

◆ 残留与环境 ◆

# 高效液相色谱串联质谱对氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的残留检测方法研究

张 双<sup>1,2</sup>, 贾福艳<sup>1,2</sup>, 郭红霞<sup>1,2</sup>, 刘良月<sup>1,2</sup>, 黄 鑫<sup>1,2</sup>, 杨沛文<sup>1,2</sup>, 杨雪葳<sup>1,2</sup>, 刘修园<sup>1,2</sup>, 黄成田<sup>1,2</sup>

(1. 沈阳沈化院测试技术有限公司, 沈阳 110021; 2. 沈阳化工研究院有限公司, 沈阳 110021)

**摘要:**本研究建立一种桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯的定量分析方法。桃样品经过乙腈(含1%乙酸)振荡提取, PSA净化后采用高效液相色谱串联质谱联用仪, 采用电喷雾源正离子扫描模式, 外标法定量测定氟啶虫酰胺和联苯菊酯。结果表明, 氟啶虫酰胺和联苯菊酯在0.002~0.2 mg/L范围内具有较好的线性关系, 相关系数( $R^2$ )>0.99, 桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯的平均回收率为80%~94%, 相对标准偏差为2.7%~7.7%, 定量限均为0.01 mg/kg。该方法操作简单, 快速, 选择性好, 灵敏度高, 适用于桃中氟啶虫酰胺和联苯菊酯的残留分析。

**关键词:**桃; 氟啶虫酰胺; 联苯菊酯; 高效液相色谱串联质谱

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.05.009

## Study on Residue Detection of Flonicamid and Bifenthrin in Peach by HPLC-MS/MS

ZHANG Shuang<sup>1,2</sup>, JIA Fuyan<sup>1,2</sup>, GUO Hongxia<sup>1,2</sup>, LIU Liangyue<sup>1,2</sup>, HUANG Xin<sup>1,2</sup>, YANG Peiwen<sup>1,2</sup>, YANG Xuewei<sup>1,2</sup>, LIU Xiuyuan<sup>1,2</sup>, HUANG Chengtian<sup>1,2</sup>

(1. Shenyang SYRICAL Testing Co., Ltd., Shenyang 110021, China; 2. Shenyang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

**Abstract:** A method for the quantitative analysis of flonicamid and bifenthrin in peach was established. Peach samples were extracted with acetonitrile containing 1% acetic acid, purified with PSA, and determined by HPLC-MS/MS. Flonicamid and bifenthrin were quantified by electrospray positive ion source mode and external standard method. The results showed that there was a good linear relationship in the concentration range of 0.002-0.2 mg/L, and the correlation coefficient was higher than 0.99. The average recoveries of flonicamid and bifenthrin in peach were 80%-94%, the relative standard deviations were 2.7%-7.7%, and the limits of quantification were all 0.01mg/kg. The method was simple and rapid with good selectivity and high sensitivity, which was suitable for residue analysis of flonicamid and bifenthrin in peach.

**Key words:** peach; flonicamid; bifenthrin; HPLC-MS/MS

氟啶虫酰胺是由日本石原产业株式会社发现的酰胺类杀虫剂, 它可以有效防治刺吸式口器害虫, 对蚜虫尤其高效, 对蜜蜂低毒<sup>[1-2]</sup>; 联苯菊酯是拟除虫菊酯类杀虫杀螨剂, 其特点显著, 击倒作用强、长残效, 对番茄白粉虱和桃小食心虫等有较好的防效<sup>[3]</sup>。

目前, 氟啶虫酰胺和联苯菊酯的分析测定方法

主要有气相色谱法、气相色谱质谱联用法、液相色谱法等<sup>[4-10]</sup>, 但未见同时采用乙腈(含1%乙酸)作为提取剂测定桃样品的前处理方法及采用高效液相色谱串联质谱测定两者的残留。本文采用乙腈(含1%乙酸)进行振荡提取, 方法简单, 回收率好, 能够快速准确地对氟啶虫酰胺和联苯菊酯进行定量分析, 能为桃上氟啶虫酰胺和联苯菊酯的残留量测定

收稿日期: 2022-02-24

作者简介: 张双(1993—), 女, 辽宁兴城人, 硕士, 工程师, 主要从事农药残留登记试验工作。E-mail: zhangshuang05@sinochem.com

通信作者: 黄成田(1986—), 男, 山东安丘人, 博士, 正高级工程师, 主要从事农药残留登记试验工作。E-mail: huangchengtian@sinochem.com

提供理论参考和技术支持。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试试剂

氟啶虫酰胺标准品(纯度98.9%),北京勤诚亦信科技开发有限公司;联苯菊酯标准品(纯度99.5%),国家农药质量监督检验中心(沈阳);乙腈(色谱纯)、甲醇(色谱纯),Sigma-Aldrich公司;乙酸(分析纯)、氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N*-丙基乙二胺(PSA),博纳艾杰尔科技有限公司;尼龙滤膜(0.22 μm),天津市科亿隆实验设备有限公司;纯净水,沈阳娃哈哈启力食品有限公司。

### 1.2 供试仪器

岛津LC-30AD高效液相色谱,日本岛津公司;TRIPLE QUAD 5500质谱仪,美国AB SCIEX公司;BP211D分析天平,德国赛多利斯公司;JJ300电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;HY-5回旋振荡器,常州国华电器有限公司。

### 1.3 样品前处理

称取10.00 g粉碎后的桃样品于150 mL锥形瓶中,加入20 mL乙腈(含1%乙酸),振荡提取30 min,再加入约6 g氯化钠,漩涡混匀约30 s。静置分层后取2.00 mL提取液,加入约100 mg PSA,混匀后静置至溶液澄清,取上清液过0.22 μm有机滤膜,后经HPLC-MS/MS检测。

表2 质谱参数

名称	保留时间/min	定性离子对( <i>m/z</i> )	定量离子对( <i>m/z</i> )	DP电压/V	CE电压/V
氟啶虫酰胺	1.26	230.0/203.0	230.0/203.0	90	25
		230.0/173.9		90	25
联苯菊酯	0.88	440.3/181.1	440.3/181.1	40	50
		440.3/166.0		40	15

### 1.5 标准溶液配制

分别称取0.010 11 g氟啶虫酰胺标准物质和0.025 13 g联苯菊酯标准物质于小烧杯中,用乙腈充分溶解,分别定容至10和25 mL容量瓶中,配得质量浓度为1 000 mg/L氟啶虫酰胺和联苯菊酯储备液备用,于-4℃避光保存。储备液分别用乙腈稀释配制1、10和100 mg/L的标准溶液用于基质标准曲线的配制和回收率试验的添加。

### 1.6 添加回收率试验

取不含有氟啶虫酰胺和联苯菊酯的桃空白样品,分别加入一定量的氟啶虫酰胺和联苯菊酯标准溶液,在0.01、1.0和5.0 mg/kg 3个添加水平下分别设

## 1.4 仪器分析条件

### 1.4.1 氟啶虫酰胺液相色谱条件

色谱柱Agilent Extend C<sub>18</sub>(50 mm×2.1 mm, 3.5 μm);柱温:40℃;进样体积:2 μL;流动相A、B分别为水和乙腈;流速:0.5 mL/min。采用梯度洗脱模式,洗脱程序见表1。

表1 流动相梯度洗脱参数

时间/min	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	乙腈/%	水/%
0.10	0.50	5	95
0.50	0.50	5	95
1.00	0.50	95	5
2.00	0.50	95	5
2.10	0.50	5	95
3.00	0.50	5	95

### 1.4.2 联苯菊酯液相色谱条件

色谱柱Agilent Extend C<sub>18</sub>(50 mm×2.1 mm, 3.5 μm);柱温:40℃;进样体积:2 μL;流动相A、B分别为水和甲醇;流速:0.5 mL/min;采用等度洗脱模式,A相:B相=10:90,运行时间为3 min。

### 1.4.3 质谱条件

采用多离子反应监测(MRMD);正离子模式;电喷雾离子源(ESD);离子源温度:500℃;离子化电压:4 500 V;GS1:50 psi;GS2:55 psi;EP电压:10 V;CXP电压:9 V(氟啶虫酰胺)、7 V(联苯菊酯)。质谱参数见表2。

置5个重复进行添加回收率试验。按照1.3样品前处理方法进行处理,在1.4仪器分析条件下进行分析,计算试验的准确度和精密度。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件

氟啶虫酰胺和联苯菊酯分别以乙腈和水、甲醇和水作为洗脱溶剂,选择C<sub>18</sub>色谱柱进行分离。2种化合物分析时间均为3.0 min。在上述条件下,氟啶虫酰胺的出峰时间约为1.26 min,联苯菊酯的出峰时间约为0.88 min。从图1~4可以看出,在选择色谱条件下氟啶虫酰胺和联苯菊酯受基质提取物影响

较小,且取得了较好峰形。

## 2.2 前处理条件选择

本研究参考贾福艳等<sup>[1]</sup>方法考察了乙腈、乙腈(含0.1%乙酸)、乙腈(含1%乙酸)、甲醇、甲醇(含0.1%乙酸)、甲醇(含1%乙酸)对目标化合物的提取

情况,结果发现乙腈的提取效果好于甲醇,随着乙酸的加入量增加,回收率逐渐增加(表3),继而选择乙腈(含1%乙酸)作为提取溶剂。提取液经过PSA净化后,样品中杂质质量降低,目标化合物峰型得到改善。该前处理过程简单、快速。

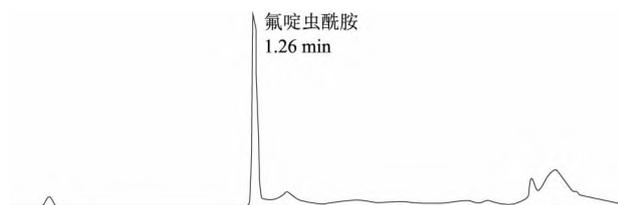


图1 氟啶虫酰胺标样液相色谱图

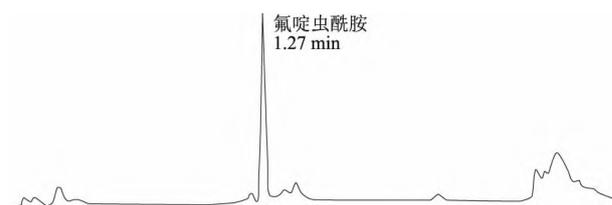


图3 氟啶虫酰胺试样液相色谱图



图2 联苯菊酯标样液相色谱图



图4 联苯菊酯试样液相色谱图

表3 不同提取溶剂的添加回收率

化合物	平均回收率/%					
	乙腈	乙腈(含0.1%乙酸)	乙腈(含1%乙酸)	甲醇	甲醇(含0.1%乙酸)	甲醇(含1%乙酸)
氟啶虫酰胺	72	76	82	64	62	65
联苯菊酯	71	72	78	61	63	67

注:添加质量分数为0.01 mg/kg。

## 2.3 线性相关性分析

用空白桃提取液配制氟啶虫酰胺和联苯菊酯的混合标准溶液,线性范围为0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1和0.2 mg/L。按照1.4仪器分析条件,以进样浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性分析(表4),线性相关性较好。

表4 氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的线性关系

化合物	基质	标准曲线	相关系数
氟啶虫酰胺	桃	$y=1\ 310x+221$	0.996 3
联苯菊酯	桃	$y=8\ 560x-583$	0.998 9

## 2.4 方法的准确度和精密度

在0.01、1.0和5.0 mg/kg 3个添加水平下,氟啶虫酰胺在桃中回收率为80%~91%,相对标准偏差为4.3%~7.7%;联苯菊酯在桃中回收率为85%~94%,相对标准偏差为2.7%~5.2%(表5),方法的定量限均为0.01 mg/kg,符合农药残留试验准则的要求。

表5 氟啶虫酰胺和联苯菊酯在桃中的添加回收试验( $n=5$ )

添加水平/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	氟啶虫酰胺		联苯菊酯	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
0.01	80	7.7	86	5.2
1.0	87	4.3	85	2.7
5.0	91	4.3	94	4.4

## 3 结论

本研究建立了能够检测桃样品中氟啶虫酰胺和联苯菊酯残留量的高效液相色谱串联质谱法。结果表明,该方法具有较高的精密度和准确度。氟啶虫酰胺在桃中的平均回收率为80%~91%,相对标准偏差为4.3%~7.7%,联苯菊酯在桃中的平均回收率为85%~94%,相对标准偏差为2.7%~5.2%。本方法简便、高效,满足样品残留分析的要求,可为桃的食用安全性的初步评估提供参考。

## 参考文献

- [1] 冯建永. 农药残留分析检测技术的发展概况[J]. 山东工业技术, 2018, 32(7): 233-236.
- [2] 矫健, 吴迪, 李秋梅, 等. 8种杀虫剂在蔬菜中的田间残留消解动态[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(6): 133-138.
- [3] 王玉函. 四种喷雾方式对联苯菊酯在番茄植株上的沉积量及其对白粉虱防治效果的影响[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2018.
- [4] 刘璇, 陈盼盼, 徐强, 等. 气相色谱法测定草莓中氟啶虫酰胺2种前处理方法比较[J]. 农药, 2018, 57(7): 524-526.
- [5] 白国涛, 刘来俊, 盛万里, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定黄瓜中10种农药残留[J]. 农药学报, 2019, 21(1): 94-101.
- [6] 马明, 陈默, 王鸣华. 氟啶虫酰胺高效液相色谱分析方法研究[J]. 世界农药, 2015, 37(3): 55-57.
- [7] 陈国, 孙亚米, 杨挺, 等. 液相色谱-串联质谱法测定黄瓜和苹果中氟啶虫酰胺及其代谢产物残留量[J]. 色谱, 2012, 30(6): 555-559.
- [8] 谭小会, 钱训, 郭翠娟. 气相色谱法同时测定乳油农药中哒螨灵和联苯菊酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(8): 179-182.
- [9] 徐豪, 钱家亮, 李洋, 等. 分散液相微萃取-气相色谱串联质谱法测定茶饮料中联苯菊酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 93-97.
- [10] 曾勇胜, 钟冬明. 高效液相色谱法测定蔬菜中噻虫胺与联苯菊酯残留量[J]. 食品安全导刊, 2016, 3: 113-115.
- [11] 贾福艳, 黄鑫, 杨沛文, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定小麦中脱硫丙硫菌唑和戊唑醇残留量[J]. 农药, 2021, 60(2): 135-138.

(责任编辑:徐娟)

## 秋玉米草地贪夜蛾发生趋势

目前春玉米、夏玉米已进入灌浆成熟期,草地贪夜蛾对其危害基本结束。随着黄淮华北及南方地区晚播夏玉米及秋玉米的种植生长,草地贪夜蛾开始发生危害,局部田块虫口密度较高。综合玉米种植方式和9月份天气条件,预计秋玉米种植区草地贪夜蛾发生500万亩次,总体中等至偏重发生,其中,西南、华南偏重发生,江淮、江南中等发生,黄淮海局部有集中为害可能。

## 一、前期发生县数和田间虫量少于去年同期,但局部夏玉米田虫量较高

截至9月1日,草地贪夜蛾累计在27个省份846个县发生3 531万亩,与去年同期相比,发生省份增加2个(北京、辽宁),发生县数减少394个,但发生面积同比增加1 834万亩(今年按发生代次累计)。当前,西线发生的最北界为内蒙古阿拉善左旗(北纬39.5°),首见时间比去年晚18 d;东线发生的最北界为北京市平谷区(北纬40.2°),首见时间比去年早17 d。

8月底至9月初,华北北部进入成虫高峰期,河北从南到北共有馆陶、高邑、灵寿、霸州、丰南、昌黎6个县发现成虫,单日蛾量4~6头。各地平均百株虫量,云南、广东、广西为6.0~8.4头,比去年同期低25%;浙江、江苏、江西、福建、湖北、湖南、四川为3.2~4.2头,比去年同期低37%;海南、重庆、河南、上海、安徽、甘肃、陕西为0.5~2.2头,贵州、山东为0.1~0.4头,天津、河北、山西近期未查见幼虫。各地最高百株虫量,西南华南地区、黄淮和长江流域地区虫量较高,其中,云南龙陵、思茅、腾冲,广东高州、台山,广西象州、天峨、平乐等西南华南地区部分夏玉米田田间百株虫量最高大于80头;安徽无为,河南汝南,湖北蕲春、松滋、仙桃等黄淮和长江流域地区部分晚播夏玉米田最高大于30头。

## 二、玉米种植方式有利于草地贪夜蛾集中为害

初步统计,7月份以来,全国晚播夏玉米和秋玉米种植面积约600万亩,主要分布在华南、西南、江南、江淮和黄淮地区,其中,广西245万亩,广东、云南、湖北、湖南、福建、天津、河北、山东、河南、江苏、浙江等省份各10万~70万亩,四川、重庆、江西、安徽、贵州、海南等地在10万亩以下。各地陆续播种,生育期参差不齐,且地块分散,鲜食玉米较多,有利于草地贪夜蛾辗转发生和集中为害。

## 三、主要回迁区天气条件对草地贪夜蛾发生为害总体有利

据国家气候中心预测,9月份,西北地区中东部、西南地区北部等地降水较常年同期偏多,对草地贪夜蛾迁入降落、种群繁殖和田间为害有利;华北、黄淮北部、西南华南大部地区降水较常年同期接近,对草地贪夜蛾发生无不利影响;黄淮南部、江淮、长江中下游和江南等地降水偏少,尤其是安徽中南部、江西北部、湖北东部、湖南东北部偏少5~8成,对草地贪夜蛾幼虫孵化和发育不利。

(来源:全国农技推广网)