

超高效液相色谱-串联质谱法测定水中12种拟除虫菊酯类杀虫剂方法的建立

李远^{1,2▲} 原帅^{2▲} 崔佳鑫² 耿琪³ 向平² 赵云丽^{1△}

(¹沈阳药科大学药学院药物分析教研室 沈阳 110016; ²司法鉴定科学研究院-上海市法医学重点实验室-上海市司法鉴定专业技术服务平台-司法部司法鉴定重点实验室 上海 200063; ³河南省化学毒物检测医学重点实验室, 河南省第三人民医院(河南省职业病医院)职业与环境检测检验中心 郑州 450052)

【摘要】 目的 建立一种同时测定水中12种典型拟除虫菊酯类杀虫剂的直接进样超高效液相色谱-串联质谱(ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)快速检测方法。**方法** 待测水样由滤纸过滤后,加入内标工作液涡旋,离心取上清液,过滤。使用phenomenex Gemini C18柱110 Å(50 mm×3.0 mm, 3 μm)进行分离。采用多反应监测模式同时测定水样中12种拟除虫菊酯类物质。全面进行方法学验证,包括选择性、线性、准确度、精密性、基质效应和回收率等指标。**结果** 水样中各待测物质检出限为0.2~2.0 ng/mL(即 μg/L,下同),定量下限为0.5~5.0 ng/mL,在其线性范围内线性关系良好($r>0.99$)。准确度为89.87%~104.37%,日内、日间精密性为2.35%~10.58%,回收率为79.79%~101.58%,基质效应为85.83%~111.51%。**结论** 成功建立了一种灵敏、准确、快速的直接进样UPLC-MS/MS方法,适用于水体中12种拟除虫菊酯的定性定量分析。

【关键词】 拟除虫菊酯; 超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS); 水环境; 法医毒理学

【中图分类号】 R89 **【文献标志码】** A **doi:** 10.3969/j.issn.1672-8467.2026.04.014

Establishment of a method for the determination of 12 pyrethroid insecticides in water by UPLC-MS/MS

LI Yuan^{1,2▲}, YUAN Shuai^{2▲}, CUI Jia-xin², GENG Qi³, XIANG Ping², ZHAO Yun-li^{1△}

(¹Department of Pharmaceutical Analysis, School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, Liaoning Province, China; ²Academy of Forensic Sciences-Shanghai Key Laboratory of Forensic Medicine-Shanghai Professional and Technical Service Platform of Forensic Medicine-Key Laboratory of Forensic Medicine, Ministry of Justice, Shanghai 200063, China; ³the Key Medical Laboratory for Chemical Poison Detection of Henan Province, Occupational and Environmental Testing Center, The Third People's Hospital of Henan Province (Henan Hospital for Occupational Disease), Zhengzhou 450052, Henan Province, China)

【Abstract】 Objective To establish a direct injection ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for the rapid detection of 12 typical pyrethroid insecticides in water. **Methods** The water sample to be measured was filtered by filter paper, then added with internal standard working solution, vortexed, centrifuged to take the supernatant, and filtered. The separation was performed on a phenomenex Gemini C18 column with 110 μm (50 mm×3.0 mm, 3 μm). A multi-reaction

河南省化学毒物检测医学重点实验室开放课题资助项目(HNHDJKF202402);上海市法医学重点实验室项目(21DZ2270800);上海市司法鉴定专业技术服务平台资助项目(19DZ2292700)

▲LI Yuan and YUAN Shuai contributed equally to this work

△Corresponding author E-mail:yunli76@163.com

网络首发时间:2026-06-22 10:38:07 网络首发地址:https://link.cnki.net/urlid/31.1885.R.20260618.1014.002

monitoring model was used to simultaneously determine 12 pyrethroids in water samples. The method was thoroughly validated for selectivity, linearity, accuracy, precision, matrix effect, and recovery. **Results** The limits of detection of the analytes in the water samples were 0.2–2.0 ng/mL (or $\mu\text{g/L}$, the same below), and the lower limits of quantification were 0.5–5.0 ng/mL, showing good linear relationship within their linear ranges ($r > 0.99$). The accuracies ranged from 89.87%–104.37%, and the intra-day and inter-day precisions ranged from 2.35%–10.58%. The recoveries were 79.79%–101.58%, and the matrix effects were 85.83%–111.51%. **Conclusion** We successfully established a sensitive, accurate, and rapid direct injection UPLC-MS/MS method suitable for qualitative and quantitative analysis of 12 pyrethroids in water.

【Key words】 pyrethroid; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); water environment; forensic toxicology

* This work was supported by the Open Project Funding Program, Key Medical Laboratory for Chemical Poison Detection of Henan Province (HNHDJKF202402), the Project of Shanghai Key Laboratory of Forensic Medicine (21DZ2270800) and the Project funded by Shanghai Professional and Technical Service Platform of Forensic Medicine (19DZ2292700).

拟除虫菊酯是一类具有高效性、广谱性、低哺乳动物毒性及可生物降解特性的合成杀虫剂^[1],因其对特定昆虫种群的高度选择性毒性而被全球广泛使用^[2]。据统计,该类杀虫剂占全球杀虫剂市场份额的30%以上,中国年消费量逾4 000吨^[3-4]。除病虫害防治等正当用途引发的常规残留外,人为恶意投毒事件进一步加剧了水体药物负荷,对水生生态系统构成显著威胁。近年来,水环境中拟除虫菊酯类杀虫剂投毒案件的发生呈上升趋势,如2023年12月发生在湖南省岳阳县牛蛙养殖场的农药投毒案,现场溯源发现可疑容器,经水产品及其水样检测确证甲氰菊酯残留,造成重大经济损失^[5]。类似事件亦见于意大利等欧洲国家^[6]。

拟除虫菊酯类杀虫剂包括含与不含 α -氰基的I型及II型菊酯^[7],具有高毒性与高案件关联性,如溴氰菊酯、甲氰菊酯等对水生生物具有显著毒性,且在我国农业中使用广泛,易于获取^[5,8]。拟除虫菊酯类杀虫剂在生产、运输、使用过程中可能泄漏,污染水体并威胁公共健康。该类农药可经呼吸道、皮肤及消化道进入人体,危害神经、消化等系统^[9]。建立水环境中高灵敏快速检测方法,对案情鉴定、风险评估与人体防护具有重要意义。

近年来,国内诸多研究已经建立了生活饮用水中多种拟除虫菊酯类农药的检测方法^[10-11],也有部分研究针对拟除虫菊酯类杀虫剂水体投毒案件^[5-6,8]。这些研究中,前处理方法一般为萃取法,如固相萃取、液液萃取、液液微萃取等,这些方法虽适

用于复杂基质水样的净化与浓缩^[12],但其操作繁琐、耗时长、成本高、有机溶剂消耗量大,存在环境风险,难以满足法医案件中对检测时效性的迫切需求。在检测方法上,投毒案件普遍采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测技术,该技术通常需要复杂的样品净化步骤来保护色谱柱与仪器,且对热不稳定或难气化的化合物不友好,应用于热稳定性较差的拟除虫菊酯类杀虫剂时,高温可能导致其热降解,影响定量准确性^[13-15]。

为克服上述局限,本研究建立了一种基于免萃取直接进样前处理与超高效液相色谱-串联质谱(ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)检测技术的高灵敏度分析方法,用于水中12种典型拟除虫菊酯类杀虫剂的定性定量分析。鉴于投毒案件常针对养殖水体,具有“低剂量、高毒性”特征。所建方法灵敏度高,已成功用于实际投毒案件中水样的检测,展现出在拟除虫菊酯快速监测与风险评估中的良好应用前景。

材 料 和 方 法

主要仪器与试剂 Triple-Quad™7500三重四极杆质谱仪(美国AB SCIEX公司),Acquity UPLC™I-Class超高效液相色谱仪(美国Waters公司),玻璃微纤维滤纸(GF/C, 1.2 μm , 英国Whatman公司),聚四氟乙烯过滤器(0.22 μm , 上海国药化学试剂有限公司),

Millipore AFS-10水净化系统(美国Merck公司)。

醚菊酯(etofenprox)、氨菊酯(tetramethrin)、氯氰菊酯(cyfluthrin)、三氟氯氰菊酯(cyhalothrin)、氰戊菊酯(fenvalerate)、氯氰菊酯(cypermethrin)、氯菊酯(permethrin)、溴氰菊酯(deltamethrin)、氟氨氰菊酯(flualinate)、联苯菊酯(bifenthrin)、氟氰戊菊酯(flucythrinate)、甲氰菊酯(fenpropathrin)、氰戊菊酯-d5(fenvalerate-d5)甲醇储备液,溶液质量浓度均为0.1 mg/mL(即g/L),均购自农业农村部环境保护科研监测所(天津)。乙腈(色谱纯),甲醇(色谱纯),甲酸铵(色谱纯)和甲酸(色谱纯)均购自上海安谱实验科技股份有限公司,超纯水由Millipore AFS-10水净化系统制备。

溶液配制

混合标准物质工作液 取12种典型拟除虫菊酯类药物标准溶液适量,配置成1 000 ng/mL(即μg/L,下同)的混合储备液,使用前取适量用甲醇逐渐稀释至浓度为10和100 ng/mL的混合工作溶液。

内标工作液 取适量氰戊菊酯-d5内标溶液,用甲醇配制成1 μg/mL(即mg/L)的内标工作溶液,备用。所有工作溶液在使用前均置于-20℃冰箱中保存。

样品来源

空白样品 空白水样来自于中国南方某城市的池塘水,该池塘水包含常见基质,且无目标物干扰。收集水样后4℃下保存,用于方法学制备校正曲线及质量控制(quality control, QC)样品。

案件样品 针对某养殖虾塘发生的大规模虾群死亡事件,警方从涉案池塘收集水样后储存于聚对苯二甲酸乙二醇酯容器中,于4℃下送往实验室按照本文的UPLC-MS/MS方法进行检测。

样品前处理 水样由玻璃纤维滤纸过滤后,取100 μL样品转移到2 mL离心管中,并加入900 μL内标工作液。将混合物涡旋约30 s,然后以13 400 r/min离心3 min,最大离心半径为6 cm。用注射器取出约200 μL上清液,并通过0.22 μm滤膜过滤。将滤液直接转移到自动进样小瓶中进行检测。

仪器条件

色谱条件 色谱柱为phenomenex Gemini C18柱110 Å(50 mm×3.0 mm, 3 μm),流动相A为2 mmol/L甲酸铵缓冲溶液(含0.01%甲酸),流动相B为甲醇;采用梯度洗脱,洗脱程序如下:0~1 min(40%B), 1.0~5.0 min(95%B), 5.0~9.0 min(95%B), 9.0~9.1 min(40%B), 9.1~11.0 min

(40%B),流速为0.5 mL/min,进样量为10 μL。

质谱条件 采用电喷雾离子源正离子(positive electrospray ionization, ESI+)模式扫描,多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式检测;碰撞气(collisionally activated dissociation gas, CAD)为6 psi,电喷雾电压(ion spray voltage, ISV)为3 500 V;离子源温度(ion source temperature, TEM)为350℃;气帘气(curtain gas, CUR)35 psi,雾化气(ion source gas 1, GAS 1)45 psi,辅助气(ion source gas 2, GAS 2)60 psi。优化的MRM条件参见表1。

表1 12种分析物和内标的MRM和保留时间

Tab 1 MRM and retention times for 12 analytes and internal standard substance

Compound	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	CE(V)
Etofenprox	6.13	394.0	177.0*	23
		394.0	135.0	37
Tetramethrin	5.31	349.1	164.0*	25
		349.1	135.0	30
Cyfluthrin	5.59	450.9	190.9*	19
		450.9	205.9	65
Cyhalothrin	5.56	467.1	225.0*	20
		467.1	140.8	61
Fenvalerate	5.72	437.0	167.0*	19
		437.0	180.8	64
Cypermethrin	5.65	433.1	191.0*	20
		435.1	193.0	20
Permethrin	6.03	408.0	183.0*	19
		410.0	183.0	19
Deltamethrin	5.67	523.0	281.0*	25
		523.0	506.0	15
Flualinate	5.76	503.0	181.0*	40
		503.0	208.0	17
Bifenthrin	6.07	440.3	181.1*	21
		440.3	166.2	45
Flucythrinate	5.45	469.0	199.0*	25
		469.0	412.0	16
Fenpropathrin	5.56	350.2	125.0*	15
		367.2	125.0	15
Fenvalerate-d5	5.70	442.0	167.0*	19

CE: Collision energy. *Quantitative transition.

方法学验证 本文所建立方法的选择性、线性、检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantitation, LOQ)、准确度、精密度,均采用行业准则^[16-17],回收率和基质效应采用美国法庭科学学会(American Academy of Forensic Sciences)标准委

员会制定的方法验证行业标准^[18]。

选择性 取10份不同来源的空白水样,分别按照前文方法进行样品前处理,考察水样中的内源性物质是否干扰12种拟除虫菊酯类物质的测定。

线性、LOD、LOQ、准确度和精密度 校准曲线范围为目标化合物的LOQ至200 ng/mL。将混合工作溶液添加至空白水样中,配置成浓度为0.5、1、2、5、10、20、50、100、150和200 ng/mL的加标水样,并对每个校准水平进行3次重复评估。以每种分析物的浓度作为横坐标(x),定量离子与内标的峰面积比作为纵坐标(y)。以信噪比(S/N) ≥ 3 的浓度为LOD,以 $S/N \geq 10$ 且相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于20%,准确度在80%~120%的浓度为LOQ。

精密度和准确度由LOQ、低、中、高4个浓度水平下的QC样品计算得出。取空白水样,加入12种拟除虫菊酯类物质的混合工作溶液,配置成浓度为0.5、1、2、5、50、150 ng/mL的QC样品,按照前述方法进行样品前处理。每个浓度点制备6份平行样品,按所建立的方法进样并计算日内精密度和准确度。连续测定4天,计算日间精密度。精密度用RSD来评估。LOQ样品的日内、日间精密度RSD值不能超过 $\pm 20\%$,其余QC样品的RSD值不能超

过 $\pm 15\%$ 。经线性方程计算的测定值与实际添加混合工作溶液的浓度的百分比为准确度。LOQ样品的准确度在80%~120%,其余QC样品的准确度在85%~115%。

基质效应和回收率 选取QC样品中的低浓度和高浓度样品进行考察。为每个浓度建立3组6个重复实验。A组是具有特定浓度的标准溶液;B组是6种不同来源的空白样品的提取物,并添加所需浓度的标准品;C组为6种不同来源的空白样品,提取前加入所需浓度的标准品。C与B的峰面积比代表回收率,B与A的峰面积比代表基质效应。

结 果

方法学验证

选择性 10份不同来源的空白水样经样品前处理后,在待测化合物对应的保留时间处均无内源性干扰以及内标的干扰。空白水样及空白水样添加12种待测物的色谱图见图1。空白水样的色谱图显示,存在多个由内源性基质成分产生的干扰峰;但在各目标化合物及其内标的相应保留时间窗口内,均未观察到内源性干扰信号,方法选择性良好。

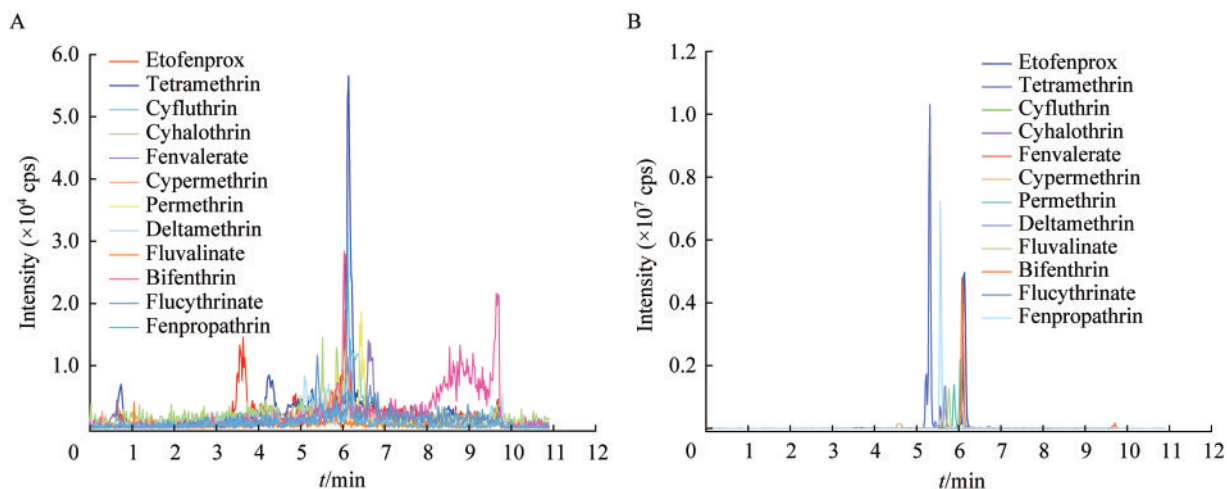


图1 空白水样(A)与空白水样加12种拟除虫菊酯类杀虫剂(B)的色谱图

Fig 1 The chromatograms of blank wastewater (A) and blank wastewater fortified with 12 types of pyrethroid insecticides (B)

线性范围、LOD、LOQ 表2总结了水中12种目标分析物的线性、LOD和LOQ。所有校准曲线在线性范围线性良好,相关系数(r) > 0.995 。水中目标物的LOD范围为0.2~2.0 ng/mL,LOQ范围为0.5~5.0 ng/mL。

准确度和精密度 各化合物的精密度和准确度见表3。水中12种目标分析物的准确度范围为89.87%~104.37%。日内精密度为2.35%~10.58%。该方法的精密度与准确度均满足检查要求。

表 2 水中 12 种分析物的线性范围,相关系数,LOD 和 LOQ

Tab 2 Linear ranges, correlation coefficient, LOD and LOQ of 12 analytes in water

Analyte	Linear range (ng/mL)	Correlation coefficient (<i>r</i>)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
Etofenprox	1.0–200.0	0.999 12	0.5	1.0
Tetramethrin	0.5–200.0	0.997 77	0.2	0.5
Cyfluthrin	1.0–200.0	0.999 35	0.5	1.0
Cyhalothrin	1.0–200.0	0.999 60	0.5	1.0
Fenvalerate	5.0–200.0	0.999 08	2.0	5.0
Cypermethrin	1.0–200.0	0.999 56	0.5	1.0
Permethrin	0.5–200.0	0.999 59	0.2	0.5
Deltamethrin	1.0–200.0	0.999 11	0.5	1.0
Fluvalinate	0.5–200.0	0.999 44	0.2	0.5
Bifenthrin	0.5–200.0	0.998 62	0.2	0.5
Flucythrinate	1.0–200.0	0.999 08	0.5	1.0
Fenpropathrin	0.5–200.0	0.999 29	0.2	0.5

表 3 水中 12 种分析物的准确度,精密度和日间精密度

Tab 3 Accuracies, precisions and inter-day precisions of 12 analytes in water

Analyte	Concentration (ng/mL)	Intraday (<i>n</i> =6)		Inter-day precision (<i>n</i> =24)
		Accuracy(%)	Precision (%)	
Etofenprox	1	89.87	3.03	8.69
	2	90.20	5.01	5.74
	50	98.22	4.02	5.95
	150	104.37	7.02	5.43
Tetramethrin	0.5	94.20	7.19	7.14
	1	93.17	4.04	6.42
	50	102.30	3.37	4.44
	150	99.65	5.89	5.17
Cyfluthrin	1	99.98	7.42	5.47
	2	103.04	5.97	7.12
	50	99.89	2.63	3.50
	150	100.31	4.57	4.03
Cyhalothrin	1	102.25	3.76	6.77
	2	95.81	6.29	7.18
	50	100.32	8.05	5.57
	150	96.99	5.09	4.89
Fenvalerate	5	97.39	9.07	7.17
	10	94.12	6.36	5.68
	50	100.97	2.98	3.93
	150	100.84	5.26	4.87
Cypermethrin	1	91.98	4.49	6.82
	2	91.76	7.27	8.44
	50	99.41	2.61	3.40
	150	100.17	5.59	3.82
Permethrin	0.5	102.48	3.38	6.04
	1	102.81	6.30	6.07
	50	101.27	2.35	4.92
	150	101.70	6.60	6.44
Deltamethrin	1	100.94	5.58	6.93
	2	93.24	4.01	7.47

(续表 3)

Analyte	Concentration (ng/mL)	Intraday (n=6)		Inter-day precision (n=24)
		Accuracy(%)	Precision (%)	
Fluvalinate	50	100.68	5.47	4.88
	150	98.83	4.55	4.57
	0.5	102.23	2.65	5.99
	1	99.07	7.33	8.64
Bifenthrin	50	102.23	2.65	6.38
	150	99.07	7.33	6.71
	0.5	100.92	8.67	8.23
	1	98.79	7.48	6.98
Flucythrinate	50	104.15	3.64	4.61
	150	100.56	5.93	4.64
	1	97.76	5.41	6.31
	2	96.81	4.57	6.40
Fenpropathrin	50	97.95	2.36	4.62
	150	102.51	6.12	4.95
	0.5	94.17	3.44	7.85
	1	96.90	10.58	7.12
	50	98.01	4.71	4.38
	150	104.30	7.58	5.20

回收率和基质效应 回收率和基质效应结果见表 4。12 种目标分析物在水中的回收率为 79.79%~101.58%,基质效应为 85.83%~111.51%,可满足菊酯类目标物的日常检测需求。

表 4 水中 12 种分析物的回收率和基质效应
Tab 4 Recoveries and matrix effects of 12 analytes in water

Analyte	Concentration (ng/mL)	Recovery (%)	Matrix effect (%)
Etofenprox	2	84.88	92.84
	150	83.77	98.46
Tetramethrin	1	101.58	99.54
	150	93.34	99.77
Cyfluthrin	2	88.49	85.83
	150	89.60	94.59
Cyhalothrin	2	86.31	93.58
	150	87.96	97.41
Fenvalerate	10	94.52	96.99
	150	88.14	99.03
Cypermethrin	2	97.45	88.54
	150	85.24	96.86
Permethrin	1	85.94	97.02
	150	81.52	91.43
Deltamethrin	2	81.51	87.23
	150	85.89	92.01
Fluvalinate	1	97.90	107.72
	150	91.85	101.78

(续表 4)

Analyte	Concentration (ng/mL)	Recovery (%)	Matrix effect (%)
Bifenthrin	1	93.68	89.85
	150	82.15	90.92
Flucythrinate	2	79.79	111.51
	150	86.05	110.61
Fenpropathrin	1	89.80	108.79
	150	81.31	100.75

案例检测结果 检测发现:池塘水样中检出三氟氯氰菊酯成分,且该杀虫剂浓度为 5.53 ng/mL。

讨 论

方法优化 为充分考察水相对目标化合物离子化的影响,获得较好的峰形和灵敏度,本研究在以甲醇为有机相的相同条件下对比了3种不同水相下目标物质的响应强度、色谱峰形及分离效果。3种水相分别为:含有 2 mmol/L 甲酸铵和 0.01% 甲酸的水溶液,含有 5 mmol/L 乙酸铵和 0.01% 甲酸的水溶液,含有 20 mmol/L 乙酸铵和 0.1% 甲酸的水溶液。结果表明,以甲醇为有机相,以 2 mmol/L 甲酸铵与 0.01% 甲酸的水溶液为水相的流动相体系下目标化合物离子的基线平稳、峰形较好且响应信号更强。12 种目标分析物的单离子图见图 2。

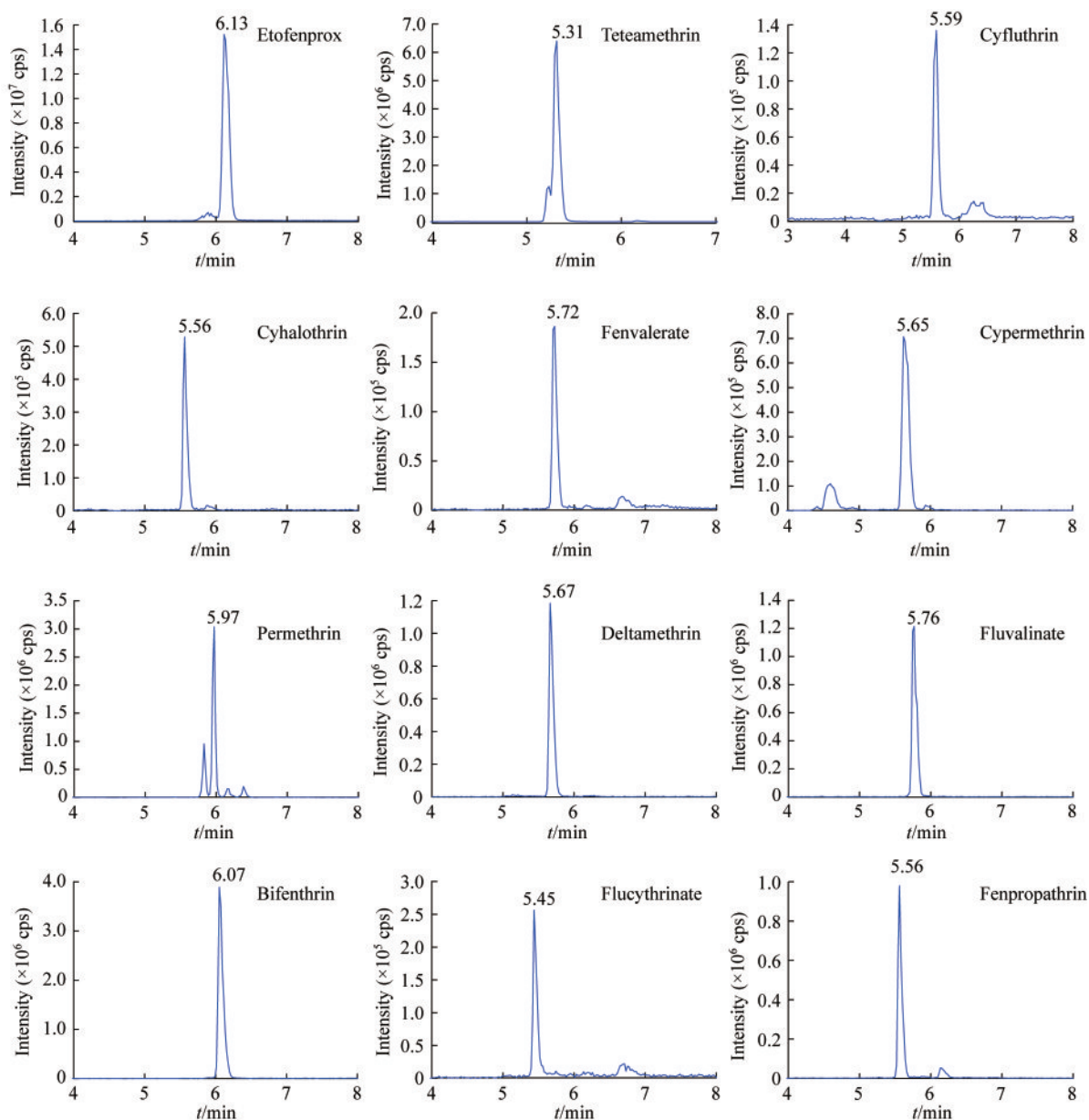


图2 12种化合物的单离子图

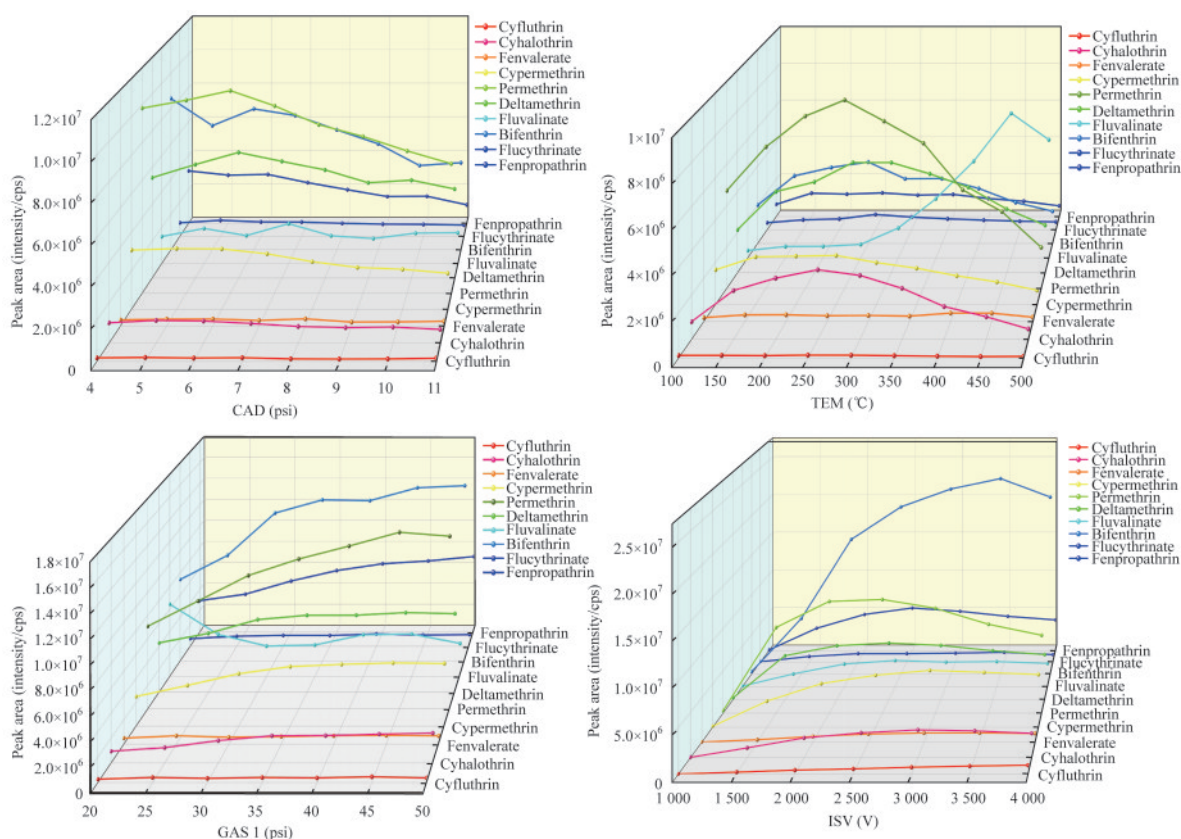
Fig 2 Single ion chromatogram of 12 compounds

质谱条件优化主要考察了不同质谱参数(CAD、TEM、GAS1、ISV)对目标物质的影响。在优化某一参数的过程中,保持其他3个参数不变,以确保结果的可比性。综合考虑整体优化效果(图3),最终质谱参数:CAD为6,TEM为350℃,GAS1为45 psi,ISV为3 500 V。

方法优势 通过对文献的总结发现,水体中拟除虫菊酯类杀虫剂的检测常采用萃取法进行前处理,如固相萃取^[11]、液液萃取^[19]及分散液液微萃取^[20]等,样品用量一般为1~30 mL,整体处理时间较长。在检测方面,多采用GC-MS法^[8,20-21],有少数

研究采用UPLC-MS/MS法^[22],测定拟除虫菊酯类药物最多为10种。

相比之下,本研究采用免萃取直接进样法避免了大量有机溶剂的使用和复杂的操作步骤,操作简便、耗时短、成本低,更具环境友好性,减少了潜在的分析物损失和人为误差。在检测方法方面,与文献普遍使用的GC-MS法相比,本研究的UPLC-MS/MS法更适用于直接进水样分析,避免了复杂前处理中分析物的损失,且对热不稳定化合物更友好。本方法基于UPLC的高分离效率和MS/MS的高特异性,通过多反应监测模式,使得直接进样也



CAD: Collisionally activated dissociation gas; TEM: Ion source temperature; GAS1: Ion source gas 1; ISV: Ion spray voltage.

图3 10种目标化合物的CAD, TEM, GAS1, ISV 优化

Fig 3 Optimization of CAD, TEM, GAS1, and ISV for 10 target compounds

具有良好的选择性,且能够得到高灵敏度的检测结果。从本研究实际案例可知,在复杂基质中依旧能够得到准确的定量结果。同时,本研究进样量低,检测时间最短,覆盖的拟除虫菊酯种类最多,且 LOD、回收率等方法学指标均符合实际样本的检测需求,可应用于真实水环境拟除虫菊酯类杀虫剂投毒案件中涉案样本的快速前处理与检测。

除以上应用方向外,本研究能够快速准确地鉴定水体中的拟除虫菊酯类杀虫剂,是有效应对突发性中毒公共卫生事件、为临床诊断提供毒理学证据的关键技术环节,具备潜在的医学与公共卫生应用前景^[8]。在涉及中毒死亡的法医案件中,对生物检材和外环境样品中的毒物进行确认是明确死因的关键。本方法为此类案件的鉴定提供了一种可靠的技术选择。

案例分析 相较于传统杀虫剂,拟除虫菊酯类杀虫剂对水生生物构成更高的生态风险。水生生物(如昆虫、鱼类)对拟除虫菊酯农药的毒理学敏感性增加,主要是由于它们对这些化合物的代谢解毒

能力有限^[23-24]。研究表明,联苯菊酯、溴氰菊酯、三氟氯氰菊酯等拟除虫菊酯即使在微量浓度下,也能对多数水生生物产生显著的急性毒性效应^[25]。其中,甲壳类动物表现出极高的敏感性,例如三氟氯氰菊酯在农田径流中的典型浓度为 5~50 ng/mL,此范围内对虾类可造成急性死亡^[26]。在本研究中的案例所采集到的水样中,检测到的三氟氯氰菊酯浓度为 5.53 ng/mL,该浓度很可能对虾存在毒性并导致其死亡。同时,该浓度高于本方法的检出限,也显著高于虾类的致死浓度^[27],为案件的定性提供了证据。此案例充分证明了本方法在司法实践中的有效性和可靠性。

本研究建立了一种 UPLC-MS/MS 法,同时测定了 12 种拟除虫菊酯类杀虫剂在水中的含量。经方法学验证结果表明,该方法选择性良好,检测限与定量限较低,精密度、准确度、线性、回收率、基质效应均满足分析要求。本方法具有样品前处理简单、分析时间短等优点,可适用于司法鉴定实践中拟除虫菊酯类物质在水中的测定,对水环境中拟除

虫菊酯类杀虫剂投毒案件的分析具有重要的应用价值,具备潜在的医学与公共卫生应用前景。

作者贡献声明 李远 论文构思和撰写,数据收集和分析。原帅 论文构思和设计,实验执行。崔佳鑫,耿琪 文献调研,数据分析、整理和保存。向平 论文指导。赵云丽 论文构思和指导。

利益冲突声明 所有作者均声明不存在利益冲突。

参 考 文 献

- [1] Metcalf RL. Insect control technology[M]//Kroschwitz JI, Howe-Grant M, Siegel PM. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [2] Todd GD, Wohlers D, Citra MJ. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids[M]. Atlanta: ATSDR, 2003.
- [3] Jia C, Qiu G, Wang H, et al. Lipid metabolic links between serum pyrethroid levels and the risk of incident type 2 diabetes: a mediation study in the prospective design[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 459: 132190.
- [4] Eghan K, Lee S, Yoo D, et al. Adverse effects of bifenthrin exposure on neurobehavior and neurodevelopment in a zebrafish embryo/larvae model[J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 140099.
- [5] 黄华伟,洪波,谢玉昆,等.一起拟除虫菊酯引起的渔业污染事故调查研究[J]. *科学养鱼*, 2025(3): 61.
- [6] Bille L, Binato G, Gabrieli C, et al. First report of a fish kill episode caused by pyrethroids in Italian freshwater[J]. *Forensic Sci Int*, 2017, 281: 176-182.
- [7] 李娜,刘红彩,杨艳艳,等.渔业环境中拟除虫菊酯类农药污染现状[J]. *山东化工*, 2025, 54(12): 211-217, 226.
- [8] 林野,方志青,张人华,等.气相色谱法快速测定疑似投毒水样中甲氰菊酯含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(3): 355-356.
- [9] 文凤伟,齐鑫.固相萃取-气相色谱质谱法测定地表水中6种拟除虫菊酯类农药[J]. *分析仪器*, 2025(4): 37-42.
- [10] 蔡灵,文强,许述松,等.高效液相色谱法快速测定生活饮用水中7种拟除虫菊酯类农药[J]. *食品安全导刊*, 2022(24): 92-96.
- [11] 赵丽,段毅宏,农蕊瑜,等.高效液相色谱法测定生活饮用水中的五种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *中南农业科技*, 2023, 44(6): 100-101, 117.
- [12] 郭婕,张燕,胡振国,等.环境水样中农药污染分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 16-32.
- [13] 张沁文,陈相宇,梁逸辉,等.镇江通济河中拟除虫菊酯的污染调查及生态风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2025, 44(3): 759-768.
- [14] Gu M, Chen S, Jiang J, et al. Do pyrethroid pesticide residues in Chinese mitten crab aquaculture areas have an impact on the ecological environment? --A case study of Yangcheng Lake[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 480: 135920.
- [15] Kafula YA, Thoré ESJ, Philippe C, et al. Environmental risks of a commonly used pyrethroid: insights from temporary pond species of the Lake Manyara Basin, Tanzania[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 868: 161698.
- [16] Scientific Working Group for Forensic Toxicology (SWGTOX). Standard practices for method validation in forensic toxicology[J]. *J Anal Toxicol*, 2013, 37(7): 452-474.
- [17] Peters FT, Drummer OH, Musshoff F. Validation of new methods[J]. *Forensic Sci Int*, 2007, 165(2-3): 216-224.
- [18] AAFS Standards Board. Standard practices for method validation in forensic toxicology: SCIENCES AAOF AAFS 2019[S/OL]. (2019-10-14) [2025-06-30]. <https://www.aafs.org/asb-standard/standard-practices-method-validation-forensic-toxicology>.
- [19] Ariyani M, Yusiasih R, Endah ES, et al. Pyrethroid residues in Indonesian river Citarum: a simple analytical method applied for an ecological and human health risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2023, 335: 139067.
- [20] 张仙,胡西洲,郑丹,等.基于疏水性低共熔溶剂分散液液微萃取气相色谱-串联质谱法测定水中拟除虫菊酯农药残留[J]. *分析实验室*, 2025, 44(6): 881-887.
- [21] 陈湘艺,李小玲,黄华伟,等.气相色谱法测定养殖水体及水产品组织中的拟除虫菊酯[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(14): 96-98.
- [22] 刘浩,甘志永.超高压液相色谱/质谱联用法测定水中拟除虫菊酯类农药研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(10): 134-136, 143.
- [23] Campbell P. Pyrethroids: from chrysanthemum to modern industrial insecticide[M]. Berlin: Springer, 2012.
- [24] Ranatunga M, Kellar C, Pettigrove V. Toxicological impacts of synthetic pyrethroids on non-target aquatic organisms: a review[J]. *Environ Adv*, 2023, 12: 100388.
- [25] Ahamad A, Kumar J. Pyrethroid pesticides: an overview on classification, toxicological assessment and monitoring[J]. *J Hazard Mater Adv*, 2023, 10: 100284.
- [26] 母玉敏,叶玫,吴成业,等.气相色谱法测定南美白对虾中10种拟除虫菊酯残留方法的研究[J]. *上海海洋大学学报*, 2011, 20(3): 399-404.
- [27] Gu BG, Wang HM, Chen WL, et al. Risk assessment of λ -cyhalothrin on aquatic organisms in paddy field in China[J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2007, 48(1): 69-74.

(收稿日期:2025-07-17; 编辑:张秀峰)