

# 高效液相色谱-串联质谱法 测定稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物残留

马丽莎, 谢文平, 尹 怡, 单 奇, 刘书贵, 李丽春,  
赵 成, 戴晓欣, 魏林婷, 郑光明

(中国水产科学研究院珠江水产研究所, 农业部水产品质量安全风险评估实验室(广州),  
农业部休闲渔业重点实验室, 广东 广州 510380)

**摘要:**建立了高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法测定稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物残留。样品经乙腈恒温振荡提取, ENVI-18 固相萃取柱和 10 mg GCB 净化, ZORBAX Extend-C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.8 μm)分离, 电喷雾负离子模式检测, 基质匹配标准曲线外标法定量。结果表明, 稻渔土壤中氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒和氟虫腈亚砒的平均回收率在 83.5%~110.3%之间, 相对标准偏差在 1.9%~11.5%之间, 氟虫腈及其代谢物在 0.5~100 μg/L 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数均大于 0.998, 检出限和定量限分别为 1.0、3.0 μg/kg。该方法操作简单、结果准确、可靠, 可实现样品的批量化处理, 能够满足稻田水产品中氟虫腈及其代谢物检测的需求。

**关键词:**高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS); 恒温振荡; 稻渔土壤; 氟虫腈; 氟甲腈; 氟虫腈砒; 氟虫腈亚砒

中图分类号: O657.63      文献标志码: A      文章编号: 1004-2997(2021)06-1025-08

doi: 10.7538/zpxb.2020.0087

## Determination of Fipronil and Its Metabolites in Paddy-fish Soil Using High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

MA Li-sha, XIE Wen-ping, YIN Yi, SHAN Qi, LIU Shu-gui, LI Li-chun,  
ZHAO Cheng, DAI Xiao-xin, WEI Lin-ting, ZHENG Guang-ming  
(Key Laboratory of Recreational Fisheries Research, Ministry of Agriculture,  
Ministry of Agriculture Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment  
for Aquatic Product (Guangzhou), Pear River Fisheries Research Institute,  
Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510380, China)

**Abstract:** Residues of fipronil and its metabolites in paddy-fish soil were detected using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Samples were extracted with oscillation and acetonitrile in constant temperature, and

subsequently purified by solid phase extraction using ENVI-18 column and 10 mg GCB. The target compounds were separated on an Agilent ZORBAX Extend-C18 column ( $2.1\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 1.8\text{ }\mu\text{m}$ ), and determined using electrospray ionization (ESI) source at negative mode with multiple reaction monitoring (MRM). The analytes were quantified with external standard using the matrix-matched standard calibration curve method. The results indicated that the average spiked recoveries of fipronil, fipronil-desulfinyl, fipronil-sulfone and fipronil-sulfide in paddy-fish soil were 83.5%-110.3% with the relative standard deviations (RSDs) of 1.9%-11.5%. Good linearities were obtained in the range of 0.5-100  $\mu\text{g/L}$ , and the correlation coefficients were greater than 0.998, the limits of detection (LODs) were 1.0  $\mu\text{g/kg}$ , and the limits of quantification (LOQs) were 3.0  $\mu\text{g/kg}$ . This method is simple, accurate and reliable, which can meet the detection requirements of fipronil and its metabolites in paddy-fish soil.

**Key words:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); constant temperature oscillation extraction; paddy-fish soil; fipronil; fipronil-desulfinyl; fipronil-sulfone; fipronil-sulfide

2017年,欧盟爆出的“毒鸡蛋”事件将氟虫腈及其代谢物推上了食品安全的风口浪尖。氟虫腈是苯基吡唑类新型高活性杀虫剂,可阻碍昆虫 $\gamma$ -氨基丁酸控制氯化物代谢<sup>[1]</sup>,被广泛用于水稻等多种经济作物的虫害防治<sup>[2]</sup>。但是,氟虫腈具有神经毒性、生殖毒性、可致癌性等<sup>[3-7]</sup>,在环境中能够代谢为比自身毒性更强的氟虫腈砒、氟虫腈亚砒和氟甲腈等产物<sup>[8]</sup>,故被世界卫生组织列为“对人类有中等毒性”的化学品<sup>[9]</sup>。目前,氟虫腈已被欧盟禁止用于人类食品产业链的畜禽养殖过程,我国也限制了其销售和使用<sup>[10]</sup>。因氟虫腈对害虫具有较好的生物活性,在20世纪90年代后期,其曾在我国大范围推广使用<sup>[11]</sup>。相关研究表明<sup>[12-13]</sup>,仅2%~20%氟虫腈被农作物吸收,其余滞留在土壤中极难降解。我国青岛胶州湾水域和沉积物<sup>[14]</sup>、北京和山东玉米种植地<sup>[15]</sup>、浙江沿海海产品<sup>[16]</sup>中均检出氟虫腈及其代谢物残留。可见,我国自然环境中存在氟虫腈污染的潜在风险。

我国是水产养殖大国,稻渔综合混养是我国水产养殖业转型升级的新模式,属环境依赖型产业<sup>[17]</sup>。环境中残留的氟虫腈可在稻渔水产品中富集并通过食物链危害人体健康,从而影响我国稻田渔的绿色发展。目前,关于环境中氟虫腈及其代谢物检测的报道多集中于自然水体、沉积物及农田土壤<sup>[14-15,18]</sup>,尚未见稻渔土壤的报道。因此,为保障我国稻渔水产品的质

量安全,开展稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物残留的安全风险监测尤为必要。

氟虫腈及其代谢物检测常用的方法主要有气相色谱(GC)法<sup>[19-20]</sup>,气相色谱-质谱(GC-MS)法<sup>[21-22]</sup>,以及高效液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法<sup>[23-27]</sup>等。样品前处理方法有索氏提取法、超声萃取法、加速溶剂萃取法等。由于稻渔土壤成分复杂、目标物含量低、基质干扰严重,因此,省时、高效、萃取充分的加速溶剂萃取法(ASE)被美国环境保护署(EPA)收录为处理固体样品的标准方法之一。但ASE极强的萃取能力,使萃取液中的杂质含量较多,易造成固相萃取小柱堵塞,不利于样品的后续净化,故在环境样品预处理中,通常需要使用加速溶剂萃取-凝胶渗透净化,然而加速溶剂萃取仪和凝胶渗透色谱仪的价格昂贵、维护成本高,因此,该方法不利于在基层和检测一线的普及应用。

本研究拟采用恒温振荡-固相萃取-液相色谱-串联质谱法检测土壤中氟虫腈及其代谢产物,利用恒温振荡仪辅助萃取、固相萃取柱净化,希望实现稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物残留的批量化检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6470 三重四极杆液相色谱-质谱

联用仪、ZORBAX Extend-C18 色谱柱:美国 Agilent 公司产品;IKA MS3 basic 涡旋振荡仪:德国 IKA 公司产品;TDL-5-A 飞鸽牌离心机:中国上海安亭公司产品;Milli-Q 去离子水发生器:美国 Millipore 公司产品;HZ-9311K 落地恒温摇床:中国金坛市盛蓝仪器制造有限公司产品;Supelclean ENVI-18 固相萃取柱(500 mg/3 mL):美国 Supelco 公司产品;石墨化炭黑(GCB 120~400 目):德国 CNW 公司产品。

氟虫腈(fipronil)、氟甲腈(fipronil desulfinyl)、氟虫腈亚砷(fipronil sulfide)和氟虫腈砷(fipronil sulfone)标准物质:纯度均大于 99%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品;乙腈、甲酸:均为色谱纯,美国霍尼韦尔公司产品。

1.2 溶液的配制

1.2.1 标准储备液的配制 分别称取适量的标准物质,用乙腈溶解,配制成 1.0 g/L 的标准储备液,于-18℃避光保存。

1.2.2 混合标准溶液的配制 分别移取适量的标准储备液,用乙腈配制成 10 mg/L 的混合标准溶液,于-18℃避光保存。

1.2.3 基质标准工作溶液的配制 量取一定体积的混合标准溶液,用阴性样品提取净化后,将溶液稀释至适用浓度,配制成基质标准工作溶液,现用现配。

1.3 前处理方法

1.3.1 样品制备 采集具有代表性的稻花鲤养殖泥塘的塘泥,经冷冻干燥、研磨后,过 20 目

筛,然后将其装入密封袋中,于 4℃保存,备用。

1.3.2 提取 准确称取(4±0.02) g 土壤样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 20 mL 乙腈,旋涡混合 1 min,然后将塑料离心管放入 35℃恒温振荡器中,以 150 r/min 振荡 4 h,以 5 000 r/min 离心 5 min,取上清液,定容至 20 mL 比色管,备用。

1.3.3 净化 在 ENVI-18 固相萃取柱上端装入 10 mg GCB 粉末,用 6 mL 乙腈活化并弃去流出液,加入 5 mL 提取液,控制流速不超过 1 滴/秒,并用 3 mL 乙腈洗脱,收集全部流出液于 10 mL 玻璃离心管中,于 35℃水浴中氮吹至干。准确加入 1 mL 乙腈溶解残渣,涡旋震荡 1 min,将溶液移入 2 mL 离心管中,以 10 000 r/min 离心 5 min,用 0.22 μm 滤膜过滤,待 HPLC-MS/MS 检测。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 ZORBAX Extend-C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.8 μm);柱温 35℃;流动相:A 为 0.05%氨水,B 为乙腈;梯度洗脱条件:0~1 min(30%B),1~15 min(30%~60%B),15~17 min(60%~30%B);进样量 5 μL;流速 0.4 mL/min。

1.4.2 质谱条件 电喷雾电离源负离子模式(ESI<sup>-</sup>),多反应监测(MRM)扫描模式,离子源温度 325℃,干燥气流量 10 L/min,雾化气压力 3.10×10<sup>5</sup> Pa,鞘气温度 350℃,鞘气流量 12 L/min,毛细管电压 3 500 V。氟虫腈及其代谢物的质谱参数列于表 1。

| 表 1 氟虫腈及其代谢物的质谱参数                                                    |                         |                            |                                   |                                        |                            |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| Table 1 Mass spectrometry parameters of fipronil and its metabolites |                         |                            |                                   |                                        |                            |
| 化合物<br>Compound                                                      | 电离方式<br>Ionization mode | 保留时间<br>Retention time/min | 离子对<br>Ion pair<br>( <i>m/z</i> ) | 碎片离子<br>Fragment ion<br>( <i>m/z</i> ) | 碰撞能<br>Collision energy/eV |
| 氟虫腈                                                                  | ESI <sup>-</sup>        | 12.798                     | 434.9>330.0*                      | 118                                    | 16                         |
|                                                                      |                         |                            | 434.9>249.9                       | 118                                    | 29                         |
| 氟甲腈                                                                  | ESI <sup>-</sup>        | 13.668                     | 388.0>352.0*                      | 65                                     | 13                         |
|                                                                      |                         |                            | 388.0>283.0                       | 65                                     | 37                         |
| 氟虫腈砷                                                                 | ESI <sup>-</sup>        | 14.965                     | 450.9>415.0*                      | 145                                    | 17                         |
|                                                                      |                         |                            | 450.9>282.0                       | 145                                    | 29                         |
| 氟虫腈亚砷                                                                | ESI <sup>-</sup>        | 14.92                      | 419.0>383.0*                      | 92                                     | 13                         |
|                                                                      |                         |                            | 419.0>262.0                       | 92                                     | 33                         |

注:\* 为定量离子

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理优化

**2.1.1 提取方法的优化** 冷冻干燥使土壤样品紧缩,导致阻力增大,萃取溶剂穿透力降低,有机溶剂很难渗透入土壤基质中萃取残留物。本实验采用恒温振荡法提取土壤中的氟虫腈及其代谢物,在长时间加热及振荡的条件下使目标物逐渐从土壤微粒表面解离至提取剂中,继而提高目标物的萃取效率。为选择适宜的萃取时间,本实验比较了不同振荡时间下4种目标物的回收率,结果示于图1。可见,4种目标物的回收率随着萃取时间的增加而升高,4 h时回收率均在90%左右。因此,选择4 h为最佳萃取时间。与加速溶剂萃取仪及超声波提取仪相比,恒温振荡仪价格低廉、操作简单,可实现样品的批量化处理,利于实验室间的普及。

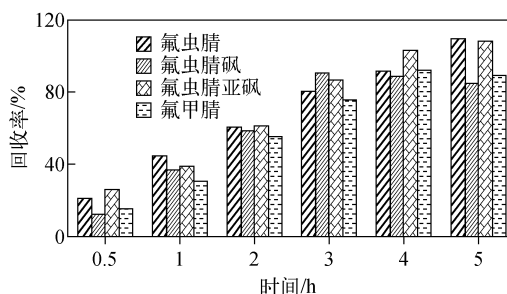


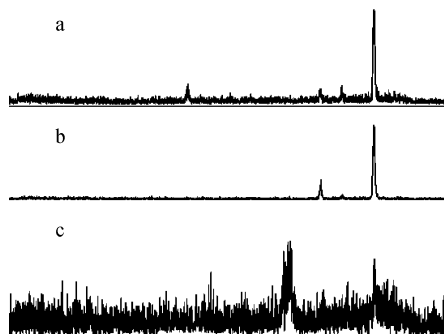
图1 不同提取时间对氟虫腈及其代谢物回收率的影响

Fig. 1 Effect of different extraction time on the recoveries of fipronil and its metabolites

**2.1.2 提取试剂的选择** 乙腈是食品中药物残留分析常用的提取剂,其穿透力强、提取效率高,对土壤中色素、蜡质、脂肪等非极性成分的提取能力弱,有利于样品的后续净化。参考文献[28]的方法,由于氟虫腈及其代谢物为酸性化合物,在乙腈中引入甲酸可抑制目标物的解离,提高溶解度,本实验比较了乙腈、0.1%甲酸-乙腈两种提取溶剂对4种目标物的提取效率。结果表明,乙腈及0.1%甲酸-乙腈对土壤中氟虫腈及其代谢物的提取回收率均在70%~120%之间,但酸化乙腈的基质效应大于50%,相对标准偏差较大,表现为提取液的颜色较深。这可能与稻渔塘泥富含腐殖质、腐殖酸等酸性物质有关,酸化乙腈易将塘泥中腐殖酸等干扰

物质萃取出来,导致其色素干扰明显,因此,选择乙腈作为提取溶剂。

**2.1.3 净化方法的优化** PestiCarb/ $\text{NH}_2$  固相萃取柱由石墨化炭黑和氨基装填而成,可吸附色素、脂肪酸、有机酸等杂质,常被用于土壤提取液的净化。实验发现,采用 PestiCarb/ $\text{NH}_2$  净化稻渔土壤提取液后,其总离子流色谱图上有较大的杂质峰,回收率在56%~137%之间,净化不彻底。这可能与稻渔土壤基质成分复杂有关,受渔业活动的影响,土壤中不仅富含色素、有机酸、腐殖酸等干扰物,还含有蛋白、脂类等杂质。ENVI-18 是硅胶键合三官能十八烷基柱,碳含量高达17%,对脂类等非极性杂质具有较强的吸附能力。本实验选择ENVI-18柱净化稻渔土壤提取液,除氟甲腈的回收率大于120%外,其他化合物的回收率均在70%~120%之间,可能由于对色素杂质净化不完全,净化液呈淡黄色,故在ENVI-18柱上端装入GCB粉末去除色素。结果表明,净化液清澈透明,基线平稳,在去除了杂质峰的同时,还得到了满意的目标物回收率84.5%~103.3%,相对标准偏差小于15%,示于图2。若GCB粉末用量过多,则可吸附目标物,实验最终选择ENVI-18柱和10 mg GCB粉末净化稻渔土壤提取液。



注:a. ENVI-18;b. PestiCarb/ $\text{NH}_2$ ;c. ENVI-18+10 mg GCB

图2 不同萃取柱对提取液的净化效果

Fig. 2 Purification effect of different extraction columns on extraction solutions

### 2.2 色谱条件的优化

氟虫腈及其代谢物为酸性物质,因此在负离子模式下检测,向流动相中加入氨水可促进化合物电离以增强质谱响应,提高仪器

灵敏度,因此选择耐碱性的色谱柱进行分离。Agilent ZORBAX Extend-C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.8 μm)采用双齿键合和双封端技术,提供了高 pH 值(范围在 2~11.5 之间)稳定性,适用于高 pH 值下化合物的分离。本实验比较了在乙腈-水、0.02% 氨水-乙腈、0.05% 氨水-乙腈、0.1% 氨水-乙腈、0.2% 氨水-乙腈为流动相时,目标物的分离度及响应值。结果显示:目标物在乙腈-水溶液中的响应值低于氨水-乙腈溶液,同时其响应值随着氨水浓度的升高而升高,但流动相中氨水浓度过高会缩短仪器管路、转子密封圈等部件的使用寿命。0.1% 氨水体系的 pH 值已高达 10.8,因此,在满足分析要求的前提下,选择 0.05% 氨水-乙腈溶液作为流动相。

### 2.3 质谱条件的优化

氟虫腈及其代谢物的化学结构中均含有 NH<sub>2</sub> 基团,在负离子模式下易失去 H 形成准分子离子。因此,采用流动注射单标准储备液的形式,在  $m/z$  100~2 000 范围内以 ESI<sup>-</sup> 扫描方式获取氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈亚砷和氟虫腈砷的母离子,并在碰撞能 10~50 eV 范围内选择响应最高的 2 种产物离子作为子离子,丰度最强的二级碎片离子作为定量离子,丰度次强的碎片离子作为定性离子,并在此基础上进一步优化锥孔电压、毛细管电压及二级锥孔碰撞电压等参数,使各离子对的响应及信噪比达到最佳值,优化结果列于表 1。锥孔电压主要影响离子进入质谱仪的速度,锥孔电压高,则离子速度快、损失小、灵敏度高,但过高的锥孔电压会增加离子间的碰撞,引起源内裂解,影响检测灵敏度。毛细管电压提供液滴过量电荷,使目标化合物离子化。二级锥孔碰撞电压使进入到一级锥孔的离子发生偏转,可以去除大部分基质,减少干扰。毛细管电压及二级锥孔碰撞电压过低均可导致化合物离子化效率低,过高则会引起离子源内碎裂。

### 2.4 基质效应

为克服基质效应(ME),常用的方法有基质匹配曲线法、稳定同位素内标法等,由于稳定同位素内标价格较昂贵,且并非所有化合物都能找到合适的内标,因此廉价、操作简便的基质

匹配曲线法被广泛应用于液相色谱-质谱法的定性及定量分析。 $ME = (\text{基质匹配标准溶液峰面积} / \text{试剂标准溶液峰面积} - 1) \times 100\%$ 。当  $ME < \pm 10\%$ ,基质效应可忽略,用溶剂标准曲线定量即可;当  $\pm 10\% < ME < \pm 50\%$ ,有基质效应增强或减弱现象,用基质标准曲线定量可适当消除基质效应对定量的影响;当  $ME > \pm 50\%$ ,基质效应对定量的干扰较大,应优化样品预处理方法使  $ME < \pm 50\%$ 。本实验采用基质匹配曲线法对氟虫腈及其代谢物在稻渔土壤中的基质效应进行评价,结果列于表 2。可见,稻渔土壤的 ME 在 6.1%~27.7% 之间,说明稻渔土壤前处理方法可满足分析需要。

### 2.5 方法学考察

**2.5.1 线性范围、检出限和定量限** 在优化的条件下,配制氟虫腈及其代谢物的基质混合标准溶液。经 HPLC-MS/MS 测定后,以农药基质标准溶液质量浓度为横坐标,农药定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线;分别以添加回收样品峰响应值 3 倍和 10 倍噪音的添加浓度为方法检出限(LOD)和定量限(LOQ),其结果列于表 2。氟虫腈及其代谢物在 0.5~100 μg/L 浓度范围内的线性关系良好,相关系数均大于 0.998,检出限和定量限分别为 1.0、3.0 μg/kg。

**2.5.2 回收率与精密度** 以空白稻渔土壤为基质进行加标回收实验,添加浓度分别为 2.5、5.0、12.5 μg/kg,每个添加浓度设 6 个平行实验,并做空白实验,基质匹配标准曲线法进行定量分析,结果列于表 3。4 种化合物的平均加标回收率在 83.5%~110.3% 之间,相对标准偏差在 1.9%~11.5% 之间,均小于 15%,表明该方法具有较好的回收率和重现性,可满足稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物残留的分析需求。

## 3 实际样品检测

将本方法用于 30 份稻渔土壤样品中氟虫腈及其代谢物残留的检测。结果表明:1 份样品中检出氟虫腈残留,含量为 1.52 μg/kg,4 份样品中检出氟虫腈砷残留,含量分别为 1.05、1.27、1.38、1.58 μg/kg,其余组分无检出。发现氟虫腈砷是氟虫腈的主要降解产物,这与文献[29]的结论一致。

表 2 氟虫腈及其代谢物在土壤基质中的回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients ( $r^2$ ), limits of detection (LODs), limits of quantitation (LOQs) of fipronil and its metabolites

| 化合物<br>Compound | 回归方程<br>Regression equation | 相关系数<br>Correlation coefficient<br>( $r^2$ ) | 基质效应<br>Matrix effect | 检出限<br>LOD/( $\mu\text{g/kg}$ ) | 定量限<br>LOQ/( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|-----------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 氟虫腈             | $y=7996.481980x-547.734795$ | 0.9995                                       | 9.1                   | 1.0                             | 3.0                             |
| 氟甲腈             | $y=1251.614139x-414.260023$ | 0.9980                                       | 22.9                  | 1.0                             | 3.0                             |
| 氟虫腈砒            | $y=7737.156107x-928.040001$ | 0.9984                                       | 6.1                   | 1.0                             | 3.0                             |
| 氟虫腈亚砒           | $y=6918.806559x-431.665484$ | 0.9998                                       | 27.7                  | 1.0                             | 3.0                             |

表 3 稻渔土壤中 4 种农药的回收率和精密度 ( $n=6$ )

Table 3 Average recovery and precision of 4 kinds of pesticides in rice fishing soil ( $n=6$ )

| 化合物<br>Compound | 添加浓度 Added concentration |                 |                    |                 |                       |                 |
|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|                 | 2.5 $\mu\text{g/kg}$     |                 | 5 $\mu\text{g/kg}$ |                 | 12.5 $\mu\text{g/kg}$ |                 |
|                 | 回收率<br>Recovery/%        | 相对标准偏差<br>RSD/% | 回收率<br>Recovery/%  | 相对标准偏差<br>RSD/% | 相对标准偏差<br>RSD/%       | 相对标准偏差<br>RSD/% |
| 氟虫腈             | 109.0                    | 3.9             | 108.0              | 2.0             | 97.0                  | 2.8             |
| 氟甲腈             | 105.0                    | 2.3             | 101.0              | 4.7             | 84.5                  | 1.9             |
| 氟虫腈砒            | 95.5                     | 3.0             | 97.7               | 11.5            | 103.0                 | 2.3             |
| 氟虫腈亚砒           | 91.7                     | 8.3             | 110.3              | 4.6             | 83.5                  | 2.1             |

4 结论

本工作建立了高效液相色谱-串联质谱法测定稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物残留。采用恒温振荡法萃取、固相萃取柱净化、高效液相色谱-串联质谱法检测,检出限和定量限分别为 1.0、3.0  $\mu\text{g/kg}$ ,平均回收率在 83.5%~110.3%之间,相对标准偏差在 1.9%~11.55%之间,能够满足《NY/T 788—2018 农作物中农药残留试验准则》要求<sup>[30]</sup>。该方法操作简单、经济、准确可靠、重现性好,有利于在基层和检测一线的普及应用,可为稻渔土壤中氟虫腈及其代谢物的残留监控提供技术手段。

参考文献:

[1] GUNASEKARE A S, TRUONG T, GOH K S, SPURLOCK F, TJEERDEMA R S. Environmental fate and toxicology of fipronil[J]. J Pestic Sci, 2007, 32(3): 189-199.

[2] TAYLOR M A. Recent developments in ectoparasitocides[J]. Vet J, 2001, 161(3): 253-268.

[3] 张芳芳,洪雅青,张辛. 氟虫腈的毒理学研究进展[J]. 职业与健康,2008,24(20):2 211-2 213.

ZHANG Fangfang, HONG Yaqing, ZHANG Xin. Advance in toxicological study on fipronil[J]. Occup and Health, 2008, 24(20): 2 211-2 213(in Chinese).

[4] 徐广春,顾中言,杨玉清,徐德进,许小龙,石伟山. 氟虫腈的应用与风险研究进展[J]. 现代农药,2008,7(2):1-11.

XU Guangchun, GU Zhongyan, YANG Yuqing, XU Dejin, XU Xiaolong, SHI Weishan. Progress in research on risks of pesticide fipronil and its application[J]. Modern Agrochemicals, 2008, 7(2): 1-11(in Chinese).

[5] 卢中秋,杜圆圆. 新型吡啶类杀虫剂-锐劲特急性中毒 2 例报告[J]. 中国急救医学,2002,22(3):175.

LU Zhongqiu, DU Yuanyuan. Acute poisoning of a new pyrazole insecticide regent; a report of 2 cases[J]. Chinese Journal of Critical Care Medicine, 2002, 22(3): 175(in Chinese).

[6] ZHOU Y, XU D M, CHEN D J, ZHANG Z G, ZHENG X H, FANG E H. Determination of fipronil and its metabolites in tea by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011,

- 29(7): 656-661.
- [7] HURLEY P M. Mode of carcinogenic action of pesticides inducing thyroid follicular cell tumors in rodents[J]. *Environ Health Persp*, 1998, 106(8): 437-445.
- [8] AAJOUD A, RAVANEL P, TISSUT M. Fipronil metabolism and dissipation in a simplified aquatic ecosystem[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(5): 1 347-1 352.
- [9] 郝杰,邵瑞婷,姜洁,贺小蔚. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡蛋、鸡肉中氟虫腈及其代谢物残留[J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 318-323.
- HAO Jie, SHAO Ruiting, JIANG Jie, HE Xiaowei. Determination of fipronil and its metabolites residues in chicken meat and eggs by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2019, 40(2): 318-323(in Chinese).
- [10] 农业部. 中华人民共和国农业部公告 第 1157 号 [EB/OL]. (2009-02-08)[2017-08-23]. [http://www.moa.gov.cn/zwlrm/tzgg/gg/200902/t20090227\\_1226994.htm](http://www.moa.gov.cn/zwlrm/tzgg/gg/200902/t20090227_1226994.htm).
- [11] STEVENS M M, HELLIWELL S, WARREN G N. Fipronil seed treatments for the control of chironomid larvae (Diptera: Chironomidae) in aerially-sown rice crops[J]. *Field Crops Research*, 1998, 57(2): 195-207.
- [12] GE J, CUI K, YAN H Q, LI Y, CHAI Y Y, LIU X J, CHENG J F, YU X Y. Uptake and translocation of imidacloprid, thiamethoxam and difenoconazole in rice plants[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226: 479-485.
- [13] BONMATIN J M, GIORIO C, GIROLAMI V, GOULSON D, KREUTZWEISER D P, KRUPKE C, LIESS M, LONG E, MARZARO M, MITCHELL E A D, NOOME D A, SIMONDELSON N, TAPPARO A. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 35-67.
- [14] WANG Z W, CHEN J H, ZHAN T R, HE X P, WANG B D. Simultaneous determination of eight neonicotinoid insecticides, fipronil and its three transformation products in sediments by continuous solvent extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189: 110 002.
- [15] WANG T L, HU J Y, LIU C L. Simultaneous determination of insecticide fipronil and its metabolites in maize and soil by gas chromatography with electron capture detection[J]. *Environ Monit Assess*, 2014, 186(5): 2 767-2 774.
- [16] ZHANG Y, ZHAO Y G, CHENG H L, MUHAMMAD N, CHEN W S, ZENG X Q, ZHU Y. Fast determination of fipronil and its metabolites in seafood using PRiME pass-through cleanup followed by isotope dilution UHPLC-MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(15): 1 673-1 679.
- [17] 吴伟,范立明. 水产养殖环境的污染及其控制对策[J]. *中国农业科技导报*, 2014, 16(2): 26-34.
- WU Wei, FAN Liming. Pollution of aquaculture environment and its control countermeasures[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2014, 16(2): 26-34(in Chinese).
- [18] MICHEL N, FREESE M, BRINKMANN M, POHLMANN J D, HOLLERT H, KAMMANN U, HAARICH M, THEOBALD N, GERWINSKI W, ROTARD W, HANEL R. Fipronil and two of its transformation products in water and European eel from the river Elbe[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 171-179.
- [19] 叶倩,邓义才,路大海,骆冲,梁应坤,丁海权. 气相色谱法测定蔬菜水果中氟虫腈等 6 种农药残留[J]. *农药*, 2016, 55(1): 51-54.
- YE Qian, DENG Yicai, LU Dahai, LUO Chong, LIANG Yingkun, DING Haiquan. Simultaneous determination of residues of fipronil et. six pesticides in vegetable and fruits by gas chromatography with electron capture detector[J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(1): 51-54(in Chinese).
- [20] 赵丽,洪雪花,荣国琼,董玉英,师真. 气相色谱法测定水果中氟虫腈农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3 921-3 924.
- ZHAO Li, HONG Xuehua, RONG Guoqiong, DONG Yuying, SHI Zhen. Determination of fipronil residues in fruit by gas chromatography[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8(10): 3 921-3 924(in Chinese).
- [21] 沈伟健,柳茜,张睿,余可垚,蔡理胜,刘艳,王红. 气相色谱-负化学源质谱法测定禽蛋及蛋制品中

- 氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1 224-1 228.
- SHEN Weijian, LIU Han, ZHANG Rui, YU Keyao, CAI Lisheng, LIU Yan, WANG Hong. Determination of fipronil and its metabolites in eggs products with gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1 224-1 228(in Chinese).
- [22] 陈珊珊, 丁丞, 郭立新, 马晓东, 林燕. 气相色谱-负化学电离-质谱联用技术检测痕量氟虫腈及代谢物的漂移对池塘水和虾体的影响[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 274-281.
- CHEN Shanshan, DING Cheng, GUO Lixin, MA Xiaodong, LIN Yan. The influence of fipronil and its metabolites drift in water pond and shrimp using GC-NCI/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 274-281(in Chinese).
- [23] 张爱芝, 李湘江, 王志强, 张书芬, 宋悦, 曹丽丽, 蔡君美, 陈林吉. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鸡蛋中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 色谱, 2018, 36(8): 745-751.
- ZHANG Aizhi, LI Xiangjiang, WANG Zhiqiang, ZHANG Shufen, SONG Yue, CAO Lili, CAI Junmei, CHEN Linji. Rapid determination of fipronil and its metabolite residues in eggs using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(8): 745-751(in Chinese).
- [24] 林涛, 樊建麟, 杨东顺, 刘兴勇, 邵金良, 李彦刚, 刘宏程. 低温液液萃取/超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鲜枣中氟虫腈及代谢物[J]. 分析测试学报, 2015, 34(12): 1 360-1 365.
- LIN Tao, FAN Jianlin, YANG Dongshun, LIU Xingyong, SHAO Jinliang, LI Yangang, LIU Hongcheng. Determination of fipronil and its metabolites in fresh jujube by low temperature liquid-liquid extraction/ultra high liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(12): 1 360-1 365(in Chinese).
- [25] 陈晶燕, 陈万勤, 刘柱, 梁晶晶, 丁宇琦, 赵超群, 罗金文. HPLC-MS/MS 法同时测定鸡肉中 40 种糖皮质激素和 9 种非甾体抗炎药物残留[J]. 质谱学报, 2019, 40(2): 123-130.
- CHEN Jingyan, CHEN Wanqin, LIU Zhu, LIANG Jingjing, DING Yuqi, ZHAO Chaoqun, LUO Jinwen. Simultaneous determination of residues of 40 glucocorticoids and 9 non-steroidal anti-inflammatory drugs in chicken tissues by HPLC-MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(2): 123-130(in Chinese).
- [26] 姚清华, 李捷, 柯秋璇, 颜孙安, 林虬. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定银耳中的 8 种农药残留[J]. 分析科学学报, 2020, 36(1): 106-110.
- YAO Qinghua, LI Jie, KE Qiuxuan, YAN Sunan, LIN Qiu. Determination of eight pesticide residues in tremella fuciformis berk by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(1): 106-110(in Chinese).
- [27] 刘潇雅, 徐源洲, 贺南南, 李辉信, 胡锋, 徐莉. 土壤磺胺类抗生素固相萃取-高效液相色谱法的构建与优化[J]. 土壤, 2019, 51(6): 1 129-1 136.
- LIU Xiaoya, XU Yuanzhou, HE Nannan, LI Huixin, HU Feng, XU Li. Optimization and detecting sulfamethoxazole in soils using solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. Soils, 2019, 51(6): 1 129-1 136(in Chinese).
- [28] 郭德华, 时逸吟, 李优, 伊雄海, 邓晓军, 肖文清, 王键, 李霄, 柳菡, 沈伟健. 固相萃取-液相色谱-四极杆飞行时间质谱法快速筛查禽蛋及蛋制品中氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1 216-1 223.
- GUO Dehua, SHI Yiyin, LI You, YI Xionghai, DENG Xiaojun, XIAO Wenqing, WANG Jian, LI Xiao, LIU Han, SHEN Weijian. Rapid screening of fipronil and its metabolites in egg and egg products by solid phase extraction-liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1 216-1 223(in Chinese).
- [29] LI H Z, SUN B Q, LYDY M J, YOU J. Sediment-associated pesticides in an urban stream in Guangzhou, China: implication of a shift in pesticide use patterns[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(5): 1 040-1 047.
- [30] NY/T 788—2018 农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- (收稿日期: 2020-07-20; 修回日期: 2020-12-04)