



doi: 10.12452/j.fxcxb.241108517

# 液相色谱-质谱法测定蔬菜中氟虫腈及代谢物残留与氟虫腈砒的来源探究

黄江鹏<sup>1</sup>, 孙雯雯<sup>2</sup>, 陈少敏<sup>3\*</sup>, 陈慧冰<sup>4</sup>, 吴海军<sup>2</sup>

(1. 广州市花都区农业技术管理中心, 广东 广州 510800; 2. 上海爱博才思分析仪器贸易有限公司, 广东 广州 510320; 3. 广州海关技术中心, 广东 广州 510000; 4. 广州南沙明曦检测服务有限公司, 广东 广州 511464)

**摘要:** 建立了液相色谱-串联质谱同时测定蔬菜中氟虫腈及代谢物氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫醚残留的方法。样品经乙腈提取后稀释, 过微孔滤膜后, 在多反应监测模式下进行检测。结果表明: 4种目标组分的线性范围为1~100  $\mu\text{g/L}$ , 相关系数均大于0.998, 回收率为96.0%~117%, 相对标准偏差为1.7%~5.3%, 定量下限为0.005 mg/kg。该方法操作简便, 回收率和重复性良好。使用该方法测定抽样蔬菜样品, 检出氟虫腈砒残留, 但未检出氟虫腈。针对检测出的氟虫腈砒进行了深入调查和来源研究, 采用气相色谱-质谱法测定农户施用的农药, 发现农药中添加氟虫腈砒。

**关键词:** 液相色谱-串联质谱法; 气相色谱-质谱法; 蔬菜; 农药残留; 氟虫腈及代谢物

**中图分类号:** O657.7; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)02-0342-07

## Determination of Fipronil and Its Metabolites in Vegetables by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry and the Investigation of Fipronil Sulfone Sources

HUANG Jiang-peng<sup>1</sup>, SUN Wen-wen<sup>2</sup>, CHEN Shao-min<sup>3\*</sup>, CHEN Hui-bing<sup>4</sup>, WU Hai-jun<sup>2</sup>

(1. Guangzhou Huadu District Agricultural Technology Management Center, Guangzhou 510800, China;  
2. Shanghai AB Sciex Analytical Instrument Trading Co., Ltd., Guangzhou 510320, China;  
3. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510000, China; 4. Guangzhou Nansha Mingxi Detection Service Co., Ltd., Guangzhou 511464, China)

**Abstract:** A method was established for the determination of fipronil and its metabolites fipronil desulfenyl, fipronil sulfone and fipronil sulfide in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The sample was extracted with acetonitrile and diluted, then filtered through millipore filter and multiple reaction monitoring (MRM) mode was selected for the determination. The results showed that the linear range for four analytes was 1~100  $\mu\text{g/L}$ , with the correlation coefficients ( $r^2$ ) larger than 0.998. The limit of quantification was 0.005 mg/kg. The recoveries were ranged from 96.0% to 117%, and the relative standard deviations (RSDs) were between 1.7%~5.3%. This method proves to be simple, fast and accurate, and has relative better recoveries and repeatability. Fipronil sulfone was detected in the market sampling vegetable samples, while fipronil was not detected. In-depth investigation and source research on the detected fipronil sulfone was conducted by gas chromatography-mass spectrometry method, and the results showed that fipronil sulfone was found to be added in pesticides.

**Key words:** liquid chromatography-tandem mass spectrometry; gas chromatography-mass spectrometry; vegetables; pesticide residues; fipronil and its metabolites

氟虫腈对蜜蜂等甲壳类动物的灭杀力极强, 严重影响植物花朵授粉, 导致农业减产, 同时对水生生物的毒性大、对环境不友好, 还会导致抗性问题的<sup>[1]</sup>。2009年2月, 我国农业部、工业和信息化部及环境保护部发布第1157号公告规定, 除卫生用、玉米等部分旱田种子包衣剂和专供出口产品外, 停止

收稿日期: 2024-11-08; 修回日期: 2024-12-09

\* 通讯作者: 陈少敏, 助理工程师, 研究方向: 食品安全与检测分析, E-mail: 1151403045@qq.com

受理和批准用于其他方面含氟虫腈成分农药产品的田间试验、农药登记和生产批准证书；撤销已批准的用于其他方面含氟虫腈成分农药产品的登记和(或)生产批准证书，并于2009年10月1日起，在我国境内停止销售和使用此类产品<sup>[2]</sup>。国家已建立农产品中氟虫腈及其代谢物残留量的检测标准方法<sup>[3]</sup>，同时也建立了农药产品中氟虫腈的检测标准方法<sup>[4-5]</sup>，但未建立农药产品中氟虫腈代谢物氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫醚的检测标准方法<sup>[6]</sup>。

为了加强蔬菜安全风险监测，本文建立了同时测定蔬菜中氟虫腈及其代谢物氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫醚残留的液相色谱-串联质谱方法。本单位2022年11月例行监测中，发现蔬菜样品含有氟虫腈砒。2023年4月例行监测中，在某村4名农户种植的5份蔬菜样品中检出氟虫腈砒，但未检出氟虫腈。氟虫腈经过代谢后各代谢物的含量大致相同<sup>[7-20]</sup>，而在蔬菜样品中只检出氟虫腈砒，本课题组对其来源展开调查。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SCIEX QTRAP 4500 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国 AB SCIEX 公司)；XP205 分析天平(瑞士梅特勒公司)；Agilent 6890 GC/5973i MS 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司)。

氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈砒、氟虫腈硫醚标准品溶液(100 μg/mL)，购自天津阿尔塔科技有限公司；甲醇、乙腈、甲酸、乙酸铵均为质谱纯，购自 Sigma 公司；实验用水为实验室一级用水。

### 1.2 液相色谱-串联质谱条件

1.2.1 液相色谱条件 Phenomenex Kinetex F5(3.0 mm×100 mm, 2.6 μm)色谱柱，柱温：40℃；进样体积：5 μL；流动相 A：含 5 mmol/L 乙酸铵水溶液，流动相 B：甲醇；流速：0.3 mL/min。梯度洗脱程序：0~1.0 min，60% B；1.0~4.0 min，60%~80% B；4.0~6.0 min，80%~90% B；6.0~7.0 min，90% B；7.0~7.01 min，90%~60% B；7.01~10.0 min，60% B。

1.2.2 质谱条件 离子化模式：电喷雾离子化(ESI)；电喷雾电压：-4 500 V；扫描模式：多反应监测(MRM)模式；离子源温度：550℃；雾化气(GAS 1)：0.38 MPa；辅助气(GAS 2)：0.38 MPa；气帘气(CUR)：0.21 MPa；碰撞气(CAD)：9。4 种目标物质的质谱参数见表 1。

表 1 氟虫腈及其代谢物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters for fipronil and its metabolites

| No. | Chinese name | English name        | Precursor ion | Product ion                | Decustering potential/V | Collision energy/eV |
|-----|--------------|---------------------|---------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|
| 1   | 氟虫腈          | Fipronil            | 434.9         | 329.8 <sup>*</sup> , 249.8 | -25                     | -24, -38            |
| 2   | 氟甲腈          | Fipronil desulfinyl | 386.9         | 350.8 <sup>*</sup> , 281.8 | -30                     | -19, -47            |
| 3   | 氟虫腈硫醚        | Fipronil sulfide    | 418.9         | 382.8 <sup>*</sup> , 261.8 | -35                     | -22, -35            |
| 4   | 氟虫腈砒         | Fipronil sulfone    | 450.9         | 281.8 <sup>*</sup> , 415.0 | -26                     | -38, -26            |

\*quantitative ion

### 1.3 气相色谱-质谱联用条件

1.3.1 气相色谱条件 DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)；载气为氦气(纯度≥99.999%)，流速为 0.7 mL/min，恒流，不分流进样；程序升温：初温 80℃，保持 1 min，以 30℃/min 升至 200℃，再以 15℃/min 升至 280℃，保持 5 min。进样口温度为 250℃，不分流进样，进样量为 1 μL。

1.3.2 质谱条件 离子源：电子轰击(EI)离子源；离子源温度：230℃；四极杆温度：150℃；色谱-质谱连接口温度：280℃；电子能量：70 eV；电子倍增器电压：在自动调谐基础上加 200 V；扫描方式：SCAN，扫描范围 33~450 u。

### 1.4 样品前处理

1.4.1 蔬菜样品试样制备 取代表性样品 250 g，将其切碎后，用组织捣碎机加工成浆状，混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标记。准确称取 10.00 g 该样品放入 50 mL 塑料离心管中，加入 20.0 mL 乙腈及 1 颗均质子，在振荡器上水平振荡 5 min，加入 4 g 氯化钠振荡 5 min，将离心管以 5 000 r/min 离心 5 min，使乙腈提取液与样品及水相分层。从离心管中准确吸取 6 mL 乙腈相溶液，放入装有基质分

散固相萃取净化试剂包(N-丙基乙二胺(PSA)150 mg, 硫酸镁900 mg)的15 mL塑料离心管中, 剧烈振荡1 min, 将离心管以5 000 r/min离心3 min。吸取1 mL上层清液于10 mL玻璃离心管中, 加入2 mL水混合, 过0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜供液相色谱-串联质谱仪测定。

**1.4.2 农药样品试样制备** 在农药瓶中加入10 mL丙酮, 盖上盖子后振荡5 min, 静置10 min, 然后缓慢倒出丙酮液置于25 mL容量瓶中, 再加入5 mL丙酮重复清洗农药瓶, 合并清洗液用丙酮定容, 供气相色谱-质谱仪测定。

### 1.5 标准溶液的配制

分别准确吸取标准储备液适量, 用甲醇稀释成质量浓度为1  $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存, 保存期1个月。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液相色谱条件的优化

基于化合物的响应进行了流动相的优化, 以甲醇作为B相, 分别考察了水、5 mmol/L乙酸铵水溶液、0.1%甲酸水溶液、5 mmol/L乙酸铵和0.1%甲酸水溶液作为A相的分离效果。结果表明, 当流动相含有酸时会对负电离的化合物氟甲腈、氟虫腈硫醚和氟虫腈砒有较强的离子抑制, 而使用5 mmol/L乙酸铵水溶液时化合物的灵敏度优于其他流动相。故以5 mmol/L乙酸铵水溶液作为A相, 分别考察了甲醇和乙腈作为B相的分离效果, 发现以甲醇作为流动相的灵敏度高于乙腈。因此确定流动相体系为5 mmol/L乙酸铵水溶液和甲醇。该条件下氟虫腈及其代谢物的色谱图见图1。

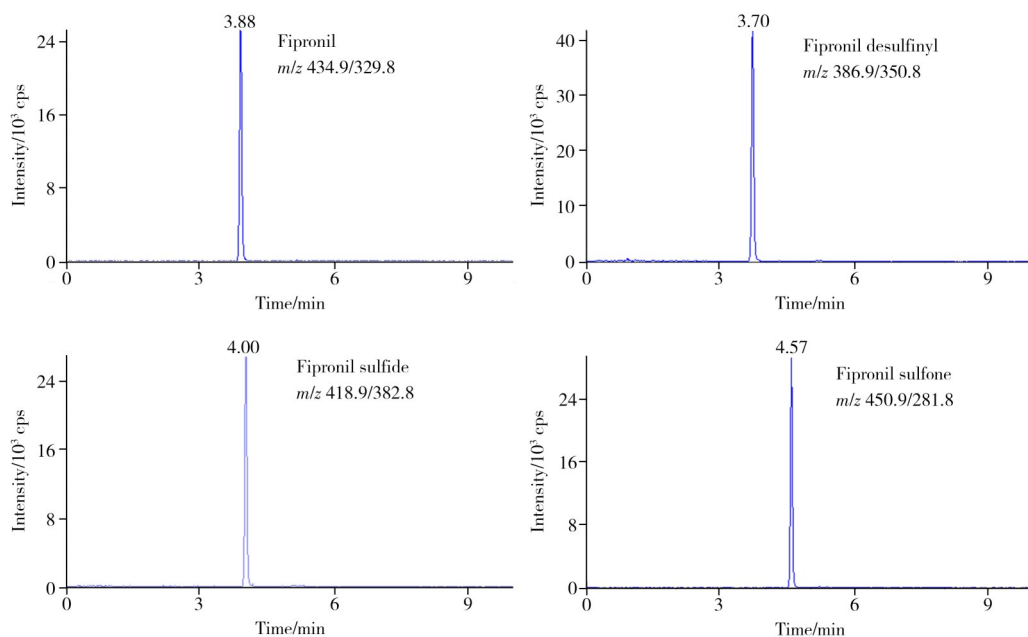


图1 氟虫腈及其代谢物的提取离子色谱图

Fig. 1 Extracted ion chromatograms of fipronil and its metabolites

### 2.2 方法学验证

**2.2.1 线性范围、检出限和定量下限** 选择小白菜作为空白样品按照“1.4.1”进行前处理, 得到空白基质溶液, 按空白基质溶液与水的体积比为2:1配制空白基质工作溶液, 精确吸取一定量的混合标准溶液, 用空白基质工作溶液逐级稀释成质量浓度为1、5、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配标准工作溶液<sup>[3]</sup>, 按照优化条件进行测定。如表2所示, 4种目标组分在1~100  $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.998。以10倍信噪比确定氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒的定量下限(LOQ)均为0.005 mg/kg。

**2.2.2 回收率与相对标准偏差** 在蔬菜样品中添加适量待测组分标准溶液进行加标回收实验, 加标

水平分别为0.01、0.05、0.1 mg/kg，每个加标水平进行6次平行实验。由表3可知，所有化合物的平均加标回收率为96.0%~117%，相对标准偏差(RSD)为1.7%~5.3%，方法具有较好的准确度和重现性。添加水平为0.01 mg/kg的样品色谱图见图2。证明本方法适用于蔬菜中氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒的检测。

表2 氟虫腈及其代谢物的线性关系与定量下限

Table 2 Linear relations and LOQs of fipronil and its metabolites

| Analyte             | Linear range/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | Linear equation*                       | Correlation coefficient( $r^2$ ) | LOQ/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |
|---------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|
| Fipronil            | 1~100                                            | $y = 8.50\times10^4x + 1.39\times10^5$ | 0.998 5                          | 0.005                                  |
| Fipronil desulfinyl | 1~100                                            | $y = 9.60\times10^4x + 1.42\times10^5$ | 0.998 6                          | 0.005                                  |
| Fipronil sulfide    | 1~100                                            | $y = 7.21\times10^4x + 1.28\times10^3$ | 0.998 6                          | 0.005                                  |
| Fipronil sulfone    | 1~100                                            | $y = 1.35\times10^5x + 7.97\times10^3$ | 0.998 8                          | 0.005                                  |

\*x: concentration of the target substance, y: peak area

表3 氟虫腈及其代谢物的加标回收率及相对标准偏差(n=6)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of fipronil and its metabolites (n=6)

| Analyte             | Spiked/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | Recovery/% | RSD/% |
|---------------------|-------------------------------------------|------------|-------|
| Fipronil            | 0.01                                      | 111        | 2.7   |
|                     | 0.05                                      | 97.0       | 1.8   |
|                     | 0.1                                       | 106        | 1.7   |
| Fipronil desulfinyl | 0.01                                      | 110        | 2.7   |
|                     | 0.05                                      | 96.0       | 1.9   |
|                     | 0.1                                       | 109        | 2.0   |
| Fipronil sulfide    | 0.01                                      | 112        | 2.7   |
|                     | 0.05                                      | 98.0       | 3.3   |
|                     | 0.1                                       | 110        | 2.4   |
| Fipronil sulfone    | 0.01                                      | 117        | 5.3   |
|                     | 0.05                                      | 99.0       | 2.2   |
|                     | 0.1                                       | 111        | 1.7   |

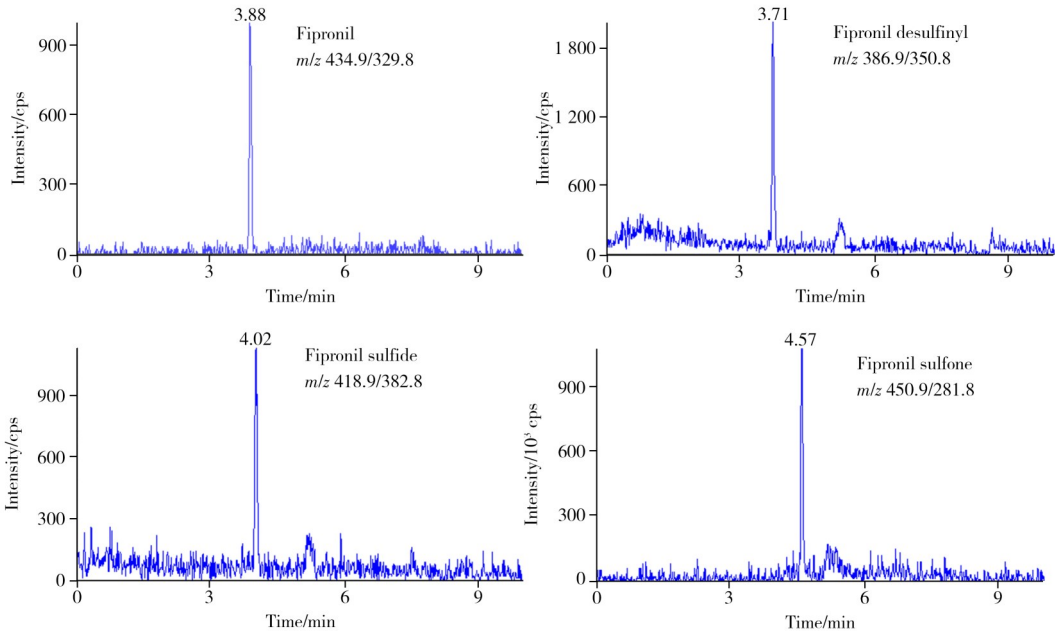


图2 添加水平为0.01 mg/kg的样品中氟虫腈及其代谢物的提取离子色谱图

Fig. 2 Extracted ion chromatograms of fipronil and its metabolites in a sample at spiked level of 0.01 mg/kg

2.3 蔬菜样品分析

2023年4月例行监测中，在某村4名农户种植的5份蔬菜样品中检出氟虫腈砒，含量为0.005 6~0.014 mg/kg，但未检出氟虫腈；折算为氟虫腈的含量为0.005 4~0.013 mg/kg，虽然未超过氟虫腈的最大残留限量(MRL)0.02 mg/kg<sup>[21]</sup>，但存在很大的农产品质量安全隐患。样品中氟虫腈砒和氟虫腈的色谱图与标准品的比较见图3。

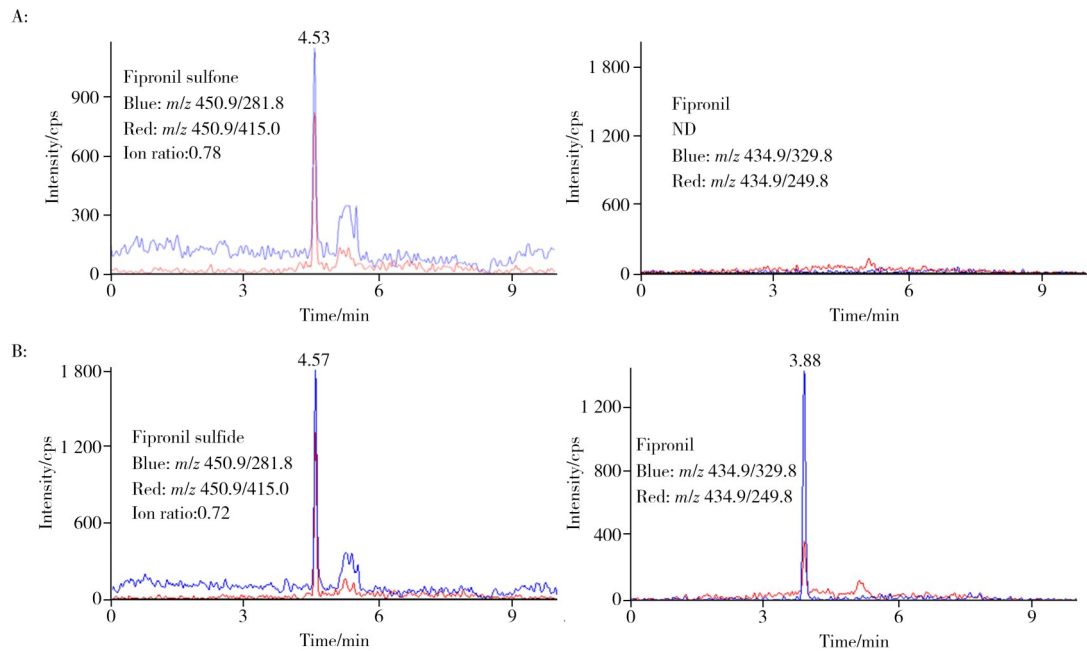


图3 蔬菜阳性样品(A)与标准品(B)的LC-MS/MS选择离子流图  
Fig. 3 Extracted ion chromatograms in a vegetable positive sample(A) and standard(B)

2.4 样品中氟虫腈残留来源追溯研究

农户否认使用禁用农药氟虫腈，并表示近期只使用一种标称有效成份为“X% 啉虫脒”的农药。为探究氟虫腈的来源，参考国家标准方法<sup>[3]</sup>和文献方法<sup>[22-23]</sup>，本研究采用气相色谱-质谱法对农药瓶的残留物进行检测，在空瓶中检出啉虫脒、氟虫腈，氟虫腈的相对含量达 12.11%，氟虫脒的相对含量仅为 0.014%。“X% 啉虫脒”农药瓶残留物的气相色谱-质谱总离子流图见图 4，以各色谱峰对应的质谱图经谱库检索及人工解析鉴定出 10 个化学成分，结果见表 4。在市场购买相同包装的农药进行分析，啉虫脒、氟虫腈和氟虫脒的相对含量与农药瓶残留物的结果基本相同。

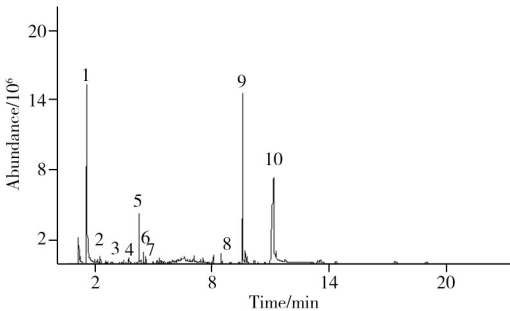


图4 X%啉虫脒农药的GC-MS总离子流图  
Fig. 4 Total ion chromatogram of X% acetamiprid pesticide  
the peak numbers were the same as those in Table 4

从表 4 可以看出：农药瓶中的残留物和购买的农药产品均检出啉虫脒、氟虫腈，检出氟虫脒仅为 0.014%，氟虫腈是氟虫脒的 865 倍，说明“X% 啉虫脒”农药主要成分为啉虫脒、氟虫腈；可推测蔬菜样品中检出的氟虫腈是从农户所用的农药直接引入，不是氟虫脒代谢产生。这与农药瓶的标称有效成分为“X% 啉虫脒”不相符，此农药属违法农药产品，将氟虫腈非法添加到农药产品中，起到氟虫脒相同的作用，逃避监管。

表 4 X% 啉虫脒农药中的化学组成及相对含量  
Table 4 Chemical compositions and relative contents of X% acetamiprid pesticide

| No. | Compound                                       | Molecular formula                                                                             | Molecular weight | Relative content/% |
|-----|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
| 1   | N, N-Dimethylformamide (N, N-二甲基甲酰胺)           | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO                                                              | 73.09            | 16.68              |
| 2   | Cyclohexanone (环己酮)                            | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O                                                              | 98.14            | 0.16               |
| 3   | 1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzene (1, 2, 4, 5-四甲苯) | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                                                               | 134.22           | 0.15               |
| 4   | Naphthalene (萘)                                | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                                                                | 128.17           | 0.49               |
| 5   | 2-sec-Butylphenol (邻仲丁基苯酚)                     | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O                                                             | 150.22           | 2.96               |
| 6   | 1-Methylnaphthalene (1-甲基萘)                    | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>                                                               | 142.20           | 0.15               |
| 7   | 2-Methylnaphthalene (2-甲基萘)                    | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>                                                               | 142.20           | 0.49               |
| 8   | Fipronil (氟虫脒)                                 | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS               | 437.15           | 0.014              |
| 9   | Fipronil sulfone (氟虫腈)                         | C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S | 453.15           | 12.11              |
| 10  | Acetamiprid (啉虫脒)                              | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>                                              | 222.68           | 24.38              |

氟虫腈代谢后产生氟虫腈砒，另外，氟虫腈的合成过程中同时产生氟虫腈砒，其化学结构及氟虫腈的合成路线<sup>[24]</sup>见图5；山东京博农化科技股份有限公司的一项专利表明，以双氧水为氧化剂，在催化剂的作用下，可将氟虫腈氧化为氟虫腈砒<sup>[25]</sup>。氟虫腈在施用过程中降解产物氟虫腈砒的毒性高于母体<sup>[26]</sup>，氟虫腈与氟虫腈砒的化学结构非常相似，差别在氟虫腈为亚磺酰基，氟虫腈砒为磺酰基，可预测氟虫腈砒会起到与氟虫腈相同的杀虫效果，这是不法厂家在农药中添加氟虫腈砒的原因。

## 2.5 讨论

氟虫腈具有良好的防治效果，是2006年全国农技推广服务中心推荐替代甲胺磷等5种高毒农药的17个品种及使用技术之一<sup>[27]</sup>。氟虫腈的活性高，杀虫谱广，对鳞翅目、同翅目、半翅目、缨翅目和直翅目及鞘翅目中的多种害虫有优良防效<sup>[28]</sup>，但自2009年10月起全面禁止使用。氟虫腈砒作为其代谢物可起到与氟虫腈相同的杀虫效力，将其添加到农药产品中，可以达到氟虫腈的效果。且人工合成氟虫腈砒也不难，购买商品化的氟虫腈砒非常容易。

氟虫腈砒未列入我国农药登记名单中<sup>[29]</sup>，也不是非法添加剂<sup>[30-31]</sup>，农业农村部未建立农药产品非法添加剂名录，只禁止使用氟虫腈，但未禁止使用其代谢物<sup>[32]</sup>。同时因缺少检测标准方法<sup>[6]</sup>，对农药产品中氟虫腈砒的测定无法出具法律效力的报告，造成基层打击农药产品添加氟虫腈砒等禁限用农药代谢物“无标可检”的困境。

针对个别生产厂家将氟虫腈砒非法添加到农药产品的行为，建议将禁限用农药的代谢物列入《禁限用农药名录》，制订农药产品《非法添加名录》以及农药产品中禁限用农药的代谢物测定标准。

## 3 结论

该研究采用乙腈提取，建立了液相色谱-串联质谱同时测定蔬菜中氟虫腈及其3种代谢物残留的方法，具有灵敏度高、准确可靠的特点，适用于蔬菜中氟虫腈及其代谢物残留量的测定。采用此方法发现蔬菜含有氟虫腈的代谢物氟虫腈砒，而不含有氟虫腈；用气相色谱-质谱法进行原因分析，发现氟虫腈砒来源于农药产品“X%啉虫脒”，可确定此农药中非法添加了氟虫腈砒。这种在农药中添加农药代谢物替代原药的行为应引起监管部门重视，加强对此类非法产品的监管，保护农民的合法权益，维护消费者利益。

### 参考文献：

- [1] Li Q W, Zhang W L. Proceedings of the 9th National Pesticide Exchange Conference(李庆文, 张伟莉. 第九届全国农药交流会论文集), **2009**: 243-248.
- [2] Ministry of Agriculture. Announcement of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China No. 1157(农业部. 中华人民共和国农业部公告第1157号).[2024-11-12]. [http://www.moa.gov.cn/zwlml/tzgg/gg/200902/t20090227\\_1226994.htm](http://www.moa.gov.cn/zwlml/tzgg/gg/200902/t20090227_1226994.htm).
- [3] GB 23200.121-2021. National Food Safety Standard—Determination of 331 Pesticides and Metabolites Residues in Foods of Plant Origin—Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法. 中华人民共和国国家标准).
- [4] NY/T 2990-2016. Qualitative and Quantitative Determination for Banned and Restricted Pesticides. Agricultural Industry Standards of the People's Republic of China(禁限用农药定性定量分析方法. 中华人民共和国农业行业标准).
- [5] NY/T 4119-2022. General Methods for Determination of Active Ingredient Content of Pesticides-High Performance Liquid Chromatography(HPLC). Agricultural Industry Standards of the People's Republic of China(农药产品中有效成分含量测定通用分析方法 高效液相色谱法. 中华人民共和国农业行业标准).
- [6] Guangdong Administration for Market Regulation. Ability Parameter Apply(广东省市场监督管理局. 已有项目参数查询).[2024-11-12]. [https://amr.gd.gov.cn/xksp/pub\\_platform/#/abilityParameterApply](https://amr.gd.gov.cn/xksp/pub_platform/#/abilityParameterApply).

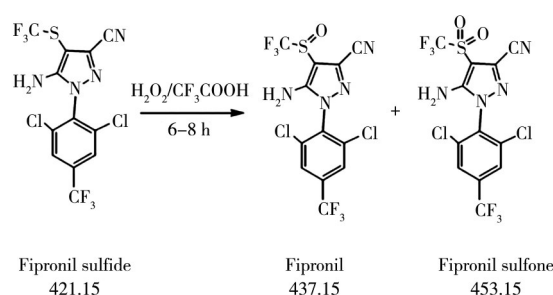


图5 氟虫腈与氟虫腈砒的化学结构式及合成路线  
Fig. 5 Chemical structures and synthesis routes of fipronil and fipronil sulfone

- [7] Lin T, Peng L Y, Chen X L, Liu X Y, Li M X, Xu Y R, Zou Y H, Liu H C. *Sci. Technol. Food Ind.* (林涛, 彭丽媛, 陈兴连, 刘兴勇, 李茂萱, 徐伟然, 邹艳虹, 刘宏程. 食品科技), **2020**, 41(21): 218-223.
- [8] Dai J F, Huang Y X, Chen H J, Li Z, Xu Y Y, Shi P T, Jiang Q Q, Li S J, Liu K L. *Agrochemicals*(戴金凤, 黄宇翔, 陈红军, 李政, 许银玉, 石鹏途, 蒋青青, 李双佳, 刘开林. 农药), **2024**, 63(8): 592-597, 603.
- [9] Liu L, Mao Z, Cui Q Q, Zhu X X, Jia S T, Zhao L P. *Mod. Food*(刘璐, 毛震, 崔倩倩, 朱欣欣, 贾松涛, 赵林萍. 现代食品), **2024**, 30(3): 182-185.
- [10] Guo H B, Peng K L, Wu J L, Yang S X, Lin L, Ye J Z, Liu Y J, Wang X F. *Food Res. Dev.* (郭宏斌, 彭侃霖, 吴金玲, 杨舒娴, 林玲, 叶剑芝, 刘元靖, 王晓芳. 食品研究与开发), **2024**, 45(4): 158-163.
- [11] Zhou T, Xiao H X, Zhou Z J. *J. Environ. Occup. Med.* (周彤, 肖洪喜, 周志俊. 环境与职业医学), **2017**, 34(8): 745-748.
- [12] Wang X Y, Zhang C, Liu Y J, Chen L, You J J, Gao H R, Cheng L. *Res. Qual. Tech. Superv.* (王秀云, 张聪, 刘亿婕, 陈亮, 游菁菁, 高海荣, 程琳. 质量技术监督研究), **2020**, (5): 10-14, 20.
- [13] Zhou Y C, Teng Y J, Wang S L, Liu H, Li Q L, Xie W D, Sun Y N, Huang H. *Mod. Food*(周玉春, 滕玉娇, 王少龙, 刘慧, 李其亮, 谢文东, 孙娅娜, 黄华. 现代食品), **2021**, (6): 194-198.
- [14] Wang H M. *Mod. Food*(王红梅. 现代食品), **2021**, (21): 205-208.
- [15] Gao X, Chen H, Tan M, Li Y X, He H L. *Food Sci.* (高霞, 陈辉, 谭敏, 李玉秀, 何泓霖. 食品科学), **2021**, 42(14): 333-338.
- [16] Cao H H, Wang S, Zhao H T, Wang Y J, Zhang L, Zhang H F, Liu H H, Zhou Y C, Tang S N, Yan Y H. *Mod. Food Sci. Technol.* (曹慧慧, 王帅, 赵海涛, 王雅静, 张亮, 张贺凤, 刘会会, 周彦成, 汤思凝, 闫艳华. 现代食品科技), **2022**, 38(1): 336-344.
- [17] Ma Y Y, Hao Y, Zhang P, Liu M M, Yu Y, Sun X Y, Yu L T. *Food Sci.* (马艺荧, 郝宇, 张鹏, 刘萌萌, 于洋, 孙欣瑶, 于力涛. 食品科学), **2023**, 44(2): 351-356.
- [18] Li M Q, An W J, Li J, Wang L, Zhuang J, He M L. *J. Instrum. Anal.* (李敏青, 安文佳, 李菊, 王岚, 庄嘉, 何曼莉. 分析测试学报), **2020**, 39(4): 520-525.
- [19] Du X, He J G, Yi S S, Chen S H. *Pestic. Sci. Adm.* (杜鑫, 何家国, 易珊珊, 陈绍辉. 农药科学与管理), **2023**, 44(11): 35-44.
- [20] Zhong M X, Ma E Y, Zhou J S, Wu Z B, Lu B L. *Agric. Technol.* (钟满霞, 马恩耀, 周劲松, 吴志彬, 卢柏林. 农业与技术), **2024**, 44(17): 37-41.
- [21] GB 2763-2021. National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [22] Fang L, Lin C, Wang L P, Zhang F Y, Lin Z P, Li X Y, Pan Y S. *J. Anhui Agric. Sci.* (方丽, 林晨, 王李平, 张方圆, 林泽鹏, 李雪莹, 潘云山. 安徽农业科学), **2020**, 48(17): 206-209.
- [23] Wang Y L, Chen K Y, Liang X Q, Zhang H X, Hu M, Liu Y M, Zhu J H. *J. Instrum. Anal.* (王艳丽, 陈克云, 梁秀清, 张红霞, 胡梅, 刘艳明, 祝建华. 分析测试学报), **2018**, 37(4): 440-445.
- [24] Tang R Y, Zhong P, Lin Q L. *J. Fluorine Chem.*, **2006**, 127(7): 948-953.
- [25] Shandong Jingbo Agrochemical Technology Co., Ltd. China Patent (山东京博农化科技股份有限公司. 中国专利), 202310171800.9. [2023-05-12].
- [26] Wang F, Meng X H, Wang H. *Hans J. Agric. Sci.* (王峰, 孟祥鹤, 王茜. 农业科学), **2014**, 4(5): 99-104.
- [27] Wang A E. *Beijing Agric.* (王爱娥. 北京农业), **2006**, (4): 3-39.
- [28] Xu G C, Gu Z Y, Yang Y Q, Xu D J, Xu X L, Shi W S. *Mod. Agrochem.* (徐广春, 顾中言, 杨玉清, 徐德进, 许小龙, 石伟山. 现代农药), **2008**, 7(2): 1-5, 11.
- [29] Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Pesticide Registration Information (农业农村部. 农药登记信息). [2024-11-12]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zgnyxxw/zwb/detail/29353>.
- [30] Ministry of Health. List of Non-edible Substances that May Be Illegally Added to Food and Food Additives that are Easily Abused (Consolidated Batches 1-5) (卫生部. 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第1-5批汇总)). [2024-11-12]. <https://www.sdtdata.com/fx/fcv1/tsLibCard.doView>.
- [31] Ministry of Health. Ministry of Health of the People's Republic of China Announcement No. 16 of 2011(卫生部. 中华人民共和国卫生部公告2011年第16号). [2024-11-12]. <https://www.sdtdata.com/fx/fcv1/tsLibCard.doView>.
- [32] Ministry of Agriculture and Rural Affairs. List of Prohibited and Restricted Pesticides(农业农村部. 禁限用农药名录). [2024-11-12]. [http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129\\_6332604.htm](http://www.zzys.moa.gov.cn/gzdt/201911/t20191129_6332604.htm).

(责任编辑: 丁 岩)