气相色谱-负化学源-质谱法测定茶叶中的氟虫腈及其代谢物

马艺荧[1]，郝　宇[2]，张　鹏[3]，刘萌萌[1]，于　洋[1]，孙欣瑶[1]，于力涛[1,*]
（1.黑龙江省绿色食品科学研究院，黑龙江 哈尔滨　150028；2.哈尔滨商业大学旅游烹饪学院，黑龙江 哈尔滨　150028；3.绥化学院招生就业处，黑龙江 绥化　152000）

摘　要：建立气相色谱-负化学源-质谱法测定茶叶中氟虫腈及其代谢物：氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜。采用乙腈提取茶叶中的氟虫腈及其代谢物，并通过正己烷液液分配后，经PSA-SPE柱净化。采用气相色谱-负化学源-质谱法进行氟虫腈及其代谢物的检测，外标法定量。结果表明，茶叶中的氟虫腈及其代谢物在16 min内被分离。方法中4 种目标物的线性范围为0.002～0.200 μg/mL，相关系数R^2＞0.999，检出限（R_{SN}=10）为0.002 mg/kg，相对标准偏差低于5%。在添加量为0.002、0.010 mg/kg和0.020 mg/kg时，加标回收率在96.33%～102.50%之间。本方法线性范围广、准确性高、重复性好，可以快速准确地对市售茶叶中氟虫腈及其代谢物进行痕量检测分析。

关键词：氟虫腈及其代谢物；气相色谱-负化学源-质谱法；茶叶；提取；净化

Determination of Fipronil and Its Metabolites in Tea by Gas Chromatography-Negative Ion Chemical Ionization-Mass Spectrometry

MA Yiying[1], HAO Yu[2], ZHANG Peng[3], LIU Mengmeng[1], YU Yang[1], SUN Xinyao[1], YU Litao[1,*]
(1. Heilongjiang Academy of Green Food Science, Harbin　150028, China; 2. College of Toursim and Cuisine, Harbin University of Commerce, Harbin　150028, China; 3. Enrollment and Employment Divison, Suihua University, Suihua　152000, China)

Abstract: In this paper, a gas chromatography-negative ion chemical ionization-mass spectrometry (GC-NICI-MS) method was established for the determination of fipronil and its metabolites fipronil sulfone and fipronil sulfoxide in tea. Fipronil and its metabolites were extracted from samples with acetonitrile, purified by liquid-liquid partition with *n*-hexane followed by chromatography on a PSA-SPE column, detected by GC-NICI-MS, and quantified by external standard method. The results showed that chromatographic separation was achieved within 16 min. The linear range for the four analytes was 0.002−0.200 μg/mL, with correlation coefficient (R^2) larger than 0.999. The detection limit (R_{SN} = 10) was 0.002 mg/kg, and the relative standard deviation (RSD) was less than 5%. At spiked concentration levels of 0.002, 0.010 and 0.020 mg/kg, the recoveries ranged from 96.33% to 102.50%. The developed method has a wide linear range, high accuracy and good repeatability, and allows the rapid and accurate detection of trace amounts of fipronil and its metabolites in commercially available tea.

Keywords: fipronil and its metabolites; gas chromatography-negative ion chemical ionization-mass spectrometry; tea; extraction; purification

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220316-172

中图分类号：TS207.3　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630（2023）02-0351-06

引文格式：

马艺荧, 郝宇, 张鹏, 等. 气相色谱-负化学源-质谱法测定茶叶中的氟虫腈及其代谢物[J]. 食品科学, 2023, 44(2): 351-356. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220316-172.　http://www.spkx.net.cn

MA Yiying, HAO Yu, ZHANG Peng, et al. Determination of fipronil and its metabolites in tea by gas chromatography-negative ion chemical ionization-mass spectrometry[J]. Food Science, 2023, 44(2): 351-356. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220316-172.　http://www.spkx.net.cn

收稿日期：2022-03-16

基金项目：国家乳业技术创新中心标准与检测平台建设研究项目（CZKYF2020A002）

第一作者简介：马艺荧（1994—）（ORCID: 0000-0001-8589-8865），女，助理工程师，硕士，研究方向为农产品加工与发酵工程。E-mail: mayiying0511@sina.com

*通信作者简介：于力涛（1981—）（ORCID: 0000-0002-6401-2479），男，工程师，硕士，研究方向为食品检测与仪器分析。E-mail: 7293811@qq.com

氟虫腈是一种具有苯环结构的小分子化合物，作为一类广谱杀虫剂[1-2]使用，因具有杀虫活性高、应用范围广的特点，被广泛用于蔬菜、水果等[3-4]农产品领域，故其可通过食物链生物积累进入生物体内。研究表明，短期摄入大量氟虫腈可能出现恶心、呕吐、腹痛等急性中毒症状，同时会对神经系统造成损伤；长期摄入可能损害肝、肾、甲状腺等[5-6]器官组织，甚至产生生殖及发育毒性[7-9]。同时由于在自然环境中氟虫腈可降解为氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜，且其3 种代谢产物毒性均高于氟虫腈，并易储存于富含脂质的组织，对人体健康具有更大的威胁[10]。世界卫生组织将氟虫腈列为对人类有中等毒性化学品[11]。

中国是茶叶的发源地，是世界上第一产茶大国，生产的茶叶种类主要有红茶、绿茶、白茶、黄茶、乌龙茶和黑茶六大类。茶作为一种健康饮品，茶叶的品质尤为重要。茶树适宜生长在地势高、湿度大的地区，茶叶在生长过程中易出现病虫害，使用氟虫腈杀虫剂成为控制其危害茶树的主要手段，与此同时茶叶农药残留问题也日益严重。2006—2014年，我国出口到日本的乌龙茶和绿茶因农药残留超标分别被通报87 次和12 次，其中氟虫腈超标被通报22 批次，占被通报总次数的22%[12]。2017年，我国出口乌龙茶被日本通报氟虫腈超标，检出量为0.009 mg/kg，超出了日本对茶叶中氟虫腈的限量0.002 mg/kg[13]。欧洲食品安全局规定鸡蛋中的氟虫腈最高限量为0.01 mg/kg；GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》规定水果、蔬菜、蛋类中的氟虫腈最大限量为0.005～0.02 mg/kg，小麦、大麦、燕麦等谷物的氟虫腈最大限量为0.002 mg/kg；欧盟委员会规定氟虫腈在谷物、蔬菜、茶叶等食品中的限量为0.005 mg/kg。因此建立高效、快速、准确的茶叶中氟虫腈及其代谢物检测方法，对茶叶中的氟虫腈及其代谢物残留的监测具有重要意义。

目前，食品中氟虫腈及其代谢物的检测方法主要有气相色谱法[14-16]、液相色谱法[4,17-18]、液相色谱-串联质谱法[19-20]、气相色谱-串联质谱法[21-24]等。其中气相色谱-串联质谱法是氟虫腈的主要定量分析方法，具有检测线性关系良好、分析定性及定量准确等优点，是目前较理想的检测方法[25-26]。尤其是气相色谱-负化学源-质谱法，具有离子碎裂少、响应值高[27]、抗干扰能力强的优点，在农残药残的检测中有广泛应用[5]，而其在茶叶中检测氟虫腈及其代谢物的报道较少。因此，本实验对茶叶氟虫腈及其代谢物中样品处理条件：提取剂的选择、提取剂的用量和净化柱的选择进行研究，从而建立一种适合测定茶叶中氟虫腈及其代谢物含量的气相色谱-负化学源-质谱法，并使用建立的方法测定市售茶叶中的氟虫腈及其代谢物，该方法稳定性和重复性良好、准确度和灵敏度高，能为茶叶的质量安全控制提供可靠依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

茶叶30 份：绿茶10 份、红茶10 份、乌龙茶5 份、黑茶5 份均为市售。

标准品：氟虫腈（CAS号：120068-37-3，100 μg/mL）、氟甲腈（CAS号：205060-65-3，100 μg/mL）、氟虫腈砜（CAS号：120068-36-2，100 μg/mL）、氟虫腈亚砜（CAS号：120067-83-6，100 μg/mL） 北京坛墨质检科技有限公司；乙腈、丙酮、正己烷、甲醇（均为残留级），氯化钠（优级纯） 天津市科密欧化学试剂有限公司；CNWBOND PSA SPE Cartridge（PSA-SPE柱）（规格为500 mg/6 mL）、CNWBOND Carbon-GCB SPE Cartridge（GCB-SPE柱）（规格为500 mg/6 mL）、0.22 μm针式过滤器（有机相） 上海安谱实验科技股份有限公司；SUPELCLEAN ENVI-18（ENVI-18-SPE柱）（规格为500 mg/6 mL） 默克化工技术（上海）有限公司。

1.2 仪器与设备

8890-7000D三重四极杆气相色谱-质谱联用仪（配化学源及Mass hunter数据处理系统）、HP-5MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm） 美国安捷伦科技有限公司；FS-100粉碎机 华能科技有限公司；Dynamica VELOCITY 18R高速台式离心机 上海驭锘实业有限公司；MMS-520·5020型振荡器 东京理化有限公司；T 10 basic ULTRA-TURRAX®均质器 德国IKA公司；LabTech H150-100LT旋转蒸发仪 莱伯泰科仪器股份有限公司；TTL-DCII®氮吹仪 北京同泰联科技发展有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

分别移取氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜标准品1 mL，用丙酮分别定容到10 mL，配制质量浓度为10 μg/mL的氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜标准储备溶液，－18 ℃贮存备用。分别取上述溶液0.2 mL，用丙酮-正己烷（3∶7，*V*/*V*）定容到10 mL，充分混匀，配制成质量浓度为0.2 μg/mL的标准混合使用液。

1.3.2 样品处理

取茶叶样品500 g，用磨碎机全部磨碎，并通过2.0 mm圆孔筛，混匀，放入密封瓶中备用。

称取2.0 g茶叶样品，加入10 mL水混匀，再加入20 mL乙腈，高速匀浆提取2 min，再加入1 g氯化钠，400 r/min剧烈振荡20 min，5 000 r/min离心10 min，待净化。

取10 mL上层提取液至50 mL具塞离心管中，加入10 mL正己烷，振摇3 min，静置分层后弃去上层正己烷相，再加入10 mL正己烷重复操作1 次；将下层乙腈相转

移至浓缩瓶中，40 ℃旋转蒸发至近干，加入1.0 mL丙酮-正己烷（3∶7，*V*/*V*）溶解。

使用5 mL丙酮-正己烷（3∶7，*V*/*V*）活化PSA-SPE柱。将样液倾入PSA-SPE柱中，用10 mL丙酮-正己烷（3∶7，*V*/*V*）进行洗脱，控制流速不大于2 mL/min。收集全部洗脱液于浓缩瓶中，40 ℃氮吹至近干，用丙酮-正己烷（3∶7，*V*/*V*）溶解并定容至1.0 mL，使用0.22 μm滤膜针头滤器过滤后装入进样瓶，待测定，每个样品平行测定3 次。

1.3.3 系列标准工作液的配制

分别取适量氟虫腈及其代谢物标准混合使用液，用丙酮-正己烷稀释，配制成质量浓度为0.002、0.010、0.050、0.100、0.200 μg/mL的氟虫腈及其代谢物系列标准工作液。

1.3.4 色谱条件

HP-5MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；载气为氦气；进样口温度250 ℃；升温程序：初始温度70 ℃，保持0 min，然后以30 ℃/min升温至200 ℃保持10 min，再以50 ℃/min升温至270 ℃保持4 min；接口温度280 ℃；进样量1 μL；进样方式为不分流进样；流量1 mL/min。

1.3.5 质谱条件

电离方式：负化学电离；离子源温度150 ℃；四极杆温度150 ℃；反应气：甲烷；测定方式：选择离子监测方式；溶剂延迟6 min。4 种目标物的检测参数见表1。

表 1 氟虫腈及其代谢物的检测参数

Table 1 Mass spectrometric parameters for fipronil and its metabolites

目标物	保留时间/min	*m/z*	
		定量离子	定性离子
氟虫腈	12.347	366	333，368，400
氟甲腈	8.888	352	316，318，354
氟虫腈砜	15.383	416	347，383，385
氟虫腈亚砜	11.957	384	350，386，387

1.4 数据处理

采用气相色谱-质谱联用仪配备的定量分析软件Mass hunter、Microsoft Excel和Origin 2021对检测结果进行统计和分析。

2 结果与分析

2.1 提取剂的选择

常见的提取剂有甲醇、丙酮、乙腈和正己烷等[21]。由于加入氯化钠后甲醇与水相分层效果不明显。故选择丙酮、乙腈和正己烷为提取剂，以加标量为0.010 mg/kg的空白茶叶样品为研究对象，提取剂添加量为20 mL，经过PSA-SPE柱净化，进行氟虫腈及其代谢物的提取效果的研究，结果见表2、图1。

表 2 不同提取剂对氟虫腈及其代谢物的提取效果

Table 2 Extraction efficiencies of different solvents for fipronil and its metabolites

目标物	RSD/%		
	丙酮	乙腈	正己烷
氟虫腈	2.83	0.40	1.87
氟甲腈	3.04	2.82	2.06
氟虫腈砜	2.15	2.99	5.92
氟虫腈亚砜	5.87	3.00	3.56

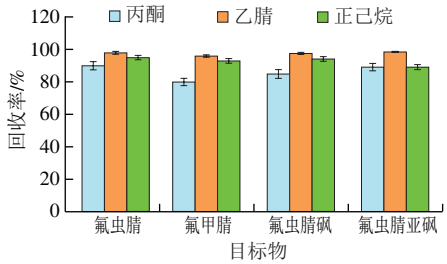


图 1 不同提取剂对氟虫腈及其代谢物回收率的影响

Fig. 1 Effects of different extractants on the recoveries of fipronil and its metabolites

结果表明，当4 种目标物添加量为0.010 mg/kg，丙酮提取目标物时，其对4 种目标物的提取回收率为85.23%～90.70%，相对标准偏差（relative standard deviation，RSD）不大于5.87%；乙腈对4 种目标物的提取回收率为96.00%～98.52%，RSD不大于3.00%；正己烷对4 种目标物的提取回收率为89.34%～95.75%，RSD不大于5.92%。由此可见使用乙腈作为提取剂时目标物的回收率均高于使用丙酮和正己烷作为提取剂时目标物的回收率，差异显著（$P<0.05$），这是由于乙腈极性大、穿透性强，与4 种目标物极性更相似，故乙腈的提取率最高[28]。

2.2 提取剂的用量

分别添加5、10、15、20、25、30、35 mL乙腈对加标量为0.200 mg/kg的空白茶叶样品中4 种目标物进行提取，经过PSA-SPE柱净化，结果见图2。

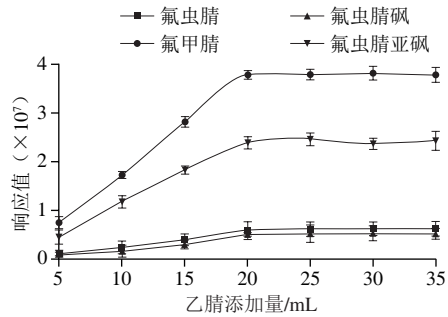


图 2 不同提取剂用量对氟虫腈及其代谢物的提取效果

Fig. 2 Effect of acetonitrile dosage on the recoveries of fipronil and its metabolites

由图2可以看出，随着乙腈添加量的增加，4 种目标物的响应值也不断增加，当乙腈添加量为20 mL时，氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜响应值达到最大，且随着乙腈用量继续增加，4 种目标物的响应值与乙腈添加量为20 mL时相当，这说明在乙腈添加量为20 mL时4 种目标物能被完全提取出来，故选择20 mL作为提取剂的最适用量。

2.3 净化柱的选择

PSA可吸附蛋白质、色素以及极性较高的酸性物质[29]。C_{18}可除去脂类、花青素、蜡质等物质，GCB可除去叶绿素、叶黄素、类胡萝卜素等色素和甾醇等[19]。以加标量为0.010 mg/kg的空白茶叶样品为研究对象，对比3 种净化柱对氟虫腈及其代谢物的净化效果，结果见图3。

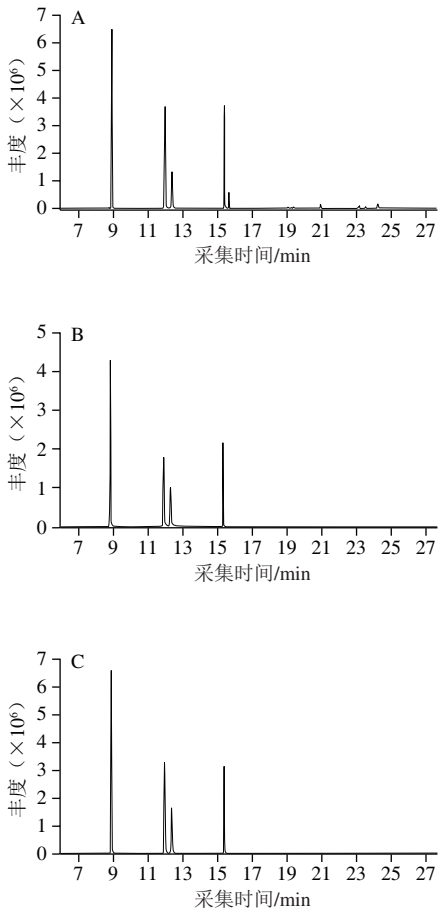


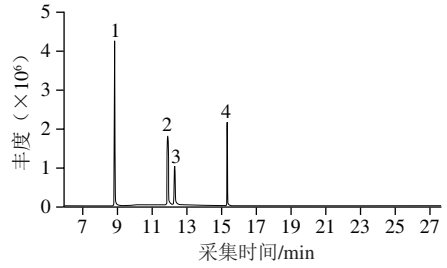
图 3 ENVI-18-SPE柱（A）、GCB-SPE柱（B）和PSA-SPE柱（C）净化氟虫腈及其代谢物的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of fipronil and its metabolites purified by ENVI-18-SPE cartridge (A), GCB SPE cartridge (B) or PSA SPE cartridge (C)

结果显示，3 种小柱均可起到净化的效果，但经ENVI-18-SPE柱净化后的4 种目标物，杂质峰较多，且响应值较高，对目标化合物检出限附近浓度影响较大，这是由于茶叶样品经其净化后还残留其他杂质。GCB-SPE柱净化后的4 种目标物存在被吸附的现象，响应值均低于其他2 种净化柱的净化结果。PSA-SPE柱净化的4 种目标物分离效果较好，响应值较高，故选择PSA-SPE柱。

2.4 标准曲线和线性关系

由图4可知，4 种目标物在16 min内可以完全分离，分离效果好，达到了基线分离。



1.氟甲腈；2.氟虫腈亚砜；3.氟虫腈；4.氟虫腈砜。

图 4 氟虫腈及其代谢物的标准图谱

Fig. 4 Chromatogram of standard mixture of fipronil and its metabolites

以氟虫腈及其代谢物系列标准工作液质量浓度为横坐标，响应值为纵坐标绘制标准曲线，得出线性范围；采用空白样品添加目标化合物的方法，选取同一空白茶叶样品，向其添加目标化合物，添加水平为0.002 mg/kg，平行测定10 次，根据信噪比法，典型可接受的信噪比为2∶1或3∶1[30]，本方法将平均信噪比为10∶1时的含量作为检出限，结果见表3。

表 3 氟虫腈及其代谢物的线性回归方程

Table 3 Linear regression equations of fipronil and its metabolites

目标物	回归方程	相关系数R^2	线性范围/（μg/mL）	检出限/（mg/kg）
氟虫腈	y=120 520 589.166 727x−242 395.039 314	0.999 30	0.002～0.200	0.002
氟甲腈	y=717 018 798.960 887x−566 611.006 353	0.999 88	0.002～0.200	0.002
氟虫腈砜	y=146 025 796.576 153x−196 044.966 809	0.999 02	0.002～0.200	0.002
氟虫腈亚砜	y=512 239 458.254 102x−767 236.723 039	0.999 79	0.002～0.200	0.002

由表3可知，4 种目标物在0.002～0.200 μg/mL范围内线性良好，相关系数R^2大于0.999，响应值和氟虫腈及其代谢物含量之间具有显著的线性相关性。检出限均为0.002 mg/kg，该方法灵敏度高，可以满足氟虫腈及其代谢物测定的要求。

2.5 重复性、精密度及正确度

选取同一空白茶叶样品，向其添加目标化合物，添加量分别为0.010、0.050 mg/kg和0.100 mg/kg，平行测定7 次，RSD小于5%，表明该方法重复性良好，精密度良好，达到分析要求，结果见表4。

表 4 精密度实验结果（*n*=7）

Table 4 Results of precision tests (*n* = 7)

目标物	平均值/（mg/kg）	RSD/%
氟虫腈	0.010±0.000	1.33
	0.049±0.001	0.29
	0.097±0.002	2.52
氟甲腈	0.010±0.001	2.02
	0.048±0.002	0.72
	0.096±0.001	2.26
氟虫腈砜	0.010±0.001	3.16
	0.048±0.001	1.83
	0.098±0.002	1.96
氟虫腈亚砜	0.010±0.000	1.89
	0.048±0.001	1.27
	0.096±0.003	0.23

选取同一空白茶叶样品，向其添加目标化合物，以检出限的1、5 倍和10 倍，在线性范围内选取0.002、0.010 mg/kg和0.020 mg/kg三个添加水平，每个样品进行3 次平行测定，得各水平加标回收率在96.33%～102.50%之间，符合检测方法确认的技术要求[31]，结果见表5。

表 5 正确度实验结果（*n*=3）

Table 5 Results of spiked recovery tests (*n* = 3)

目标物	平均本底值/（mg/kg）	加标量/（mg/kg）	样品测定值/（mg/kg）	回收率/%
氟虫腈	ND	0.002	0.002±0.000	101.67±2.36
		0.010	0.010±0.001	97.33±0.94
		0.020	0.019±0.003	96.50±0.71
氟甲腈	ND	0.002	0.002±0.000	98.17±1.93
		0.010	0.010±0.002	97.40±1.18
		0.020	0.019±0.002	96.83±0.24
氟虫腈砜	ND	0.002	0.002±0.000	102.50±1.22
		0.010	0.010±0.000	96.33±0.47
		0.020	0.020±0.002	101.50±0.82
氟虫腈亚砜	ND	0.002	0.002±0.000	101.33±1.55
		0.010	0.010±0.001	99.93±3.47
		0.020	0.019±0.001	97.12±2.03

注：ND.未超出检出限。下表同。

2.6 样品测定

使用本研究建立的气相色谱-负化学源-质谱法对30 份不同种类、不同批次的市售茶叶进行检测分析，并对乌龙茶中未检出样品进行加标回收测试，理论加标值为0.020 mg/kg，结果见表6。

表 6 不同市售茶叶的氟虫腈及其代谢物含量

Table 6 Results of determination of fipronil and its metabolites in different types of commercial tea by GC-NICI-MS

目标物	含量/（mg/kg）				检出率/%	未检出样品加标/（mg/kg）
	绿茶	红茶	乌龙茶	黑茶		
氟虫腈	ND～0.003±0.001	ND	ND	ND	3.33	0.019±0.000
氟甲腈	ND	ND	ND	ND	0.00	0.020±0.001
氟虫腈砜	ND	ND～0.004±0.001	ND	ND	3.33	0.020±0.001
氟虫腈亚砜	ND	ND	ND	ND	0.00	0.019±0.001

由表6可知，30 份茶叶样品中氟虫腈及其代谢物检出率为6.67%，其中10 份绿茶中有1 批次氟虫腈含量为（0.003±0.001） mg/kg，10 份红茶中有1 批次氟虫腈砜含量为（0.004±0.001） mg/kg，5 份乌龙茶和5 份黑茶中未检出氟虫腈及其代谢物，加标回收实验回收率较好，说明本次市售茶叶检测实验正确度较好，数据可信度高。

检出样品中氟虫腈及其代谢物总量（以氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜之和计）高于日本规定的茶叶中氟虫腈的最大残留量0.002 mg/kg，但未达到欧盟规定蔬菜中氟虫腈的最大残留量0.005 mg/kg。GB 2763—2021《食品中农药最大残留限量》中，未对茶叶中氟虫腈及其代谢物做出限量规定，表明其作为农药禁止在茶叶中使用。鉴于氟虫腈对甲壳类水生生物和蜜蜂具有较高风险，在水和土壤中降解慢，我国在2009年就对其限制使用[32]，只允许卫生用或作为部分旱田种子包衣剂使用。茶叶样品中氟虫腈及其代谢物的检出，可能存在茶农非法使用氟虫腈的现象，亦或是氟虫腈被施用后，对环境造成污染，从而被茶树吸收，导致茶叶中检出氟虫腈及其代谢物。针对该现象，国家应加强对氟虫腈的管理，如对食品中氟虫腈及其代谢物进行定期抽检和风险评估，同时还应对环境中氟虫腈及其代谢物的污染进行监测，加强监管，引导农民科学选购与使用农药，确保农业生产、环境及食品安全。

茶叶中氟虫腈及其代谢物超过最大残留量也不能说明其对人体有高暴露风险，应结合不同人群实际饮茶量和冲泡方式进行综合分析，可根据泡茶工艺展开研究并进行暴露分析。

3 结 论

本研究建立的气相色谱-负化学源-质谱法适用于茶叶中氟虫腈及其代谢物：氟甲腈、氟虫腈砜和氟虫腈亚砜的测定。该方法线性范围较广、重复性好、准确性高，能快速简便的对茶叶中氟虫腈及其代谢物进行检测分析。使用本研究建立的气相色谱-负化学源-质谱法测定不同市售茶叶中氟虫腈及其代谢物，结果准确、回收率高，能准确反映市售茶叶被氟虫腈及其代谢物的污染情况，在氟虫腈及其代谢物痕量检测领域可广泛应用。

参考文献：

[1] THIRUMALAIANDI R, MARIAOOAN P, RAMABHADRAN J, et al. A simple and sensitive single-step method for gas chromatography-mass spectrometric determination of fipronil and its metabolites in sugarcane juice, jaggery and sugar[J]. Food Chemistry, 2014, 150: 408-413. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.11.004.

[2] SUNAYANA S, MAMTA R, KUMARI B. Persistence of fipronil and its metabolites in soil under field conditions[J]. Environmental

Monitoring and Assessment, 2014, 186(1): 69-75. DOI:10.1007/s10661-013-3356-3.

[3] 叶倩, 邓义才, 梁应坤, 等. 气相色谱-质谱法(GC-MS)测定蔬菜水果中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 农药, 2017, 56(3): 203-206; 212. DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2017.03.013.

[4] 白宝清, 李美萍, 张生万. QuEChERS-DLLME-高效液相色谱法测定蔬菜中溴虫腈和氟虫腈残留[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 254-258. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201424049.

[5] 沈伟健, 柳菡, 张睿, 等. 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): 1224-1228. DOI:10.3724/SP.J.1123.2017.09033.

[6] 李敏青, 徐娟, 王岚, 等. 高效液相色谱-电喷雾电离串联质谱法测定植物性食品中氟虫腈及其代谢物的残留[J]. 食品工业科技, 2019, 40(2): 245-250; 256. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.02.042.

[7] LI X J, MA W, LI H M, et al. Determination of residual fipronil and its metabolites in food samples: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 185-195. DOI:10.1016/j.tifs.2020.01.018.

[8] WU X H, YANG Y, XU J, et al. Residue analysis and persistence evaluation of fipronil and its metabolites in cotton using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. PLoS ONE, 2017, 12(3): e0173690. DOI:10.1371/journal.pone.0173690.

[9] PAN X, WANG Z J, CHEN C, et al. Research on the distribution of neonicotinoid and fipronil pollution in the Yangtze River by high-performance liquid chromatography[J]. Analytical Methods, 2020, 12(46): 5581-5590. DOI:10.1039/D0AY01558J.

[10] LI X J, LI H M, MA W, et al. Development of precise GC-EI-MS method to determine the residual fipronil and its metabolites in chicken egg[J]. Food Chemistry, 2019, 28: 85-90. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.12.041.

[11] 李宇翔, 李燕平, 杨艳, 等. 基于UPLC-四极杆-静电场/轨道阱高分辨质谱法快速筛查蔬菜中的氟虫腈及其代谢物残留[J]. 国际药学研究杂志, 2019, 46(5): 387-392. DOI:10.13220/j.cnki.jipr.2019.05.010.

[12] 童小麟, 陈建民. 出口茶叶中氟虫腈的残留现状分析与控制措施研究[J]. 检验检疫学刊, 2013, 23(4): 73-76; 72. DOI:10.3969/j.issn.1674-5354.2013.04.019.

[13] 冯灏, 程慧, 彭青枝, 等. 食品中氟虫腈的危害及检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测报, 2020, 11(11): 3408-3414. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2020.11.005.

[14] 朱小委. 气相色谱法测定菜心中氟虫腈及其代谢物[J]. 吉林农业, 2019(6): 65-66. DOI:10.14025/j.cnki.jlny.2019.06.024.

[15] 马丽娜. 气相色谱仪检测花生中氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫化物、氟虫腈砜化物残留量试验总结[J]. 河南农业, 2019(28): 16-17. DOI:10.15904/j.cnki.hnny.2019.28.014.

[16] 吴洁珊, 蔡勤仁, 任永霞, 等. 气相色谱法快速测定蛋中氟虫腈及其代谢物[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1358-1361. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2018.06.022.

[17] 王玉玲, 史常春, 李自华, 等. 氟虫腈高效液相色谱分析方法优化[J]. 农药, 2014, 53(8): 577-578; 593. DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2014.08.011.

[18] GAO Y L, LIANG X L, SUN P, et al. Determination of butachlor and fipronil in liquid milk using ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2020, 75(11): 1430-1434. DOI:10.1134/S1061934820110064.

[19] 宁霄, 金绍明, 高文超, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 分析化学, 2018, 46(8): 1297-1305. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.171530.

[20] 周鹏, 黄芊, 欧阳立群, 等. 稳定同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱法测定饲料中氟虫腈及其代谢物[J]. 色谱, 2018, 36(7): 629-633. DOI:10.3724/SP.J.1123.2018.01049.

[21] 方丽, 林晨, 王李平, 等. 气质联用法测定叶菜类蔬菜中的氟虫腈及其代谢物残留量[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(17): 206-209. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.17.053.

[22] DENG W J, WU W D, XU Z, et al. Quick determination of fipronil and its metabolites in eggs by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. 色谱, 2017, 36(6): 547-551. DOI:10.3724/SP.J.1123.2017.09043.

[23] ZHANG Q Y, WANG X J, WANG X M, et al. Development of a pass-through SPE cartridge for the rapid determination of fipronil and its metabolites in chicken eggs by LC-MS/MS[J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(5): 1-11. DOI:10.1007/s12161-020-01902-4.

[24] LI J G, FANG L Y, WANG Y F, et al. Determination of fipronil and its metabolites in eggs using dispersive- solid phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. 卫生研究, 2021, 50(5): 792-798. DOI:10.19813/J.CNKI.WEISHENGYANJIU.2021.05.015.

[25] 王艳丽, 陈克云, 梁秀清, 等. 分散固相萃取/气相色谱质谱法测定动物源性食品中的氟虫腈及其代谢[J]. 分析测试学报, 2018, 37(4): 440-445. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2018.04.009.

[26] 陈沙, 朱作为, 黄宗兰, 等. 气相色谱三重四极杆串联质谱法测定鸡蛋和鸡肉中氟虫腈及其代谢物残留量的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(6): 1284-1289. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2018.06.010.

[27] 沈伟健, 吴斌, 王红, 等. 气相色谱-负化学电离质谱法测定食用植物油中5 种酰基吡唑类农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(1): 27-31. DOI:10.3724/SP.J.1123.2018.10009.

[28] 王秀云, 张聪, 刘亿婕, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱测定茶叶中氟虫腈及其代谢产物残留量[J]. 质量技术监督研究, 2020(5): 10-14; 20. DOI:10.15902/j.cnki.zljsjdyj.2020.05.003.

[29] 高霞, 陈辉, 谭敏, 等. 气相色谱-负化学源电离-质谱法测定蔬菜中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 333-338. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200714-180.

[30] 国家标准化管理委员会. 合格评定 化学分析方法确认和验证指南: GB/T 27417—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[31] 全国认证认可标准化技术委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测 理解与实施: GB/T 27404—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[32] PENG X T, LI Y N, HONG X, et al. Rapid and sensitive detection of fipronil and its metabolites in edible oils by solid-phase extraction based on humic acid bonded silica combined with gas chromatography with electron capture detection[J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(11): 2196-2203. DOI:10.1002/jssc.201501250.