农药学学报 2021, 23(4): 732-738
Chinese Journal of Pesticide Science http://www.nyxxb.cn

·研究论文·

doi: 10.16801/j.issn.1008-7303.2021.0083

气相色谱-质谱法测定水-沉积物系统中13种拟除虫菊酯类农药

何 健[#], 豆叶枝[#], 李菊颖, 余 佳, 张悦清,
曹 莉, 许 静, 孔德洋[*]

(生态环境部 南京环境科学研究所，国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室，南京 210042)

摘 要：建立了水-沉积物系统中13种拟除虫菊酯类农药的残留分析方法。样品采用固相萃取和加压流体萃取法分别作为水和沉积物的前处理方法，利用气相色谱-质谱（GC-MS）在选择离子扫描模式下进行检测，内标法定量。结果表明，13种拟除虫菊酯类农药在一定浓度范围内线性关系良好 ($R^2 \geqslant 0.995$)；水中添加水平在0.50~50 μg/L范围内时回收率为83%~104%，RSD ($n = 6$) 为0.73%~6.8%；沉积物中添加水平在5.0~50 μg/kg范围内时回收率为73%~92%，RSD ($n = 6$) 为0.63%~5.3%。方法的检出限为1.0~7.0 μg/L，13种拟除虫菊酯类农药在水中的检出限 (LOD) 为0.50 μg/L，在沉积物中的定量限（LOQ）为5.0 μg/kg。该方法灵敏度高、操作简便、重现性好，适用于水-沉积物系统中拟除虫菊酯类农药的快速检测和确证。

关键词: 气相色谱-质谱；水-沉积物；拟除虫菊酯类农药；残留

中图分类号：X592; O657.63 **文献标志码：**A **文章编号：**1008-7303(2021)04-0732-07

Determination of 13 pyrethroids in water and sediment system by gas chromatography-mass spectrometry

HE Jian[#], DOU Yezhi[#], LI Juying, YU Jia, ZHANG Yueqing,
CAO Li, XU Jing, KONG Deyang[*]

(*Nanjing Institute of Environmental Sciences*, *Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China*, *Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control*, *Ministry of Environmental Protection*, *Nanjing* 210042, *China*)

Abstract: A residue analytical method was developed for the simultaneous determination of 13 pyrethroid pesticides in water-sediment system. Solid-phase extraction (SPE) and pressurized fluid extraction (PFE) were used as sample preparation method for water and sediment, respectively. Then gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to detect the analytes in selective ion monitor (SIM) mode with internal standard method for quantification. The results showed that the linear relationship for the 13 pyrethroids was good with the correlation coefficient (R^2) $\geqslant$ 0.995. The recoveries of the pyrethroids were 83%-104% and the relative standard deviation (RSD, $n = 6$) were 0.73%-6.8% at the spiking levels of 0.50-50 μg/L in water. The recoveries of the pyrethroids were 73%-

收稿日期：2020-12-26；**录用日期：**2021-03-01.
基金项目：中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (GYZX200303).
作者简介：[#]何健，男，助理研究员，研究方向为农药环境行为，**E-mail：**hejian@nies.org；[#]豆叶枝，并列第一作者，女，助理研究员，研究方向为农药环境行为，**E-mail：**douyezhi@126.com；[*]孔德洋，通信作者 (Author for correspondence)，男，研究员，研究方向为农药环境行为，**E-mail：**kdy@nies.org

92% and the RSD (n = 6) were 0.63%-5.3% at the spiking levels of 5.0-50 μg/kg in sediment. The detection limits were 1.0-7.0 μg/L, and the quantification limits were 0.50 μg/L and 5.0 μg/kg in water and sediment, respectively. The method is easy to operate with high sensitivity and reliable reproducibility, which is suitable for simultaneous determination of pyrethroid pesticides in water-sediment system.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry; water-sediment; pyrethroids; residue

拟除虫菊酯类农药具有活性较高、易于降解和低毒广谱等特点，广泛用于渔业生产[1-3]。随着其大量使用，会对生态环境造成污染[4-5]。研究表明：拟除虫菊酯类农药在进入水体后会直接进入水生生物的皮肤和血液中，导致组织病变，并且干扰神经传导[6]。随着拟除虫菊酯类农药在水-沉积物系统中的不断富集，可能会对生态环境和人体健康造成危害[7]。故拟除虫菊酯类农药在水-沉积物系统中的残留情况需引起重视。

目前，关于拟除虫菊酯类农药残留的分析方法主要集中在食品领域，关于水-沉积物系统的分析方法较少[8]。水中拟除虫菊酯类农药的前处理方法有液-液萃取和固相萃取等，但由于液-液萃取容易对环境造成二次污染，且不适合分析复杂、量大的实际水样。固相萃取法适用于水量较大的实际样品，且该方法可以将农药的萃取、浓缩等多种功能汇集于一体，从而提升萃取效率[9]。钟陶陶[10] 采用固相萃取法提取地表水中 3 种常见菊酯类农药，结果显示，使用氨基柱对水样进行净化富集时，回收率良好且灵敏度较高。因此本研究选择固相萃取法提取水体中的拟除虫菊酯类农药。常用的沉积物中拟除虫菊酯类农药的前处理方法有固液萃取、索式提取、微波萃取和加速溶剂萃取法等，其中加速溶剂萃取法具有提取效率高、消耗溶剂少和污染小等特点[11-13]，因此本研究采用加速溶剂萃取法提取沉积物中拟除虫菊酯类农药。

本研究在上述前处理方法基础上，建立了气相色谱-质谱法（GC-MS）测定水-沉积物系统中 13 种拟除虫菊酯类农药，旨在为评价水-沉积物系统环境安全提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用分析仪 (Agilent 7890A-5975C，美国 Agilent 公司)；快速溶剂提取仪 (ASE 350，美国 DIONEX 公司)；旋转蒸发器 (R-205，瑞士 Bȯchi 公司)；氮气浓缩仪 (N-EVAP112，美国 Orgamonation Associates 公司)；均质器 (T25，德国 IKA 公司)；振荡器 (SA 300，日本 Yamato 公司)；冷冻干燥仪 (CTFD-18S，青岛永合创信公司)。

13 种拟除虫菊酯标准品 (Dr. Ehrenstorfer)；内标物 (菲-d8、芘-d12、13C-PCB209) (AccuStandard 公司)；正己烷、甲醇、丙酮、二氯甲烷和乙酸乙酯 (色谱纯，德国默克公司)；Sep-Pak Vac C_{18} 柱 (6 mL，500 mg，美国 Waters 公司)；Oasis HLB 小柱 (6 mL，200 mg，美国 Waters 公司)；硅藻土、弗罗里硅土 (国药集团)。

1.2 检测条件

色谱条件：DB-5MS 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm，0.25 μm，美国 Agilent 公司)；流速 1.0 mL/min；进样口温度 290 ℃；进样量 1 μL；柱温升温程序：80 ℃ 保持 2 min，然后以 20 ℃/min 升温至 180 ℃，再以 10 ℃/min 升温至 290 ℃，保持 5 min。

质谱条件：电子轰击离子源 (EI) 能量 70 eV；离子源温度 230 ℃；接口温度 280 ℃；选择离子扫描 (SIM) 模式；碰撞气压力为氩气 (200 kPa)。

1.3 标准溶液配制

拟除虫菊酯类农药标准溶液配制：分别取 13 种拟除虫菊酯标准品各 1 mL 于 100 mL 容量瓶中，用正己烷配制成质量浓度为 1 mg/L 的标准储备液，于 2~4 ℃ 冷藏备用。

内标物溶液配制：分别取适量内标物至 50 mL 容量瓶中，用正己烷配制成 10 mg/L 的内标混合溶液。

1.4 样品提取方法

1.4.1 水样提取方法 依次用二氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇各 5 mL 活化 C_{18} 固相萃取柱。1 000 mL 水样中加入 10 mL 甲醇，上样，富集完成后用 10 mL 水淋洗，氮吹 30 min，分别用 5 mL 二氯甲

烷和 5 mL 乙酸乙酯洗脱；收集洗脱液并氮吹至近干时，立即用少量二氯甲烷冲洗管壁，加至浓缩管的 2~3 mL 处，氮吹，该步重复 2~3 次。加入 50 μL 内标混合溶液，定容至 1 mL，待 GC-MS 分析。

1.4.2 沉积物样品提取方法 将沉积物平铺于物料盘，放入冷肼中，打开冻干机预冻 1 h 左右，开启真空计和真空泵开始冻干样品，待样品冻干后取出待用。称取 5 g 硅藻土于 34 mL 萃取池中，再准确称取 10 g 冻干后的样品和 5 g 弗罗里硅土，在研钵中混合均匀，置于萃取池中的硅藻土上层。采用 V (正己烷) : V (丙酮) = 1 : 1 混合溶剂，于 80 ℃ 下预热 5 min，静态提取 8 min，压强 10 MPa，循环 2 次，用溶剂快速冲洗样品，氮气吹扫收集全部提取液。提取结束后，转入浓缩瓶中，氮吹浓缩并过 0.22 μm 有机滤膜，加入 50 μL 内标混合溶液，定容至 1 mL，待 GC-MS 分析。

2 结果与分析

2.1 质谱参数优化

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、质谱图、碎片离子质荷比及其丰度等信息比较，对目标物进行定性。在目标物定性判断的基础上，根据定量离子的峰面积，采用内标法定量。优化后的各化合物质谱参数见表 1，典型标准谱图见图 1。

2.2 水样前处理方法优化

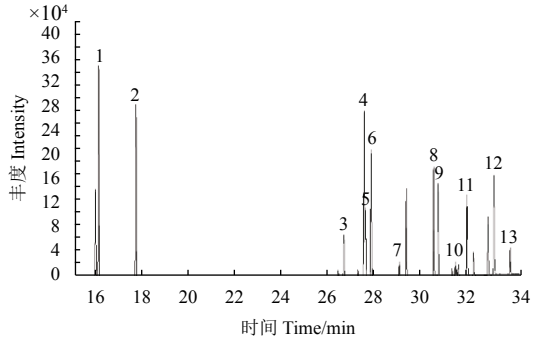
2.2.1 固相萃取柱的选择 在上样速率 5.0 mL/min 的条件下，比较了 HLB 和 C_{18} 固相萃取柱对目标化合物的萃取效率。由图 2A 可以看出：当采用 C_{18} 柱时，13 种拟除虫菊酯类农药的回收率为 86%~93%，当采用 HLB 柱时回收率为 71%~76%，因此本试验选择 C_{18} 固相萃取柱对水样进行提取。

2.2.2 上样速度的选择 大量水样如果直接通过 C_{18} 固相萃取柱，会影响目标物提取效果，随着水样量的加大，萃取效率会降低。因此，在对水样固相萃取前，按一定比例加入甲醇，可以有效保证活化性能，试验结果表明效果良好。由于环境水样中菊酯类农药的浓度一般很低，所需富集水样量大，故水样过柱是前处理过程中耗时最长的一步，因此本研究对上样速度进行了优化。选择 C_{18} 固相萃取柱，将 1 000 mL 水样分别以 3.0、5.0、8.0 和 10.0 mL/min 的流速上样。结果 (图 2B) 发现：当流速为 3.0 mL/min 和 5.0 mL/min 时样品回收率较高，当流速为 8.0 mL/min 时回收率较低，当流速为 10.0 mL/min 时回收率最低，原因是流量过快导致各组分与吸附剂不能有效接触，没有得到有效分离，从而导致回收率降低。综合考虑萃取回收率和时间，最终选择上样速度为 5.0 mL/min。

表 1 目标化合物的保留时间、定量离子及定性离子

Table 1 MS parameters for pyrethroids

化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	定量离子 Quantitative ion	定性离子 Qualitative ion
七氟菊酯 tefluthrin	16.201	177	197, 161
四氟苯菊酯 transfluthrin	17.784	163	165, 335
苄呋菊酯 resmethrin	26.697	171	143, 338
联苯菊酯 bifenthrin	27.561	181	166, 165
胺菊酯 tetramethrin	27.635	164	135, 232
甲氰菊酯 fenpropathrin	27.866	181	265, 209
高效氯氟氰菊酯 *lambda*-cyhalothrin	29.376	181	197, 141
顺式-氯菊酯 *cis*-permethrin	30.545	183	184, 255
反式-氯菊酯 *trans*-permethrin	30.740	183	184, 255
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	31.483	206	199, 226
氟氰戊菊酯 flucythrinate	32.262	199	157, 451
氰戊菊酯 fenvalerate	33.138	419	225, 181
溴氰菊酯 deltamethrin	33.820	181	172, 174



1. 七氟菊酯；2. 四氟苯菊酯；3. 苄呋菊酯；4. 联苯菊酯；5. 胺菊酯；6. 甲氰菊酯；7. 高效氯氟氰菊酯；8. 顺式-氯菊酯 9. 反式-氯菊酯；10. 氟氯氰菊酯；11. 氟氰戊菊酯；12. 氰戊菊酯；13. 溴氰菊酯。

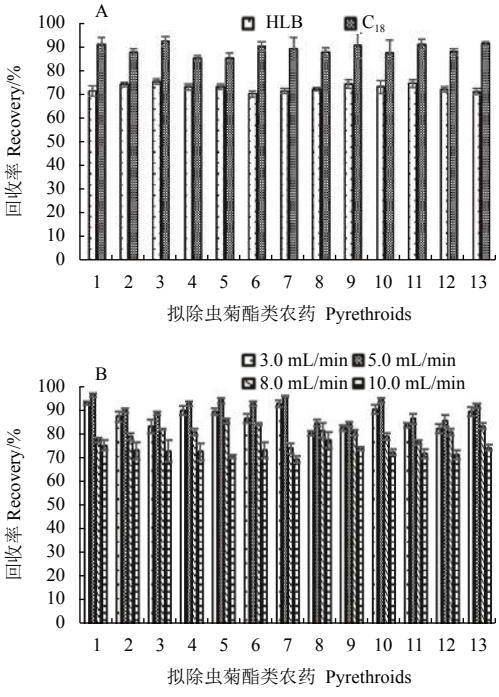
1. tefluthrin; 2. transfluthrin; 3. resmethrin; 4. bifenthrin; 5. tetramethrin; 6. fenpropathrin; 7. *lambda*-cyhalothrin; 8. *cis*-permethrin; 9. *trans*-permethrin; 10. cyfluthrin; 11. flucythrinate; 12. fenvalerate; 13. deltamethrin.

图 1 13 种拟除虫菊酯类农药总离子流图

Fig. 1 Total ion chromarogram of 13 pyrethroid pesticides

2.3 沉积物前处理方法优化

2.3.1 提取溶剂的选择 选择正己烷和丙酮进行提取。通过比较单一溶剂和混合溶剂的提取效果发现：正己烷提取效率太低，而丙酮由于极性大，会将样品中杂质一同提取出来，干扰峰太多。分别选用 V (正己烷) : V (丙酮) = 9 : 1、8 : 2、7 : 3 和 5 : 5 混合后进行提取。由图 3A 可知：当



1. 七氟菊酯；2. 四氟苯菊酯；3. 苄呋菊酯；4. 联苯菊酯；5. 胺菊酯；6. 甲氰菊酯；7. 高效氯氟氰菊酯；8. 顺式-氯菊酯 9. 反式-氯菊酯；10. 氟氯氰菊酯；11. 氟氰戊菊酯；12. 氰戊菊酯；13. 溴氰菊酯。A：净化方法；B：上样速度。

1. tefluthrin; 2. transfluthrin; 3. resmethrin; 4. bifenthrin; 5. tetramethrin; 6. fenpropathrin; 7. *lambda*-cyhalothrin; 8. *cis*-permethrin; 9. *trans*-permethrin; 10. cyfluthrin; 11. flucythrinate; 12. fenvalerate; 13. deltamethrin. A: Cleanup methods; B: Sample loading speed.

图 2　水样前处理方法的优化

Fig. 2　Optimization of sample preparation methods of water samples

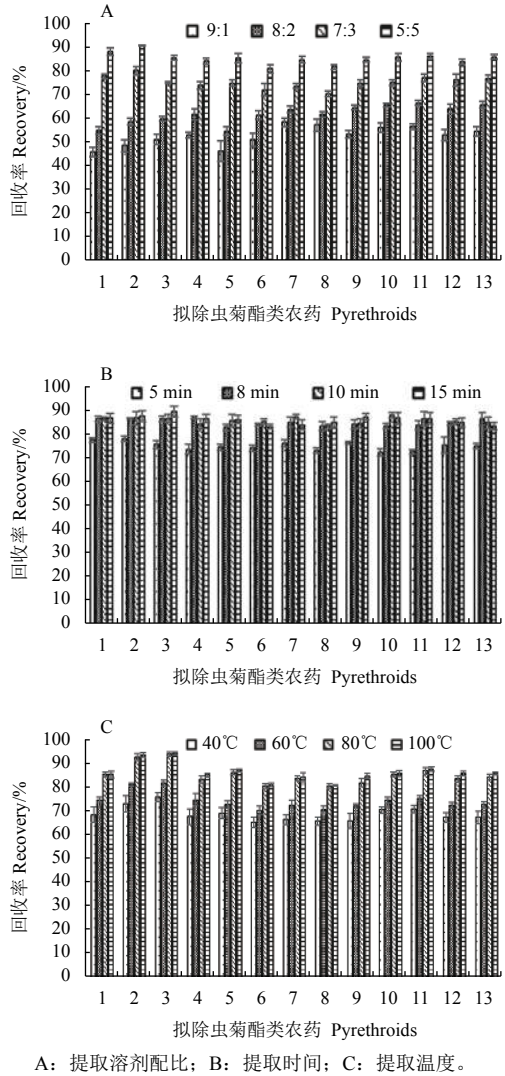
用 V(正己烷) : V(丙酮) = 5 : 5 混合溶剂提取时，13 种拟除虫菊酯的回收率最高，故萃取溶剂选择 V(正己烷) : V(丙酮) = 5 : 5。

2.3.2　提取时间的选择　比较了 5、8、l0 和 15 min 不同提取时间下 13 种拟除虫菊酯类农药的回收率。由图 3B 可知：随提取时间延长，13 种拟除虫菊酯类农药的提取率升高，但除 5 min 处理外，各处理间差异不明显，考虑到节约时间和成本，故提取时间设定为 8 min。

2.3.3　提取温度的选择　研究了 40、60、80 和 100 ℃ 不同提取温度对萃取效率的影响。由图 3C 知：拟除虫菊酯类农药的提取率在 40 ℃ 时最低，100 ℃ 时与 80 ℃ 时相当，从节约成本角度考虑，选择提取温度为 80 ℃。

2.4　方法的线性范围、检出限和定量限

采用内标-校准曲线法定量，用空白样品提取液配制一定浓度系列的基质匹配标准溶液。由表 2 可知：13 种拟除虫菊酯类农药在一定浓度范围内线性关系良好。根据 3 倍信噪比确定检出限



A：提取溶剂配比；B：提取时间；C：提取温度。

A: Extraction solvent ratio; B: Extraction time; C: Extraction temperature.

图 3　沉积物前处理方法的优化

Fig. 3　Optimization of sample preparation methods of sediment samples

(LOD)，定量限 (LOQ) 为最低添加浓度。结果表明：13 种拟除虫菊酯类农药的 LOD 为 1.0~7.0 μg/L，在水中的 LOQ 为 0.50 μg/L，在沉积物中的 LOQ 为 5.0 μg/kg。

2.5　方法的准确度与精密度

向空白水样和沉积物中分别添加 13 种拟除虫菊酯类农药的混合标准溶液。水样中添加水平分别为 0.50、5.0 和 50 μg/L；沉积物中添加水平分别为 5.0、10 和 50 μg/kg。将添加后的样品静置 30 min，待农药被样品充分吸收后，按 1.4 节的方法进行处理，每个水平重复 6 次。由表 3 可知：13 种拟除虫菊酯类农药在水样中的添加回收率为 83%~104%，相对标准偏差 (RSD) 为 0.73%~6.8%；

表 2 目标化合物的线性范围、决定系数及检出限

Table 2 Standard calibration curves, correlation coefficients, and LOD of 13 pyrethroids

化合物 Compound	定量内标 Quantitative internal standard	线性范围 Linear range/(mg/L)	R^2	检出限 LOD/(μg/L)
七氟菊酯 vtefluthrin	菲-d8 Phenanthrene-d8	0.05~5.0	0.995	2.0
四氟苯菊酯 transfluthrin	菲-d8 Phenanthrene-d8	0.05~5.0	0.996	1.0
苄呋菊酯 resmethrin	苝-d12 Perylene-d12	0.05~5.0	0.999	1.0
联苯菊酯 bifenthrin	苝-d12 Perylene-d12	0.05~5.0	0.995	1.0
胺菊酯 tetramethrin	苝-d12 Perylene-d12	0.05~5.0	0.998	2.0
甲氰菊酯 fenpropathrin	苝-d12 Perylene-d12	0.05~5.0	0.995	2.0
高效氯氟氰菊酯 *lambda*-cyhalothrin	13C-PCB209	0.05~5.0	0.995	1.0
顺式-氯菊酯 *cis*-permethrin	13C-PCB209	0.05~5.0	0.996	2.0
反式-氯菊酯 *trans*-permethrin	13C-PCB209	0.05~5.0	0.995	7.0
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	13C-PCB209	0.10~10	0.998	1.0
氟氰戊菊酯 flucythrinate	13C-PCB209	0.10~10	0.998	1.0
氰戊菊酯 fenvalerate	13C-PCB209	0.10~10	0.998	1.0
溴氰菊酯 deltamethrin	13C-PCB209	0.10~10	0.996	1.0

表 3 13 种拟除虫菊酯类农药在水和沉积物中的添加回收率及相对标准偏差 (n = 6)

Table 3 Recoveries and RSDs of 13 pyrethroids in water and sediment (n = 6)

化合物 Compound	水 Water			沉积物 Sediment		
	添加水平 Spiked level/(μg/L)	回收率 Recovery/%	RSD/%	添加水平 Spiked level/(μg/kg)	回收率 Recovery/%	RSD/%
七氟菊酯 tefluthrin	0.50	88	1.2	5.0	82	2.0
	5.0	92	1.7	10	81	1.1
	50	94	3.3	50	86	3.4
四氟苯菊酯 transfluthrin	0.50	92	2.3	5.0	91	3.4
	5.0	100	4.0	10	83	1.5
	50	83	2.2	50	84	1.4
苄呋菊酯 resmethrin	0.50	88	4.0	5.0	90	2.5
	5.0	97	3.6	10	85	1.2
	50	84	0.73	50	92	3.1
联苯菊酯 bifenthrin	0.50	86	2.5	5.0	78	1.7
	5.0	93	1.1	10	82	3.4
	50	98	3.4	50	83	2.6
胺菊酯 tetramethrin	0.50	84	2.4	5.0	78	0.63
	5.0	88	3.5	10	79	1.9
	50	98	5.7	50	83	2.8
甲氰菊酯 fenpropathrin	0.50	98	3.1	5.0	73	1.4
	5.0	100	5.7	10	76	5.3
	50	100	4.4	50	80	2.2
高效氯氟氰菊酯 *lambda*-cyhalothrin	0.50	93	1.1	5.0	83	2.4
	5.0	97	3.5	10	81	3.2
	50	102	1.7	50	83	2.4
顺式-氯菊酯 *cis*-permethrin	0.50	101	2.2	5.0	80	1.6
	5.0	98	3.4	10	79	0.90
	50	103	2.7	50	82	1.4
反式-氯菊酯 *trans*-permethrin	0.50	90	6.8	5.0	83	2.6
	5.0	93	2.7	10	84	1.9
	50	104	3.5	50	82	1.6
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	0.50	87	1.0	5.0	81	1.8
	5.0	94	5.5	10	83	3.5
	50	98	3.6	50	85	2.6
氟氰戊菊酯 flucythrinate	0.50	86	1.1	5.0	83	1.3
	5.0	90	6.1	10	85	0.98
	50	101	1.2	50	83	1.9
氰戊菊酯 fenvalerate	0.50	89	1.2	5.0	83	2.4
	5.0	92	4.6	10	81	2.9
	50	100	1.1	50	80	3.2
溴氰菊酯 deltamethrin	0.50	88	1.3	5.0	78	1.9
	5.0	98	1.2	10	74	1.7
	50	101	2.8	50	80	2.1

在沉积物中的添加回收率为 73%~92%，RSD 为 0.63%~5.3%，表明该方法精密度和准确度良好。

2.6　实际样品测定

选择在南京市固城湖大湖区采集 9 个点位的水样和沉积物样品，采用建立的气相色谱-质谱法测定水-沉积物系统中 13 种拟除虫菊酯类农药。由表 4 可知：11 种组分部分检出，检出率为 22%~100%，水中高效氯氟氰菊酯的检出量最高，为 12 μg/L；沉积物中联苯菊酯的检出量最高，为 60 μg/kg。我国目前尚无沉积物中拟除虫菊酯类农药的区域筛选值标准，Tang 等[14] 研究了全球环境中拟除虫菊酯类农药残留情况。结果表明，全球地表水中共检测出 23 种拟除虫菊酯类农药，其中中国共检出 16 种，其他国家和地区检出 11 种，且全球地表水中拟除虫菊酯类农药浓度最高达 13 000 μg/L；沉积物中共发现 13 种拟除虫菊酯类农药，其中中国检出 8 种，其他国家和地区检出 13 种。总体上，沉积物中拟除虫菊酯类农药的含量高于地表水中，最高含量达 3.76×10^5 μg/kg。与之相比，本研究采集的水-沉积物样品中拟除虫菊酯类农药的检出浓度处于较低水平。

表 4　实际样品中拟除虫菊酯类农药测定结果

Table 4　Determination results of pyrethroid pesticides in actual samples

化合物 Compound	水 Water				沉积物 Sediment			
	测定值 Measured value/ (μg/L)	中值 Median value/ (μg/L)	平均值 Average/ (μg/L)	检出率 Detection rate/%	测定值 Measured value/ (μg/kg)	中值 Median value/ (μg/L)	平均值 Average/ (μg/kg)	检出率 Detection rate/%
七氟菊酯 tefluthrin	ND~0.56	0.23	0.39	22	ND~6.5	4.1	4.1	56
联苯菊酯 bifenthrin	ND~0.71	0.45	0.40	89	ND~60	20	25	100
胺菊酯 tetramethrin	ND~0.83	0.05	0.22	78	ND~4.4	2.4	2.7	33
甲氰菊酯 fenpropathrin	ND~0.02	0.01	0.01	67	ND~3.4	1.9	2.0	67
高效氯氟氰菊酯 *lambda*-cyhalothrin	ND~12	0.48	7.2	100	ND~36	28	20	100
顺式-氯菊酯 *cis*-permethrin	ND~0.06	0.02	0.02	56	ND~4.9	2.0	1.1	78
反式-氯菊酯 *trans*-permethrin	ND~0.05	0.01	0.02	89	ND~0.21	0.17	0.17	33
氟氯氰菊酯 cyfluthrin	ND~0.44	0.05	0.12	67	ND~42	29	26	67
氟氰戊菊酯 flucythrinate	ND~0.18	0.02	0.04	78	ND~37	26	26	78
氰戊菊酯 fenvalerate	ND~0.22	0.02	0.06	100	ND~31	15	17	100
溴氰菊酯 deltamethrin	ND~1.2	0.28	0.38	89	ND~16	8.4	9.3	78

注：ND 表示未检出。

Note: ND means not detected.

3　结论

本研究通过优化前处理参数以及气相色谱-质谱法检测条件，建立了水-沉积物中 13 种拟除虫菊酯类农药的分析方法。该方法具有快速、简便、灵敏度高、重现性好，以及准确度高和精密度好等优点，可用于水-沉积物系统中拟除虫菊酯类农药的环境监测。

参考文献 (References):

[1] 徐冉, 魏宁, 黄虹, 等. 天然除虫菊酯与拟除虫菊酯的对比及发展建议[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(9): 1114-1119.
XU R, WEI N, HUANG H, et al. Comparison and development proposals of natural pyrethrin and pyrethroid[J]. Environ Poll Cont, 2019, 41(9): 1114-1119.

[2] 冯永巍, 许文艳, 郇宇, 等. 超高效液相色谱-串联飞行时间质谱法测定绿茶中 9 种拟除虫菊酯类农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3516-3520.
FENG Y W, XU W Y, HUAN Y, et al. Determination of nine pyrethroids in green tea by ultra high performance liquid chromatogram tandem time of flight mass spectrometry[J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3516-3520.

[3] 黄绍军, 杜萍, 杨俊, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测丽江玛咖中 41 种有机氯和菊酯类农药残留[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 307-313.
HUANG S J, DU P, YANG J, et al. Simultaneous determination of 41 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in Lijiang-grown maca by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Sci, 2020, 41(16): 307-313.

[4] 徐超, 邹德靓, 周依铂, 等. 气质联用-内标法检测鱼体内的醚菊酯[J]. 浙江工业大学学报, 2020, 48(5): 500-503.
XU C, ZOU D L, ZHOU Y B, et al. Determination of etofenprox in fish by GC-MS with internal standard method[J]. J Zhejiang Univ Technol, 2020, 48(5): 500-503.

[5] 马瑞, 李燕. 拟除虫菊酯类农药暴露对人群生殖系统及甲状腺和婴幼儿体格发育影响的研究进展[J]. 昆明医科大学学报, 2019, 40(3):

126-130.
MA R, LI Y. Research progress of exposure to pyrethroid pesticides impact on reproductive system of human and physical development of infants[J]. J Kunming Med Univ, 2019, 40(3): 126-130.

[6] SAHA S, KAVIRAJ A. Acute toxicity of synthetic pyrethroid cypermethrin to some freshwater organisms[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2008, 80(1): 49-52.

[7] 袁红霞, 秦粉菊. 环境激素拟除虫菊酯类农药的内分泌干扰效应[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(33): 10714-10715.
YUAN H X, QIN F J. Endocrine disrupting effects of pyrethroid pesticides[J]. J Anhui Agric Sci, 2007, 35(33): 10714-10715.

[8] 杜付然. 气相色谱法测定地表水中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 化学分析计量, 2020, 29(1): 71-74.
DU F R. Determination of pyrethroid pesticide residues in surface water by gas chromatography[J]. Chem Anal Meterage, 2020, 29(1): 71-74.

[9] 严妍, 谢飞. 固相萃取 GC-MS 法测定生活用水中有机磷和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 绿色科技, 2020(2): 98-100.
YAN Y, XIE F. Determination of organophosphorus and pyrethroid pesticide residues in domestic water by solid phase extraction GC-MS[J]. J Green Sci Technol, 2020(2): 98-100.

[10] 钟陶陶. 固相萃取-气相色谱-ECD 法检测地表水中 3 种常见菊酯类农药氰戊菊酯、甲氰菊酯和联苯菊酯残留[J]. 轻工科技, 2019, 35(7): 116-117.
ZHONG T T. Determination of residues of three common pyrethroid pesticides fenvalerate、fenpropathrin and bifenthrin in surface water by solid phase extraction-gas chromatography-ECD[J]. Light Ind Sci Technol, 2019, 35(7): 116-117.

[11] 李俊, 肖雅雯, 王震, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中拟除虫菊酯类等 18 种农药残留[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 590-595.
LI J, XIAO Y W, WANG Z, et al. Simultaneous determination of 18 pesticide residues including pyrethroids in soils by gas chromatography-mass spectrometry with accelerated solvent extraction[J]. Rock Miner Anal, 2011, 30(5): 590-595.

[12] 杨正标, 何青青, 尹丹莉, 等. 加压流体萃取-气相色谱质谱法测定土壤和沉积物中 27 种拟除虫菊酯类农药[J]. 环境监控与预警, 2020, 12(3): 33-38.
YANG Z B, HE Q Q, YIN D L, et al. Determination of 27 pyrethroid pesticide residues in soils and sediments by gas chromatography-mass spectrometry with pressurized fluid extraction[J]. Environ Monit Forewarning, 2020, 12(3): 33-38.

[13] 孙成玲, 汪付星, 颜冬云, 等. 拟除虫菊酯类农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 农药, 2010, 49(1): 11-15.
SUN C L, WANG F X, YAN D Y, et al. Progress on the research of sample pretreatment techniques in the detection of pyrethroid residues[J]. Agrochemicals, 2010, 49(1): 11-15.

[14] TANG W, WANG D, WANG J, et al. Pyrethroid pesticide residues in the global environment: an overview[J]. Chemosphere, 2018, 191: 990-1007.

(责任编辑: 曲来娥)