

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

陈珊珊, 丁 丞, 郭立新, 马晓东, 林 燕

(中国农业大学理学院, 北京 100193)

摘要:采用固相萃取和气相色谱-负化学源-质谱联用技术建立水和虾体中氟虫腈及其代谢物的分析方法,并对南美白对虾(*Penaeus vannamei* Boone)及虾塘中水的实际样品进行检测。水样经二氯甲烷液液萃取,石墨化炭黑固相萃取柱净化,虾样经 V(丙酮):V(二氯甲烷)=3:4 的混合溶液提取,用磷酸盐缓冲液除去蛋白质,经正己烷-乙腈液液萃取去除脂肪,弗罗里硅土/石墨化炭黑固相萃取柱净化,气质联用-负化学电离选择离子法检测。结果表明:本方法的加标回收率为 78.8%~115.0%,相对标准偏差为 0.3%~9.9%;氟虫腈及其代谢物在水中的检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$,在虾中的检出限为 0.4 $\mu\text{g/kg}$;所有目标化合物的方法线性关系良好。本研究为复杂样品中痕量氟虫腈及其代谢产物提供了一种灵敏度高、选择性强的检测方法,并用该方法检出水中痕量氟虫腈及其代谢物在虾体中的富集系数高达 1 040。

关键词:氟虫腈及其代谢物;水;虾;暴露量;气质联用;负化学电离

中图分类号:O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2013)05-0274-08

doi:10.7538/zpxb.2013.34.05.0274

The Influence of Fipronil and Its Metabolites Drift in Water Pond and Shrimp Using GC-NCI/MS

CHEN Shan-shan, DING Cheng, GUO Li-xin, MA Xiao-dong, LIN Yan

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: A gas chromatography coupled with negative chemical ionization-mass spectrometric method (GC-NCI/MS) was developed for the determination of fipronil and its metabolites in pond water and shrimp. Target compounds in water were extracted by CH_2Cl_2 , cleaned up with a graphitized carbon black (GCB) solid phase extraction (SPE) column. Shrimp sample was extracted by acetone-dichloromethane (3:4, V/V), the protein in shrimp was moved from shrimp extraction with the 0.1 mol/L pH 7.4 phosphate buffer, the fat in shrimp was removed by liquid-liquid separation with hexane-acetonitrile, then the acetonitrile layer were further cleaned up with a florisil/GCB SPE column. The recoveries of all targets are in the range of 78.7%—115.0%, and the RSDs are in the range of

收稿日期:2013-05-03;修回日期:2013-06-25

作者简介:陈珊珊(1983~),女(汉族),广西玉林人,博士研究生,从事农产品质量安全检测研究。

通信作者:林 燕(1974~),福建龙岩人,硕士研究生,有机化学专业。E-mail:linyanyan@cau.edu.cn

0.3%—9.9%。Limits of detection of fipronil and metabolites are 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ for water and 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for shrimp, respectively, and the linearity of method is good. The sensitivity and selectivity of this method is good enough for the determination trace amount of fipronil and its metabolites in complex matrix samples, and the bioconcentration of factors (BCF) of target components are as high as 1 040.

Key words: fipronil and its metabolites; water; shrimp; exposure amount; GC-NCI/MS

氟虫腈 (fipronil), 商品名为锐劲特 (re-gent), 化学名称为 (RS)-5-氨基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)-4-三氟甲基亚磺酰基吡唑-3-腈, 是拜耳作物科学公司 (原罗纳普朗克农化公司) 于 1987 年开发研制的苯基吡唑类新型广谱杀虫剂。氟虫腈及其主要代谢产物的结构式示于图 1。大量试验数据和生产实践表明, 氟虫腈具有高效、低毒、杀虫谱广等优点。然而, 氟虫腈及其代谢物对许多水生生物毒性高^[1], 尤其是甲壳类动物, 如虾、蟹的 96 h 致死中浓度 (LC_{50}) 仅为 1.0~8.6 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[2], 因此对环境生态和养殖业造成极大的威胁。此外, 氟虫腈水解半衰期长达 135 d, 脂溶性强, 易在水生生物中富集。我国南方水产养殖池塘多被农田环绕, 农田施药时极微量的氟虫腈漂移入水体后经鱼虾富集会影响水产品质量, 甚至造成虾、蟹死亡^[3]。因此需要灵敏度高、选择性强的分析方法监测水环境及水生生物中超痕量氟虫腈及其代谢物。

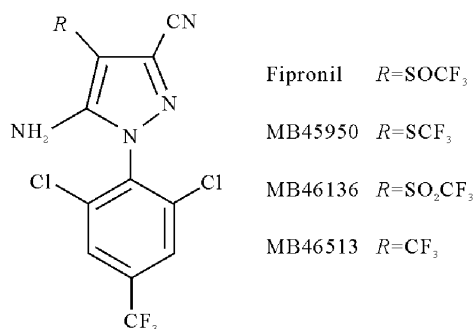


图 1 氟虫腈及其主要代谢产物的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of the fipronil and its metabolites

目前, 一般采用 GC/ECD、LC/MS、GC/MS (EI) 等方法测定环境或生物样品中氟虫腈及其代谢物残留量, 检测限为 0.3~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[4-20], 该灵敏度不能满足痕量氟虫腈及其主要代谢物测定的要求。例如, 虽然 GC/ECD 对含有多个氟原子的氟虫腈及其代谢物标准品灵敏度很高, 但

是因为环境样品中大量含氧、硫等杂原子的干扰物使其信噪比降低, LC/MS、GC/MS (EI) 方法也无法检出极低含量的氟虫腈。

本研究采用气相色谱-负化学电离-质谱 (GC-NCI/MS) 联用法解决水和虾体样品中基质的干扰问题^[20], 使氟虫腈及其代谢产物 MB46513、MB45950、MB46136 的检测限大为降低, 以满足氟虫腈环境风险评估的需求。并用此方法确证虾富集漂移到养殖池塘中痕量氟虫腈死亡的现象, 为农药安全使用及管理提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氟虫腈及其代谢物 MB46513、MB45950、MB46136 农药标准品: 德国拜耳作物科学公司产品; 丙酮、甲醇、正己烷、二氯甲烷、乙腈、氯化钠、无水硫酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠 (均为分析纯): 北京化工厂产品; 环己烷 (色谱纯): 美国 Acros Organics 公司产品; 石墨化炭黑 SPE 柱 (150~200 目, 0.3 g)、复合 SPE 柱 (60~100 目弗罗里硅土 0.5 g、石墨化炭黑 0.3 g): 实验室自制, 使用前用 10 mL 二氯甲烷预淋洗; 纯水 ($R \geq 18 \text{ M}\Omega$): 实验室自制。

均质机: 广州 IKA Works 公司产品; Vortex-5 涡旋仪: 海门市其林贝尔仪器制造有限公司产品; Sigma 2-5 离心机: 德国 Sigma 公司产品; RE-52A 旋转蒸发器: 上海亚荣生化仪器厂产品; HGC-12 氮吹仪: 恒奥科技发展有限公司产品; KQ-250DB 型数控超声波清洗器: 昆山市超声仪器有限公司产品; Perkin-Elmer Clarus 600GC/MS 气质联用仪: 美国 Perkin-Elmer 公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 水样的制备 水样过滤除去水草等杂物后, 取 200.0 mL 于 500 mL 分液漏斗中, 加入 5 g NaCl, 分别用 50、40、40 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 收集二氯甲烷萃取液, 浓缩近干。将浓缩

后的样品转移至石墨化炭黑 SPE 柱上,用 15 mL 二氯甲烷淋洗,收集淋洗液于 30 °C 浓缩近干, N₂ 吹干后,用环己烷定容至 1 mL,待进样。

1.2.2 虾样的制备 准确称取 5.0 g 虾样于 100 mL 离心管中,加入 5 g 氯化钠,用 140 mL V(丙酮):V(二氯甲烷)=3:4 的溶液分 2 次提取,每次以 10 000 r/min 均质 1 min, 3 000 r/min 离心后,将全部提取液转移至 250 mL 分液漏斗中,加入 15 mL 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 7.4),振摇后,静置分层除去蛋白质;将上层提取液经无水硫酸钠除水后浓缩近干,浓缩后的样品用 50 mL 正己烷溶解并转移至 500 mL 分液漏斗中,用 40 mL 乙腈萃取 3 次,收集乙腈萃取液,浓缩蒸发近干;再用 5 mL 二氯甲烷溶解样品,并全部转入到复合 SPE 柱中,继而用 20 mL 二氯甲烷淋洗,收集全部 25 mL 二氯甲烷溶

液,浓缩蒸发近干, N₂ 吹干后,用环己烷定容至 1 mL,待测定。

1.2.3 色谱条件 载气(氦气)流速:1 mL/min;色谱柱:DB-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:250 °C;程序升温:初始温度 60 °C,以 25.0 °C/min 升至 220 °C,再以 10.0 °C/min 升至 260 °C,保持 4 min,以 20.0 °C/min 升至 270 °C,保持 10 min;不分流进样,进样量 1 μL。

1.2.4 质谱条件 检测方法 1(NCI):传输线温度 250 °C;源温 220 °C;负化学电离,反应气为甲烷,选择离子检测,氟虫腈及其代谢物的质谱扫描参数列于表 1。

检测方法 2(EI,用于灵敏度比较):传输线温度 250 °C;源温 200 °C;选择离子检测,氟虫腈及其代谢物的质谱扫描参数列于表 2。

表 1 氟虫腈及其代谢物的 GC-MS/NCI/SIM 选择离子

Table 1 Representative ions for fipronil and its metabolites in GC-MS/NCI/SIM quantification

化合物	保留时间/min	定性离子(<i>m/z</i>)			定量离子(<i>m/z</i>)
		M-HCl	M-CF ₃ 或 M-HCF ₃	M-CF ₃ -HCl	
MB46513	7.63	352,354	—	—	352
MB45950	8.41	384,386	315	—	384
氟虫腈	8.54	384,386	366,368	331	366
MB46136	9.37	416	383,385	347	416

表 2 氟虫腈及其代谢物的 GC-MS/EI/SIM 选择离子

Table 2 Representative ions for fipronil and metabolites in GC-MS/EI/SIM quantification

化合物	保留时间/min	选择离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)
MB46513	7.62	333,335,388,390	333
MB45950	8.43	255,257,351,353	351
氟虫腈	8.56	255,257,367,369	367
MB46136	9.32	213,255,257,383,385	383

1.2.5 标准曲线的建立 分别提取空白水样或空白虾样,用提取液配制基质标准液,水样基质标准液系列浓度为 2、5、10、25、50、100、200 μg/L,虾样基质标准液系列浓度为 1、2、5、10、25、50 μg/L,用 GC-MS(NCI/SIM)检测,建立标准曲线。

1.2.6 添加回收率的测定 取 200.0 mL 空白水样或 5 g 空白虾样添加工作标准溶液,水样中添加浓度为 0.01 μg/L 和 1 μg/L,虾样中添加浓度为 0.4 μg/kg 和 2 μg/kg。按照上述方法分析检测,重复 5 次,计算方法的回收率和相对标准偏差。

1.2.7 样品的测定 样品采自浙江平湖一养殖场中的池塘水和虾,样品按照 1.2.1 和 1.2.2 进行前处理,按照 1.2.3 和 1.2.4 进行检测。

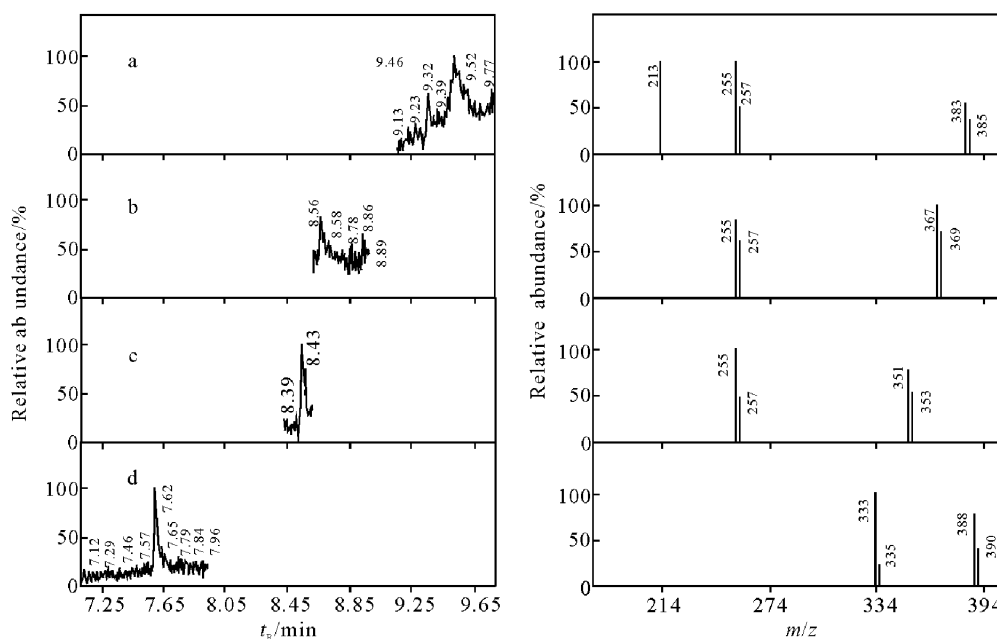
2 结果与分析

2.1 GC-MS/NCI/SIM 和 GC-MS/EI/SIM 方法的比较

分别用 GC-MS/NCI/SIM 和 GC-MS/EI/SIM 方法分析浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 氟虫腈及其代谢物标准品。采用 EI 测定时,除 MB46513 外,其它组分勉强出峰,示于图 2。采用 NCI 测定时,各组分的峰型良好,信噪比分别是 MB46513 为 44 270, MB45950 为 8 156, 氟虫腈为 10 045, MB46136 为 50 249,示于图 3。由于含有多个卤原子,氟虫腈及其代谢物的电负性极强,适用于

NCI 测定,同时样品溶剂和仪器本底中氧、硫等杂原子响应值低,由此提高了信噪比。这种选择性在基质干扰强的水样和虾样中更明显,故选择 NCI 电离方式。

在农药暴露量分析中,一般选择数个特征离子检测目标化合物。氟虫腈及其代谢物含 2 个氯原子,质谱图中可见含氯原子的同位素离子簇。如含 1 个氯原子的同位素离子簇: m/z 384 和 386、 m/z 352 和 354,其丰度比均为 3:1;含 2 个氯原子的同位素离子簇: m/z 366 和 368、 m/z 383 和 385,丰度比均为 9:6。这些含氯碎片的离子对作为检测所用的特征离子,其质荷比及丰度比结合色谱保留时间,对于鉴定氟虫腈及其代谢物有重要意义。



注:a. MB46136;b. 氟虫腈;c. MB45950;d. MB46513

图 2 氟虫腈及其代谢物 GC-MS/EI/SIM 色谱图及质谱图

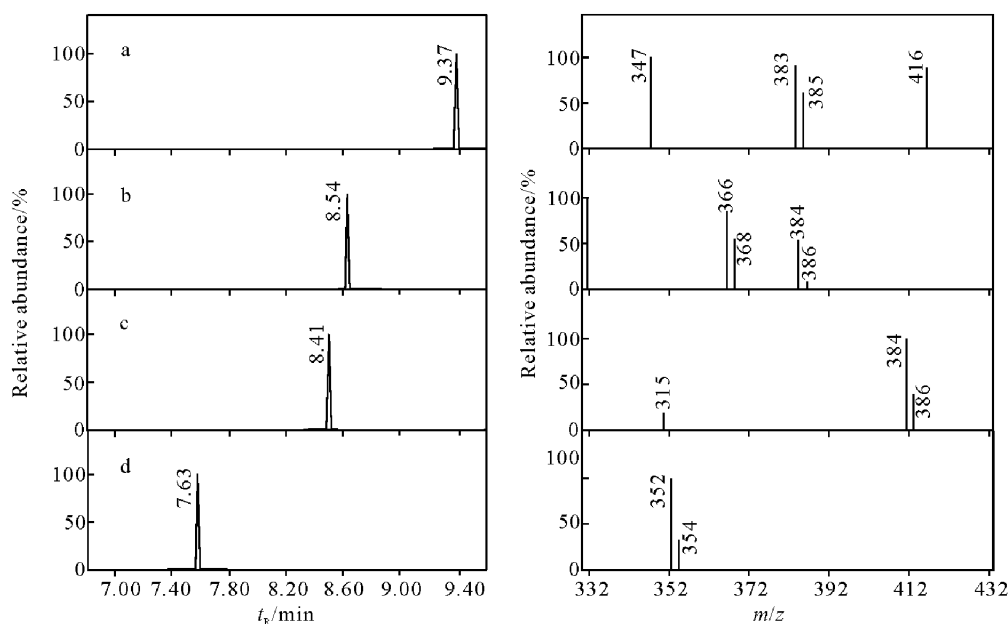
Fig. 2 GC-MS/EI/SIM chromatograms and mass spectrogram of fipronil and its metabolites

2.2 标准曲线的建立

选择丰度高且无干扰的离子作为定量离子。由于氟虫腈及其代谢物具有明显的基质效应,在水样和虾样的检测中用基质标准曲线定量,其线性方程列于表 3。氟虫腈及其代谢物的水样基质标准曲线在 2~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好;虾样基质标准曲线在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好。

2.3 准确度和精密度

向空白水样和虾样中添加氟虫腈及其代谢物标准品,添加水平分别为 0.01、1 $\mu\text{g/L}$ (水)和 0.4、2 $\mu\text{g/kg}$ (虾),用该方法分析,实验重复 5 次。在如此低的浓度下,各组分添加回收率在 78%~120%之间,相对标准偏差小于 15%,结果列于表 4。实验结果说明,该方法的准确度和精密度符合暴露量检测要求。



注: a. MB46136; b. 氟虫腓; c. MB45950; d. MB46513

图 3 氟虫腓及其代谢物 GC-MS/NCI/SIM 色谱图及质谱图

Fig. 3 GC-MS/NCI/SIM chromatograms and mass spectrogram of fipronil and its metabolites

表 3 氟虫腓及其代谢物的基质标准曲线方程和相关系数

Table 3 Liner regression equation and correlation coefficients of fipronil and its metabolites

化合物	水		虾	
	线性曲线方程	R^2	线性曲线方程	R^2
MB46513	$y=0.0017x+1.6616$	0.9966	$y=0.0020x+0.5552$	0.9997
MB45950	$y=0.0007x+2.0684$	0.9995	$y=0.0314x+25.031$	0.9986
氟虫腓	$y=0.0020x+2.2171$	0.9982	$y=0.0077x+1.0291$	0.9895
MB46136	$y=0.0017x+2.8130$	0.9990	$y=0.0079x+0.7942$	0.9878

表 4 氟虫腓及其代谢物的加标回收率

Table 4 Recovery of fipronil and its metabolites in spiked water pond and shrimp sample

添加水平	水				虾			
	0.01 $\mu\text{g/L}$		1 $\mu\text{g/L}$		0.4 $\mu\text{g/kg}$		2 $\mu\text{g/kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
MB46513	92.2	7.5	105.5	3.8	84.2	10.2	102.9	2.8
MB45950	101.2	10.0	102.3	2.0	99.7	13.8	115.0	0.3
氟虫腓	93.4	14.0	104.5	3.6	107.6	11.1	78.8	9.9
MB46136	85.9	10.6	97.4	5.0	110.6	14.6	107.4	4.0

与文献报道的分析方法中涉及的样品基质相比,虾塘水及虾基质比较特殊。虾塘水中会有较多的水草及藻类,样品用二氯甲烷提取后,再用石墨化炭黑去除水藻色素。虾样采用的提取剂为 $V(\text{丙酮}) : V(\text{二氯甲烷}) = 3 : 4$ 的溶液,用磷酸盐缓冲液去除蛋白,然后用正己烷-乙腈溶剂除去大部分油脂,残存的油脂和色素等杂质用复合 SPE 柱除去。以上样品净化方法结合负化

学电离选择离子检测,提高了方法的选择性和灵敏度;氟虫腈及其代谢物在水中的检测限为 $0.01 \mu\text{g}/\text{L}$,在虾中的检测限为 $0.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.4 样品测定

在浙江平湖地区稻田喷施氟虫腈 10 天后,在距离稻田 50 m 外的虾塘中发现了病虾和死虾,用所建立的方法检测其中的药剂及其代谢物的暴露量,结果列于表 5。

表 5 氟虫腈及其代谢物在虾塘水及虾中的暴露量
Table 5 The residual of fipronil and its metabolites in water pond and shrimp

样品	MB46513	MB45950	氟虫腈	MB46136	总和	
水样/ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	W-1	0.02	ND	0.02	0.02	0.06
	W-2	0.02	ND	0.02	0.02	0.06
	W-3	0.02	0.01	0.02	0.01	0.06
	W-4	0.01	ND	0.01	0.01	0.03
	W-5	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06
	W-6	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06
虾样/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	S-1(死虾)	12.2	3.2	5.2	49.6	70.2
	S-2(死虾)	12.1	3.2	5.3	50.5	71.1
	S-3(死虾)	11.1	3.2	5.2	44.5	64.0
	S-4(活虾)	9.3	3.0	4.5	33.2	50.0
	S-5(活虾)	8.5	3.0	4.5	31.0	47.0
	S-6(活虾)	7.2	3.0	4.5	26.3	41.0

注:ND 为未检出

由于 GC-MS/NCI/SIM 灵敏度高、选择性好,即使喷施氟虫腈 10 天后,在距稻田 50 m 外的虾塘水体及虾中均能检出痕量氟虫腈及其代谢物。其中 MB46513 在水中检出 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{g}/\text{L}$,在虾中检出 $7.2 \sim 12.2 \mu\text{g}/\text{kg}$;MB45950 在水中的检出小于 $0.01 \sim 0.01 \mu\text{g}/\text{L}$,在虾中检出 $3.0 \sim 3.2 \mu\text{g}/\text{kg}$;氟虫腈在水中检出 $0.01 \sim 0.09 \mu\text{g}/\text{L}$,在虾中检出 $4.5 \sim 5.2 \mu\text{g}/\text{kg}$;MB46136 在水中检出 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{g}/\text{L}$,在虾中检出 $26.3 \sim 50.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

参考 OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) 关于生物富集系数的计算方法,采用池塘水中氟虫腈及其代谢物总暴露量的平均值作为水中农药的浓度值,对虾样品进行富集倍数(BCF)值的计算,结果列于表 6。

$$\text{BCF} = C_{\text{fs}} / C_{\text{ws}}$$

式中:BCF 为生物富集系数; C_{fs} 为虾体内的农药暴露量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); C_{ws} 为水体中的农药暴露量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)。

表 6 氟虫腈及其代谢物在虾体内的富集倍数
Table 6 The BCF_{10d} of fipronil and its metabolites in shrimp

虾样	BCF_{10d}
S-1	1 276
S-2	1 293
S-3	1 164
S-4	909
S-5	855
S-6	745
平均值	1 040

虾样品中, S-1~S-3 为虾塘中死虾, S-4~S-6 为活虾。从实验结果可以看出, 样品 S-1~S-3 中氟虫腈及其代谢产物的暴露量均高于样品 S-4~S-6。从 BCF 值的计算结果可以看出, 死虾的 BCF 值为 1 293~1 164, 活虾的 BCF 值为 909~745。通过实验发现, 虽然养殖塘中水体与稻田并不连通, 但稻田喷药时漂移到水塘中痕量的氟虫腈及其代谢产物在虾体中富集, 经过一段时间后使虾的抵抗力减弱, 从而生病并死亡。

3 结论

建立了气相色谱-负化学电离-质谱联用技术检测水样和虾样中氟虫腈及其 3 种主要代谢物, 该方法的准确度、精密性及灵敏度均达到了环境风险评价和农药暴露量分析的要求。应用该方法对实际样品进行检测发现, 氟虫腈及其主要代谢产物的总量在虾体中的富集系数高达 1 040。

参考文献:

- [1] GUNASEKARA A S, TRUONG T, GOH K S, et al. Tjeerdema environmental fate and toxicology of fipronil[J]. *Journal of Pesticide Science*, 2007, 32(3):189-199.
- [2] 徐海娟, 赵联朝, 刘国光. 锐劲特对原生动动物群落的急性毒性试验[J]. *环境化学*, 2004, 23(4): 427-430.
XU Haijuan, ZHAO Lianchao, LIU Guoguang. The acute toxicity effects of fipronil on freshwater protozoa community[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(4): 427-430(in Chinese).
- [3] 王习达, 陈 辉. 锐劲特对水产养殖生物的影响[J]. *现代农业科技*, 2008, 16:287.
WANG Xida, CHEN Hui. Effect of fipronil on aquaculture organisms[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2008, 16:287(in Chinese).
- [4] KANDAR A, FAUCON J P. Determination of traces of fipronil and its metabolites in pollen by liquid chromatography with electrospray ionization-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(26): 9 741-9 746.
- [5] PIRARD C, WIDART J, NGUYEN B K, et al. Development and validation of a multi-residue method for pesticide determination in honey using on-column liquid-liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1 152(1/2): 116-123.
- [6] LIU D H, WANG P, ZHU W D, et al. Enantioselective degradation of fipronil in Chinese cabbage (*Brassica pekinensis*) [J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(2):399-405.
- [7] BICHONA E, RICHARD B C A, BIZEC B L. Development and validation of a method for fipronil residue determination in ovine plasma using 96-well plate solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1 201(1):91-99.
- [8] JIMÉNEZ J J, BERNAL J L, del NOZAL M J, et al. Sample preparation methods to analyze fipronil in honey by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1 187(1/2):40-45.
- [9] JIMÉNEZ J J, BERNAL J L, del NOZAL M J, et al. Comparative study of sample preparation procedures to determine fipronil in pollen by gas chromatography with mass spectrometric and electron-capture detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1 146(1):8-16.
- [10] VÍLCHEZ J L, PRIETO A, ARAUJO L, et al. Determination of fipronil by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 919(1):215-221.
- [11] MOHAPATRA S, DEEPA M, JAGDISH G K, et al. Fate of fipronil and its metabolites in/on grape leaves, berries and soil under semi arid tropical climatic conditions[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2010, 84(5):587-591.
- [12] 丁立平. 茶叶中氟虫腈残留量的测定[J]. *分析测试技术与仪器*, 2010, 16(3):191-194.
DING Liping. Uncertainty of measurement of fipronil in tea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2010, 16(3):191-194(in Chinese).
- [13] 丁 明, 钟冬莲, 汤富彬, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用测定竹笋中残留的 7 种杀虫剂农药[J]. *色谱*, 2013, 31(2):117-121.
DING Ming, ZHONG Donglian, TANG Fubin, et al. Determination of seven pesticide residues in bamboo shoots by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(2):117-121 (in Chinese).
- [14] 付晓芳, 林雁飞, 李 晶, 等. 茶叶中氟虫腈残留量的检测[J]. *食品科学*, 2010, 31(10):279-282.
FU Xiaofang, LIN Yanfei, LI Jing, et al. Gas

- chromatographic determination of fipronil residue in tea [J]. Chinese Journal of Food Science, 2010,31(10):279-282(in Chinese).
- [15] 胡贝贞,蔡海江,宋伟华. 茶叶中氟虫腈等 8 种农药残留的液相色谱-串联质谱法测定及不确定度评定[J]. 色谱,2012,30(9):889-895.
HU Beizhen, CAI Haijiang, SONG Weihua. Determination of eight pesticide residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and its uncertainty evaluation[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012,30(9):889-895(in Chinese).
- [16] 唐俊,操海群,花日茂,等. 气质联用测定食用菌中农药残留[J]. 安徽农业大学学报,2011,38(4):549-553.
TANG Jun, CAO Haiqun, HUA Rimao, et al. A multiresidue screening method for the determination of pesticides in edible fungi[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2011,38(4):549-553(in Chinese).
- [17] 杨瑶君,张知锦,高立明,等. 氟虫腈在竹笋中的残留检测与消解动态[J]. 农药,2008,47(11):826-833.
YANG Yaojun, ZHANG Zhijin, GAO Liming, et al. Degradation and determination of the residue of fipronil in bamboo shoot[J]. Agrochemicals, 2008,47(11):826-833(in Chinese).
- [18] 周晓冬,余兵,胡进. 豆类蔬菜中氟虫腈残留分析方法的研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26:211-214.
ZHOU Xiaodong, YU Bing, HU Jin. An analytical method for determination of fipronil residue in leguminous vegetables [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007,26:211-214(in Chinese).
- [19] 周昱,徐敦明,陈达捷,等. 固相微萃取-气相色谱法和气相色谱法-质谱法测定茶叶中氟虫腈及其代谢物残留[J]. 色谱,2011,29(7):656-661.
ZHOU Yu, XU Dunming, CHEN Dajie, et al. 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(in Chinese).
- [20] 朱莉萍,朱涛,潘玉香,等. 气相色谱法同时测定蔬菜及水果中多种农药残留量[J]. 分析化学,2008,36(7):999-1003.
ZHU Liping, ZHU Tao, PAN Yuxiang, et al. Determination of different kinds of pesticide residues in vegetable by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008,36(7):999-1003(in Chinese).

国产科学仪器腾飞行动助力国产仪器发展

近年来,随着中国科学仪器产业快速发展,涌现出一批优秀的科学仪器企业,生产出了对进口仪器形成一定替代作用的“国产好仪器”,具备了良好的用户基础。

由中国仪器仪表行业协会为指导单位,仪器信息网主办的“国产科学仪器腾飞行动”将拉开序幕。

“国产科学仪器腾飞行动”将通过组织仪器信息网网友对国产科学仪器进行评议、专业编辑实地走访考察用户单位和用户调研等方式,从科学仪器的可靠性、稳定性、售后服务等方面筛选出 100 台具有代表性的,并可对进口仪器形成一定替代作用的“国产好仪器”。其中大规模的用户调研将成为本次活动的亮点。超过 1 000 人次的用户深度访谈,将清晰地向广大用户展示优秀国产科学仪器的风采。

筛选出的优秀科学仪器,将由仪器信息网采用多种方式向政府采购部门、企业实验室以及仪器信息网广大用户进行展示并推荐,同时也将向海外市场推荐,以促进国产科学仪器的销售和发展。

据了解,所有企业总部在中国的科学仪器企业,满足一定的基础条件,都可申报参与。同时,用户也可以通过仪器信息网了解国产优秀科学仪器的公示情况,并对自己使用过的国产科学仪器投票、点评,以及接受用户调研。

相关详情可访问仪器信息网(www.instrument.com.cn)。