

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2024)21-0067-05
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.21.016



超高效液相色谱串联质谱法同时测定蔬菜中 12 种新烟碱类农药残留量

尹丹阳, 解宇菲[△], 胡佳薇, 赵迪

(陕西省疾病预防控制中心, 陕西 西安 710054)

摘要:目的 建立同时测定蔬菜中 12 种新烟碱类农药残留量的超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS/MS)法。方法 采用乙腈提取样品,经 N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)基质分散净化进行预处理。色谱柱为 Waters Acquity HSS T₃ 柱(100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm),流速为 0.3 mL/min,流动相为甲醇-水(梯度洗脱),柱温为 40 °C,进样量为 2 μL;质谱分析采用电喷雾正离子多反应监测(MRM)模式,电喷雾电压为 4 500 V,气帘气压力为 40 psi,雾化气压力为 60 psi,辅助气压力为 60 psi,离子源温度为 550 °C。采用空白基质外标法定量测定 20 份陕西省市售蔬菜中 12 种新烟碱类农药的残留量。结果 12 种新烟碱类农药在各自质量浓度范围内与峰面积线性关系良好($r > 0.994$);检测限为 0.2~2.0 μg/kg,定量限为 0.5~3.0 μg/kg;精密度的 RSD 均小于 3.5%($n = 6$);加样回收率为 82.42%~102.06%,RSD 为 2.12%~4.76%($n = 6$);基质效应为 0.83~0.96。20 份蔬菜样品中,检出阳性样品 13 份,其中,8 份检出噻虫胺(0.83~67.92 μg/kg),9 份检出噻虫啉(0.84~87.22 μg/kg),4 份检出啉虫脒(5.78~98.40 μg/kg),3 份检出吡虫啉(14.12~42.34 μg/kg),3 份检出烯啶虫胺(3.88~192.00 μg/kg),2 份检出呋虫胺(3.58, 10.12 μg/kg),1 份检出氯噻啉(5.76 μg/kg)。结论 所建立的方法灵敏度高、准确性好,可用于蔬菜中 12 种新烟碱类农药的残留量测定。

关键词:超高效液相色谱串联质谱法;新烟碱类农药;蔬菜;QuEChERS 法;残留量测定

Simultaneous Determination of 12 Neonicotinoid Pesticide Residues in Vegetables by UPLC-MS/MS

YIN Danyang, XIE Yufei, HU Jiawei, ZHAO Di

(Center for Disease Control and Prevention of Shaanxi Province, Xi'an, Shaanxi, China 710054)

Abstract: Objective To establish an ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for the simultaneous determination of 12 neonicotinoid pesticide residues in vegetables. **Methods** The sample was extracted with acetonitrile and pre-treated with primary secondary amine (PSA) and graphitized carbon black (GCB) matrix dispersion purification. The chromatographic column was Waters Acquity HSS T₃ column (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm), the flow rate was 0.3 mL/min, the mobile phase was methanol-water (gradient elution), the column temperature was 40 °C, and the injection volume was 2 μL. Mass spectrometry analysis adopted the multi-reaction monitoring (MRM) mode with positive electrospray ionization (ESI⁺). The electric spray voltage was 4 500 V, the air curtain pressure was 40 psi, the atomizing gas pressure was 60 psi, the auxiliary gas pressure was 60 psi, and the ion source temperature was 550 °C. The quantitative determination of residues of 12 neonicotinoid pesticides in 20 kinds of vegetables sold in Shaanxi Province was conducted by the blank matrix external standard method. **Results** The 12 neonicotinoid pesticides showed a good linear relationship with peak area within their respective mass concentration ranges ($r > 0.994$). The limit of detection (LOD) was in the range of 0.2 - 2.0 μg/kg, and the limit of quantification (LOQ) was in the range of 0.5 - 3.0 μg/kg. The RSD of the precision test was all lower than 3.5% ($n = 6$). The recovery rate of 12 neonicotinoid pesticides was in the range of 82.42% - 102.06% with the RSD of 2.12% - 4.76% ($n = 6$). The matrix effect was in the range of 0.83 - 0.96. Among the 20 kinds of vegetable samples, 13 samples were found to be positive, including eight samples with thiamethoxam (0.83 - 67.92 μg/kg), nine samples with thiamethoxam (0.84 - 87.22 μg/kg), four samples with imidacloprid (5.78 - 98.40 μg/kg), three samples with imidacloprid (14.12 - 42.34 μg/kg), three samples with imidacloprid (3.88 - 192.00 μg/kg), two samples with fipronil (3.58 - 10.12 μg/kg), and one sample with chlorothiazoloprid (5.76 μg/kg). **Conclusion** The established method has high sensitivity and accuracy, which can be used for the determination of 12 neonicotinoid pesticide residues in vegetables.

Key words: UPLC-MS/MS; neonicotinoid pesticides; vegetables; QuEChERS method; dertermination of residues

新烟碱类农药可使植物源农药烟碱结构发生改变,其主要作用机制与中枢神经系统中正常的尼古丁乙酰胆碱受体相关,导致受体阻滞、昆虫麻痹和死亡^[1-2]。新

烟碱类农药具有高效、广谱等特点,近年来使用广泛,不正确使用会对蜂蜜群落^[3-4]和鸟类迁徙造成损害^[5],以及对水生无脊椎动物造成影响等^[6]。欧盟、美国和加拿

第一作者:尹丹阳,女,硕士研究生,助理研究员,研究方向为食品和饮用水的理化检验,(电子信箱)yindanyang110@163.com。

[△]通信作者:解宇菲,女,硕士研究生,实习研究员,研究方向为食品和饮用水的理化检验,(电子信箱)1811617545@qq.com。

大采取了一些措施来限制或禁用此类农药^[7-8],但近年来新烟碱类农药对人类健康影响的相关报道^[9-11]越来越多,对其残留量的评估显得十分迫切。目前,蔬菜中新烟碱类农药的检测方法有液相色谱(LC)法^[12-13]、液相色谱-质谱(LC-MS)法^[14-15]、气相色谱-质谱(GC-MS)法^[16]、高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS)法^[17-21],但目前同时鉴定蔬菜中多种农药的报道相对较少。本研究中采用乙腈提取样品,经QuEChERS法对样品快速进行预处理,建立了同时测定蔬菜中12种新烟碱类农药残留量的超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)法。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

U3000型超高效液相色谱仪(美国Dionex公司);5500+Q-trap型三重四极杆串联质谱仪(美国AB Sciex公司,配有电喷雾离子源和流动注射泵);XP205型电子天平(梅特勒-托利多国际贸易<上海>有限公司,精度为十万分之一);0.22 μm微孔滤膜(上海泰坦股份有限公司);Multi Reax型振荡器(德国Heidolph公司);QuEChERS自动样品制备系统[北京本立科技有限公司,配有QuEChERS(含无水硫酸镁<MgSO₄>600 mg、N-丙基乙二胺<PSA>100 mg、石墨化炭黑<GCB>10 mg)]净化。

1.2 试剂

烯啶虫胺对照品(批号为S082539),噻虫胺对照品(批号为S086769),氯噻啉对照品(批号为S090883),噻虫嗪对照品(批号为S091551),氟啶虫胺胍对照品(批号为S090639)纯度均为100 μg/mL,均购自阿尔塔科技有限公司;呋虫胺对照品(批号为3-1159579ME,纯度为100 μg/mL),吡虫啉对照品(批号为A14283700ME-100-1 mL,纯度为1000 μg/mL),啉虫脒对照品(批号为A10013000ME-100-1 mL,纯度为100 μg/mL),噻虫啉对照品(批号为3-1159324ME,纯度为100 μg/mL),氟吡呋喃酮对照品(批号为A1569300ME-100-1 mL,纯度为100 μg/mL),均购自德国DRE公司;环氧虫啉对照品(批号为E0027816),啉虫啉对照品(批号为E0028030),纯度均为1000 μg/mL,均购自曼哈格生物科技有限公司;乙腈(色谱纯,德国Merck公司);20份市售蔬菜样品(包括白菜、芹菜、香菜、豇豆、山药、姜、苦瓜、西红柿、茄子、西兰花、黄瓜、茼蒿、菠菜、菜心和韭菜,均购于陕西省西安市鑫朱雀农贸市场)。

2 方法与结果

2.1 试验条件

2.1.1 UPLC 条件

色谱柱:Waters Acquity HSS T₃柱(100 mm ×

2.1 mm,1.8 μm);流动相:甲醇(A)-水(B),梯度洗脱(0~1.0 min时5%A,1.0~2.0 min时5%A→20%A,2.0~6.0 min时20%A→40%A,6.0~6.5 min时40%A→80%A,6.5~10.0 min时80%A,10.0~10.5 min时80%A→5%A,10.5~14.5 min时5%A);流速:0.3 mL/min;柱温:40℃;进样量:2 μL。

2.1.2 MS 条件

离子源:电喷雾电离;扫描模式:正离子;监测模式:多反应监测(MRM);电喷雾电压:4500 V;气帘气压力:40 psi;雾化气压力:60 psi;辅助气压力:60 psi;离子源温度:550℃;质谱参数见表1。

表1 质谱参数

Tab.1 Mass spectrometry parameters

新烟碱类 农药	质荷比(m/z)		去簇电压 (V)	入口电压 (V)	碰撞电压 (V)	碰撞室出口 电压(V)
	母离子Q ₁	子离子Q ₃				
烯啶虫胺	271.1	189.2 [*] ,225.1	90,80	10,10	20,17	10,10
噻虫嗪	292.1	211.0 [*] ,181.1	85,80	10,10	18,32	10,10
噻虫胺	250.1	169.0 [*] ,132.1	80,80	10,10	20,27	10,10
氯噻啉	262.1	181.1 [*] ,122.2	90,85	10,10	22,44	10,10
呋虫胺	203.2	157.3 [*] ,129.2	75,70	10,10	12,17	10,10
吡虫啉	256.1	209.1 [*] ,175.1	90,90	10,10	24,30	10,10
啉虫脒	223.1	126.1 [*] ,56.0	100,100	10,10	31,20	10,10
噻虫啉	253.1	126.1 [*] ,90.1	110,110	10,10	31,50	10,10
环氧虫啉	323.1	126.1 [*] ,277.2	120,125	10,10	47,20	10,10
啉虫啉	367.2	321.2 [*] ,263.1	84,84	10,10	24,17	10,10
氟吡呋喃酮	289.1	126.0 [*] ,90.1	115,110	10,10	28,54	10,10
氟啶虫胺胍	277.8	174.0 [*] ,154.1	84,84	10,10	17,40	10,10

注: *为定量离子。

Note: * refers to fixed quantum ion.

2.2 溶液制备

供试品溶液:取菠菜样品10 g,置50 mL离心管中,加10 mL已在4℃冰箱中冷藏过夜的乙腈,振荡5 min,再加入4 g MgSO₄、1 g氯化钠、1 g柠檬酸钠、0.5 g柠檬酸氢二钠及1颗陶瓷均质子,闭塞,剧烈振荡5 min后离心(转速为8 000 r/min)5 min。吸取4 mL上清液,置QuEChERS净化管中,涡旋混匀5 min,离心(转速为8 000 r/min)5 min,上清液经0.22 μm微孔滤膜滤过,即得。

混合对照品溶液:取呋虫胺、烯啶虫胺、噻虫嗪、吡虫啉、噻虫胺、氯噻啉、啉虫脒、噻虫啉、氟啶虫胺胍、氟吡呋喃酮对照品,用甲醇稀释成质量浓度为10 μg/mL的对照品溶液;取环氧虫啉对照品、啉虫啉对照品,用甲醇稀释成质量浓度为100 μg/mL的对照品溶液。吸取上述各对照品溶液,置10 mL容量瓶中,用乙腈稀释成质量浓度为1 μg/mL的混合对照品溶液。

空白基质溶液:取菠菜农残空白基质样品适量,按

样品前处理方法制备,即得。

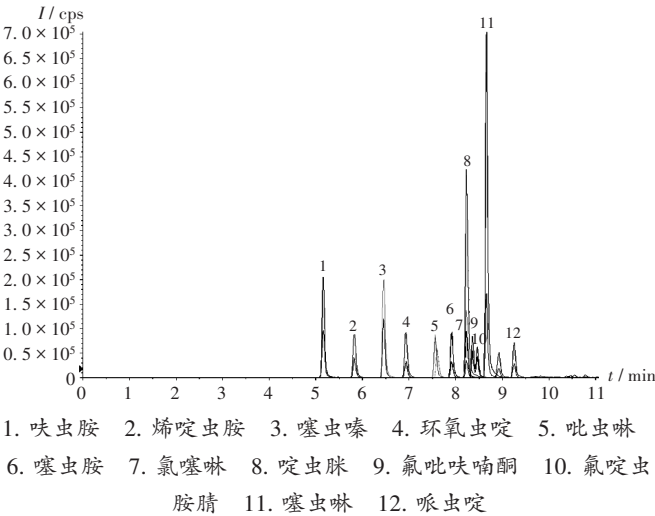


图1 12种基质混合对照品溶液的超高效液相色谱串联质谱图
1. Fipronil 2. Imidacloprid 3. Thiamethoxam 4. Imidacloprid 5. Imidacloprid 6. Thiamethoxam 7. Chlothraline 8. Imidacloprid 9. Flupyradi-furone 10. Flufenapyr 11. Thiamethoxam 12. Imidacloprid

Fig.1 UPLC - MS / MS spectrogram of 12 matrix mixed reference solutions

2.3 方法学考察

专属性试验:取2.2项下基质混合对照品溶液(质量浓度为50.00 ng / mL),按2.1项下试验条件进样测定,结果各色谱峰分离度良好,表明空白基质无干扰,专属性良好。详见图1。

线性关系考察与检测限(LOD)和定量限(LOQ)确定:取2.2项下系列混合对照品溶液适量,加空白基质溶液稀释成系列质量浓度的基质混合对照品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,以溶液质量浓度(X,ng / mL)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表2,表明12种新烟碱类农药在各自质量浓度范围内与峰面积线性关系良好($r > 0.994$)。以信噪比(S / N)为3时的相对标准偏差(RSD) $< 20\%$ 为 LOD,以 S / N 为10的 $RSD < 20\%$ 为 LOQ。结果见表2。

基质效应考察:分别取2.2项下空白基质溶液,按2.1项下试验条件进样测定,记录方程斜率,以空白基质溶液斜率和表2中各新烟碱类农药回归方程斜率的比值为基质效应。结果见表2。

精密度试验:取基质混合对照品溶液(质量浓度为10 ng / mL),按2.1项下试验条件连续进样测定6次。结果12种新烟碱类农药的 RSD 为1.12% ~ 3.21%($n = 6$),表明仪器精密度良好。

加样回收试验:以菠菜为样品,加入基质混合对照品溶液,按2.2项下方法制备低、中、高浓度(10,20,50 $\mu\text{g} / \text{kg}$)的供试品溶液各6份,按2.1项下试验条件进样测定,按外标法计算含量,并计算回收率。结果3个

表2 菠菜中12种新烟碱类农药线性关系考察、检测限和定量限确定结果与基质效应

Tab.2 Results of the linear relation test,LOD,LOQ,and matrix effect of 12 neonicotinoid pesticides in the spinach

新烟碱类 农药	回归方程	r	线性范围 (ng / mL)	检测限 ($\mu\text{g} / \text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g} / \text{kg}$)	基质 效应
呋虫胺	$Y = 3.7071 \times 10^4 X + 2.4914 \times 10^4$	0.99944	1.5~100.0	0.5	1.5	0.83
烯啶虫胺	$Y = 1.0206 \times 10^4 X + 1.4708 \times 10^3$	0.99970	3.0~100.0	1.0	3.0	0.85
噻虫嗪	$Y = 3.8611 \times 10^4 X + 4.9864 \times 10^5$	0.99484	0.6~100.0	0.2	0.6	0.94
环氧虫啉	$Y = 1.9064 \times 10^4 X - 1.9162 \times 10^1$	0.99974	6.0~200.0	2.0	6.0	0.86
吡虫啉	$Y = 1.3880 \times 10^4 X + 3.4715 \times 10^4$	0.99952	0.6~100.0	0.2	0.6	0.88
噻虫胺	$Y = 1.4310 \times 10^4 X + 2.2514 \times 10^5$	0.99459	0.6~100.0	0.2	0.6	0.96
氯噻啉	$Y = 1.9825 \times 10^4 X + 8.1377 \times 10^4$	0.99970	1.5~100.0	0.5	1.5	0.93
啉虫脒	$Y = 6.3685 \times 10^4 X + 5.3584 \times 10^4$	0.99948	0.5~100.0	0.2	0.5	0.91
氟吡呋喃酮	$Y = 2.1864 \times 10^4 X + 8.1999 \times 10^4$	0.99998	0.5~100.0	0.2	0.5	0.92
氟啉虫脒脒	$Y = 1.9086 \times 10^4 X + 1.6527 \times 10^4$	0.99938	0.5~100.0	0.2	0.5	0.90
噻虫啉	$Y = 1.1621 \times 10^5 X + 4.3274 \times 10^4$	0.99925	0.5~100.0	0.2	0.5	0.92
啉虫啉	$Y = 4.7292 \times 10^4 X + 1.3009 \times 10^4$	0.99968	3.0~200.0	1.0	3.0	0.94

质量浓度的平均回收率为82.42% ~ 102.06%, RSD 为2.12% ~ 4.76%($n = 6$)。详见表3。

表3 菠菜中12种新烟碱类农药加样回收试验结果(%, $n = 6$)

Tab.3 Results of the recovery test of 12 neonicotinoid pesticides in the spinach (%, $n = 6$)

新烟碱类 农药	加标质量浓度(10 $\mu\text{g} / \text{kg}$) 回收率	RSD	加标质量浓度(20 $\mu\text{g} / \text{kg}$) 回收率	RSD	加标质量浓度(50 $\mu\text{g} / \text{kg}$) 回收率	RSD
呋虫胺	88.71	4.03	82.42	4.76	82.42	2.71
烯啶虫胺	82.45	2.91	91.61	3.72	96.15	3.92
噻虫嗪	95.30	3.52	93.34	3.23	98.46	3.71
环氧虫啉	89.13	2.34	85.92	3.41	89.35	3.74
吡虫啉	92.22	4.31	99.34	4.62	102.06	4.65
噻虫胺	85.36	4.32	90.76	4.66	83.92	3.72
氯噻啉	87.03	3.93	85.93	3.17	88.17	2.72
啉虫脒	85.16	3.52	94.45	2.32	88.84	2.54
噻虫啉	95.13	4.03	96.70	3.91	95.73	3.71
啉虫啉	85.25	2.72	95.03	2.74	89.75	2.82
氟吡呋喃酮	98.22	2.12	96.72	2.92	95.43	2.42
氟啉虫脒脒	96.37	2.55	95.81	2.43	96.12	2.63

2.4 农药残留量检测

采用UPLC - MS / MS法测定20份市售蔬菜样品中12种新烟碱类农药的残留量,共检出阳性样品13份,检出率为65.00%,涉及7种新烟碱类农药。详见表4。

3 讨论

3.1 色谱条件选择

色谱柱比较了Waters Acquity BEH C_{18} 柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 2.5 μm), Waters Acquity PREMIER BEH Shield RP_{18} 柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm), Waters Ac-

表4 20份蔬菜样品中7种新烟碱类农药残留量测定结果(μg/kg)
Tab.4 Determination results of the seven neonicotinoid pesticide residues in 20 kinds of vegetables (μg / kg)

样品名称	噻虫胺	噻虫嗪	啉虫脒	吡虫啉	烯啶虫胺	呋虫胺	氯噻啉
白菜1	27.12	87.22	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
白菜2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.88	<LOD	<LOD
芹菜1	<LOD	<LOD	5.78	<LOD	<LOD	<LOD	5.76
芹菜2	<LOD	10.90	<LOD	<LOD	192.00	<LOD	<LOD
香菜	0.83	0.84	<LOD	20.12	<LOD	<LOD	<LOD
豇豆	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
山药1	26.12	14.23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
山药2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
姜1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
姜2	67.92	15.54	<LOD	14.12	<LOD	<LOD	<LOD
苦瓜	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
西红柿	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
茄子	<LOD	<LOD	98.40	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
西兰花	<LOD	82.44	<LOD	42.34	<LOD	3.58	<LOD
黄瓜	26.22	16.71	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
茼蒿	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
菠菜1	45.67	<LOD	65.78	<LOD	32.14	10.12	<LOD
菠菜2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
大葱	32.12	34.42	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
韭菜	34.12	85.65	31.43	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

注:LOD为检测限。

Note:LOD refers to limit of detection.

quity HSS T₃柱(100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm)3种对分离效果的影响。结果 Waters Acquity HSS T₃柱(100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm)对极性较大的呋虫胺有更尖锐的峰形,且其他新烟碱类农药有更好的峰形和分离度。故色谱柱选择 Waters Acquity HSS T₃柱。

流动相系统分别比较了0.1%甲酸水溶液-乙腈(或甲醇),0.05%甲酸水溶液-乙腈(或甲醇),含5 mmol/L 甲酸铵的0.1%甲酸水溶液-乙腈(或甲醇)和水-乙腈(或甲醇)的分离效果。结果显示,与乙腈相比,甲醇可明显增加待测离子的响应值;甲酸水溶液可使待测成分的峰形变宽、响应值降低,同时啉虫脒非对映异构体的双峰无法分离;加入甲酸铵对离子强度及峰形无明显改善。故流动相选择水-甲醇。

3.2 QuEChERS 净化材料选择

蔬菜中含有大量的色素、糖类、醇类等物质,为减少样品基质对仪器分析的影响,前处理方法吸附剂中需加入GCB除去色素,加入PSA除去有机酸、糖类等分子,同时又要使GCB和PSA吸附剂对目标物吸附量最少,故吸附剂加入量要适量。试验中以菠菜样品为基质,在20 μg/kg的加标水平下,通过回收率和净化效果

比较发现,在100 mg PSA + 10 mg GCB + 600 mg MgSO₄, 100 mg PSA + 600 mg MgSO₄, 100 mg PSA + 30 mg GCB + 600 mg MgSO₄组合中,第1种组合净化效果和回收率更好。故 QuEChERS 净化材料选择 100 mg PSA + 10 mg GCB + 600 mg MgSO₄。

3.3 方法评价

本研究中建立的方法灵敏度高、准确性好,可用于同时测定蔬菜中12种新烟碱类农药的残留量,为蔬菜中新烟碱类农药残留量的测定和高通量食品风险评估提供了参考。

参考文献

[1] 李 忠,唐振华,陶黎明. 新烟碱类杀虫剂选择作用的分子机理[J]. 农药学报,2006,4(8):291-298.

[2] TOMIZAWA M, CASIDA JE. Neonicotinoid insecticide toxicology: Mechanisms of selective action[J]. Annu Rev Pharmacol, 2005,45(6):247-268.

[3] WOODCOCK BA, ISAAC NJB, BULLOCK JM. Impacts of neonicotinoid use on long-term population changes in wild bees in England[J]. Nat Commun,2016,34(7):12459-12463.

[4] BARON GL, JANSEN VAA, BROWN MJF. Pesticide reduces bumblebee colony initiation and increases probability of population extinction[J]. Nat Ecol Evol,2017,1(9):1308-1316.

[5] ENG ML, STUTCHBURY BJM, MORRISSEY CA. Imidacloprid and chlorpyrifos insecticides impair migratory ability in a seed-eating songbird[J]. Sci Rep,2017,7(1):15176.

[6] BUTCHERINE P, BENKENDORFF K, KELAHER B. The risk of neonicotinoid exposure to shrimp aquaculture[J]. Chemosphere, 2019,217(10):329-348.

[7] 骆 冲,万 凯,丁晨红. RP-HPLC 法测定蔬菜、水果及食用菌中9种农药残留的研究[J]. 分析测试学报,2014,33(6):698-702.

[8] 谢 文,钱 艳,丁慧琪. 液相色谱-电喷雾电离三重四极杆质谱法测定茶叶中6种烟碱类农药残留[J]. 分析化学, 2009,37(4):495-499.

[9] HAN WC, TIAN Y, SHEN XM. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: an overview[J]. Chemosphere,2018,192(10):59-65.

[10] CIMINO AM, BOYLES AL, THAYER KA. Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health:a systematic review[J]. Environ Health Perspect,2017,125(2):155-162.

[11] ZHANG Q, LI Z, CHANG CH. Potential human exposures to neonicotinoid insecticides: a review[J]. Environ Pollut,2018, 236(12):71-81.

[12] 兰珊珊,刘宏程,黎其万. 高效液相色谱法同时测定蔬菜和水果中8种农药残留[J]. 分析科学学报,2011,27(2):171-174.

[13] 杨东冬,丛路静,田明明. 分子印迹固相萃取-液相色谱联用法测3种新烟碱类农药的残留[J]. 分析化学,2014, 42(6):872-877.

[14] 栗有志,李 芳,齐 鑫. QuEChERS-高效液相色谱/串