

基质分散固相萃取-QuEChERS 耦合 HPLC 法 测定棉花叶片中吡虫啉及其相关代谢物

节梦蕾¹, 时英爽¹, 高有华², 韩 瑶¹, 袁 震¹, 景伟文¹

(1.新疆农业大学化学工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830052; 2.新疆农业大学农学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘 要:建立了 QuEChERS 前处理的棉花叶片中吡虫啉及其代谢物含量的高效液相色谱(HPLC)分析方法。在 QuEChERS 前处理方法的基础上,确定了乙腈作为提取剂,盐析材料为 1.00 g 氯化钠、4.00 g 无水硫酸镁、0.50 g 柠檬酸二钠和 1.00 g 柠檬酸钠,净化材料为 25 mg 的 N-丙基乙二胺(PSA),在 2%乙腈-甲醇:水=3:7 条件下 HPLC 法进行定量测定。结果表明:棉花叶片中的吡虫啉及其 4 种代谢物吡虫啉脲、烯式吡虫啉、吡虫啉肟和 6-氯烟酸的平均加标回收率为 92.84%~110.90%,相对标准偏差(RSD)在 0.15%~6.99%之间,检出限(LOD)分别为 0.0044、0.042、0.0011、0.091 mg·kg⁻¹和 0.0066 mg·kg⁻¹,定量限(LOQ)分别为 0.015、0.19、0.0059、0.036 mg·kg⁻¹和 0.028 mg·kg⁻¹。该分析方法前处理简便、快速、准确,可为棉花叶片中吡虫啉及其代谢物残留的测定提供参考。

关键词:吡虫啉;代谢物;棉花叶片;QuEChERS 方法

中图分类号:S482.3;S481+.8 **文献标志码:**A

Determination of imidacloprid and its metabolites in cotton leaves by HPLC coupled with matrix solid-phase dispersion-QuEChERS methods

JIE Menglei¹, SHI Yingshuang¹, GAO Youhua², HAN Yao¹, YUAN Zhen¹, JING Weiwen¹

(1. College of Chemical Engineering, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052, China;

2. College of Agriculture, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052, China)

Abstract: This paper aimed to establish a method for determining imidacloprid and its metabolite residues in cotton leaves by high performance liquid chromatography coupled with QuEChERS pretreatment methods. Based on QuEChERS method, acetonitrile was used as the extraction agent and 1.00 g of sodium chloride, 4.00 g of anhydrous magnesium sulfate, 0.50 g of disodium citrate and 1.00 g of sodium citrate were applied as the salting-out agent. 25 mg of PSA sorbent was selected as the purification agent and the mixture of 2% acetonitrile-methanol and water with the proportion of 3 : 7 was used as the mobile phase. The results showed that the average spiked recoveries of imidacloprid and its four metabolites (imidacloprid urea, olefin imidacloprid, guanidine-imidacloprid, and 6-chloronicotinic acid) were in the range of 92.84% ~ 110.90% and the relative standard deviation (RSD) were 0.15%~6.99% in cotton leaves. The detection limits (LOD) were 0.0044, 0.042, 0.0011, 0.091 mg·kg⁻¹, and 0.0066 mg·kg⁻¹, respectively, and the limits of quantitation (LOQ) were 0.015, 0.19, 0.0059, 0.036 mg·kg⁻¹, and 0.028 mg·kg⁻¹, respectively. The method was had simple, rapid, and precise pretreatment and could provide reference for the determination of imidacloprid and its metabolite residues in cotton leaves.

Keywords: imidacloprid; metabolites; cotton leaves; QuEChERS pretreatment method

棉花是我国重要的经济作物之一,新疆是我国棉花的主产区。棉花的种植过程中每年都要大量使用吡虫啉农药来防治虫害^[1]。吡虫啉(1-(6-氯-3-吡啶甲基)-N-硝基咪唑-2-亚胺,imidacloprid,IMI)是新烟碱类杀虫剂的第 1 个成员。该杀虫剂通过破坏昆虫中枢神经系统中的烟碱乙酰胆碱受体

起作用,应用较为广泛^[2-4]。吡虫啉属于内吸性农药,当用于农作物时,杀虫剂到达植物的内部并转化为多种代谢物。吡虫啉降解产生的几种代谢物中,一些具有生物活性的代谢物在很大程度上被植物保留。这些代谢物因其比农药母体具有更强的生态毒性和环境稳定性,对环境和人类健康的危害甚至远高于农药母体^[5-7]。因此,研究棉花叶片中吡虫啉及其代谢物对科学合理使用农药、提高农产品品质以及全面评价其环境影响都有着重要的意义。目前大多数分析研究主要集中在母体化合物上,有关其代谢物的研究非常有限^[8-9]。

吡虫啉在不同介质中的代谢途径主要通过以下 4 种方式来进行:(1)经反硝化作用直接产生吡虫啉胍,然后进一步氧化为吡虫啉脒;(2)吡虫啉中的硝基被还原成为亚硝基衍生物,亚硝基进一步被还原成为吡虫啉胍;(3)咪唑环被氧化形成 4,5-二羟基吡虫啉,然后脱水形成烯式吡虫啉;(4)再经水解形成 6-氯烟酸(6-CNA),并与介质中共存的小分子(氨基酸,麦芽糖,葡萄糖,丁二酸等)形成不同的结合物。

建立吡虫啉及其代谢物含量的测定方法是进行相关研究的前提条件。农药测定的主要步骤包括样品预处理和仪器分析^[10-11]。QuEChERS 前处理方法由美国农业部 Anastassiadas M 等^[11]于 2003 年提出,是当前在农药残留提取上使用最为普遍的前处理技术之一,得名于其快捷、简易、廉价、有效、可信、安全的特征。由于方法本身具有模板的性质,为适应不同基质和分析物的测定要求,需不断进行尝试和改进。而与叶类蔬菜食品相比,作物叶片中富含大量的酚类、酯类和色素类物质,因此基于测定基质的不同特点,要求前处理方法有一定的适应性,但目前大量的研究结果集中在食品方面^[12-14]。另外,目前主要采用高效液相色谱质谱联用技术(HPLC-MS)对吡虫啉代谢产物进行测定。王建华等^[15]利用 HPLC-MS/MS 技术建立的分析方法回收率为 71.9%~117.8%,相对标准偏差(RSD)为 0.8%~9.6%,定量限(LOQ)为 0.2~1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Polat 等^[16]利用 LC-MS/MS 技术建立的分析方法回收率为 107.12%,RSD 为 17.96%。Xu 等^[17]利用 UPLC-MS/MS 技术建立的分析方法回收率为 60.5%~114.6%,RSD<20%,LOQ 为 0.1~17.3 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Seo 等^[18]利用 HPLC-MS 技术建立的分析方法 RSD $\leq$ 20%,回收率为 70%~120%,检出限(LOD)达到 5~10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然上述研究所建立的分析方法完全满足测定要求,但是 LC-MS 技术仪

器投资成本高,操作也比较复杂,目前还未得到广泛运用。HPLC 因具有成本低、灵敏度高、基体效应小等优点^[19],仍然是运用最为广泛的农药残留检测方法。因此,建立吡虫啉和代谢物同时测定的色谱方法,不失为现行条件下经济、快速、全面检测农药残留的不二选择。但目前可以借鉴的研究并不多。本研究采用 QuEChERS 方法耦合 HPLC 方法测定棉花叶片中的吡虫啉和代谢物,针对测定基质的不同特点对 QuEChERS 前处理方法中的相关影响因素逐一进行了详细讨论,并探索出适当的 HPLC 测定条件,最后运用该方法对样品中吡虫啉及其 4 种代谢物 6-氯烟酸、吡虫啉胍、烯式吡虫啉和吡虫啉脒的残留情况进行了定量分析。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂以及溶液的配制

仪器和试剂:LC-20AB 高效液相色谱仪(岛津公司,日本);吡虫啉标准品(100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,纯度>97%)购自北京坛墨质检科技有限公司。6-氯烟酸标准品(纯度>99%)购自上海阿拉丁试剂有限公司。烯式吡虫啉(纯度>98.7%)、吡虫啉脒(纯度>99.7%)和吡虫啉胍标准品(纯度>83.9%)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。QuEChERS 方法所用试剂均购自深圳逗点生物技术有限公司。

标准储备液:以流动相溶解后定容,配制成质量浓度分别为 10.00、510.00、400.00、570.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 520.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的吡虫啉、吡虫啉脒、烯式吡虫啉、吡虫啉胍、6-氯烟酸单标储备液。而后分别准确移取适量上述单标储备液稀释成所需浓度。溶液 4℃避光保存。

1.2 大田施药方法和样品材料准备

在新疆乌鲁木齐三坪农场按制剂量 47.25 $\text{g} \cdot \text{hm}^{-2}$ 于 2018 年 8 月手动喷雾叶面施用吡虫啉粉剂(70%水分散粒剂)。另设清水空白对照,处理间设保护带。小区面积为 15 m^2 ,各处理设 4 个重复,药后定时采样。随机采集棉花叶片 1 kg 带回实验室内贮于低温冰箱中保存待用。

1.3 测定方法

1.3.1 样品的前处理方法 称取 10.00 g 打碎后的棉花叶片于 50 mL 离心管中,加入 20.00 mL 乙腈,振荡 5 min 后加入盐析材料,摇匀,振荡 5 min 后超声 3 min,于 4 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min,取 2.00 mL 上清液快速加入带有净化剂的离心管中,快速手动振摇后将上清液以 0.22 μm 有机相微孔滤膜过滤,待测。

1.3.2 色谱检测条件 取 20 μL 滤液 HPLC 进样检测,记录峰面积。仪器:SPD-20 紫外检测器;色谱柱:ODS-3(4.6 mm $\times$ 250 mm, i.d., 5 μm),测定波长:270 nm;洗脱方式:等度洗脱;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;进样量:20 μL 。

1.3.3 方法的验证和应用 每个样品平行测定 3 次,结果取其平均值,方法验证和样品测定具体见文章2.5和 2.6 小节。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

HPLC 中流动相种类会直接影响目标物检测的选择性、灵敏度和分离效果^[20]。由于代谢物在结构和极性上相似性较高,因此给分离测定带来一定困难。考察不同流动相的分离结果,发现当采用 2% 乙腈/甲醇-水作为流动相时,能够得到较好的峰形和较高的分离度且杂质干扰较少,检测效果较好。因此,确定流动相为 2% 乙腈/甲醇-水,比例 3 : 7,流速 0.7 mL $\cdot$ min⁻¹(参看图 4)。

2.2 提取溶剂的选择

提取剂的选择对试验的检测结果有着直接影响。乙腈是适宜范围较宽的常用萃取剂,并且对于含色素较多的样品也显示出理想的提取效果^[21]。考虑到提取溶剂 pH 值对棉花叶片中农药回收率的影响,本文采用乙腈和 5% 甲酸-乙腈进行对比试验,按上述的分析方法和液相色谱条件对样品进行分析测定。如图 1 所示,当以乙腈作为提取剂时,所得的吡虫啉及其 4 种代谢物的回收率较高,并且其相对标准偏差较小,提取效果良好。本实验最终选择乙腈作为提取溶剂。

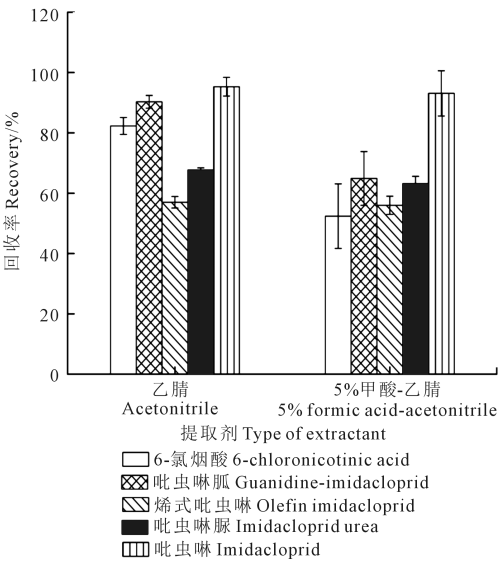


图 1 乙腈和 5% 甲酸-乙腈的提取效果比较
Fig.1 Comparison of extraction effects of acetonitrile and 5% formic acid-acetonitrile

2.3 盐析材料的选择

QuEChERS 前处理方法的盐析材料有两种,第一种是 EN 方法推荐的无水 MgSO_4 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7$,另一种是 AOAC 方法推荐的无水 MgSO_4 和无水 $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ^[22-23]。在样品提取液中分别添加这两种萃取盐析材料(盐析试剂 A:6.00 g MgSO_4 , 1.00 g NaCl ,1.50 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$;B:4.00 g MgSO_4 , 1.00 g NaCl ,1.00 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$,0.50 g $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7$),结合使用净化材料进行前处理,其他步骤同 1.3.1,以回收率考察萃取效果。所得盐析试剂 A 组合对吡虫啉及其代谢物的回收率为 5.00%~108.44%,RSD 为 0.03%~15.33%。盐析试剂 B 组合的回收率为 54.50%~108.30%,RSD 为 0.07%~2.08%,其结果偏差小,更稳定,效果好于 A。故 1.00 g 氯化钠、4.00 g 无水硫酸镁、0.50 g 柠檬酸二钠盐和 1.00 g 柠檬酸钠为选用的盐析材料。

2.4 净化剂的选择及用量

PSA(N-丙基乙二胺)、C18 和 GCB(石墨化炭黑)为 QuEChERS 前处理方法中常用的固相萃取吸附剂。在离心管中依次将 C18、PSA、C18+PSA、C18+PSA+GCB 这 4 种组合的净化材料分散加入到样品的萃取液中吸附干扰物,其他前处理步骤不变,同样以回收率检验净化效果,结果如图 2 所示。由图 2 可知,综合所有代谢物的回收率来看,PSA 能有效地吸附杂质而不影响目标物的测定。同时结合图 4 发现,PSA 能够消除吡虫啉及其代谢物目标峰周围干扰杂质的影响。因此,PSA 作为本次试验的净化材料最为适宜。

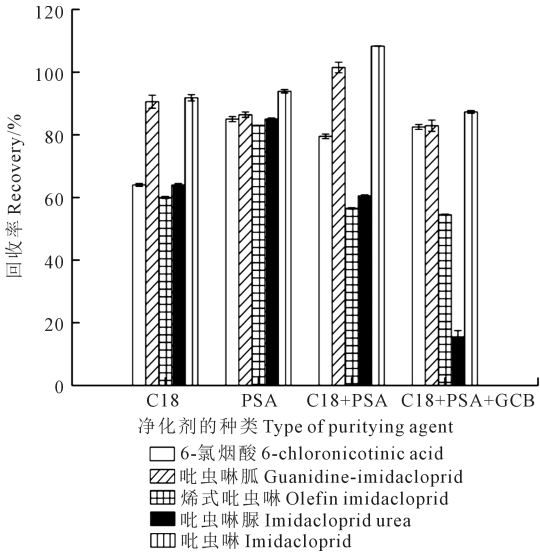


图 2 净化剂的种类对回收率的影响
(用量均为 50 mg)
Fig.2 Effect of the types of purifying agent on recovery
(the dosages of every purifying agent was 50 mg)

吸附剂用量也会对杂质净化产生影响,用量过少,基质去除不完全;用量过多,则分散剂会吸附分析物,影响到回收率,因此需对 PSA 的使用量进行筛选。分别取 10、20、25、30、40、50 mg PSA 于离心管中,各加入棉花叶片样品提取液,其余预处理步骤不变,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当 PSA 的用量为 25 mg 时,能得到较好的回收率,效果最佳,因此将 25 mg 选为适宜用量。

2.5 方法学的验证

取 10.00 g 空白棉花叶片样品,加入不同浓度吡虫啉的混标溶液,采用乙腈作为提取液,试剂 A 组合作为盐析材料,25 mg PSA 作为净化剂,进行加标回收试验。我国 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》^[24]对于检测分析方法的要求是:当添加浓度大于 0.01 mg · kg⁻¹时,其合适的回收率应在 70.00%~120.00%,相对标准偏差(RSD)应小于 10.00%。由表 1 可知,在不同添加水平下,6-氯烟酸、吡虫啉脲、烯式吡虫啉、吡虫啉脲和吡虫啉的回收率分别为 96.47%~109.32%、96.80%~110.90%、92.84%~107.61%、93.86%~105.98%和 98.15%~107.73%,RSD 分别为 0.15%~1.17%、0.72%~1.31%、3.75%~6.99%、0.79%~5.03%和 3.21%~5.92%。各指标的具体测定结果见表 2。6-氯烟酸、吡虫啉脲、烯式吡虫啉、吡虫啉脲和吡虫啉的 LOD 分别为 0.0066、0.0091、0.0011、0.042 mg · kg⁻¹和 0.0044 mg · kg⁻¹,LOQ 分别为 0.028、0.036、0.0059、0.19 mg · kg⁻¹和 0.015 mg · kg⁻¹,相关系数在 0.9988~0.9998 之间。由此表明,该方法能够满足定量分析的基本要求。

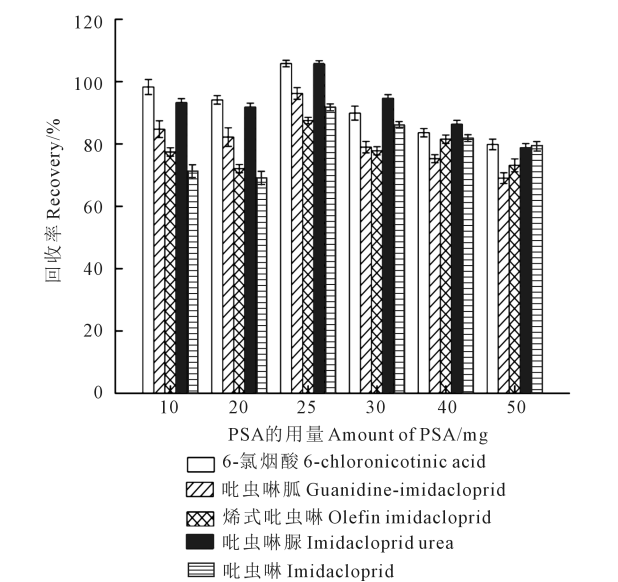


图 3 PSA 的用量对回收率的影响

Fig.3 Effect of the amounts of PSA on the recovery

2.6 实际样品的测定

以上述建立的方法对样品进行测定(详例如图 4)。测定结果显示,喷药后 0~7 d,代谢物在棉花叶片中均未检出,吡虫啉的含量为 0.53~1.99 mg · kg⁻¹。第 10 天检出 6-氯烟酸,10~15 d 的吡虫啉及代谢物 6-氯烟酸、吡虫啉脲、烯式吡虫啉、吡虫啉脲的含量分别为 0.20~0.23、0.79~2.16、0.09、0.06 mg · kg⁻¹和 0.28 mg · kg⁻¹,此时吡虫啉已不是主要的残留物。

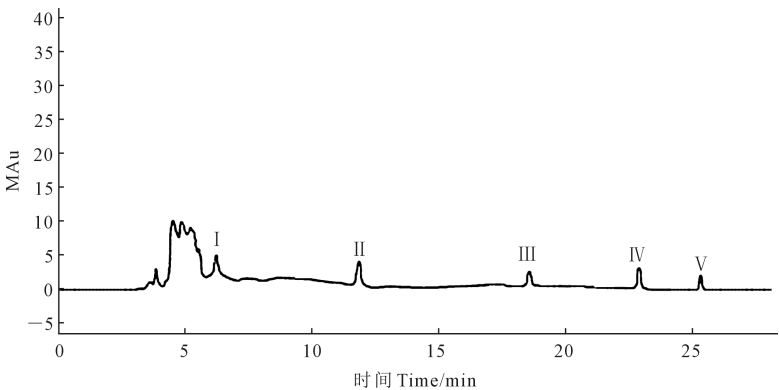
3 讨 论

QuEChERS 前处理方法采用净化剂的目的是尽量使吡虫啉与样品基质分离,从而减少样品中其他组分对目标物的干扰,采用不同净化材料的效果不同。GCB 可有效去除基质中色素^[25],也对某些农药有一定吸附作用^[26],使用 GCB 作为净化吸附剂时,吡虫啉脲被 GCB 吸附,导致回收率小于 20%。N-丙基乙二胺(PSA)属于固相吸附剂,能够与金属离子反应形成螯合物以及与羟基形成共价键氢键,主要用于去除糖类、酚类、有机酸,尤其对于有机酸和极性化合物的亲和性比较好,同时对大部分农药吸附能力较弱,因而作为固相萃取物被广泛地用作农药残留检测的净化剂。棉花叶片基质中的主要干扰物为有机酸、多酚、碳水化合物和甾醇等,PSA 作为弱阴离子交换吸附剂,通过对上述干扰物进行吸附能够达到较好的净化效果,但 PSA 对目标物也有一定的吸附作用。确定合适的 PSA 用量不但能提

表 1 样品的加标回收率和相对标准偏差			
Table 1 Spiked recovery and RSD of simple			
分析物 Analyte	添加浓度 Spiked /(mg · L ⁻¹)	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
6-氯烟酸 6-chloronicotinic acid	1.04	109.32±1.28	1.17
	2.08	97.15±1.38	1.42
	5.20	96.47±0.15	0.15
	10.40	104.50±0.90	0.86
吡虫啉脲 Guanidine-imidacloprid	1.14	105.40±1.38	1.31
	2.28	110.90±0.86	0.77
	5.70	107.60±0.77	0.72
	11.40	96.80±0.86	0.89
烯式吡虫啉 Olefin imidacloprid	1.00	97.87±6.84	6.99
	2.00	107.61±5.38	5.00
	5.00	92.84±3.49	3.75
	10.00	106.00±4.24	4.00
吡虫啉脲 Imidacloprid urea	1.02	93.86±4.72	5.03
	2.04	105.98±3.28	3.09
	5.10	94.20±1.43	1.52
	10.20	96.30±0.76	0.79
吡虫啉 Imidacloprid	1.00	107.73±3.96	3.68
	2.00	99.81±5.91	5.92
	5.00	99.40±5.82	5.86
	10.00	98.15±3.15	3.21

表 2 吡虫啉及其代谢物的检出限、定量限、线性范围和线性方程
Table 2 Limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), linear range and regression equation of imidacloprid and its metabolites

分析物 Analyte	检出限 LOD/(mg·kg ⁻¹)	定量限 LOQ/(mg·kg ⁻¹)	线性范围 Linear range/(mg·L ⁻¹)	线性方程 Regression equation	相关系数(R ²) Correlation coefficient
6-氯烟酸 6-Chloronicotinic acid	0.0066	0.028	1.04~52.00	y=15838x-4000.6	0.9988
吡虫啉胍 Guanidine-imidacloprid	0.091	0.036	0.11~11.40	y=22981x-2245.6	0.9996
烯式吡虫啉 Olefin imidacloprid	0.0011	0.0059	0.5~10.00	y=236273x-61642.0	0.9990
吡虫啉脲 Imidacloprid urea	0.042	0.19	1.02~51.00	y=35516x+3701.0	0.9994
吡虫啉 Imidacloprid	0.0044	0.015	0.1~10.00	y=191652x+1218.5	0.9998



注: I~V 依次代表 6-氯烟酸,吡虫啉胍,烯式吡虫啉,吡虫啉脲,吡虫啉。
Note:I~V: mean 6-chloronicotinic acid, guanidine-imidacloprid, olefin imidacloprid, imidacloprid urea, imidacloprid, respectively.

图 4 棉花叶片中吡虫啉及其 4 种代谢物的色谱图

Fig.4 Chromatogram of imidacloprid and its metabolites in cotton leaves

高吡虫啉及其 4 种代谢物的净化效果,同时能减少净化剂对棉花叶片样品中检测目标物的损耗,保证回收率。在提取液中加入 C18 吸附剂能够吸附去除棉花叶片中较少的脂肪类物质,进一步提高对吡虫啉的净化效果。但是 C18 对代谢物烯式吡虫啉和吡虫啉脲有吸附作用,使得其回收率降低。综合考虑,本试验使用 PSA 为净化剂,结合适当的色谱分离条件,得到了满意的结果。

根据 2002 年农药残留联合专家会议(JMPR)报告,以¹⁴C 标记的吡虫啉对其代谢进行研究,以番茄为例,在温室栽培条件下,对未成熟果实收获前 14 d 进行叶面喷施 8 mL 0.2%的 25%吡虫啉可湿性粉剂(WP)溶液,用水量 600 L·hm⁻²。测定结果为:放射性残留总量(total radioactive residues,TRR)呈减少趋势,从喷施后 4 d 的 1.01 mg·kg⁻¹到 7 d 和 14 d 后的 0.84、0.85 mg·kg⁻¹以至收后 21 d 的 0.64 mg·kg⁻¹;喷施后 21 d,测得 5-羟基吡虫啉(0.027 mg·kg⁻¹)占 4.2%,烯式吡虫啉(0.007 mg·kg⁻¹)占 1.1%。白雪松^[27]研究了吡虫啉及 6-氯烟酸在玉米中残留和消解动态,结果表明:吡虫啉及

其代谢产物 6-氯烟酸在玉米植株中消解速率快,2 h 后检出 6-氯烟酸,0~14 d 吡虫啉及 6-氯烟酸的含量分别为 1.23~0.46、0.04~0.40 mg·kg⁻¹。Akoiyam 等^[28]测定大米中的吡虫啉和代谢产物的含量,其中吡虫啉和代谢物(6-氯烟酸、烯式吡虫啉和吡虫啉脲)的总残留量为 4.57 mg·kg⁻¹和 13.94 mg·kg⁻¹。Sharma 等^[29]研究吡虫啉和 6-氯烟酸在甘蔗叶片中的含量,发现施药 7 d 后,其在甘蔗叶片中的含量分别为 4.97 mg·kg⁻¹和 12.99 mg·kg⁻¹。对比发现,利用本文的分析方法所测结果与文献报道的结果类似但又有所不同,表明吡虫啉及其代谢物在不同基质上检出的时间和所占比例存在明显的差异^[30-31],故而需要在建立分析方法的基础上进行具体场景条件下的测定和研究。

4 结 论

本研究建立了以 QuEChERS 前处理为基础的棉花叶片中吡虫啉及其 4 种代谢物——吡虫啉脲、烯式吡虫啉、吡虫啉胍和 6-氯烟酸的高效液相色谱(HPLC)分析方法。以 QuEChERS 前处理方法为基

础,考察了方法的提取溶剂、盐析材料和净化剂种类及用量的影响。以有效去除基质中杂质干扰为前提,采用 HPLC 对样品进行定量分析,验证了方法的性能参数,结果表明本方法是一种简单、快捷、可靠的检测方法。

参考文献:

- [1] 高志刚. 加入 WTO 后新疆棉花生产可持续发展探讨[J]. 干旱地区农业研究, 2003, 21(4): 158-161.
- [2] 刘爱芝, 韩松, 郭小奇, 等. 3 代新烟碱类杀虫剂对小麦蚜虫的防治效果比较[J]. 河南农业科学, 2017, 46(9): 83-87.
- [3] 于伟丽, 裴晖, 易正华, 等. 新烟碱类杀虫剂对蜜蜂的室内毒性测定[J]. 世界农药, 2013, 35(2): 28-31.
- [4] Tomizawa M, Otsuka H, Miyamoto T, et al. Pharmacological effects of imidacloprid and its related compounds on the nicotinic acetylcholine receptor with its ion channel from the torpedo electric organ [J]. Journal of Pesticide Science, 1995, 20(1): 57-64.
- [5] Tian J, Rustum A. Development and validation of a stability-indicating reversed-phase UPLC-UV method for the assay of imidacloprid and estimation of its related compounds [J]. Journal of Chromatographic Science, 2018, 56(2): 131-138.
- [6] Sur R, Stork A. Uptake, translocation and metabolism of imidacloprid in plant [J]. Sulltetin Insectol, 2003, 56(1): 35-40.
- [7] Suchail S, Guez D, Belzunces L P. Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in *Apis mellifera* [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(11): 2482-2486.
- [8] Bae C H, Cho K W, Kim Y S, et al. Honeybee toxicity by residues on tomato foliage of systemic nsecticides applied to the soil [J]. Korean Journal of Pesticide Science, 2013, 17(3): 178-183.
- [9] Seo E K, Kwon H Y, Hong S M, et al. Simultaneous determination of flonicamid, imidacloprid, and its metabolites in paprika by QuEChERS and tandem mass spectrometry [J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2015, 58(4): 603-610.
- [10] Zhan X P, Ma L, Huang L Q, et al. The optimization and establishment of QuEChERS-UPLC-MS/MS method for simultaneously detecting various kinds of pesticides residues in fruits and vegetables [J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1060(8): 281-290.
- [11] Anastassiades M, Lehotay S J, 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]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431.
- [12] Abdel-Ghany M F, Hussein L A, Elazab N F, et al. Simultaneous determination of eight neonicotinoid insecticide residues and two primary metabolites in cucumbers and soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS [J]. Journal of Chromatography B, 2016, 1031: 15-28.
- [13] 叶倩, 黄健祥, 骆冲, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定 3 种叶菜中矮壮素和丙环唑残留[J]. 分析科学学报, 2017, 33(3): 342-346.
- [14] 易江华, 段振娟, 方国臻, 等. QuEChERS 方法在食品农兽药残留检测中的应用[J]. 中国食品学报, 2013, 13(2): 153-158.
- [15] 王建华, 葛敏敏, 张慧丽, 等. QuEChERS 法-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 7 种农药及其代谢物的残留量[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 235-241.
- [16] Polat B, Tiryaki O. Determination of some pesticide residues in conventional-grown and IPM-grown tomato by using QuEChERS method [J]. Journal of Environmental Science and Health. Part. B, 2019, 54(2): 112-117.
- [17] Xu X, Xu X Y, Han M, et al. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2019, 276: 419-426.
- [18] Seo E K, Kwon H, Hong S M, et al. Simultaneous determination of flonicamid, imidacloprid, and its metabolites in paprika by QuEChERS and tandem mass spectrometry [J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2015, 58(4): 603-610.
- [19] Li W X, Mao J, Dai X F, et al. Residue determination of triclopyr and aminopyralid in pastures and soil by gas chromatography-electron capture detector: Dissipation pattern under open field conditions [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 155: 17-25.
- [20] 谭华东, 张汇杰, 武春媛. QuEChERS/UPLC-MS/MS 法快速测定土壤中吡虫啉、啉虫脒与阿维菌素残留[J]. 农药, 2019, 58(1): 45-49.
- [21] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 285-289.
- [22] British Standard. EN 15662 Foods of plant origin-Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE-QuEChERS-method [S]. British: The Authority of the Standards Policy and Strategy Committee, 2008.
- [23] AOAC. AOAC Official Method 2007.01. Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate GC/MS and LC/MS [S]. America: The American Standard Method for Pesticide Residue Detection, 2007.
- [24] 中华人民共和国农业部. NY/T788-2004 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [25] 闫震, 裴继云, 徐国峰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法对比 4 种净化方式对不同色素含量基质中 19 种农药残留检测的影响[J]. 分析测试学报, 2014, 33(9): 1000-1009.
- [26] 沈丹玉, 袁新跃, 刘毅华, 等. 分散固相净化与气相色谱测定竹笋中 21 种农药残留[J]. 食品科学, 2017, 38(16): 268-273.
- [27] 白雪松. 吡虫啉及其代谢物 6-CNA 的消解动态及最终残留研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [28] Akoiyam R, Singh B. Persistence and metabolism of imidacloprid in rice [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 92(5): 609-615.
- [29] Sharma, Singh. Persistence of imidacloprid and its major metabolites in sugarcane leaves and juice following its soil application [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2014, 94(4): 319-331.
- [30] Ford K A, Casida J E. Comparative metabolism and pharmacokinetics of seven neonicotinoid insecticides in spinach [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 10168-10175.
- [31] Abdel-Ghany M F, Hussein L A, Elazab N F. Multiresidue analysis of five neonicotinoid insecticides and their primary metabolite in cucumbers and soil using high-performance liquid chromatography with diode-array detection [J]. Journal of AOAC International, 2017, 100(1): 176-188.