

农产品中新烟碱类农药前处理和检测 技术研究进展

王 霞¹, 张小刚², 丰东升¹, 张维谊¹, 韩奕奕^{1*}

(1. 上海市农产品质量安全中心, 上海 201708;

2. 康师傅控股有限公司食品安全研究中心, 上海 201101)

摘 要: 新烟碱类农药具有独特新颖的作用方式, 良好的根部内吸性, 高效、广谱和环境兼容性好等特点, 被广泛用于农业生产中, 目前已成为世界上增长速率最快的一类杀虫剂。近年来, 因新烟碱类农药的广泛使用, 该类化合物在食品和环境不断被检出, 给人类健康及生态环境带来极大的安全隐患。由于检测样品种类繁多, 基质复杂, 农药残留的检测需要进行提取、净化、浓缩、测定等步骤。目前, 常用的前处理方法主要包括液液萃取法、固相萃取法以及新型的基质分散固相萃取和液液微萃取法等; 常用的检测分析方法主要包括光谱法、色谱法、质谱法等。本文结合国内外文献报道, 就农产品中新烟碱类农药残留的前处理技术和检测技术进行归纳和比较, 以期为检测工作者提供参考。

关键词: 新烟碱类农药; 前处理; 检测技术; 农产品

Research advance on the pretreatment and detection technology of neonicotinoid pesticides in agricultural products

WANG Xia¹, ZHANG Xiao-Gang², FENG Dong-Sheng¹, ZHANG Wei-Yi¹, HAN Yi-Yi^{1*}

(1. Shanghai Center of Agri-products Quality and Safety, Shanghai 201708;

2. Food Safety Research Center, Tingyi Holding Co., Ltd., Shanghai 201101)

ABSTRACT: Neonicotinoid pesticides (NPs) have been used in agricultural production because of their unique and novel action mode, good endosuction, efficiency, broad spectrum and good compatibility to environment, which have been the fastest growing class of insecticides in the world. In recent years, neonicotinoid pesticides are detected in food and environment, which have potential risk to humans. Because of the variety and complexity of samples, the determination of pesticides residues includes the following steps: extraction, purification, concentration and detection. The pretreatment technique used for the determination of pesticide residues mainly includes the liquid-liquid extraction, solid-phase extraction, dispersive solid-phase extraction and liquid-phase micro-extraction, as well as the detection technique of pesticide residues includes spectrometry, chromatography, mass spectrometry, and so on. This paper concluded and compared the pretreatment and the detection technology of NPs in agricultural products, which provided a theoretical reference for testing workers.

基金项目: 上海市市级农口系统青年人才成长计划项目[沪农青字(2018)第 7-1 号]

Fund: Supported by the Special Foundation for Young Talent of Shanghai Agriculture Committee [NO. 2018 (7-1)]

***通讯作者:** 韩奕奕, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。E-mail: yiyi_han@126.com

***Corresponding author:** HAN Yi-Yi, Senior Engineer, Shanghai Center of Agri-products Quality and Safety, Shanghai 201708, China. E-mail: yiyi_han@126.com

KEY WORDS: neonicotinoid pesticides; pretreatment; detection technology; agricultural products

1 引 言

新烟碱类农药(neonicotinoid pesticides, NPs)是继有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类杀虫剂之后的第 4 大类杀虫剂, 主要杀虫机制是作用于昆虫神经系统突触后膜的烟碱乙酰胆碱受体(nAChRs)及其周围的神经, 使昆虫保持兴奋、麻痹而后死亡, 具有杀虫谱广、用量低、内吸传导性好、作用机制新颖、与环境相容性高等化学生物特性, 且与其他传统类杀虫剂无交互抗性^[1]。

自 1991 年吡虫啉上市以来, 新烟碱类杀虫剂进入了飞速发展的阶段, 并经历了以吡虫啉为代表的氯代吡啶, 以噻虫嗪为代表的氯代噻唑及以呋虫胺为代表的四氢呋喃环类三代新烟碱类杀虫剂的演变^[2]。现如今, 新烟碱类农药已发展成为世界上使用最广泛的一类杀虫剂。但近年来, 随着其在谷类、蔬菜和水果等作物有害生物治理中的广泛应用, 该类化合物在食品、土壤、地下水、河流等环境介质中不断被检出, 给人类健康及生态环境带来极大的安全隐患^[3-8]。鉴于此, 世界各国及组织对新烟碱类杀虫剂的使用采用一定限制措施, 同时农产品中新烟碱类农药残留准确、快速检测的方法研究受到广泛关注^[9-12]。

农产品中农药残留检测过程包括前处理和测定 2 个环节。农产品种类繁多, 基质复杂, 前处理技术在农产品中农药残留检测过程中起到关键性作用, 不仅影响测定结果的精确性和可靠性, 而且影响色谱柱、检测仪器的使用寿命。当前, 发展成熟的前处理技术主要有液液萃取、固相萃取、微波辅助萃取、加速溶剂萃取等。目前, 关于农产品中新烟碱类农药残留检测的分析方法报道较多, 主要有光谱法、色谱法、质谱法等。本文就近年来农产品中新烟碱类农药残留前处理技术及检测技术进行归纳和比较, 以期后续农产品中新烟碱类农药残留的检测提供参考。

2 前处理技术

样品前处理是将待分析的原始样品处理成能够进行仪器分析的状态, 在整个分析过程中占据十分重要的位置, 不仅关系到检测工作的效率问题, 还关系到分析结果的可靠性。目前, 新烟碱类等农药残留检测前处理技术主要包括固相萃取、分散固相萃取和新型液液萃取技术等。

2.1 固相萃取

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一种前处理技术, 是基于液-固相色谱理论, 利用选择性吸附与选择性洗脱的液相色谱分离原理, 对样品进行富集、分离和净化, 主要目的是降低样品基质干扰, 提高检测灵敏度^[13,14]。固相萃取技术具有重现性好、

回收率高等优点, 广泛应用于食品、农产品农药残留检测中^[15]。目前, 常见的固相萃取柱有 C₁₈ 柱、N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)柱、氨基柱和石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)柱等。

随着农产品质量安全的范围变大, 样品基质的复杂性增加, 单一固相萃取柱净化方式已经不能满足监测的需求, 复合固相萃取柱如 GCB/PSA 柱、GCB/氨基柱以及全自动化固相萃取仪不断地应用于农药残留检测中。侯如燕等^[16]建立了韭菜、洋葱、大蒜复杂基质蔬菜样品中呋虫胺、烯啶虫胺等 9 种烟碱类农药残留的液相色谱检测方法。目前, 我国多农药残留检测标准 GB/T 20769-2008^[17]和 GB/T 20770-2008^[18]同样采用固相萃取法。但是, 固相萃取法也存在缺点, 操作步骤繁琐, 有机溶剂使用量大, 易对环境造成污染, 不适用批量样品的检测分析。

2.2 分散固相萃取

分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, d-SPE)是将固相萃取吸附剂颗粒分散在样品的萃取液中去除样品中基质和干扰组分的前处理技术, 最典型的应用就是 QuEChERS 前处理方法。QuEChERS 是由 Anastassiades 教授开发的一种多残留快速(quick)、简单(easy)、便宜(cheap)、高效(effective)、耐用(rugged)和安全(safe)的前处理方法^[19,20]。与传统的固相萃取技术相比, 该法具有分析速度快、溶剂使用量少、成本低廉、操作及装置简单且回收率、准确度高等特点^[21,22]。常用的吸附剂有 C₁₈、PSA、GCB 等, 可以有效去除样品基质和干扰物质。其中, PSA 能够有效地去除样品中有机酸、糖类和一部分色素; C₁₈ 能够除去一些非极性物质, 如脂类物质等; 而 GCB 能够较好地除去大部分色素。

近年来, QuEChERS 技术与质谱检测技术有效结合被广泛应用于农药残留检测中。栗有志等^[23]利用 QuEChERS 前处理技术, 建立了蜂蜜中 9 种新烟碱类农药的高效液相色谱-串联质谱的检测方法, 该法分析速度快、灵敏度高、重现性好。刘松南等^[24]采用 PSA、C₁₈、GCB 吸附材料净化茶叶样品提取液, 建立一种简便、快速测定茶叶中氯噻啉残留的液相色谱-串联质谱方法。曾广丰等^[25]利用 QuEChERS 前处理技术, 建立同时测定蔬菜中 7 种新烟碱类农药残留量的高分辨质谱分析方法, 操作简单、快速, 定性定量准确, 满足蔬菜中农药残留检测分析要求。

目前, 我国也将 QuEChERS 方法纳入国家标准 GB 23200.113-2018^[26]中用于植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定。QuEChERS 技术的引入, 简化了前处理步骤, 缩短了检测时间, 降低了试剂用量, 减少了检测技术人员的工作量, 受到广大检测技术人员的青睐。

2.3 新型液液萃取

2.3.1 分散液液微萃取

分散液液微萃取 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 是近年来发展起来的一种新型样品前处理技术, 基于目标分析物在样品溶液和小体积的萃取剂之间平衡分配的过程, 相当于微型化的液液萃取^[27,28]。与传统的液液萃取相比, 该法加入了分散剂, 加大了水相与萃取剂之间的接触面积, 使得待测组分迅速从样品溶液中转移至萃取剂中, 具有操作步骤简单、萃取时间短、效率高、重现性好等优点, 被用于农药残留检测前处理中^[29]。Jitlada V 等^[30]采用低密度溶剂液液微萃取技术, 建立了水果中呋虫胺、烯啶虫胺等 7 种新烟碱类农药残留的高效液相分析方法, 定量限在 0.80~2.50 $\mu\text{g/kg}$ 范围内。但是, 分散液液微萃取法缺点是需使用毒性较大的卤代烃做萃取剂, 且萃取剂沉降于试管底部不易取出, 不适用于复杂基质样品的检测。

2.3.2 盐析辅助均相液液萃取法

盐析辅助均相液液萃取法 (salting-out homogeneous liquid-liquid extraction, SHLLE) 是利用盐使均相混合溶液产生相转变分离现象, 并同时萃取目标分析物的新型液液萃取法, 具有操作简单、快速、富集效率高、对环境友好、成本低等优点, 在药物分析领域应用较广^[31], 农药残留检测相对较少。吕冰等^[32]基于盐析辅助均相液液萃取交联聚维酮净化技术, 建立了同时测定蜂蜜中 7 种新烟碱类农药的靶向单-离子监测/高分辨质谱检测方法。该法实现了提取净化一步式样品制备, 线性范围宽、回收率高、精密度好、灵敏度高, 适用于蜂蜜中新烟碱类农药残留的检测。

由于食品和农产品样品基质的复杂性, 单靠一种样品前处理技术不能解决所有样品的前处理问题。研究人员开始尝试将 2 种及以上的样品前处理技术结合并用于农药残留检测中。王东等^[33]以盐析辅助均相液液萃取结合分散固相萃取作为前处理方法, 建立了蜂蜜中吡虫啉、噻虫嗪等 6 种新烟碱类农药残留检测的分析方法。该法综合了液液萃取与分散固相萃取的优点, 操作简单快速, 有机溶剂用量少, 准确度和灵敏度高, 线性和重复性好。

3 新烟碱类农药残留检测技术

随着新烟碱类农药的广泛使用, 人们对其残留的检测日益重视。目前, 关于新烟碱类农药残留的检测标准和技术文献报道较多, 主要有快速检测法、光谱法、色谱法和质谱法。

3.1 快速检测法

为确保食品安全无害, 食品在进入市场之前要进行农药残留快速抽检, 快速检测方法发展日益紧迫。快速检测法操作简单、技术要求不高, 是目前农药残留筛查的一

种有效方法, 已在部分农产品生产基地和市场使用。目前, 新烟碱类农药快速检测方法主要有酶抑制法、免疫法和生物传感器法等^[34-36]。马明^[34]建立了基于氯噻啉单克隆抗体的荧光免疫分析方法, 并应用于农产品和环境样品中氯噻啉的快速检测。施海燕等^[35]利用生物素-链霉亲和素的高亲和作用, 建立了氯噻啉胶体金增强免疫层析快速检测分析方法。杨梅等^[36]基于直接竞争免疫层析法的原理, 研究了金标速测试纸条对茶叶中吡虫啉、啉虫脒农药残留快速检测效果, 速测准确率达到 90.5% 以上, 假阳性和假阴性概率分别低于 2.4% 和 3.5%, 满足欧盟和中国对茶叶中的吡虫啉、啉虫脒的最大残留限量的检测要求。酶抑制法检测速度快, 但其灵敏度不高; 免疫法操作简单、灵敏度高, 适合批量样品农药残留的初筛, 应用前景广阔。

3.2 光谱法

光谱法是利用农药本身或者农药与另一种敏感物质作用的光学特征对农药进行检测, 常用的主要有紫外-可见光谱、荧光光谱、近红外光谱、拉曼光谱法等。刘翠玲等^[37]采用 QuEChERS 样品前处理技术, 建立了黄瓜中吡虫啉残留量的拉曼光谱方法。曹晓林等^[38]采用柠檬酸钠还原法合成纳米金颗粒溶胶, 利用表面增强拉曼光谱技术结合化学计量学, 建立了烯啶虫胺、噻虫嗪和吡虫啉 3 种农药的拉曼光谱方法, 3 种农药检测限分别为 0.05、0.025、0.025 mg/L 。季仁东等^[39]研究吡虫啉的荧光特性, 建立了苹果汁中吡虫啉残留测定原子荧光法和预测模型, 其预测准确率大于 90%, 决定系数可达到 0.099674。相比于快速检测法, 光谱技术具有操作简便、非破坏性、样品无需预处理、重现性好和便于实现在线分析等特点, 成为了一种快速无损的新型检测技术。但是, 光谱技术易受背景干扰, 不适用于批量样品及高通量农药残留的检测。

3.3 色谱法

3.3.1 气相色谱法

气相色谱法具有样品用量少、灵敏度高、准确度高、分离性能好等特点, 应用范围广泛。潘永波等^[40]建立一种同时测定香蕉中吡虫啉残留的气相色谱分析方法, 检出限为 0.02 mg/kg , 该方法灵敏度、准确度、精密度均符合农药残留分析的要求。气相色谱法的缺点是汽化过程中某些不稳定的农药产生热降解, 影响分析结果, 因而不适用强极性化合物的测定。目前, 因新烟碱类农药挥发性低和极性高, 气相色谱分析的相关文献报道较少。

3.3.2 液相色谱法

与气相色谱法相比, 液相色谱法灵敏度高, 适用于沸点较高、分子量大、热稳定性较差的有机化合物检测, 更适用于农产品中新烟碱类农药残留的检测。我国行业标准 NY/T 1275-2007《蔬菜、水果中吡虫啉残留量的测定》^[41]规定了吡虫啉的高效液相色谱测定方法, 但是该法采用固

相萃取净化, 费时、费力。张小东等^[42]通过对样品前处理条件及色谱条件的优化, 建立了高效液相色谱-紫外检测器法, 应用于稻田水、土壤、水稻植株、稻秆、稻壳和糙米中呋虫胺、吡虫啉和啉虫脒残留量的同时测定。卢海博等^[43]基于分散固相萃取前处理技术, 采用高效液相色谱仪, 建立了一种同时测定谷米和谷糠中 8 种新烟碱类杀虫剂残留检测方法。随着高通量农药残留检测的需求不断增大, 液相色谱法因溶剂使用量大、分离度不够、分析时间较长等问题应用范围受到限制。

3.4 质谱法

近年来, 质谱技术得到飞速发展, 已成为各种基质中多残留指标检测的常规方法, 主要包括气质联用法和液质联用法。

3.4.1 气质联用法

气质联用法具有分离效能高、定性能力强、灵敏度高的特点, 广泛用于蔬菜、水果、茶叶、粮食等食品中新烟碱类农药残留的检测。许秀莹等^[44]建立了大米中烯啶虫胺、噻虫嗪、氯噻啉等 6 种新烟碱类农药气相色谱-质谱检测方法, 6 种农药在 0.1~10 mg/kg 质量范围内呈良好的线性关系, 检出限低、回收率高。与气相色谱法、液相色谱法相比, 气质联用法有效解决了基质干扰的问题, 且灵敏度高、线性好, 适合多种农药的同时检测。

3.4.2 液质联用法

液质联用法将色谱的高分离能力与质谱的高选择性、高灵敏度结合起来, 具有定性定量准确、灵敏度高等特点, 适用于沸点高、热不稳定的农药及复杂基质农药残留的检测, 在药物分析、食品分析和环境分析等众多领域应用广泛^[45]。随着液质联用技术的普及, 在农药残留检测领域的应用也逐渐增加, 在新烟碱类农药残留检测中的应用详见表 1。Fidente P 等^[46]建立了蜂蜜中啉虫脒、吡虫啉、噻虫啉和噻虫嗪 4 种新烟碱类杀虫剂残留的液相色谱-质谱分析方法, 该法选用单极质谱, 基质干扰较大, 同时方法检出限也较高。张伟来等^[47]建立了一种超高效液相色谱仪-串联质谱法同时测定蔬菜中 6 种新烟碱类杀虫剂残留的方法, 线性范围宽, 检出限低, 回收率好。周大卫^[48]建立了肉品中氯噻啉药物残留的液相色谱-串联质谱检测方法, 操作简便, 分析速度快, 灵敏度高, 重现性好, 不同肉品基质中氯噻啉的回收率为 91.41%~93.51%。Suganthi A 等^[49]建立了甘蔗汁中吡虫啉、噻虫嗪、噻虫胺、啉虫脒和噻虫啉同时测定的超高效液相色谱串联质谱法, 5 种新烟碱类农药的检出限在 0.7~0.2 μg/kg 范围内。花粉中多种新烟碱类农药同时测定的液质联用法也有相关报道^[50,51]。与液相色谱法、气质联用法相比, 液质联用法分析时间短、定性能力强, 适用于高通量农药残留检测的要求。

表 1 液相色谱法和液质联用法在新烟碱类农药残留检测中的应用
Table 1 Examples for the detection of NPs by HPLC and LC-MS/MS

化合物	基质	方法	线性范围	检出限	定量限	回收率/%	文献
9 种	韭菜、洋葱、大蒜	SPE + HPLC	20~1000 ng/mL	/	0.02~0.05 μg/mL	67~110	[16]
9 种	蜂蜜	QuEChERS + LC-MS/MS	0.5~200 ng/mL	0.3~0.8 μg/kg	1.0~2.5 μg/kg	81.7~106.7	[23]
氯噻啉	茶叶	QuEChERS + LC-MS/MS	1~500 ng/mL	5 μg/kg	10 μg/kg	87.0~101.0	[24]
7 种	蔬菜	QuEChERS + LC-Q-TOF-MS	5~400 ng/mL	0.1~2.4 μg/L	2~8 μg/L	60.8~98.8	[25]
7 种	水果	LLM + HPLC	0.1~1000 μg/kg	0.25~0.80 μg/kg	0.80~2.50 μg/kg	90.1~112.2	[30]
6 种	蜂蜜	SHLLE-PVPP + LC-MS/MS	0.01~100 ng/mL	0.03~0.07 μg/kg	0.1~0.2 μg/kg	84.8~112.7	[32]
6 种	蜂蜜	SHLLE + LC-MS/MS	0.2~100 ng/mL	0.2~0.4 μg/kg	1.0 μg/kg	77.0~106	[33]
8 种	谷米和谷糠	QuEChERS + HPLC	10~2400 ng/mL	0.5~3 ng/mL	5~30 ng/mL	75~105	[43]
6 种	菠菜、黄瓜	QuEChERS + LC-MS/MS	1.0~100 ng/mL	8~28 ng/mL	/	95.2~102.9	[47]
氯噻啉	猪肉、牛肉、羊肉、 鸡肉、猪肝、猪肾、 羊肝、羊肾	QuEChERS + LC-MS/MS	10~400 ng/mL	5.0 μg/kg	/	91.4~93.5	[48]
5 种	甘蔗	QuEChERS + LC-MS/MS	5~500 ng/mL	0.7~2.0 ng/kg	2.0~5.0 μg/kg	62.1~129.9	[49]
8 种	花粉	QuEChERS + LC-MS/MS	0.1~100 μg/kg	0.03~0.1 μg/kg	0.1~0.5 μg/kg	78~113	[50]
7 种	花粉	QuEChERS + LC-MS/MS	/	0.2~2.2 μg/kg	0.4~4.3 μg/kg	81~99	[51]

4 结 论

综上所述,每种前处理技术和检测技术都有优劣势,可根据实际检测需求选择适当的方法。农产品中农药残留的快速检测方法操作方便、灵敏度高,适合大批样品的农药残留的初筛,但快速检测方法适用范围窄,检测项目少,适应性差,难以实现定量检测。与快速检测方法相比,大型仪器设备检测技术灵敏度高、定量准确、重现性好,但是价格昂贵,前处理复杂,只能进行抽样检测而不能快速检测。随着人民对食品、农产品质量安全的重视以及低毒、低残留的农药不断涌现,一方面我们应进一步优化或开发净化效果好、操作简单、成本低廉的新型固相萃取材料或新型前处理技术;另一方面我们应进一步开发适用范围宽、灵敏度高、准确度高的检测技术,使农药残留检测走向自动化、小型化、简单化,为政府部门的农产品质量安全监管提供有力支撑。此外,因新烟碱类农药在我国登记总数较多、使用范围广,我们还应进一步完善新烟碱类农药使用规范,加大对新烟碱类农药的监测及执法力度,确保食品、农产品质量安全。

参考文献

- [1] 卢阳阳. 蔬菜中新烟碱类农药残留复合污染效应风险评估[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
Lu YY. Risk assessment on combined effects of neonicotinoid residue mixtures in vegetables [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [2] Elbert A, Overbeck H, Iwaya K, *et al.* Imidacloprid, a novel systemic nitromethylene analogue insecticide for crop protection [J]. Brighton Crop Prot Conf-Pests Dis, 1990, 1: 21–28.
- [3] 谭颖, 张琪, 赵成, 等. 蔬菜水果中的新烟碱类农药残留量与人群摄食暴露健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 67–81.
Tan Y, Zhang Q, Zhao C, *et al.* Residues of neonicotinoid pesticides in vegetables and fruit and health risk assessment of human exposure via food intake [J]. Asian J Ecotoxicol, 2016, 11(6): 67–81.
- [4] 李田田, 郑珊珊, 王晶, 等. 新烟碱类农药的污染现状及转化行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(4): 9–21.
Li TT, Zheng SS, Wang J, *et al.* A review on occurrence and transformation behaviors of neonicotinoid pesticides [J]. Asian J Ecotoxicol, 2018, 13(4): 9–21.
- [5] 吴程琛. 新型新烟碱类农药对环境模式生物毒性效应的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Wu CC. The behaviors and toxic effects of neonicotinoid pesticides in model organisms [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [6] Whitehorn PR, O'Connor S, Wackers FL, *et al.* Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production [J]. Science, 2012, 336: 351–352.
- [7] 李敏, 赵会君, 屈欢, 等. 新烟碱类杀虫剂潜在环境风险及光降解行为研究进展[J]. 农药, 2019, 58(3): 170–173.
Li M, Zhao HJ, Qu H, *et al.* Research progress on potential environmental risks and photodegradation of neonicotinoids insecticides [J]. Agrochemicals, 2019, 58 (3): 170–173.
- [8] Han WC, Tian Y, Shen XM. Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview [J]. Chemosphere, 2018, 192: 59–65.
- [9] 段丽芳. 欧盟通过决议禁止新烟碱类农药噻虫胺、吡虫啉及噻虫嗪的户外使用[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(5): 29.
Duan LF. EU set to completely ban outdoor use of three neonicotinoid insecticides [J]. Pestic Sci Admin, 2018, 39(5): 29.
- [10] 余露. 法国成欧盟首个禁止销售使用五种新烟碱杀虫剂的国家[J]. 农药市场信息, 2018, 24: 45.
Yu L. France becomes first country in Europe to ban five neonicotinoid insecticides [J]. Pestic Market News, 2018, 24: 40.
- [11] 杨光. 加拿大卫生部计划在 5 年内禁用新烟碱类杀虫剂噻虫胺和噻虫嗪[J]. 农药市场信息, 2018, 28: 40.
Yang G. Health Canada proposes banning neonicotinoid insecticides in five years [J]. Pestic Market News, 2018, 28: 40.
- [12] 杨光. 欧盟将于年底前禁止户外施用三种新烟碱杀虫剂吡虫啉、噻虫胺、噻虫嗪[J]. 农药市场信息, 2018, 12: 47–47.
Yang G. UK confirmed withdrawal dates for three neonicotinoid insecticides [J]. Pestic Market News, 2018, 12: 47–47.
- [13] 钱琛, 李静, 陈桂良. 动物源性食品兽药残留分析中样品前处理方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(5): 1666–1673.
Qian C, Li J, Chen GL. Research progress of sample preparation methods in veterinary drug residue analysis for animal-derived foods [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(5): 1666–1674.
- [14] 舒小桂, 张媚玉, 贺利民. 食品中拟除虫菊酯类农药残留检测前处理技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 6157–6164.
Shu XG, Zhang MY, He LM. Advances in pretreatment of pyrethroid residues in food stuffs [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(18): 6157–6164.
- [15] 刘杨. 固相萃取技术在食品检测前处理中的应用进展[J]. 食品安全导刊, 2019, 28: 68–69.
Liu Y. Advances in the application of solid phase extraction in food pretreatment [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, 28: 68–69.
- [16] 侯如燕, 卞红正, 赵秀霞, 等. 固相萃取-液相色谱测定复杂基质蔬菜中 9 种烟碱类残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 58–63.
Hou RY, Bian HZ, Zhao XX, *et al.* Determination of nicotine residues in complicated matrix vegetables by solid phase extraction and HPLC method [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(1): 58–63.
- [17] GB/T 20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20769-2008 Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables—LC-MS-MS method [S].
- [18] GB/T 20770-2008 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20770-2008 Determination of 486 pesticides and related chemicals residues in grains—LC-MS-MS method [S].
- [19] 刘芳, 王恒, 杨菊. 农产品中农药残留检测前处理方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 6184–6189.
Liu F, Wang H, Yang J. Research advances on pretreatment methods for pesticide residues detection in agricultural products [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(18): 6184–6189.
- [20] 黄庆, 欧晓明, 欧阳承虎, 等. 新烟碱类农药在环境介质中的残留检测方法研究概况[J]. 世界农药, 2013, 35(2): 37–42.
Huang Q, Ou XM, Ouyang CH, *et al.* Current development of residue

- detection and analysis of neonicotinoid pesticides in environmental media [J]. *World Pestic*, 2013, 35(2): 37–42.
- [21] 王霞, 张小刚, 陈惠华, 等. QuEChERS 方法在奶及奶制品有害残留检测中的研究进展[J]. *中国乳品工业*, 2018, 46(8): 29–31.
- Wang X, Zhang XG, Chen HH, *et al.* Research progress of QuEChERS for detection of residues in milk and milk products [J]. *China Dairy Ind*, 2018, 46(8): 29–31.
- [22] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. *J AOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [23] 栗有志, 李芳, 齐鑫, 等. QuEChERS-高效液相色谱/串联质谱同时测定蜂蜜中 9 种新烟碱类杀虫剂残留[J]. *分析科学学报*, 2015, 2: 203–207.
- Su YZ, Li F, Qi X, *et al.* Determination of nine neonicotinoid insecticides in honey by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2015, 2: 203–207.
- [24] 刘松南, 赵新颖, 董晓倩, 等. QuEChERS 净化-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中氯噻啉[J]. *色谱*, 2015, 33(11): 1205–1209.
- Liu SN, Zhao XY, Dong XQ, *et al.* Determination of imidaclothiz in tea by QuEChERS cleanup and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(11): 1205–1209.
- [25] 曾广丰, 王志元, 陈文锐, 等. QuEChERS 前处理技术与 LC-Q-TOF-MS 法测定蔬菜中 7 种烟碱类农药残留[J]. *检验检疫学报*, 2015, 4: 5–8.
- Zeng GF, Wang ZY, Chen WR, *et al.* Determination of seven kinds of nicotinoid insecticides in vegetables by LC-Q-TOF-MS with QuEChERS [J]. *J Inspect Quarant*, 2015, 4: 5–8.
- [26] GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定气相色谱-质谱联用法[S].
- GB 23200.113-2018 National food safety standard—Determination of 208 pesticides and metabolites residues in food of plant origin—Gas chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [27] 陈曦, 李国林, 林平, 等. 简述分散液相微萃取技术[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(11): 4598–4604.
- Chen X, Li GL, Lin P, *et al.* A review on the dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(11): 4598–4604.
- [28] 臧晓欢, 张贵江, 王春, 等. 分散液相微萃取技术研究的最新进展[J]. *色谱*, 2015, 33(2): 103–111.
- Zang XH, Zhang GJ, Wang C, *et al.* Recent developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(2): 103–111.
- [29] Mao XJ, Wan YQ, Li ZM, *et al.* Analysis of organophosphorus and pyrethroid pesticides in organic and conventional vegetables using QuEChERS combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet [J]. *Food Chem*, 2020, 309: 125755.
- [30] Jitlada V, Rodjana B, Supalax S. Alternative liquid-liquid microextraction as cleanup for determination of neonicotinoid pesticides prior HPLC analysis [J]. *Chromatographia*, 2016, 79: 285–291.
- [31] 黎国富, 杨劲, 赵浩如. 盐析辅助均相液液萃取法在体内药物分析中的应用进展[J]. *药学进展*, 2010, 34(7): 313–318.
- Li GF, Yang J, Zhao HR. Advances in the application of salting-out homogeneous liquid-liquid extraction approach for biomedical analysis [J]. *Prog Pharm Sci*, 2010, 34(7): 313–318.
- [32] 吕冰, 辛少颀, 陈达炜, 等. 盐析辅助液液萃取交联聚维酮净化-靶向单-离子监测/高分辨质谱法测定蜂蜜中新烟碱类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(6): 639–645.
- Lv B, Xin SK, Chen DW, *et al.* Determination of neonicotinoid residues in honey by target single ion monitoring/high resolution mass spectrometry combined with salting-out assisted liquid-liquid extraction and PVPP cleanup [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(6): 639–645.
- [33] 王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 盐析辅助均相液液萃取/分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定蜂蜜中新烟碱类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 681–685.
- Wang D, Hou CJ, Zhao EC, *et al.* Determination of neonicotinoid residues in honey by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with salting-out homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive solid-phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2015, 34(6): 681–685.
- [34] 马明. 氯噻啉免疫分析方法研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2016.
- Ma M. The development of immunoassays for imidaclothiz [D]. Jiangsu: Nanjing Agricultural University, 2016.
- [35] 施海燕, 盛恩泽, 马明, 等. 氯噻啉胶体金增强免疫层析分析方法的建立[J]. *分析化学*, 2017, 45(3): 403–408.
- Shi HY, Sheng EZ, Ma M, *et al.* Development of an enhanced colloidal gold immunochromatographic assay for detection of imidaclothiz [J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(3): 403–408.
- [36] 杨梅, 罗逢建, 陈宗懋, 等. 茶叶中吡虫啉与啉虫脒农药残留速测技术研究[J]. *中国茶叶*, 2018, 40(2): 31–35.
- Yang M, Luo FJ, Chen ZM, *et al.* Study on the rapid detection of imidacloprid and dinitraz residues in tea [J]. *China Tea*, 2018, 40(2): 31–35.
- [37] 刘翠玲, 赵琦, 孙晓荣, 等. QuEChERS-拉曼光谱法测定黄瓜上的吡虫啉残留量[J]. *红外与激光工程*, 2017, 46(11): 274–281.
- Liu CL, Zhao Q, Sun XR, *et al.* QuEChERS-Raman spectroscopy method for detecting imidacloprid residue in cucumbers [J]. *Infrared Laser Eng*, 2017, 46(11): 274–281.
- [38] 曹晓林, 江泽军, 洪思慧, 等. 利用拉曼光谱识别新烟碱类农药[J]. *分析实验室*, 2017, 9: 1007–1010.
- Cao XL, Jiang ZJ, Hong SH, *et al.* Identification of neonicotinoid pesticides by Raman spectroscopy [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 9: 1007–1010.
- [39] 季仁东, 赵志敏, 张林, 等. 苹果汁中吡虫啉农药残留荧光检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(3): 668–671.
- Ji RD, Zhao ZM, Zhang L, *et al.* Study on experiment of fluorescence spectra detection of pesticide residue of imidaclopride in apple juices [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(3): 668–671.
- [40] 潘永波, 张艳玲. 气相色谱法测定香蕉中的噻嗪酮和吡虫啉[J]. *农药*, 2013, 52(12): 903–904.
- Pan YB, Zhang YL. Gas chromatography method for determination of buprofezin and imidacloprid in bananas [J]. *Agrochemicals*, 2013, 52(12): 903–904.
- [41] NY/T 1275-2007 蔬菜、水果中吡虫啉残留量的测定[S].
- NY/T 1275-2007 Determination of imidacloprid residual in vegetables and fruits [S].

- [42] 张小东, 龚道新, 吴亮, 等. 高效液相色谱法测定稻田样品中 3 种新烟碱类杀虫剂残留[J]. 农药学报, 2015, 17(5): 627–632.
Zhang XD, Gong DX, Wu L, *et al.* Determination of 3 neonicotinoid pesticide residues in paddy field with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2015, 17(5): 627–632.
- [43] 卢海博, 魏东, 王素利, 等. 分散固相萃取结合 HPLC 法测定张杂谷中新烟碱类杀虫剂的残留[J]. 农药, 2018, 57(7): 511–515.
Lu HB, Wei D, Wang SL, *et al.* Determination of neonicotinoid insecticides in hybrid millet using dispersive solid-phase extraction and HPLC [J]. Agrochemicals, 2018, 57(7): 511–515.
- [44] 许秀莹, 施海燕, 王鸣华. 气相色谱-质谱联用测定大米中 6 种烟碱类农药残留[J]. 质谱学报, 2012, 33(2): 99–103.
Xu XY, Shi HY, Wang MH. Determination of six neonicotinoid pesticides residue in rice by GC/MS in rice by GC/MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2012, 33(2): 99–103.
- [45] 公丕学, 杨昊, 廉贞霞, 等. 固相萃取-超高效液相色谱质谱法测定液体乳中爱德万甜[J]. 中国调味品, 2018, 43(6): 159–164.
Gong PX, Yang H, Lian ZX, *et al.* Determination of advantame in liquid milk by SPE-UPLC-MS/MS [J]. China Cond, 2018, 43(6): 159–164.
- [46] Fidente P, Seccia S, Vanni F, *et al.* Analysis of nicotinoid insecticides residues in honey by solid matrix partition clean-up and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2005, 1094: 175–178.
- [47] 张伟来, 郭宏. QuEChERS 样品前处理-超高效液相色谱三重四级杆质谱联用法同时测定蔬菜中 6 种新烟碱类杀虫剂残留[J]. 口岸卫生控制, 2017, 22(3): 20–22.
Zhang WL, Guo H. QuEChERS sample pretreatment-determination of 6 kinds of neonicotinoid residues in vegetable samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Port Health Control, 2017, 22(3): 20–22.
- [48] 周大卫. 液相色谱-串联质谱法测定肉品中氯噻唑药物残留[J]. 肉类研

究, 2018, 32(3): 51–55.

Zhou DW. Determination of imidaclothiz residues in meat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Meat Res, 2018, 32(3): 51–55.

- [49] Suganthi A, Bhuvaneswari K, Ramya M. Determination of neonicotinoid insecticide residues in sugarcane juice using LC-MS-MS [J]. Food Chem, 2018, 241: 275–280.

- [50] Chen M, Collins EM, Tao L, *et al.* Simultaneous determination of residues in pollen and high-fructose corn syrup from eight neonicotinoid insecticides by liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405: 9251–9264.

- [51] Olalla LF, Raoquel RO, Jesus SG. High-throughput HPLC–MS/MS determination of the persistence of neonicotinoid insecticide residues of regulatory interest in dietary bee pollen [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407: 7101–7110.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



王霞, 硕士研究生, 畜牧师, 主要研究方向为食品质量安全检测。
E-mail: wangxia1698@163.com



韩奕奕, 工程硕士, 高级畜牧师, 主要研究方向为食品质量安全检测。
E-mail: yiyi_han@126.com