

# 鱼塘水中氟虫腈及其代谢物残留的GC/MS检测方法

马晓东, 丁丞, 陶传江, 李重九

(中国农业大学理学院, 北京 100193)

## A Method for Determining Fipronil and Its Metabolites in the Fishpond Water with GC/MS

MA Xiao-dong, DING Cheng, TAO Chuan-jiang, LI Chong-jiu  
(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**Abstract:** A residual determination method for fipronil and 3 metabolites in the fishpond water were established using GC/MS. The water sample was extracted by dichloromethane and clean-up by SPE, then determined by gas chromatograph mass spectrometry in the negative chemical ionization mode. The recoveries are 85.9%-101.2%, and RSD values are lower than 15%.

**Key words:** fipronil; metabolite; fishpond water

中图分类号: O 657.63      文献标识码: A      文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0183-02

氟虫腈苯基吡唑类杀虫剂, 具有高效、低毒、杀虫谱广等优点, 在我国曾广泛地用于防除水稻、蔬菜、棉花等多种农作物和地面建筑等各类作物害虫和卫生害虫。

急性毒性试验表明, 氟虫腈对许多水生生物具有很高毒性。蟹、虾对氟虫腈极为敏感, 常见虾、蟹的96 h半数致死浓度(LC<sub>50</sub>)仅为1.0~8.6 μg·L<sup>-1</sup>[1]。同时, 氟虫腈在水中极难降解, 半衰期达135 d, 容易产生持久性水体污染[2]。水稻生产中极微量的氟虫腈流入养殖水体就会对虾、蟹造成严重危害, 可能导致养殖动物大面积中毒或死亡。目前, 对于氟虫腈及其代谢物在水塘、稻田水中的残留检测灵敏度(GC-ECD检测法, 约为40~60 μg·kg<sup>-1</sup>)不足, 造成无法判断是否虾、蟹等死于低浓度氟虫腈中毒。本工作采用二氯甲烷液液萃取、石墨化碳黑净化, 气质联用负化学电离检测, 建立一种检测鱼塘水中氟虫腈及其代谢物残留的方法, 该方法灵敏度高, 能够满足实际的检测要求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Perkin-Elmer Clarus 600 GC/MS气质联用仪: 美国Perkin-Elmer公司产品, 配有CI源。

氟虫腈(Fipronil, 98.90%)、代谢物MB46513(97.80%)、MB45950(98.80%)、MB46136(99.70%)农药标准品: 均由德国拜耳作物科学公司(Bayer CropScience, Germany)提供。常用试剂(分析纯): 购自北京化学试剂公司; 石墨化碳黑(150~200目)、弗罗里硅土(60~100目): 博纳艾杰尔科技有限公司产品, 在650 °C下灼烧4 h, 冷却后加入5%水脱活, 存放于干燥器内, 备用。

实验用水及空白水样所用水均为超纯水。

### 1.2 样品处理

水样抽滤后, 取200.0 mL于500 mL分液漏斗中, 加入5 g NaCl混匀。依次加入50、40、40 mL二

氯甲烷萃取, 合并二氯甲烷提取液, 过无水硫酸钠漏斗, 于30℃水浴浓缩近干, 过柱(从下到上柱填料依次为1.5 g无水硫酸钠、0.3 g石墨化碳黑和2.0 g无水硫酸钠, 10 mL二氯甲烷预淋), 用15 mL二氯甲烷洗脱, 30℃水浴浓缩, N<sub>2</sub>吹干, 环己烷定容至1 mL。

### 1.3 GC/MS (NCI源) 检测

**1.3.1 色谱条件** DB-5 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样量: 1 μL, 不分流进样; 进样口温度 250℃; 载气流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 升温程序: 初始温度 60℃, 以 25.0℃·min<sup>-1</sup> 升至 220℃, 再以 10℃·min<sup>-1</sup> 升至 260℃, 保持 4 min。

**1.3.2 质谱条件** NCI 源, 传输线温度 250℃, 源温 220℃, 光电倍增器电压 500 V, 溶剂延迟 6 min。

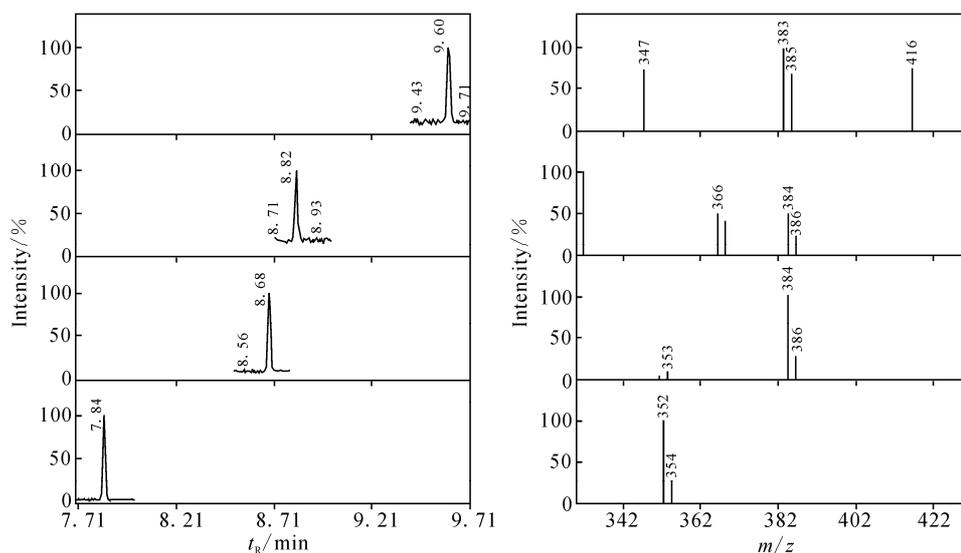
根据以上条件, 氟虫腓及其 3 种代谢物的保留时间及质谱检测离子列于表 1。

表 1 氟虫腓及其 3 种代谢物的保留时间及检测离子

名称	保留时间/min	检测离子/(m/z)	定量离子	标准曲线
MB46513	7.86	352, 354	352	$y=0.0703x+9.4797$
MB45950	8.70	351, 384, 386	384	$y=0.0314x+25.031$
Fipronil	8.84	331, 366, 368, 384, 386	366	$y=0.0481x+15.36$
MB46136	9.60	347, 383, 385, 416	416	$y=0.0526x-23.047$

## 2 结果与讨论

按照确立的实验方法, 进行添加回收实验。检测结果表明: 不同的添加浓度 (0.1 μg·L<sup>-1</sup> 及 1 μg·L<sup>-1</sup>), 4 种药物的回收率均在 85.9%~105.5% 之间, RSD 值均不超过 15%, 检测下限为 0.01 μg·L<sup>-1</sup>。实际水样通过建立的方法检测结果显示 (图 1), 氟虫腓及其代谢物的残留水平在 0.01~0.07 μg·L<sup>-1</sup> 之间, 说明该方法可以应用于实际的检测中。



注: 从上到下依次为: MB46136, Fipronil, MB45950, MB46513

图 1 实际水样检测中氟虫腓及其代谢物的色谱及质谱图

### 参考文献:

- [1] 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): 287-289.
- [2] 单正军, 王连生, 蔡道基, 等. 新型杀虫剂锐劲特农药对甲壳类水生生物影响研究[J]. 中国农业科学, 2002, 35(8): 949-952.