

m-PFC净化结合高效液相色谱串联质谱法测快速测定粮谷类食品中四唑虫酰胺残留

张可欣^{1,2}, 邓航^{1,2}, 李政^{1,2}, 袁列江^{1,2*}, 朱礼^{1,2,3}, 黄潇宁^{1,2}

(1. 湖南省产品质量检验研究院, 湖南长沙 410007) (2. 食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南长沙 410111) (3. 岳阳市检验检测中心, 湖南岳阳 410042)

摘要: 该研究开发了一种新型检测技术, 采用改进 m-PFC 净化配合高效液相色谱-质谱联用技术, 实现了粮食作物样本内四唑虫酰胺残留量的快速精准检测。样品经乙腈提取, 无水硫酸钠 4 g, 无水硫酸镁 4 g 去水, m-PFC HF-A 净化柱净化, 在 Agilent Venusil MP C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3 μm) 上分离, 以甲醇和水为流动相进行梯度洗脱, 采用电喷雾离子化, 负离子扫描, 多反应监测模式 (SRM) 进行检测, 用基质匹配外标法定量。结果显示, 四唑虫酰胺在不同粮谷类食品基质下 0.1~20 μg/L 线性范围内决定系数 (r^2) 均大于 0.999。定量限 (S/N ≥ 10) 为 0.80 μg/kg。以大米、小麦、大麦、小米、大豆、绿豆、玉米、高粱为基质, 该方法四唑虫酰胺在 0.80、1.6、8.0 μg/kg 3 个水平加标回收率范围落在 84.67% 至 98.14% 区间。对检测稳定性的评估发现, 同一批次六次测量的相对标准偏差最小为 0.77%, 最大不超过 3.36%, 而不同批次间六次重复的偏差值处于 0.95% 到 2.53% 范围。该方法便捷、高效、高精度, 可满足粮谷类食品中四唑虫酰胺残留的检测工作要求。

关键词: 高效液相色谱质谱 / 质谱联用仪; m-PFC; 四唑虫酰胺

文章编号: 1673-9078(2025)08-295-303

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.8.0783

m-PFC Purification Combined with HPLC-MS/MS for Rapid Determination of Tetraniliprole Residues in Grain and Cereal Foods

ZHANG Kexin^{1,2}, DENG Hang^{1,2}, LI Zheng^{1,2}, YUAN Liejiang^{1,2*}, ZHU Li^{1,2,3}, HUANG Xiaoning^{1,2}

(1. Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha 410007, China)

(2. Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha 410111, China)

(3. Yueyang Inspection and Testing Center, Yueyang 410042, China)

Abstract: In this study, a novel detection method for rapid and accurate detection of the tetraniliprole residues in cereal crop samples was developed using improved m-PFC purification combined with HPLC-MS/MS. The samples were extracted with acetonitrile, dehydrated by 4 g of anhydrous sodium sulfate and 4 g of anhydrous magnesium sulfate, purified by m-PFC HF-A column, separated on Agilent Venusil MP C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 3 μm), eluted in a gradient with methanol and water

引文格式:

张可欣, 邓航, 李政, 等. m-PFC 净化结合高效液相色谱串联质谱法测快速测定粮谷类食品中四唑虫酰胺残留[J]. 现代食品科技, 2025, 41(8): 295-303.

ZHANG Kexin, DENG Hang, LI Zheng, et al. m-PFC purification combined with HPLC-MS/MS for rapid determination of tetraniliprole residues in grain and cereal foods [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(8): 295-303.

收稿日期: 2024-06-04

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2022JJ90032)

作者简介: 张可欣 (1993-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全检测, E-mail: 975351472@qq.com

通讯作者: 袁列江 (1973-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: 1277253129@qq.com

as the mobile phase, is scanned with electrospray ionization and in negative ion mode, and detected by the multiple reaction monitoring (SRM) mode, and quantified by the matrix-matched external standard method. The results showed that the coefficient of determination (r^2) values of tetraniliprole within the linear range (0.1~20 $\mu\text{g/L}$) and in different grain and cereal food matrices were all higher than 0.999. The limit of quantification ($S/N \geq 10$) was 0.80 $\mu\text{g/kg}$. Taking rice, wheat, barley, millet, soybeans, green beans, corn, and sorghum as the substrates, the recovery rates of tetraniliprole spiked at three levels of 0.80, 1.6 and 8.0 $\mu\text{g/kg}$ ranged from 84.67% to 98.14%. The evaluation of assay stability revealed that the relative standard deviation of six measurements within the same batch (RSD, $n=6$) had a minimum of 0.77% and a maximum of 3.36%, whilst the relative standard deviation of six replicates between different batches (RSD, $n=6$) was within the range of 0.95% to 2.53%. This method is convenient, efficient and highly precise, and meets the requirements for detecting tetraniliprole residues in grain and cereal foods.

Key words: HPLC-MS/MS; m-PFC; tetraniliprole

四唑虫酰胺属于邻甲酰氨基苯甲酰胺类化合物^[1], 主要通过调控鱼尼丁受体发挥杀虫作用。当药剂进入虫体以后, 会引发钙离子在细胞内持续出现异常释放的情况, 这种生理紊乱会直接致使害虫肌肉系统进入不可逆的收缩状态, 害虫会逐渐丧失进食、移动以及排泄等基本生存能力, 最终因为生理功能衰竭而死亡^[2,3]。该药剂在低浓度条件时就能有效防治果蔬、谷物等农作物的多种虫害, 并且有较为宽泛的环境适应性^[4,5]。我国农业部在 2020 年正式批准了其农药登记^[6], 虽说其对哺乳动物和禽类毒性较低, 对水生无脊椎动物以及蜜蜂等有益生物表现出一定毒性。基于这些特性, 开发简便快捷的四唑虫酰胺检测技术并制定科学合理的残留限量标准很有必要。

当下加拿大以及美国的相关机构已经颁布了四唑虫酰胺残留限量的技术标准, 国内科研团队所进行的探索大多聚焦于实际农田应用方面^[2,4,5,7-9], 相关实验数据主要体现的是四唑虫酰胺对草地贪夜蛾^[9]、玉米螟^[8]、水稻二化螟^[4,5]、稻纵卷叶螟^[4]的防控效果的研究。在检测技术领域, 现有文献主要研究了其在番茄基质中的代谢规律以及悬浮剂产品的质控方法^[10-12], 国外 Li 等^[13]针对水稻田生态系统中的四唑虫酰胺残留分析虽然存在一定的研究基础, 但是针对粮谷类食品的四唑虫酰胺残留检测方案尚未有公开的数据。这提示我们需要开发其适用的快速检测方案, 以满足食品安全监管的现实需求。

农药残留检测工作中最常用的前处理手段包括固相萃取手段^[3,13-15]、结合分散与液相体系的微萃取技术^[16,17]以及 QuEChERS 净化法^[18-21], 多壁碳纳米管是由石墨层卷曲形成的管状纳米材料^[22], 它有较强的吸附性能, 也呈现出良好化学稳定特性^[19,23,24]。

该材料对色素成分的去除效果比传统 GCB 吸附剂好, 对平面结构农药分子的保留作用较弱^[19,22-25], 经过改良的 QuEChERS 吸附材料被放置到针状注射器里, 构建成快速净化系统, 省去活化环节直接对样品溶液进行过滤来达成净化操作, 使得样品前处理的速度得到了提升^[26-29]。Prime-HLB 固相萃取小柱有即用式特点, 能有效去除脂类及蛋白质干扰物^[30-32]。本研究着重考察粮谷类食品样本, 采用基质匹配外标法定量, 系统调整色谱质谱参数与提取条件, 综合比较 MWCNTs 改进型 QuEChERS、m-PFC 以及 Prime-HLB 三种净化方式的处理效果, 最终开发出基于 m-PFC 技术结合 HPLC-MS/MS 的粮谷样品四唑虫酰胺快速检测方案, 为相关食品安全标准制定及检测技术发展提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

C18 吸附剂、以及乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶, 安谱实验科技; 双基团修饰的多壁碳纳米管、快速滤过净化柱 (HF-A 型用于处理高脂高糖样本, HF-B 型用于净化高脂植物样本), 北京科德诺思公司; Prime HLB 固相萃取小柱体, 沃特世科技。

1.2 仪器与设备

TSQ Quantis 高效液相色谱质谱联用仪, Thermo Fisher Scientific 公司; VXMNAL 系列涡旋震荡仪, OHAUS 公司; YQ-1007A 超声波清洗机, 上海易净公司; Sorvall ST16 高速离心机, Thermo Electron 公司; ELIX3 Essential+Reference 超纯水仪, Merck Millipore 公司。

1.3 标准溶液配制

1.3.1 标准储备液配制

在开展实验操作工作的这个阶段, 相关工作人员依据所制定的实验方案具体要求, 运用精密天平来针对指定质量浓度的四唑虫酰胺原药实施定量取样操作。把它溶解在乙腈溶液之中来制备用于实验的母液, 标准品跟乙腈按照一定比例混合之后充分地震荡, 最终得到了质量浓度是 1.0 mg/mL 的母液, 当所有操作都完成后, 马上将该溶液转移到 -18 ℃ 的冷冻环境以便长期储存。

1.3.2 中间质量浓度标液配制

运用移液器精准吸取 0.1 mL 质量浓度为 1.0 mg/mL 的标准母液, 接着将其转移到 10 mL 容量瓶当中, 随后缓缓注入乙腈溶剂直至达到环形刻度线位置。按照上述一系列操作步骤之后, 我们顺利配制出了 10 μg/mL 的中等质量浓度标准溶液, 配制好的溶液随即被转移至低温冰箱当中, 在温度恒定为 4 ℃ 的条件下进行冷藏保存。

1.3.3 标准工作液配制

准确移取 1.0 mL 质量浓度是 10 μg/mL 的中间标液, 将其放置于 10 mL 容量瓶当中, 接着加入乙腈溶剂直至达到刻度线完成定容操作, 最终得到质量浓度为 1.0 μg/mL 的混合标准溶液, 该混合标准溶液需现配现用。

1.4 样品处理

称取 500 g 粮谷样本, 首先运用研磨设备对其开展破碎操作, 促使物料颗粒尺寸小于 425 μm 的标准, 放置于塑料袋之中。

1.5 样品处理

本实验采用如下操作流程: 运用天平精确量取 5.00 g 有待检测的样本, 将其装入 50 mL 聚丙烯离心管当中, 接着注入 10 mL 纯水, 然后手动摇晃直至样本完全溶解, 之后在室温环境下静置 30 min, 紧接着向该体系中补加 20 mL 色谱级乙腈, 手持离心管用力震荡 60 s, 之后再把离心管放置于超声波清洗机内处理 15 min。此时同步添加 4 g 无水硫酸镁以及与之等量的硫酸钠, 利用涡旋混合仪混匀 60 s, 随后在 11 000 g 离心力的条件下进行离心处理 5 min, 从离心后的液体中移取 2 mL 澄清液体, 注入配备

有 m-PFC HF-A 净化柱的注射器内, 该净化柱预先装有 0.22 μm 有机相滤膜, 以每秒 1 滴的流速开展过滤操作, 把待测溶液小心地装入进样瓶之后, 本研究紧接着便运用 HPLC-MS/MS 仪器着手开展检测相关的工作了。

1.6 基质匹配标准曲线制备

依照 1.4 章节所规定的操作规范完成前处理操作之后, 阴性样本被配置成了空白基质溶液, 在整个实验进程当中, 选取特定比例的混合标准品与基质溶液, 使其充分地混合均匀, 借助逐步稀释的方式制备出了八个有不同浓度的基质匹配标准溶液, 在本文里, 运用高效液相色谱-质谱联用系统针对稀释后的标样展开检测, 把目标化合物的色谱峰响应值当作纵坐标变量, 将理论配制浓度作为横坐标参数。借助线性回归分析构建起校准曲线模型, 计算得出该模型的回归方程以及线性相关系数。

1.7 仪器参数

1.7.1 液相色谱参数

此次研究选用了由 Agilent 公司所生产的 Venusil MP C18 柱型色谱柱, 该色谱柱的规格为 100 mm×2.1 mm, 粒径是 2.1 μm, 在实验进程当中, 将流速设置成了 0.40 mL/min, 柱温箱的温度被控制在 35 ℃, 进样量采用的是 2 μL, 流动相系统是由水相也就是 A 和 MS 级甲醇也就是 B 共同构成的, 其梯度变化程序具体设定如下: 在初始阶段, 也就是 0~2.00 min 这个时间段内, 流动相 A 的比例从 90% 开始线性递减, 一直到 5%, 接着在 2.00~3.50 min 这个阶段维持 5% 的 A 相浓度, 最后在 3.51~5.00 min 阶段把 A 相比例又重新提升到初始状态的 90%。

1.7.2 质谱参数

本文所进行的实验配置选用电喷雾电离装置作为核心的离子源组件, 其工作电压稳定处于 2 800 V 这一水平, 扫描程序确定采用负离子检测方案来执行全谱分析, 数据采集借助多反应监测技术达成精准的信号记录, 离子传输系统保持 325 ℃ 的恒温环境, 氮气鞘气压力参数设定为 40 个标准单位, 而辅助气体压力调整至 10 个标准单位。涉及定性定量分析的离子对组合特征、透镜电压设定值以及碰撞能量参数等核心数据已在表 1 的区域完整呈现出来。

表 1 四唑虫酰胺质谱参数				
Table 1 Mass spectrometric parameters of tetraniliprole				
被测物质名称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	透镜电 压/V	碰撞能/ eV
四唑虫酰胺	543	274.06	163	9.17
		137.042	163	16.75

1.8 数据处理

图形绘制任务借助 OriginLab 2019 软件得以实现，本研究的数据采集以及初步处理环节皆经由 Thermo Scientific Xcalibur 系统完成，后续的数据分析阶段主要运用 SPSSAU 软件来完成相关计算工作。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

参考本项目组之前已进行的研究选择 Agilent Venusil MP C₁₈ 色谱柱以及甲醇和水混合而成的流动相系统作为后续的检测条件^[33]。梯度洗脱参数详见前文第 1.7.1 节。

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取试剂、提取体积和提取方法的的选择

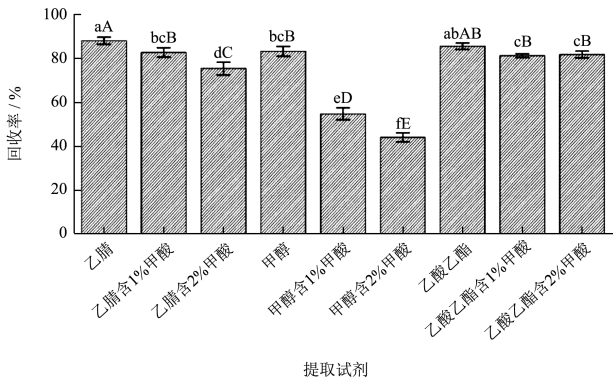


图 1 不同提取试剂对回收率的影响
Fig.1 Effect of different extraction solvents on the recovery rate (*n*=3)

注：同列上方不同小写字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$)，同列上方不同大写字母表示具有极显著性差异 ($P<0.01$)。图 4、5 同。

此次实验选用了 5 g 大米样品，往其中添加了 10 μ L 质量浓度为 1.0 μ g/mL 的四唑虫酰胺标准液，接着向该混合液里加入 10 mL 不同的提取溶剂，随后进行 10 min 的超声处理，之后离心，收集上清液用于仪器分析，本文运用计算回收率的办法，评估

了九种提取溶剂对目标物的提取效果，具体数据可见图 1。可以看出酸的添加会使四唑虫酰胺的回收率降低，并且随着酸含量的增多回收率还会持续下降，当选用纯乙腈或者乙酸乙酯时，目标物的回收情况明显优于其他溶剂，其中乙腈的表现最为出色，回收率达到了 88.22%，依据课题组前期的研究基础^[3]，最终将乙腈确定为粮谷样品中四唑虫酰胺的最佳提取溶剂。

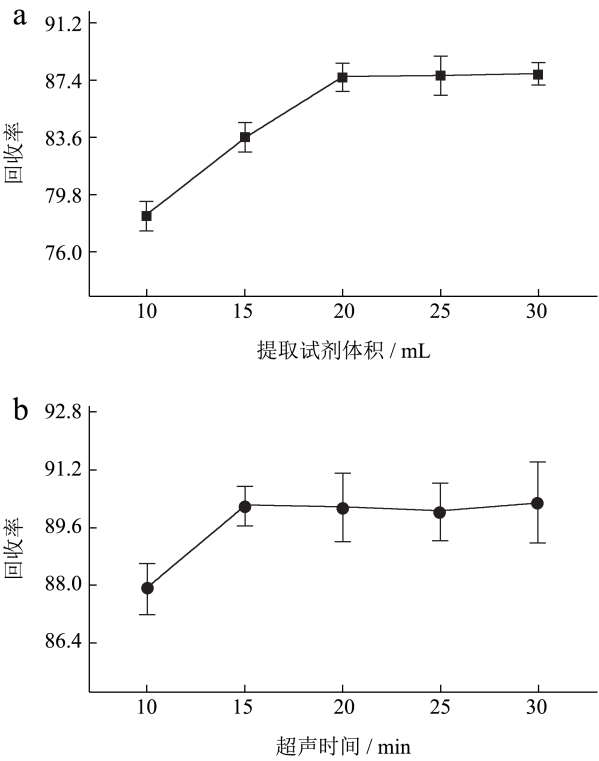


图 2 提取体积和超声时间对回收率的影响
Fig.2 Effects of different extraction volumes and ultrasonic time on the recovery (*n*=3)

本研究选取大米当作实验材料，剖析乙腈溶剂用量以及与之对应的超声处理时长对粮谷类食品内四唑虫酰胺提取效率产生的作用，实验结果集中呈现于图 2 所示的数据里，在保持超声处理 20 min 的状况下，数据说明当溶剂用量增加到 20 mL 时目标物回收效果达到最高值，继续加大溶剂用量并未使回收效率出现明显波动，由此确定 20 mL 为最适宜的提取溶液用量。在确定提取溶剂体积之后，考察超声处理时长对实验结果的影响，实验数据显示 15 min 的超声处理就能让目标物回收水平达到最大值，延长处理时间没有使数据产生明显波动，综合对实验结果的分析，最终选定乙腈用量为 20 mL、超声处理时长为 15 min 的操作参数，作为粮谷类食品中四唑虫酰胺残留分析的样品预处理流程。

2.2.2 净化条件的研究

2.2.2.1 QuEChERS 净化条件的研究

Li 等^[13]构建了水稻田间环境里四唑虫酰胺的检测系统,在配置提取液之际采用 2 g NaCl 当作分离介质,然而本文预实验察觉到 NaCl 有着较大的吸附现象,故而转而选用硫酸镁和硫酸钠的脱水组合加以替换,依据实验室早前针对双酰胺农药检测技术的研究成果^[3],经过方案验证之后最终确定用 4 g 无水硫酸镁搭配 4 g 无水硫酸钠作为相分离辅助试剂,该组合能有效减少目标物吸附损失,还可维持萃取体系的相分离效率。

表 2 净化试剂正交实验和极差分析结果
Table 2 Orthogonal experiment and range analysis of purification reagent

试验号	MWCNTs/mg	C ₁₈ /mg	PSA/mg	回收率/%
1	1	30	30	89.32
2	1	40	40	95.65
3	1	50	50	94.57
4	1	60	60	91.97
5	2	30	40	90.78
6	2	40	30	90.83
7	2	50	60	98.44
8	2	60	50	93.78
9	3	30	50	91.16
10	3	40	60	89.15
11	3	50	30	87.98
12	3	60	40	91.00
13	4	30	60	86.37
14	4	40	50	89.10
15	4	50	40	87.91
16	4	60	30	90.67
K ₁	1 114.5	1 072.9	1 076.4	
K ₂	1 121.5	1 094.2	1 191.6	
K ₃	1 077.9	1 106.7	1 010.3	
K ₄	1 062.2	1 102.3	1 097.8	
极差 R	4.94	2.82	2.15	

目前 QuEChERS 方法一般会采用 PSA、C₁₈ 以及 GCB 这三类吸附剂, Li 等^[13]使用 GCB 材料处理四唑虫酰胺残留物时,其稻谷样本中目标物回收效果处于 80% 的区间,本团队经过初步测试发现 GCB 吸附剂会和四唑虫酰胺产生吸附作用,使得有效回收水平有明显下降,于是尝试引入 MWCNTs 来进行配方改进。和传统净化剂相比, MWCNTs 在保持净化效能的情况下,可有效缓解目标物吸附损失问题。

本研究对 MWCNTs、PSA 以及 C₁₈ 在大米提取液里不同的添加量对于加标回收率所产生的作用展开了考察,借助 L₁₆(4³) 正交实验方案,设定了三种净化材料的四个浓度梯度,并且针对数据进行了三因素方差分析以及极差评估,正交试验的结果及其极差变化情况可见图 3 以及表 2,方差分析的详细参数则在表 3 中呈现。数据说明, MWCNTs 和 C₁₈ 的添加水平对四唑虫酰胺回收率有着主效应,不过 PSA 的统计量未达到较大水平,这种差异也许和基质特性有关,和番茄中主要的干扰物相比,谷物基质主要是脂肪、蛋白质, C₁₈ 的脂类吸附能力比 PSA 要好,各因素的影响程度依次是 MWCNTs > C₁₈ > PSA,当添加量超过临界值的时候,回收率呈现出先上升后下降的趋势,推测过量的吸附剂可能会捕获目标物。其中 MWCNTs 的波动最为较大, PSA 变化最小,这种现象和方差分析的结论是一致的,综合数据评估确定最佳添加量为 MWCNTs 2 mg/mL、C₁₈ 50 mg/mL、PSA 50 mg/mL 提取液。

表 3 净化试剂正交实验三因素方差分析结果
Table 3 Three-factor variance analysis results of orthogonal experiment on purification reagent

差异源	平方和	df	均方	F	P
Intercept	397 667.157	1	397 667.157	78 518.477	0.000**
MWCNTs	205.889	3	68.63	13.551	0.000**
C ₁₈	57.653	3	19.218	3.795	0.018*
PSA	37.603	3	12.534	2.475	0.076
Residual	192.456	38	5.065		

注: R² 为 0.608, * 表示 P<0.05, ** 表示 P<0.01。

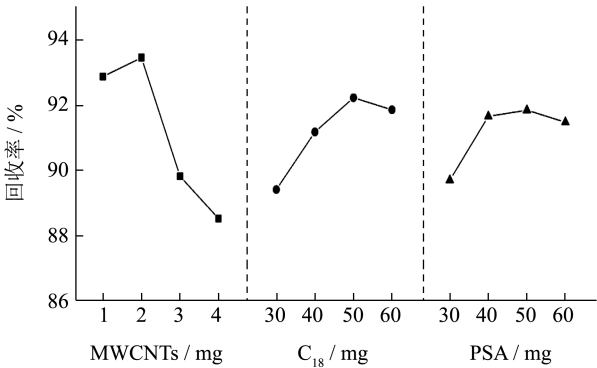


图 3 QuEChERS 净化试剂正交实验极差分析因子各水平平均值图

Fig.3 Mean value graph of orthogonal experiment extreme difference analysis factors of QuEChERS purification reagents (n=3)

2.2.2.2 不同净化方式的对比

本次实验选取了大米样本，对四种近年来应用较为频繁的快速净化方法在四唑虫酰胺回收率方面的作用效果展开了考察，这四种方法具体囊括了经多壁碳纳米管改良后的 QuEChERS 法、适用于处理高脂高糖植物样本的 mPFC HF-A 法、针对高脂植物源的 mPFC HF-B 法以及 Prime-HLB 柱净化法。从图 4 的检测数据可看出，这四种净化技术都可让目标物的回收率达到 85% 以上，其中碳纳米管改良 QuEChERS 法与 mPFC HF-A 法这两种方法的表现最为出色，回收水平较大高于另外两种方式，不过这两者之间的回收差异在统计学上并不有较大性。

在农药残留分析中，样品基质干扰现象普遍存在。本文选择 8 种常见粮谷类样品，采用 1.5 章节所述提取方法处理后，分别通过 MWCNTs 改进 QuEChERS 净化和 mPFC HF-A 净化后的基质效应，以基质效应强度为净化效果的评价指标，基质效应越弱说明净化效果越好。进一步确定最佳的净化方式。实验采用公式（1）的运算模式计算基质效应值，根据现有研究共识，当按照 $|ME-100\%| > 50\%$ 时视为显著基质增强现象， $20\% \leq |ME-100\%| \leq 50\%$ 判定为中等干扰水平， $|ME-100\%| < 20\%$ 则归为弱干扰范畴。这一分级标准为筛选最优净化方案提供了量化依据^[18,33,34]。

实验测得的 8 种粮谷类食品样品通过两种净化手段处理后的基质效应变化情况，具体数据分布形态已通过图 5 完整呈现。可见，8 种粮谷类食品均对四唑虫酰胺存在基质抑制效应。在大米、小麦、高粱基质中 QuEChERS 净化效果要优于 mPFC HF-A 净化，但是差异不显著；在大麦、小米、大豆、绿豆、玉米中 mPFC HF-A 净化效果要优于 QuEChERS 净化，且在小米、大豆、绿豆在差异达到显著水平，尤其是在大豆这种含油量较高的粮谷类食品中，QuEChERS 净化后依然存在中等强度的基质抑制，而经过 mPFC HF-A 净化后，全部 8 种基质的基质效应都降低到弱基质抑制效应。综上所述，确定 mPFC HF-A 净化为测定粮谷类食品中四唑虫酰胺的净化方式。通过应用基质匹配标准曲线法对检测数据进行校准处理，该方法能够有效控制样品基质成分对测量数值可能产生的干扰作用。

$$ME = \frac{AA_1}{AA_2} \times 100\%$$

(1)

式中：
ME——机制效应，%；
AA₁——基质匹配标样峰面积；
AA₂——纯溶剂标样峰面积。

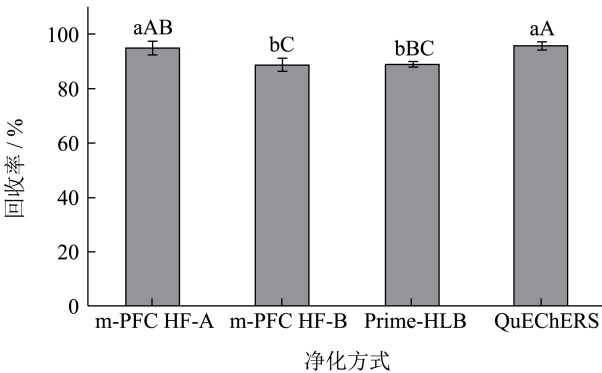


图 4 净化方式对回收率的影响
Fig.4 Effect of different purification methods on the recovery rate (n=3)

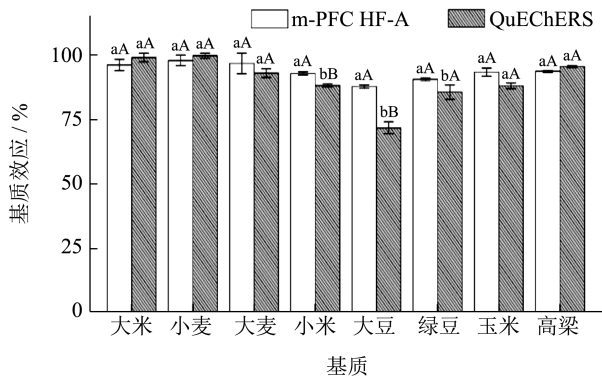


图 5 不同净化方式下不同粮谷类食品四唑虫酰胺的基质效应
Fig.5 Matrix effects of tetrazole amide in different grain foods under different purification methods (n=3)

2.3 方法学考察结果

2.3.1 基质标准工作曲线线性方程、检出限、定量限

依照 1.5 章节所阐述的实验步骤来操作，最先为 8 类谷物食品配制不含有目标物质的基质溶液，接着依次配制涉及 0.1~20 μg/L 八个质量浓度水平的基质标准工作液，以四唑虫酰胺定量离子峰面积和溶液浓度的对应关系，绘制出标准曲线数据。表 4 的检测数据显示，当四唑虫酰胺质量浓度处于 0.1~20 μg/L 区间的时候，其线性响应特征呈现出稳定状态，所有相关系数值都超过了 0.999，这个结果完全满足 GB/T 27404-2008 技术规范里关

于确认方法相关系数 ≥ 0.99 的规定要求。

表 4 不同粮谷类食品基质线性方程、线性范围、
相关系数和定量限

Table 4 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients and quantitative limits in different grain food matrices				
基质	线性方程	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	相关系数	定量限 ($S/N\geq 10$)/($\mu\text{g/kg}$)
大米	$y=9\ 223.10x-341.157$	0.1~20	0.999 8	0.80
小麦	$y=9\ 575.93x-1\ 464.16$	0.1~20	0.999 5	0.80
大麦	$y=9\ 401.31x-1\ 597.34$	0.1~20	0.999 5	0.80
小米	$y=9\ 257.73x-1\ 577.50$	0.1~20	0.999 4	0.80
大豆	$y=8\ 532.71x-887.788$	0.1~20	0.999 8	0.80
绿豆	$y=8\ 854.85x-1\ 066.79$	0.1~20	0.999 7	0.80
玉米	$y=9\ 199.39x-1\ 207.29$	0.1~20	0.999 7	0.80
高粱	$y=9\ 391.88x-1\ 116.60$	0.1~20	0.999 6	0.80

在本研究里，向空白基质样本添加四唑虫酰胺标准品，借助信噪比判据来确定检测参数，当信噪

比大于 3 时，测得仪器的检出限是 $0.40\ \mu\text{g/kg}$ ，当信噪比大于 10 时测得定量限为 $0.80\ \mu\text{g/kg}$ ，这一指标符合加拿大卫生部所颁布的 PMRL2020-18 号技术规范以及美国环保局 2020-27906 规定（四唑虫酰胺在食品中的最大残留限量： $0.01\ \text{mg/kg}$ ）。

2.3.2 回收率和精密度

本次实验挑选了八种谷物作为测试对象，目的在于评估添加回收率以及重复性状况，针对各类样品，分别定量添加四唑虫酰胺标准溶液，设定了三个添加浓度，分别是 0.80 、 1.6 、 $8.0\ \mu\text{g/kg}$ ，依照 1.5 部分所描述的预处理流程完成样本制备之后开展仪器检测，每个浓度梯度都进行六次平行测定。从表 5 的数据可看出，各谷物基质在三个加标浓度下的回收率处于 84.94% 至 96.69% 、 85.65% ~ 95.83% 、 84.67% ~ 98.14% 的范围之中，同批次内相对标准偏差数值处于 0.77% ~ 2.30% 区间、 0.99% ~ 3.32% 、 0.95% ~ 3.36% ，不同批次间偏差范围是 0.95% ~ 2.17% 、 1.16% ~ 2.51% 、 1.01% ~ 2.53% 。上述这些指标都达到了 GB/T 27404-2008 技术规范对于方法确认的要求，实验结果显示本方案适合实际检测需求。

表 5 不同粮谷类食品基质加标回收率和相对标准偏差

Table 5 Recovery rates and relative standard deviations of different grain food matrices (n=6)										
基质	批次	添加水平 0.80 μg/kg			添加水平 1.6 μg/kg			添加水平 8.0 μg/kg		
		回收率	批内相对标准偏差/%	批间相对标准偏差/%	回收率	批内相对标准偏差/%	批间相对标准偏差/%	回收率	批内相对标准偏差/%	批间相对标准偏差/%
大米	1	93.15	1.34	1.13	95.40	2.55	2.04	95.91	1.10	1.01
	2	92.78	0.96		94.68	1.52		95.80	1.00	
小麦	1	96.30	1.35	1.15	94.52	1.86	1.75	97.60	3.36	2.53
	2	95.95	1.01		95.09	1.76		97.27	1.65	
大麦	1	89.79	0.99	1.01	90.11	1.25	1.39	91.60	1.66	1.44
	2	89.61	1.12		90.81	1.52		91.00	1.24	
红米	1	90.82	0.88	1.00	93.24	0.99	1.16	90.43	2.36	1.79
	2	90.14	1.04		93.86	1.32		90.06	1.18	
大豆	1	84.94	2.23	2.17	85.65	2.93	2.25	84.67	1.93	1.83
	2	85.25	2.30		86.03	1.58		84.98	1.89	
绿豆	1	92.87	1.59	1.45	94.01	2.44	1.87	92.51	1.82	1.39
	2	93.16	1.43		93.79	1.29		92.29	0.95	
玉米	1	91.51	1.14	0.95	88.88	1.39	1.37	95.66	1.02	1.24
	2	91.84	0.77		88.53	1.46		95.17	1.49	
高粱	1	96.69	1.71	1.49	95.83	3.32	2.51	97.54	3.08	2.22
	2	96.20	1.34		94.81	1.44		98.14	1.07	

2.4 实际样品测试结果

本研究对市面流通的135批次粮谷类食品实施四唑虫酰胺残留检测,发现有一例大米样本中四唑虫酰胺有检出(0.74 $\mu\text{g/kg}$),说明该型农药已经开始在粮谷类作物种植中开始使用,并已经出现残留情况,需要引起重视。

3 结论

本文对三种净化技术,即MWCNTs改良QuEChERS法、Prime HLB固相萃取法以及m-PFC法,针对粮谷类食品里四唑虫酰胺的净化能力展开了评估,同时设计了基于m-PFC净化技术的检测流程,结合高效液相色谱串联质谱法,以此达成目标物的快速测定,有操作方便、结果可信以及检出限低的特性。实验数据说明,当添加浓度处于0.80~8.0 $\mu\text{g/kg}$ 范围时,所测得的回收率分布于84.67%~98.14%之间,六次平行测试的精密密度在0.77%~3.36%波动,重复性偏差则稳定于0.95%~2.53%区间,完全契合GB/T 27404-2008的规范要求。这些数据对完善粮谷类食品中四唑虫酰胺残留的检测体系有着实用意义,可作为制定相关质量监控方案的关键参考依据。

参考文献

- [1] 刘安昌,徐勋鹏,姚明秋,等.四唑虫酰胺的合成方法[J].农药,2022,61(8):558-561.
- [2] 王守明,张志伟,卢国彩,等.四唑虫酰胺对番茄棉铃虫的室内生物活性和田间药效[J].农药,2023,62(11):856-858.
- [3] 朱礼,邓航,薛敏敏,等.固相萃取-气相色谱法测定果蔬中新型杀虫剂溴虫氟苯双酰胺残留[J].农药,2023,62(2):134-138.
- [4] 郑先报,孙俊铭.四唑虫酰胺防治水稻二化螟、稻纵卷叶螟效果研究[J].安徽农学通报,2021,27(23):109-110.
- [5] 孔令鸿,孙俊铭,张向前,等.四唑虫酰胺与阿维菌素混用对水稻二化螟的防效研究[J].现代农业科技,2023,13:104-106,113.
- [6] 白小宁,李友顺,杨锚,等.2020年我国登记的新农药[J].农药,2021,60(2):79-82.
- [7] 盛祝波,汪杰,裴鸿艳,等.新型杀虫剂四唑虫酰胺[J].农药,2021,60(1):52-56,60.
- [8] 王磊,姜婷,张建云,张坤,等.新型环境友好型杀虫剂-20%四唑虫酰胺防控玉米螟试验效果[J].新疆农业科技,2023,6:39-40.
- [9] 陈澄宇,张学峰,赵云霞,等.甲氨基阿维菌素苯甲酸盐与四唑虫酰胺复配对照草地贪夜蛾的联合生物活性及田间防效[J].农药,2024,63(2):147-151.
- [10] 张静,武鹏,陈立萍,等.四唑虫酰胺种子处理悬浮剂高效液相色谱分析方法研究[J].农药科学与管理,2017,38(5):48-51.
- [11] 李卫,张月,贾浩然,等.18%四唑虫酰胺悬浮剂高效液相色谱串联质谱的分析方法[J].农药,2019,58(5):344-346.
- [12] 余苹中,赵尔成,张锦伟,等.四唑虫酰胺及其代谢物BCS-CQ63359在番茄中的消解规律与储藏稳定性研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(24):9428-9435.
- [13] LI W, ZHANG Y, JIA H, et al. Residue analysis of tetraniliprole in rice and related environmental samples by HPLC/MS [J]. Microchemical Journal, 2019, 150: 104168.
- [14] 潘晖,吴丹丹,王世双,等.固相萃取结合液相色谱法测定蔬菜中杀虫剂及残留物的四种方法评估[J].中南农业科技,2024,45(1):31-35.
- [15] 常利民,张洋,汪春明,等.鸡蛋、鸡肉及奶粉中22种有机氯农药残留的测定[J].食品与生物技术学报,2022,41(5):98-105.
- [16] MOKHTARI S, KHOSROU SHAHI E M, FARAJZADEH M A, et al. Combination of nano-onion-based dispersive solid phase extraction combined with deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for trace analysis of pesticides [J]. Microchemical Journal, 2022, 183: 107983.
- [17] MIYARDAN F N, MOGADDAM M R A, FARAJZADEH M A, et al. Combining modified graphene oxide-based dispersive micro solid phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction in the extraction of some pesticides from zucchini samples [J]. Microchemical Journal, 2022, 182: 107884.
- [18] 夏宝林,张亚清,殷晶晶,等.QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定枸杞子中65种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2024,15(1):110-119.
- [19] 李巧莲,罗景阳,张宏宏,等.多壁碳纳米管改进QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定豆类中12种酰胺类杀菌剂残留量[J].粮食与油脂,2023,36(1):157-162.
- [20] 李占彬,赵丽君,黄永桥,等.MPFC-QuEChERS结合超高效液相色谱串联质谱法快速测定铁皮石斛中56种农药残留[J].食品与机械,2023,39(7):48-55,84.
- [21] 苏雅航,车颖欣,李永丽,等.6种非标农药的改进QuEChERS结合GC-MS/MS技术检测方法的建立与应用[J].现代食品科技,2024,40(1):272-280.
- [22] 李巧莲,宣彤,袁帅,等.多壁碳纳米管QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定粮谷中14种酰胺类杀菌剂残留量[J].食品科技,2023,48(5):300-307.
- [23] 乐渊,刘春华,尹桂豪,等.多壁碳纳米管滤过型净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定香蕉中氟唑菌酰胺和吡唑醚菌酯残留[J].分析科学学报,2020,36(6):874-878.
- [24] 乐渊,李春丽,刘春华,等.多壁碳纳米管滤过型净化-气相色谱串联质谱法测定香蕉中5种拟除虫菊酯类杀虫剂残

- 留[J].农药,2019,58(7):515-518,531.
- [25] 易从圣,刘瑞,吴志鹏,等.基于多壁碳纳米管改进QuEChERS法结合气相色谱-串联质谱法测定云木香中35种禁用农药残留[J].色谱,2024,42(3):282-290.
- [26] 张鹏,彭菲,刘玮琦,等.快速滤过型净化法应用于气相色谱-串联质谱检测大豆中农药残留[J].大豆科学,2023,42(4):466-472.
- [27] 王子剑,赵劲松,郭晓宇,等.滤过型萃取柱-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水果中11种农药残留[J].分析测试技术与仪器,2023,29(1):23-29.
- [28] 陈兴连,林涛,方海仙,等.快速滤过型净化结合超高效液相色谱-串联质谱法测定姬松茸中农药残留[J].农药,2023,62(9):657-663.
- [29] 任彩君,梁馨文,薛晓锋,等.滤过型净化柱结合HPLC-MS/MS测定蜂花粉中9种农药[J].农药,2021,60(11):821-824,828.
- [30] 卞英芳,侯广月,张永菊,等. PRiME HLB固相萃取结合液相色谱-串联质谱法快速测定谷物中氯虫苯甲酰胺残留量[J].粮食与油脂,2023,36(9):159-162.
- [31] 武源,覃慧丽,黄焯焱,等.PRiME HLB固相萃取柱结合气相色谱-串联质谱法快速测定茶叶中200种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2022,13(2):650-656.
- [32] 李斌.PRiME HLB结合气相色谱串联质谱法测定平菇中9种农药及基质效应评价[J].食品安全导刊,2022,23:55-58.
- [33] 袁列江,张可欣,李政,等.多壁碳纳米管改进QuEChERS净化结合高效液相色谱串联质谱法快速测定水产品中四唑虫酰胺残留[J].食品与发酵工业,2025,51(3):349-358.
- [34] 刘柏林,赵紫薇,詹子悦,等.改进QuEChERS法结合超高效液相色谱-串联质谱法同时测定冷冻食品中7种季铵盐化合物[J].色谱,2023,41(3):233-240.