

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240306002

# 超高效液相色谱-串联质谱法测定生菜中 氟吡菌酰胺及其代谢物残留量

韩飞<sup>1</sup>, 袁园<sup>2\*</sup>

(1. 汕头职业技术学院建设生态学院, 汕头 515078; 2. 肇庆市食品检验所, 肇庆 526060)

**摘要:** **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定生菜中氟吡菌酰胺及其代谢物 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的方法。**方法** 采用 QuEChERS 技术, 用乙腈对生菜样品进行萃取, C<sub>18</sub> 净化剂净化后, 用含 0.1% 甲酸的乙酸铵溶液-乙腈在 BEH C<sub>18</sub> 色谱柱上进行洗脱分离, 质谱检测器测定。**结果** 氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺在 1.0~50.0 ng/mL 质量浓度范围内, 质量浓度与其质谱响应强度之间呈线性关系, 相关系数不小于 0.9996; 检出限为 0.25 μg/kg, 定量限为 0.10 μg/kg; 回收率平均值在 94.6%~97.2%, 相对标准偏差为 1.3%~4.5%。**结论** 所建超高效液相色谱-串联质谱法灵敏度高、精密度好、准确度高、前处理简便, 可为生菜农药残留监测及氟吡菌酰胺农药残留消解动态分析提供技术支持。

**关键词:** 超高效液相色谱-串联质谱法; 氟吡菌酰胺; 代谢物; 生菜

## Determination of flupyram and its metabolite residues in *Lactuca sativa* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

HAN Fei<sup>1</sup>, YUAN Yuan<sup>2\*</sup>

(1. College of Building and Ecology, Shantou Polytechnic, Shantou 515078, China;  
2. Zhaoqing Food Inspection Institute, Zhaoqing 526060, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To establish a method for the determination of flupyram and its metabolite 2-(trifluoromethyl) benzamide in *Lactuca sativa* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** Using QuEChERS technology, *Lactuca sativa* samples were extracted with acetonitrile. After purification with C<sub>18</sub> purification agent, ammonium acetate solution containing 0.1% formic acid-acetonitrile was eluted and separated on a BEH C<sub>18</sub> chromatographic column, and determined by a mass spectrometry detector. **Results** There was a linear relationship between the mass concentration of flupyram and 2-(trifluoromethyl) benzamide in the range of 1.0 to 50.0 ng/mL and their mass response intensity, with a correlation coefficient not less than 0.9996. The limits of detection were 0.25 μg/kg, and limits of quantification were 0.10 μg/kg; the average recovery rates were 94.6% to 97.2%, and the relative standard deviations were 1.3% to 4.5%. **Conclusion** The method has a high degree of sensitivity, precision, accuracy, and a simple pre-treatment process, can provide technical support for monitoring lettuce pesticide residues and dynamic analysis of flupyram pesticide residues.

**基金项目:** 广东省科技创新战略专项(“大专项+任务清单”)(STKJ202209061)、广东省市场监督管理局科技项目(2023CS13)

**Fund:** Supported by the Guangdong Province Science and Technology Innovation Strategy Special Project (“College Project+Task List”) (STKJ202209061), and the Science and Technology Projects of Guangdong Provincial Administration for Market Regulation (2023CS13)

\*通信作者: 袁园, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全与食品检验。E-mail: 424518653@qq.com

\*Corresponding author: YUAN Yuan, Engineer, Zhaoqing Food Inspection Institute, Zhaoqing 526060, China. E-mail: 424518653@qq.com

**KEY WORDS:** ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; fluopyram; metabolites; *Lactuca sativa*

## 0 引言

生菜(*Lactuca sativa* L. var. *ramosa* Hort.)又称鹅仔菜、唛仔菜、莴仔菜,是叶用莴苣的俗称,由于其低热量、高营养、口感脆嫩清爽而深受广大消费者喜爱,它不仅富含维生素 C、原儿茶酸、膳食纤维、胡萝卜素和叶绿素等活性功效成分,具有增强人体免疫功能的作用,还具有清除自由基、降低血压、护肤防衰、改善肠胃等功效<sup>[1]</sup>,但由于生菜种植环境湿度较大,易发生霜霉病、白粉病、菌核病、蚜虫、根结线虫等病虫害危害,严重影响了生菜的产量和品质。

氟吡菌酰胺(fluopyram, CAS 登录号 658066-35-4),是吡啶乙基苯酰胺类杀菌剂、杀线虫剂,是三羧酸循环中琥珀酸脱氢酶抑制剂(succinate dehydrogenase inhibitor, SDHI)<sup>[2-4]</sup>,其作用机制主要是通过抑制线粒体呼吸电子传递链中琥珀酸脱氢酶(复合物II)的活性,阻断琥珀酸的氢传递给泛醌(辅酶 Q),从而抑制病菌的呼吸作用,干扰或阻止病菌能量供给,最终杀死病菌或抑制病菌的生长发育,对根结线虫、白粉病、菌核病等防治效果良好<sup>[4-5]</sup>,且农药减量增效成效显著,近年来被广泛地应用于黄瓜、柑橘、人参、香蕉、生菜等蔬菜种植环节<sup>[6-9]</sup>。2-(三氟甲基)苯甲酰胺[2-(trifluoromethyl)benzamide, CAS 登录号 360-64-5]是氟吡菌酰胺的主要代谢产物,有研究显示其残留量、对大鼠的急性经口毒性半数致死量(median lethal dose, LD<sub>50</sub>)均高于氟吡菌酰胺<sup>[10-11]</sup>。欧盟规定氟吡菌酰胺在水果、蔬菜、谷类中的限量从 0.01 mg/kg 到 2.0 mg/kg 不等;我国 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了氟吡菌酰胺在蔬菜、水果、坚果、甜菜、干辣椒等食品中的最大残留限量(maximum residue limits, MRLs)从 0.01 mg/kg 到 30 mg/kg 不等<sup>[12]</sup>。因此,建立农药氟吡菌酰胺及其代谢产物 2-(三氟甲基)苯甲酰胺残留检测方法对探究其消解行为动态规律、质量安全评价尤为重要。

目前已报道的氟吡菌酰胺检测方法有气相色谱法<sup>[13-15]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[16-18]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[19-21]</sup>等,研究对象主要为草莓<sup>[22]</sup>、桃<sup>[23]</sup>、菜豆<sup>[24]</sup>、番茄<sup>[25]</sup>、四季豆<sup>[26]</sup>、芒果<sup>[27]</sup>,但目前鲜少关于生菜中氟吡菌酰胺及其代谢物 2-(三氟甲基)苯甲酰胺同时测定的报道<sup>[28-29]</sup>。因超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)具有灵敏度高、专一性强、准确度高、精密度好、分析速度快和多指标同时检测等优点而成为目标物及其代谢物定性定量的首选方法<sup>[30-32]</sup>。因此,本研究采用改进的 QuEChERS 方法提取,建立了 UPLC-MS/MS 法测定生菜中

氟吡菌酰胺及其代谢物残留的方法,以期对氟吡菌酰胺及其代谢物监督检测和残留消解动态分析提供技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、仪器与试剂

新鲜生菜购自肇庆市端州区东江集市综合农贸市场。

UPLC-TQD 超高效液相色谱串联质谱仪、BEH C<sub>18</sub> 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm) [沃特世科技(上海)有限公司]; Milli-Q Synthesis 超纯水仪(美国 Millipore 公司); GM200 刀式研磨仪(德国 Retsch 公司); Velocity18R Pro 高速台式冷冻离心机(上海天美科学仪器有限公司); Vortex-2A 涡旋振荡器(上海默威生物科技有限公司)。

氟吡菌酰胺(纯度 99.9%)、2-(三氟甲基)苯甲酰胺(纯度 99.9%)标准溶液(100 μg/mL, 均为 FirstStandard® 注册商标标准参照物,天津阿尔塔科技有限公司); 甲醇、乙腈、丙酮、正己烷、乙酸乙酯(色谱纯,德国 CNW Technologies GmbH 公司); 乙腈、甲酸、甲酸铵、乙酸铵(质谱纯,美国 Merck 公司); 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

### 1.2 仪器条件

#### 1.2.1 色谱条件

色谱柱: BEH C<sub>18</sub> 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 40°C; 流速: 0.25 mL/min; 进样量: 1 μL; 流动相: A 相为 5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1%甲酸), B 相为乙腈; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序  
Table 1 Program for gradient elution

时间/min	流速/(mL/min)	5 mmol/L 乙酸铵溶液 (含 0.1%甲酸)/%	乙腈/%
0.00	0.25	95	5
1.30	0.25	5	95
4.50	0.25	5	95
4.80	0.25	95	5
5.50	0.25	95	5

#### 1.2.2 质谱条件

电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI): 正离子扫描; 扫描方式: 多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 离子源温度: 550°C; 毛细管电压: 1.0 kV; 碰撞诱导解离气(氩气): 3 L/h; 脱溶剂气(氮气): 1000 L/h; 脱溶剂气温度: 550°C; 辅助气(氮气)流速: 50 L/h; 其他质谱参数见表 2。

表 2 氟吡菌酰胺及其代谢物质谱参数  
Table 2 Mass spectrometry parameters of flupyram and its metabolites

目标分子	保留时间 /min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 /V	碰撞电压 /eV
氟吡菌酰胺	2.79	396.5	207.8*	40	20
			173.1	40	30
2-(三氟甲基)苯甲酰胺	2.11	189.9	101.8*	26	29
			129.8	26	18

注: \*为定量子离子。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 提取

精确称量 10 g 粉碎均匀的生菜置于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋振荡 5 min; 加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁, 振荡混匀 2 min, 10000 r/min 离心 5 min, 上清液待净化。

#### 1.3.2 净化

准确移取上清液 2 mL 置于预先装有 25 mg C<sub>18</sub> 的 50 mL 离心管中, 涡旋振荡 2 min, 8000 r/min 离心 5 min, 用 0.22 μm 有机过滤膜过滤上清液, 滤液待 UPLC-MS/MS 测定。

### 1.4 数据处理

所有实验重复 3 次, 数据采用 Microsoft Excel 2016 进行统计分析; 图形采用 Origin 7.5 软件进行绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件的优化

分别配制质量浓度为 1.0 μg/mL 的氟吡菌酰胺及其代谢物 2-(三氟甲基)苯甲酰胺标准溶液, 以蠕动泵注入离子

源, 分别在正、负离子扫描模式下进行一级质谱全扫描和子离子扫描, 以筛选目标物的母离子、定性离子、定量离子, 进而优化 MRM 模式检测离子对。结果显示: 氟吡菌酰胺及 2-(三氟甲基)苯甲酰胺在正离子扫描(ESI<sup>+</sup>)下可获得高丰度的[M+H]<sup>+</sup>峰, 且灵敏度、重现性、峰形均较好, 故氟吡菌酰胺母离子质量数为 396.5, 2-(三氟甲基)苯甲酰胺母离子质量数为 189.9; 对母离子[M+H]<sup>+</sup>峰进行子离子扫描, 微调碰撞电压和锥孔电压, 优化后的氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的定性离子、定量离子见表 2, 其 MRM 质谱图见图 1。

### 2.2 色谱条件的优化

由于氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺在反相 C<sub>18</sub> 色谱柱上有很强的保留, 选择 BEH C<sub>18</sub> 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)作为分析柱, 比较了流动相中 A 相(水、0.1%甲酸、5 mmol/L 甲酸铵(或含 0.1%甲酸)、5 mmol/L 乙酸铵(或含 0.1%甲酸))和 B 相(乙腈、甲醇)不同比例溶剂剂作为流动相对氟吡菌酰胺及其代谢物的分离情况。结果显示: 流动相中添加 0.1%甲酸有利于促进形成[M+H]<sup>+</sup>峰, 且总离子流强度较高; 甲酸铵、乙酸铵与 0.1%甲酸混合溶液具有良好的 pH 缓冲能力, 适合于在特定 pH 条件下调节不同离子强度, 但对于氟吡菌酰胺及其代谢物的保留时间、峰型无显著差异; 采用乙酸铵-甲醇、乙酸铵(0.1%甲酸)-甲醇为流动相时, 氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的峰宽较大且峰形拖尾, 这可能是由于甲醇相对乙腈而言黏度高而导致洗脱能力较弱; 采用甲酸铵(0.1%甲酸)-乙腈时, 氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的峰形尖锐且对称, 峰宽较窄, 保留时间适中(图 2)。因此, 本研究采用含 0.1%甲酸的乙酸铵溶液-乙腈作为流动相。

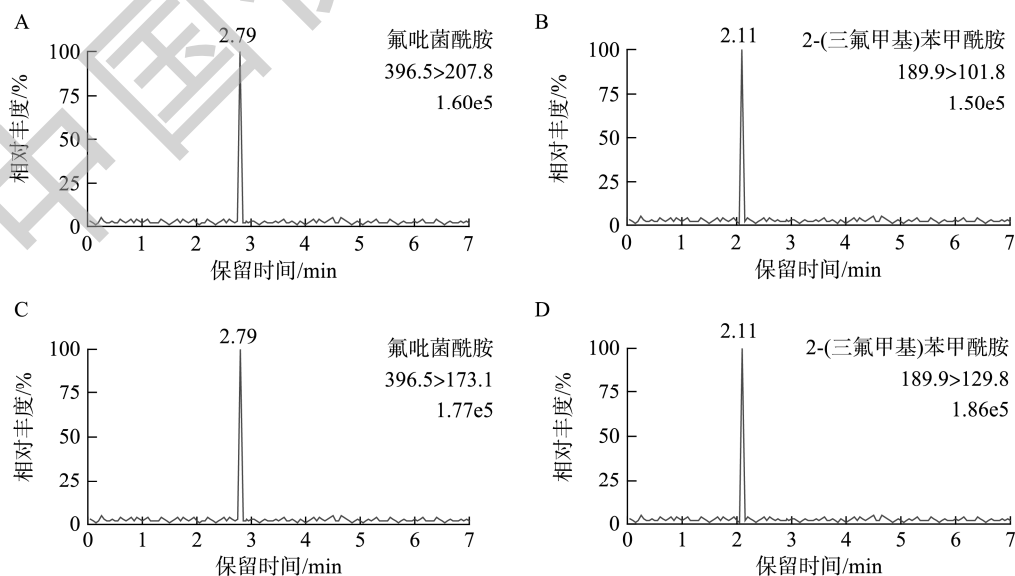


图 1 氟吡菌酰胺及其代谢物的MRM质谱图

Fig.1 MRM mass spectrometry of flupyrazole amide and its metabolites

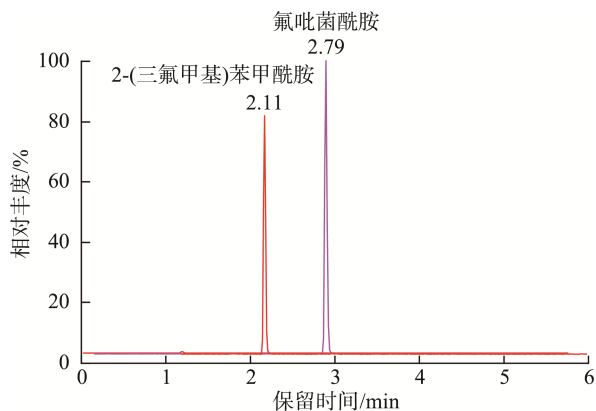


图2 氟吡菌酰胺及其代谢物的总离子流图

Fig.2 Total ion flow diagram of flupyrazole amide and its metabolites

### 2.3 萃取溶剂的选择

本研究比较了乙酸乙酯、正己烷、丙酮、甲醇、乙醇和乙腈作为 QuEChERS 萃取溶剂时对氟吡菌酰胺及其代谢物的萃取效果。结果显示：氟吡菌酰胺及其代谢物的可溶于甲醇、乙醇和乙腈，微溶于乙酸乙酯、正己烷和丙酮；根据萃取溶剂对氟吡菌酰胺及其代谢物的平均提取回收率大小依次排序为：乙腈(97.4%)>乙醇(91.3%)>甲醇(85.8%)>丙酮(56.4%)>乙酸乙酯(34.7%)>正己烷(21.1%)，其中乙腈对氟吡菌酰胺及其代谢物的平均提取回收率在 94.2%~102.3%，平均值为 97.4%。故选择乙腈作为提取剂。

### 2.4 净化剂的选择

本研究比较了乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary amine, PSA)、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)

和十八烷基硅烷( $C_{18}$ )作为 QuEChERS 萃取净化剂时对氟吡菌酰胺及其代谢物的净化效果。结果显示：根据净化剂对氟吡菌酰胺及其代谢物的平均净化回收率大小依次排序为： $C_{18}$ (98.3%)>PSA(82.6%)>GCB(85.8%)， $C_{18}$ 净化回收率高可能是通过非极性相互作用直接吸附萃取液中的非极性的氟吡菌酰胺及其代谢物所致。故选择  $C_{18}$  作为净化剂。

### 2.5 线性范围、检出限及定量限

利用实际生菜样品的乙腈提取液作为基质，依次配制 1.0、2.5、5.0、10.0、25.0 和 50.0 ng/mL 等梯度浓度的氟吡菌酰胺及其代谢物混合标准溶液，按上述质谱法进行测定，外标法绘制标准曲线；在空白生菜样品中分别添加低浓度的氟吡菌酰胺及其代谢物标准溶液，以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )确定检出限(limit of detection, LODs)，以 10 倍信噪比( $S/N=10$ )确定定量限(limit of quantification, LOQs)(表 3)。结果显示：在 1.0~50.0 ng/mL 质量浓度范围内，氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的质谱响应值与质量浓度之间具有良好的线性关系，相关系数( $r^2$ )不小于 0.9996；LODs 均为 0.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，LOQs 均为 0.10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 2.6 加标回收率和相对标准偏差

在生菜空白样品中添加氟吡菌酰胺及 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的混合标准溶液，浓度水平分别为 2.0、10.0、50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按上述所建 UPLC-MS/MS 法进行加标回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)测定，依此来评估所建方法的准确度和精密度(表 4)。从表 4 中可知，氟吡菌酰胺及其代谢物的加标回收率测定值在 89.9%~102.1%，回收率平均值在 94.6%~97.2%，RSDs 为 1.3%~4.5%，符合 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》附录 B 中准确度和精密度的要求。

表 3 线性范围、回归方程、检出限及定量限  
Table 3 Linear ranges, regression equations, limits of detection and limits of quantitation

目标分子	线性范围/(ng/mL)	回归方程	$r^2$	LODs/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQs/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
氟吡菌酰胺	1.0~50.0	$Y=9756.4X+1726.6$	0.9998	0.25	0.10
2-(三氟甲基)苯甲酰胺	1.0~50.0	$Y=1010.1X+156.1$	0.9996	0.25	0.10

表 4 加标回收率和相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 4 Relative standard deviations and recoveries of spiked samples ( $n=6$ )

目标分子	添加水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率测定值/%						回收率平均值/%	RSDs/%
		1	2	3	4	5	6		
氟吡菌酰胺	2.0	97.5	96.7	89.9	92.1	94.6	96.7	94.6	3.2
	10.0	92.4	96.4	96.7	97.2	96.8	94.9	95.7	1.9
	50.0	97.7	94.6	94.4	99.4	96.7	96.4	96.5	2.0
2-(三氟甲基)苯甲酰胺	2.0	91.9	92.4	96.6	101.6	98.4	102.1	97.2	4.5
	10.0	96.4	94.7	94.8	97.4	94.3	94.4	95.3	1.3
	50.0	96.1	97.6	97.8	93.7	97.7	96.6	96.6	1.6

## 2.7 实际样品的测定

随机选购市售 10 批次不同来源的生菜样品, 采用上述所建 UPLC-MS/MS 进行氟吡菌酰胺及其代谢物含量测定。结果显示, 所购 10 份市售生菜样品中均未检出氟吡菌酰胺及其代谢物。

## 3 结 论

本研究立足生菜种植过程中的多种农药混用现象, 针对氟吡菌酰胺和 2-(三氟甲基)苯甲酰胺缺乏相关检测标准等问题, 采用改进的 QuEChERS 方法提取, 建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定生菜中氟吡菌酰胺及其代谢物 2-(三氟甲基)苯甲酰胺的方法。所建立的 UPLC-MS/MS 灵敏度高、精密度好、准确度高、前处理简便, 可为生菜农药残留监测及其为氟吡菌酰胺农药残留消解动态分析提供技术支持。

## 参考文献

- [1] KHATER SE, BAHNASAWY A, MOSA H, *et al.* Nutrient supply systems and their effect on the performance of the Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) and Lettuce (*Lactuca sativa*) plant integration system [J]. *Sci Rep*, 2024, 14 (1): 4229–4229.
- [2] 李巧莲, 袁帅, 罗景阳, 等. QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定大米中 14 种琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(9): 2855–2863.  
LI QL, YUAN S, LUO JY, *et al.* Determination of 14 kinds of succinate dehydrogenase inhibitor fungicides in rice by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(9): 2855–2863.
- [3] 谭菲菲, 高政绪, 高强, 等. 氟吡菌酰胺及其代谢物在烟草种植和加工过程中的降解特征[J]. *中国烟草科学*, 2021, 42(5): 69–74.  
TAN FF, GAO ZX, GAO Q, *et al.* Degradation characteristics of flupyradifurone and its metabolites during tobacco cultivation and processing [J]. *Chin Tobacco Sci*, 2021, 42(5): 69–74.
- [4] 杨再福, 喻会平, 赵志博, 等. 氟吡菌酰胺防治烟草根结线虫病及对烟株生长的影响[J]. *山地农业生物学报*, 2021, 40(1): 90–92.  
YANG ZF, YU HP, ZHAO ZB, *et al.* The prevention and control of tobacco root knot nematode disease by flupyradifurone and its effect on tobacco plant growth [J]. *J Mount Agric Biol*, 2021, 40(1): 90–92.
- [5] 迟元凯, 叶梦迪, 赵伟, 等. 氟吡菌酰胺对南方根结线虫的作用效果[J]. *植物保护学报*, 2019, 46(6): 1364–1370.  
CHI YK, YE MD, ZHAO W, *et al.* The effect of flupyradifurone on southern root knot nematodes [J]. *J Plant Protect*, 2019, 46(6): 1364–1370.
- [6] 王琛. UPLC-MS/MS 检测马铃薯饲料中氟吡菌酰胺及其代谢物的残留及风险评估[D]. 天津: 天津农学院, 2023.  
WANG C. Detection of residues and risk assessment of flupyradifurone and its metabolites in potato feed by UPLC-MS/MS [D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2023.
- [7] 冯达. 氟吡菌酰胺和呋菌酯在人参上残留消解及膳食风险评估[D]. 长春: 吉林农业大学, 2020.  
FENG D. Residual digestion and dietary risk assessment of flupyradifurone and oxime esters on ginseng [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2020.
- [8] 路洪宝. 滴灌施用氟吡菌酰胺防治黄瓜根结线虫病应用技术研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2018.  
LU HB. Research on the application technology of flupyradifurone in drip irrigation for the prevention and control of cucumber root knot nematode disease [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2018.
- [9] 徐英, 徐娜娜, 庄占兴, 等. 氟吡菌酰胺研究开发综述[J]. *世界农药*, 2017, 39(6): 37–41.  
XU Y, XU NN, ZHUANG ZX, *et al.* A review of research and development of flupyradifurone [J]. *World Pest*, 2017, 39(6): 37–41.
- [10] FENG Y, ZHANG A, PAN J, *et al.* Residue dissipation and dietary risk assessment of flupyradifurone and its metabolite (M25) in melon [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2022, 102(19): 7633–7646.
- [11] VAHIDEH M, KEIKAVOUSI AB, FATEMEH M, *et al.* Analysis of alternative new pesticide (flupyradifurone, flupyradifurone, and indaziflam) residues in pistachio, date, and soil by liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Soil Sed Contam: Int J*, 2021, 30(4): 373–383.
- [12] 欧阳小艳, 刘晓琴, 肖艳. UPLC-MS/MS 测定稻谷、大豆、芥菜、金桔中氟吡菌酰胺残留量[J]. *食品工业*, 2022, 43(2): 331–334.  
OUYANG XY, LIU XQ, XIAO Y. UPLC-MS/MS determination of flupyradifurone residues in rice, soybeans, mustard, and kumquat [J]. *Food Ind*, 2022, 43(2): 331–334.
- [13] 邓曼, 曹梦超, 王全胜, 等. 气相色谱法同时检测水果中氟吡菌酰胺、呋菌酯及其代谢物呋菌酸的残留量[J]. *农药学报*, 2013, 15(6): 704–707.  
DENG M, CAO MC, WANG QS, *et al.* Simultaneous detection of residues of flupyradifurone, oxime ester, and their metabolite oxime acid in fruits using gas chromatography [J]. *J Pest Sci*, 2013, 15(6): 704–707.
- [14] HASSAN S, FATEMEH J, NINA N, *et al.* Hyphenated dispersive solid-and liquid-phase microextraction technique based on a hydrophobic deep eutectic solvent: Application for trace analysis of pesticides in fruit juices [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(6): 2534–2543.
- [15] 于福利, 付萍萍, 王素琴, 等. 番茄中氟吡菌酰胺残留量的气相色谱分析[J]. *农药*, 2016, 55(4): 278–279.  
YU FL, FU PP, WANG SQ, *et al.* Gas chromatography analysis of residual flupyradifurone in tomatoes [J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(4): 278–279.
- [16] 孙雪梅, 孙财远, 包兴涛, 等. 通过 GC 和 GC-MS 方法测定氟吡菌酰胺蔬菜中残留量[J]. *农药*, 2017, 56(5): 364–366.  
SUN XM, SUN CY, BAO XT, *et al.* Determination of residues of flupyradifurone in vegetables by GC and GC-MS methods [J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(5): 364–366.
- [17] 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、啉虫酰胺、杀虫脒和氟虫脒[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 flupyradifurone, flupyradifurone, imidacloprid, fipronil, and fipronil in soil [J]. *China Test*, 2022, 48(6): 64–68.
- [18] 李文卓, 钱圆, MATSUMOTO Haruna, 等. 气相色谱-串联质谱检测蔬

- 菜中氟吡菌酰胺及其代谢物残留[J]. 农药学报, 2016, 18(6): 759-764.
- LI WZ, QIAN Y, MATSUMOTO H, *et al.* Gas chromatography-tandem mass spectrometry detection of flupyrarn and its metabolite residues in vegetables [J]. *J Pest Sci*, 2016, 18(6): 759-764.
- [19] 陈盛. 高效液相色谱-串联质谱法检测动物性食品中氟吡菌酰胺、氟吡菌酰胺、螺虫乙酯残留量[J]. 食品安全导刊, 2023, (18): 76-79.
- CHEN S. High performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the detection of residues of flupyrarn, flupyrarn, and spirochete in animal food [J]. *China Food Saf Magaz*, 2023, (18): 76-79.
- [20] 朱亚琼. 高效液相色谱-串联质谱法测定禽肉中氟吡菌酰胺残留量的研究[J]. 工业微生物, 2022, 52(3): 24-28.
- ZHU YQ. Study on the determination of flupyrarn residues in poultry meat by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Ind Microbiol*, 2022, 52(3): 24-28.
- [21] 陈丽霞, 许丽建, 陈歆, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中阿维菌素和氟吡菌酰胺的残留[J]. 热带作物学报, 2021, 42(1): 254-259.
- CHEN LX, XU LJ, CHEN X, *et al.* Simultaneous determination of residues of avermectin and flupyrarn in vegetables by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Trop Crops*, 2021, 42(1): 254-259.
- [22] 贾春虹, 吴俊学, 赵尔成, 等. 超高效液相色谱-串联质谱检测草莓中氟吡菌酰胺和啉霉胺的残留与消解[J]. 农药, 2021, 60(1): 42-45.
- JIA CH, WU JX, ZHAO ERC, *et al.* Detection of residues and digestion of flupyrarn and azoxystrobin in strawberries using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Agrochemicals*, 2021, 60(1): 42-45.
- [23] 周娟, 许海康, 马靖玮, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定桃中氟吡菌酰胺和啉霉胺及其代谢产物[J]. 分析试验室, 2023, 42(7): 917-922.
- ZHOU J, XU HK, MA JW, *et al.* Simultaneous determination of flupyrarn amide, oxime ester, and their metabolites in peaches using UPLC-MS/MS method [J]. *Anal Lab*, 2023, 42(7): 917-922.
- [24] 李凯龙, 姚燕霞, 姜锦林, 等. UPLC-MS/MS 检测氟吡菌酰胺在菜豆中的残留及消解动态[J]. 湖南农业科学, 2022, (11): 84-87.
- LI KL, YAO YX, JIANG JL, *et al.* UPLC-MS/MS detection of residues and degradation dynamics of flupyrarn in kidney beans [J]. *Hunan Agric Sci*, 2022, (11): 84-87.
- [25] 李文卓. 氟吡菌酰胺在番茄大棚环境中的消解特性及降解因子研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- LI WZ. Study on the digestion characteristics and degradation factors of flupyrarn in tomato greenhouse environment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [26] 姚燕霞. 氟吡菌酰胺和啉霉胺在四季豆中的残留消解及膳食风险评估[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020.
- YAO YX. Residual digestion and dietary risk assessment of fluopyramide and oxime esters in green bean [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2020.
- [27] 范金平, 张盈, 魏进, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定芒果中氟吡菌酰胺、啉霉胺及其代谢物残留量[J]. 农药, 2020, 59(7): 516-522.
- FANG JP, ZHANG Y, WEI J, *et al.* QuEChERS ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry simultaneous determination of flupyrarn amide, oxime ester and their metabolites residues in mangoes [J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(7): 516-522.
- [28] 杨艺玥, 杨明, 郑鹭飞. 果蔬中氟吡菌酰胺残留检测方法研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2022, (4): 42-48.
- YANG YY, YANG M, ZHENG LF. Research progress on detection methods of flupyrarn residues in fruits and vegetables [J]. *Qual Saf Agric Prod*, 2022, (4): 42-48.
- [29] 姚燕霞. 氟吡菌酰胺和啉霉胺在四季豆中的残留消解及膳食风险评估[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2020.
- YAO YX. Residual digestion and dietary risk assessment of fluopyramide and oxime esters in green bean [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2020.
- [30] 付岩, 王全胜, 张亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定氟霜唑及其代谢物在铁皮石斛中的残留[J]. 广东化工, 2023, 50(22): 148-150.
- FU Y, WANG QS, ZHANG L, *et al.* Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of residues of cypermethrin and its metabolites in *Dendrobium officinale* [J]. *Guangdong Chem*, 2023, 50(22): 148-150.
- [31] MEKONNEN FT, PANNE U, KOCH M. Glucosylation and glutathione conjugation of chlorpyrifos and fluopyram metabolites using electrochemistry/mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2019, 24(5): 898.
- [32] TESSEMA FM, ULRICH P, MATTHIAS K. Prediction of biotransformation products of the fungicide flupyrarn by electrochemistry coupled online to liquid chromatography-mass spectrometry and comparison with *in vitro* microsomal assays [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(10): 2607-2617.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

## 作者简介



韩 飞, 博士, 副教授, 高级工程师, 主要研究方向为食品科学与工程科研与教学。

E-mail: fei.han@163.com



袁 园, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全和食品检验。

E-mail: 424518653@qq.com