剂都易溶于乙腈等有机试剂，在提取试剂选择方面，本研究对比了乙腈、0.1%甲酸乙腈、0.1%氨水乙腈、甲醇、乙酸乙酯、丙酮的提取效果。其中甲醇、乙酸乙酯、丙酮提取的杂质较多，干扰较严重，经后期净化、稀释，样液易出现浑浊。0.1%甲酸乙腈具有较好的渗透性，提取液适于后期 QuEChERS 方法净化。4 种药食同源食品基质中不同提取试剂对回收率的影响如图 2 所示。



注: A. 枸杞; B. 桑葚; C. 菊花; D. 当归, 图 2~3 同。

图 1 4 种药食同源食品基质不同称样量对回收率的影响

Fig.1 Effects of different sample weights of 4 kinds of medicinal and edible homologous food matrices on recovery rate

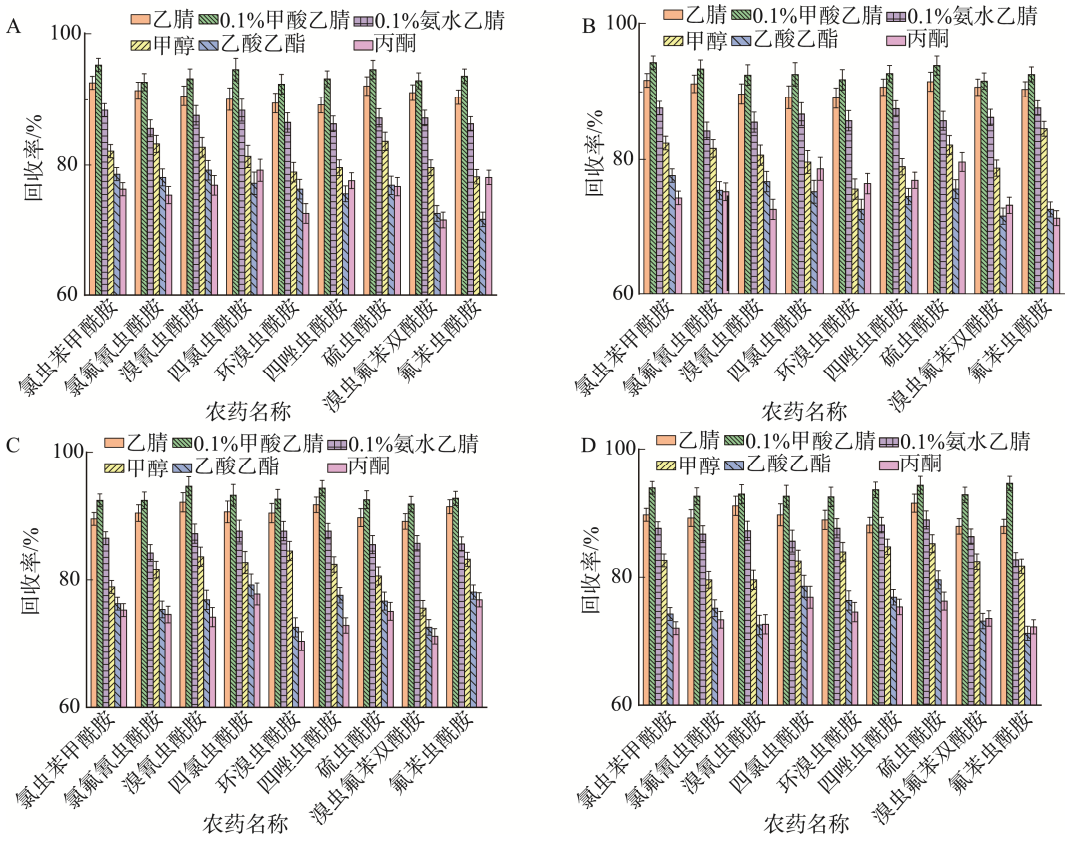


图 2　4 种药食同源食品基质不同提取试剂对回收率的影响

Fig.2　Effects of different extraction reagents of 4 kinds of medicinal and edible homologous food matrices on recovery rates

如图 2 所示, 通过对比, 当称取 2 g 试样加入 10 mL 水溶液, 再加入 10 mL 0.1%甲酸乙腈溶液提取, 回收率范围均在 85%~100%之间, 且回收率明显相对其他几种提取试剂最高, 其中 0.1%甲酸乙腈最佳, 其次是乙腈, 再次是 0.1%氨水乙腈、甲醇、乙酸乙酯、丙酮。因而最终选择 0.1%甲酸乙腈溶液作为提取试剂。

2.1.3　萃取盐种类的影响

在萃取盐的选择上, 本研究对比 5 g 氯化钠、4 g 无水硫酸镁+1 g 乙酸钠、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 柠檬酸二钠盐倍半水合物、6 g 无水硫酸镁+1.5 g 乙酸钠的萃取效果, 无水硫酸镁和氯化钠的除水能力较强, 能使提取液分层良好, 无水硫酸镁添加量在 4 g 时即可除去提取液中约 90%的水。无水硫酸镁溶解时会放热, 适当地升温有利于杀虫剂的提取[29], 但大量使用时, 会造成发热严重, 过高的温度无法保证杀虫剂的稳定提取。氯化钠使用量超过 1g 时, 水层就已饱和, 继续提高氯化钠的用量作用不大, 考虑到不同样品的含水量存在一定差异, 为保证脱水效果, 氯化钠应适当过量。通过本研究发现加入 4 g 无水硫酸镁+1 氯化钠+1 g 柠檬酸钠二水合物+0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物, 涡旋、离心后即可使乙腈与水分层, 且回收率良好。本研究最终确定 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 柠檬酸二钠盐倍半水合物为萃取盐。

2.1.4　提取方式的影响

在提取方式上, 实验室对比了高速均质提取、涡旋振荡提取、超声提取和涡旋振荡结合超声提取 4 种提取方法, 4 种药食同源食品基质中不同提取方式对回收率的影响如图 3 所示。

如图 3 所示, 通过对比, 涡旋振荡 5 min 后超声提取 10 min 提取效果更好。高速均质提取需要不时对均质器进行清理, 为避免交叉污染及增大工作量, 本研究最终确定涡旋振荡 5 min 结合超声提取 10 min 的方式。

2.2　净化方法的选择

为获得较好的净化, 本研究分别采用固相萃取法及 QuEChERS 法进行了对比优化。由于双酰胺类杀虫剂受热不稳定, 易于氧化, 当采用固相萃取法净化时, 本研究发现经氮吹浓缩步骤时极易造成双酰胺类杀虫剂的损失, 导致回收率偏低及测定结果不稳定。而采用 QuEChERS 净化, 方法更加方便快速, 为减少了目标物的损失, 不采用氮吹浓缩步骤, 获得了较好的回收率。为获得较好的净化效果, 参考文献报道[20,29], 本研究对使用 150 mg 无水硫酸镁+50 mg PSA、150 mg 无水硫酸镁+50 mg C_{18}、150 mg 无水硫酸镁+50 mg C_{18}+50 mg PSA、吸附剂进行了重点考查。如图 4 所示将无水硫酸镁+C_{18}+PSA 结合使用, 样品提取液较为清澈, 基质效应最小, 净化效果好。针对药食同源样品, 本

研究最终确定取 1.0 mL 上清提取液，加 150 mg 无水硫酸镁+50 mg C_{18}+50 mg PSA 即可获得较好的净化效果。

2.3 液相色谱条件的建立

双酰胺类杀虫剂属于极性较强的化合物，研究比较了纯水、0.1%甲酸水、2 mmol/L 甲酸铵水溶液(含 0.01%甲酸)所组成的无机相，乙腈、甲醇组成的有机相系统。通过不同无机相与有机相的组合比较分析发现，相对甲醇，乙腈作为有机相时，基线噪音更小。相对纯水及 0.1%甲酸水体系，2 mmol/L 甲酸铵水溶液(含 0.01%甲酸) 作为无机相时，可提供一个弱酸性且具有缓冲能力的稳定 pH 环境，确保重现性。另一方面，可显著改变峰型，优化质谱离子化效率，提高灵敏度。本研究最终选择在灵敏度、峰型和重现性上综合表现最好的 2 mmol/L 甲酸铵水溶液(含 0.01%甲酸)-乙腈作为流动相体系。9 种双酰胺类杀虫剂提取离子色谱图如图 5 所示。

2.4 方法学考察

本研究选取适合的 3 个添加浓度水平。每种代表性基质的每个浓度水平不少于 6 次平行单独试验，选择定量限(limit of quantitation, LOQ)、2LOQ、10LOQ 作为添加浓度水平进行回收率试验，分别计算每种代表性基质每个浓度水平平均回收率及相对标准偏差。配制质量浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的空白基质混合标准溶液，进样量 5 μL，在选定的超高效液相色谱-串联质谱法条件下进行测定。9 种目标农药线性相关系数均大于 0.999。9 种目标农药的检出限(limit of detection, LOD) (S/N=3)为 3.0 μg/kg, LOQ (S/N=10)在 10.0 μg/kg 之间，平均回收率在 70.6%~96.0%之间，相对标准偏差(relative standard deviations, RSD) (n=6)在 3.4%~9.0%之间。由此表明该方法用于药食同源食品中 9 中农药精密度良好，准确度高。具体见表 2。

2.5 基质效应评价

基质常对分析物的分析过程有显著的干扰，并影响分析结果的准确性。当前去除或降低 ME 的最常用的方法有 4 种: (1)通过做基质匹配校正曲线; (2)在标样和样品中添加分析保护剂，来补偿 ME; (3)通过加入内标，利用内标的回收率校正来校正 ME; (4)利用样品稀释法来稀释基质中的干扰组分，降低 ME。ME 为基质溶液中目标物

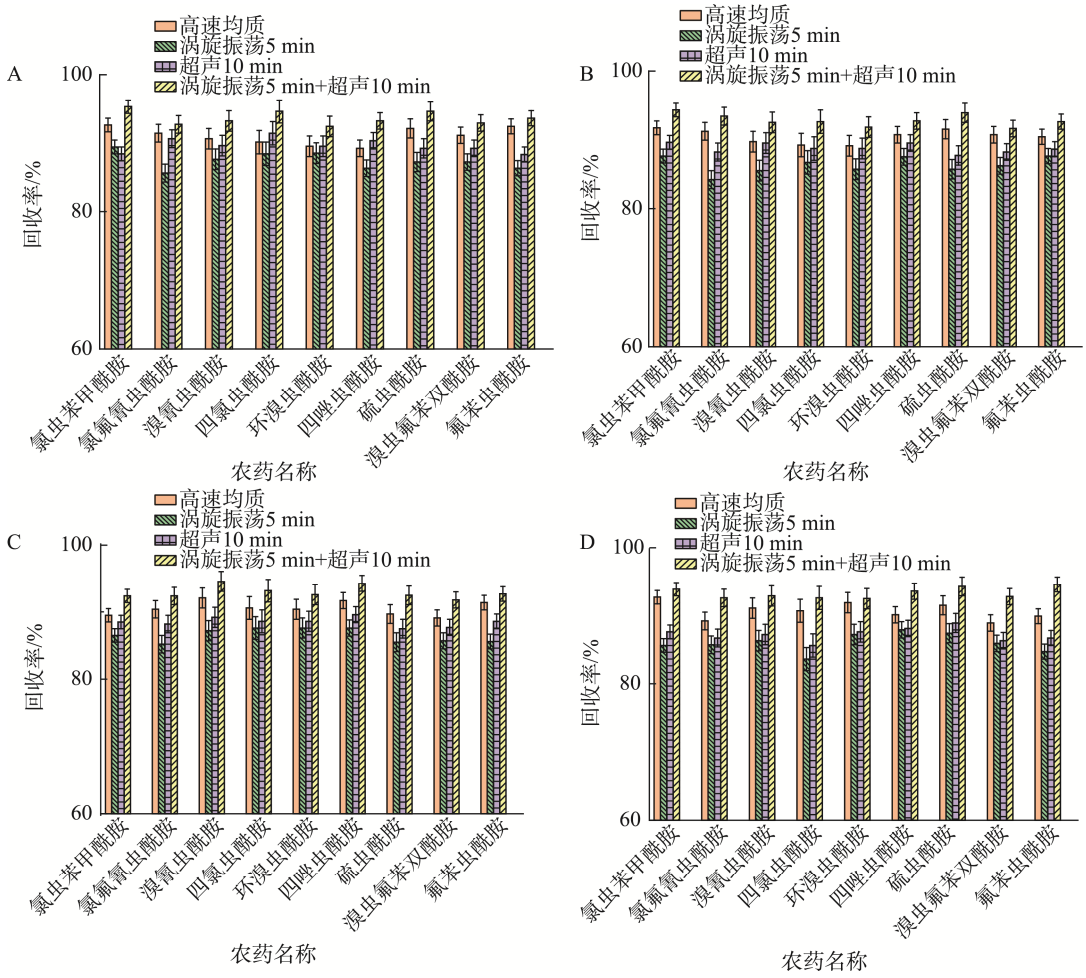
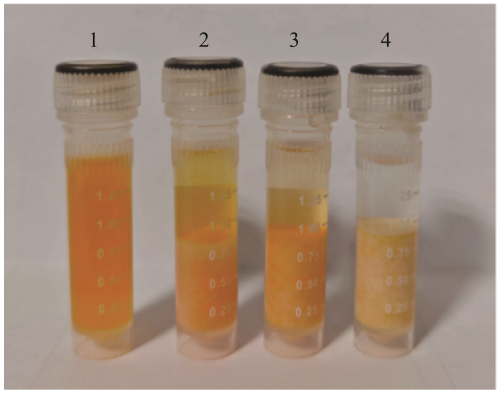


图 3 4 种药食同源食品基质不同提取方式对回收率的影响

Fig.3 Effects of different extraction method of 4 kinds of medicinal and edible homologous food matrices on recovery rates



注: 1. 未净化的提取液; 2. 提取液经 150 mg 无水硫酸镁+50 mg PSA 净化后; 3. 提取液经 150 mg 无水硫酸镁+50 mg C_{18} 净化后; 4. 提取液经 150 mg 无水硫酸镁+50 mg C_{18}+50 mg PSA 净化后。

图 4　枸杞样品提取液经不同类型 QuEChERS 净化后的图片

Fig.4　Images of *Lycium chinensis* sample extracts after cleanup with different QuEChERS sorbent combinations

的峰面积与纯溶液中目标物的峰面积之比[31], 当 ME<0.8 时为强基质抑制效应, 当 0.8≤ME≤1.2 时为弱 ME, 当 ME>1.2 时为强基质增强效应[32]。为提高方法适用性, 本方法采用基质匹配校正曲线法来减少 ME。样品经净化离心后, 取上清液 0.5 mL 用初始流动相稀释 1 倍后过有机系滤膜至棕色样品瓶, 进超高效液相色谱-串联质谱法分析, 实验发现 4 种药食同源基质的 ME 为 0.60<ME≤0.85(表 2), 大多农药为强基质抑制效应, 所以应采用空白基质配标进行定量来降低 ME。

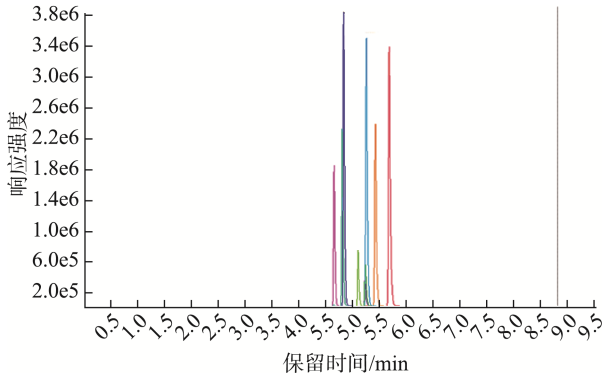


图 5　9 种双酰胺类杀虫剂提取离子色谱图

Fig.5　Extracted ion chromatograms of 9 kinds of diamide insecticides

2.6　实际药食同源食品样品分析

采用本方法分析了购自本地超市和药店的 20 份药食同源食品样品(包含枸杞、红枣、山楂、山药、百合、银耳、栀子、当归、菊花、桑葚各 2 份), 结果表明, 在其中 1 份枸杞和 1 份菊花样品中检测到氯虫苯甲酰胺残留, 含量分别为 25 μg/kg 和 36 μg/kg; 其它样品均未检测到上述 9 种双酰胺类杀虫剂农药残留。表明在药食同源样品中确实存在双酰胺类杀虫剂农药残留的情况。

表 2　9 种农药在 4 种基质中的不同添加水平的平均回收率、RSDs、MEs、相关系数和线性方程

Table 2　Average recovery rates, RSDs, MEs, correlation coefficients and linear equations of 9 kinds of pesticide in 4 kinds of matrices

基质	化合物	添加水平/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/% (n=6)	MEs (n=3)	相关系数	线性方程
枸杞	氯虫苯甲酰胺	10	72.3	8.7	0.72	0.9994	Y=5462X–2562
		20	81.9	5.0	0.70		
		100	93.4	4.0	0.74		
	氯氟氰虫酰胺	10	73.7	7.7	0.64	0.9999	Y=12152X–5236
		20	85.7	5.1	0.75		
		100	93.1	3.7	0.81		
	溴氰虫酰胺	10	79.3	8.7	0.81	1.0000	Y=6584X–562
		20	84.5	6.7	0.84		
		100	92.1	3.8	0.73		
	四氯虫酰胺	10	70.6	7.3	0.78	0.9999	Y=4596X–2541
		20	87.0	5.1	0.75		
		100	92.3	4.0	0.78		
枸杞	环溴虫酰胺	10	72.5	7.0	0.78	0.9999	Y=7362X–3654
		20	89.9	6.8	0.77		
		100	92.7	4.7	0.82		
	四唑虫酰胺	10	75.3	7.0	0.74	0.9995	Y=5422X+1212
		20	89.3	6.5	0.80		
		100	96.0	4.7	0.79		
	硫虫酰胺	10	77.0	8.4	0.77	0.9991	Y=4442X+2212
		20	81.8	5.3	0.78		
		100	90.5	4.9	0.74		
	溴虫氟苯双酰胺	10	78.4	7.7	0.80	0.9993	Y=7584X–5162
		20	86.6	5.3	0.76		
		100	93.1	3.6	0.82		

表 2(续)

基质	化合物	添加水平/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/% (n=6)	MEs (n=3)	相关系数	线性方程
	氟苯虫酰胺	10	73.7	7.5	0.75	0.9994	Y=4412X+2212
		20	87.6	5.4	0.73		
		100	93.3	3.6	0.80		
桑葚	氯虫苯甲酰胺	10	71.9	8.3	0.75	0.9994	Y=5432X–2462
		20	88.8	5.4	0.83		
		100	90.4	3.6	0.83		
	氯氟氰虫酰胺	10	78.9	8.0	0.76	0.9999	Y=12242X–5186
		20	88.8	5.1	0.77		
		100	92.0	3.5	0.78		
	溴氰虫酰胺	10	78.1	7.1	0.83	1.0000	Y=6464X–1254
		20	87.0	5.4	0.80		
		100	92.6	5.0	0.75		
	四氯虫酰胺	10	72.0	7.8	0.78	0.9999	Y=4246X–2541
		20	85.7	6.3	0.78		
		100	94.2	3.6	0.76		
	环溴虫酰胺	10	71.0	8.0	0.82	0.9999	Y=7152X–3534
		20	84.2	6.8	0.82		
		100	93.8	4.0	0.72		
	四唑虫酰胺	10	72.7	7.7	0.79	0.9995	Y=5422X+1212
		20	81.3	5.6	0.75		
		100	94.7	4.5	0.82		
	硫虫酰胺	10	73.8	8.8	0.75	0.9991	Y=4322X+2112
		20	86.1	5.2	0.71		
		100	92.0	4.3	0.76		
	溴虫氟苯双酰胺	10	72.6	7.6	0.71	0.9993	Y=7384X–5062
		20	82.6	5.4	0.75		
		100	91.5	3.7	0.81		
	氟苯虫酰胺	10	78.8	8.0	0.74	0.9994	Y=4212X+2152
		20	88.4	6.4	0.83		
		100	94.3	3.8	0.75		
菊花	氯虫苯甲酰胺	10	74.2	8.1	0.75	0.9994	Y=5232X–2432
		20	81.8	6.4	0.72		
		100	91.7	3.7	0.80		
	氯氟氰虫酰胺	10	76.7	8.0	0.72	0.9999	Y=12122X–5256
		20	84.4	6.8	0.83		
		100	91.1	4.1	0.80		
	溴氰虫酰胺	10	74.2	7.5	0.76	1.0000	Y=6444X–1324
		20	81.5	6.3	0.78		
		100	94.9	3.4	0.81		
	四氯虫酰胺	10	72.7	7.9	0.82	0.9999	Y=4326X–2351
		20	87.7	5.9	0.82		
		100	95.1	4.0	0.79		
	环溴虫酰胺	10	79.7	8.9	0.71	0.9999	Y=7122X–3474
		20	89.3	6.1	0.75		
		100	94.7	3.9	0.83		
	四唑虫酰胺	10	76.2	9.0	0.75	0.9995	Y=5352X+1252
		20	88.0	6.0	0.74		
		100	93.1	4.4	0.82		
	硫虫酰胺	10	72.1	8.0	0.74	0.9991	Y=4362X+2132
		20	86.9	6.2	0.78		
		100	95.0	3.8	0.71		
	溴虫氟苯双酰胺	10	78.7	7.6	0.74	0.9993	Y=7364X–5042
		20	89.3	5.2	0.71		
		100	92.0	4.8	0.71		

表 2(续)

基质	化合物	添加水平/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%(*n*=6)	MEs (*n*=3)	相关系数	线性方程
	氟苯虫酰胺	10	76.1	8.4	0.75	0.9994	*Y*=4222*X*+2132
		20	83.2	5.2	0.74		
		100	90.4	4.4	0.73		
当归	氯虫苯甲酰胺	10	70.6	8.9	0.83	0.9994	*Y*=5412*X*–2422
		20	82.3	5.8	0.85		
		100	95.5	4.0	0.84		
	氯氟氰虫酰胺	10	78.4	7.4	0.77	0.9999	*Y*=12152*X*–5126
		20	83.1	5.4	0.77		
		100	94.6	3.6	0.76		
	溴氰虫酰胺	10	74.6	9.0	0.77	1.0000	*Y*=6424*X*–1234
		20	82.2	6.3	0.76		
		100	94.3	3.6	0.73		
	四氯虫酰胺	10	76.7	7.5	0.84	0.9999	*Y*=4266*X*–2546
		20	81.7	6.4	0.80		
		100	92.9	4.3	0.73		
	环溴虫酰胺	10	72.7	8.0	0.74	0.9999	*Y*=7172*X*–3578
		20	88.9	6.9	0.79		
		100	93.0	3.9	0.77		
	四唑虫酰胺	10	75.6	8.9	0.74	0.9995	*Y*=5432*X*+1256
		20	89.7	5.1	0.77		
		100	93.1	4.9	0.82		
	硫虫酰胺	10	77.6	8.0	0.71	0.9991	*Y*=4327*X*+2136
		20	86.7	5.2	0.80		
		100	90.5	5.0	0.72		
	溴虫氟苯双酰胺	10	80.0	8.6	0.81	0.9993	*Y*=7365*X*–5163
		20	84.5	6.6	0.82		
		100	95.5	4.5	0.82		
	氟苯虫酰胺	10	73.4	7.1	0.75	0.9994	*Y*=4174*X*+2189
		20	83.9	6.4	0.70		
		100	92.7	4.5	0.82		

注: 基质效应(matrix effect, ME); *Y* 为峰面积; *X* 为目标物质量浓度, μg/L。

3　结　论

本研究采用超高效液相色谱-串联质谱技术, 建立检测药食同源食品中双酰胺类杀虫剂农药残留的分析方法。通过对前处理的称样量、提取试剂、提取方式、净化过程以及仪器条件进行优化, 建立了药食同源中 9 种双酰胺类杀虫剂残留的检测方法, LOD 为 3.0 μg/kg, LOQ 为 10.0 μg/kg, 该方法提高了药食同源食品中双酰胺类杀虫剂残留的检测质量, 对保障药食同源食品的食用安全具有重要的应用价值。

参考文献

[1] LI X, TU M, YANG B, *et al*. Chlorantraniliprole in foods: Determination, dissipation and decontamination [J]. Food Chemistry, 2023, 406: 135030.

[2] NOH HH, KIM CJ, KWON H, *et al*. Optimized residue analysis method for broflanilide and its metabolites in agricultural produce using the QuEChERS method and LC-MS/MS [J]. PLoS One, 2020, 15(10): e0235526.

[3] 王盛男, 王岩, 李雯雯, 等. 气相色谱法测定土壤中酰胺类除草剂[J]. 分析试验室, 2021, 40(1): 30–33.
WANG SN, WANG Y, LI WW, *et al*. Determination of amide herbicides in soil by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(1): 30–33.

[4] AGHRIS S, ALAOUI OT, LAGHRIB F, *et al*. Extraction and determination of flubendiamide insecticide in food samples: A review [J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 401–413.

[5] FENG Y, ZHANG A, PAN J, *et al*. Residue dissipation and dietary risk assessment of fluopyram and its metabolite (M25) in melon [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(19): 7633–7646.

[6] 王钰宁. 纤维素膜复合纳米材料的制备及其在双酰胺类杀虫剂检测中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2024.
WANG YN. Preparation of cellulose membrane composite nanomaterials and their application in detection of diamide insecticides [D]. Jilin: Jilin University, 2024.

[7] CASIDA JE, BRYANT RJ. The abcs of pesticide toxicology: Amounts, biology, and chemistry [J]. Toxicology Research, 2017, 6: 755–763.

[8] 农药资讯网. 氯虫苯甲酰胺等双酰胺类杀虫剂市场潜力巨大[DB/OL]. [2025-11-13]. https://www.jsppa.com.cn/article.php?id=15343
Agrochemical Information Net. Chlorantraniliprole and other diamide insecticides possess tremendous market potential. [DB/OL]. [2025-11-13]. https://www.jsppa.com.cn/article.php?id=15343

[9] 郭鑫. 食品中六种化学药物残留的免疫检测方法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
GUO X. Immunoassay development for six chemicals residues in food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.

[10] 陈一萍, 傅洪涛, 廖丽萍, 等. 新型双酰胺类杀虫剂硫虫酰胺的液相色

谱分析方法[J]. 精细化工中间体, 2022, 52(6): 75–78.
CHEN YP, FU HT, LIAO LP, *et al.* Method for the analysis of new diamide insecticide thiotraniliprole by HPLC [J]. Fine Chemical Intermediates, 2022, 52(6):75–78.

[11] MASIÁ A, SUAREZ-VARELA MM, LLOPIS-GONZALEZ A, *et al.* Determination of pesticides and veterinary drug residues in food by liquid chromatography-mass spectrometry: A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 936: 40–61.

[12] CHEN C, LEE D, YU J, *et al.* Recent advances in LC-MS-based metabolomics for clinical biomarker discovery [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2023, 42(6): 2349–2378.

[13] 王思威, 王潇楠, 常虹, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测荔枝中氯虫苯甲酰胺、溴氰虫酰胺及代谢物残留[J]. 农药学学报, 2022, 24(2): 395–403.
WANG SW, WANG XN, CHANG H, *et al.* Determination of chlorantraniliprole, cyantraniliprole and its metabolites residues in litchi using QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(2): 395–403.

[14] AASMA B, NAZIA R, SOFIA K, *et al.* Method optimization and validation for the routine analysis of multi-class pesticide residues in *Kinnow mandarin* and fruit quality evaluation [J]. Food Chemistry, 2021, 367: 130914

[15] MARIA C, DESPO LC, AGAPIOS A. Method validation for the determination of 314 pesticide residues using tandem MS systems (GC-MS/MS and LC-MS/MS) in raisins: Focus on risk exposure assessment and respective processing factors in real samples (a pilot survey) [J]. Food Chemistry, 2021, 356: 129964.

[16] 刘腾飞, 杨代凤, 范君, 等. 食品中氯虫苯甲酰胺分析方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(10): 4075–4082.
LIU TF, YANG DF, FAN J, *et al.* Research progress on analytical methods of chlorantraniliprole in food [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(10): 4075–4082.

[17] 孙程鹏, 许炳雯, 高娜, 等. Sin-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法同时检测果蔬中 5 种双酰胺类杀虫剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1784–1791.
SUN PC, XU BW, GAO N, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of diamide insecticides in fruits and vegetables by Sin-QuEChERS with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(6): 1784–1791.

[18] 贺敏, 景子伟, 贾春虹, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测番茄和甘蓝中溴虫氟苯双酰胺的残留[J]. 农药, 2019, 58(4): 279–281, 284.
HE M, JING ZW, JIA CH, *et al.* Simultaneous determination of broflanilide residues in tomatoand cabbage by UPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2019, 58(4): 279–281, 284.

[19] 李雯雯, 王岩, 王盛男, 等. 植物源性食品中有机磷农药残留检测前处理技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1852–1858.
LI WW, WANG Y, WANG SN, *et al.* Research progress of pretreatment technology for detection of organophosphorus pesticide residues in plant-derived foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(6): 1852–1858.

[20] 朱建华, 赵莉. 液相色谱串联质谱法测定果蔬中的唑虫酰胺、氟啶虫酰胺、氯虫苯甲酰胺及氟虫双酰胺残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(6): 646–650.
ZHU JH, ZHAO L. Simultaneous determination of tolfenpyrad, flonicamid, chlorantraniliprole and flubendiamide in vegetables and fruits by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(6): 646–650.

[21] SAINI MK, FAROOQI JA, RAZA SK. A simple LC-MS/MS method for estimation of chlorantraniliprole residues and its dissipation kinetics in/on grape berries and cropped soil [J]. Pesticide Research Journal, 2018, 30(1): 45–50.

[22] 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]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(20): 7024–7030.

[23] 马婧玮, 马欢, 安莉, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定主要谷物和油料作物中氯虫苯甲酰胺的残留[J]. 农药学学报, 2018, 20(1): 129–134.
MA JW, MA H, AN L, *et al.* QuEChERS-determination of chlorantraniliprole residues in primary grain and oilseed crops by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2018, 20(1): 129–134.

[24] 欧阳小艳, 刘晓琴, 肖艳. UPLC-MS/MS 测定稻谷、大豆、芥菜、金桔中氟唑菌酰胺残留量[J]. 食品工业, 2022, 43(2): 331–334.
OUYANG XY, LIU XQ, XIAO Y. UPLC-MS/MS determination of fluconazole residues in rice, soybeans, mustard, and kumquat [J]. The Food Industry, 2022, 43(2): 331–334.

[25] 黄丽, 邓毅书, 浦恩堂, 等. HPLC 测定氯虫苯甲酰胺在烟草和土壤中的残留与消解动态[J]. 西南农业学报, 2020, 33(2): 395–400.
HUANG L, DENG YS, PU ENT, *et al.* Residue detection and digestion dynamics of chlorantraniliprole in tobacco plants and soil by HPLC [J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2020, 33(2): 395–400.

[26] 陈国峰, 刘峰, 张晓波, 等. 氯虫苯甲酰胺在大豆和土壤中的残留及降解行为[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 894–900.
CHEN GF, LIU F, ZHANG XB, *et al.* Residue analysis and degradation dynamics of chlorantraniliprole in soybean and soil [J]. Journal of Agro-environment Science, 2016, 35(5): 894–900.

[27] 李珊, 孙志洪, 郭伟伟, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定土壤中氟啶虫酰胺、氟吡菌酰胺、唑虫酰胺、杀虫脒和氟虫脲[J]. 中国测试, 2022, 48(6): 64–68.
LI S, SUN ZH, GUO WW, *et al.* Gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry method for the determination of flupyram, flupyram, imidacloprid, fipronil, and fipronil in soil [J]. China Measurement & Test, 2022, 48(6): 64–68.

[28] 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.* LC-MS/MS determination of chloranteraniliprole and flubendiamide residues in animal-derived foodstuffs [J]. Food Science, 2013, 34(10): 272–275.

[29] 何旭峰, 黄小兰, 肖琦, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中 5 种双酰胺类杀虫剂的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 7977–7985.
HE XF, HUANG XL, XIAO Q, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of bisamide insecticides residues in animal-derived foods by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(20): 7977–7985.

[30] 朱礼, 邓航, 袁列江, 等. QuEChERS 净化结合超高效液相色谱串联质谱法快速测定动物源性食品中溴虫氟苯双酰胺残留[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(17): 336–342.
ZHU L, DENG H, YUAN LJ, *et al.* Rapid determination ofbroflanilide residues in animal-derived foods by QuEChERS purification combined with UPLC-MS/MS [J]. Food and Fermentation Industry, 2024, 50(17): 336–342.

[31] MATUSZEWSKI BK, CONSTANZER ML, CHAVEZ-ENG CM. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(13): 3019–3030.

[32] 韩芳, 胡艳云, 张蕾, 等. 虚拟分子印迹固相萃取技术检测食品中 10 种三嗪类除草剂残留[J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1648–1653.
HAN F, HU YY, ZHANG L, *et al.* Determination of triazines residues in food samples usingdummy molecularly imprinted solid phase extraction based on molecular simulation [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(11): 1648–1653.

(责任编辑: 蔡世佳 安香玉)