

doi: 10.12452/j.fxcxb.26050901

全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定生活饮用水与地表水中11种新烟碱类农药

江 阳¹, 马珂欣², 曹凤梅¹, 薛 莹¹, 李永新^{2*}

(1. 四川省疾病预防控制中心, 四川 成都 610041; 2. 四川大学 华西公共卫生学院(华西第四医院), 四川 成都 610041)

摘要:建立了全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法,实现了生活饮用水与地表水中11种新烟碱类农药的同时检测。水样经HLB固相萃取小柱富集和净化后,采用Accucore™ aQ C₁₈色谱柱(2.1 mm×100 mm, 2.6 μm)进行分离,在电喷雾离子源的正离子模式下,通过多反应监测(MRM)模式检测,采用内标法定量。结果表明,11种新烟碱类农药在相应浓度范围内线性关系较好,且相关系数均大于0.9995;方法检出限为0.0150~1.50 ng/L,定量下限为0.0500~5.00 ng/L;在生活饮用水和地表水中,不同浓度水平的平均加标回收率分别为83.2%~117%和92.4%~111%,相对标准偏差(RSD)分别为3.9%~13%和3.5%~14%。该方法应用于成都市生活饮用水与地表水中11种新烟碱类农药的检测,检出噻虫嗪、吡虫啉、噻虫胺、啉虫脒和呋虫胺,质量浓度为1.18~148 ng/L。

关键词:新烟碱类农药;全自动固相萃取;超高效液相色谱-串联质谱;生活饮用水;地表水

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-12

Simultaneous Determination of 11 Neonicotinoid Pesticides in Drinking Water and Surface Water by Automatic Solid-phase Extraction – Ultra Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

JIANG Yang¹, MA Ke-xin², CAO Feng-mei¹, XUE Ying¹, LI Yong-xin^{2*}

(1. Sichuan Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610041, China; 2. West China School of Public Health and West China Fourth Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: An analytical method was developed for the determination of 11 neonicotinoid pesticides in drinking water and surface water by automatic solid-phase extraction combined with ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (SPE/UPLC – MS/MS). The samples were purified and concentrated using an HLB solid-phase extraction column, separated on an Accucore aQ C₁₈ column (2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm), and then detected using positive-ion electrospray ionization coupled with multiple reaction monitoring mode. Quantification was achieved using internal standard calibration. The results showed that 11 neonicotinoid pesticides exhibited excellent linearity, with all correlation coefficients above 0.9995. The detection limits of the method were 0.0150 – 1.50 ng/L, and the limits of quantitation were 0.0500 – 5.00 ng/L. At different spiked levels, the average recoveries in drinking water were 83.2 – 117%, with relative standard deviations (RSDs) ranging from 3.9% to 13%, and the average recoveries in surface water were 92.4 – 111%, with RSDs ranging from 3.5% to 14%. The method was successfully applied to the quantitative analysis of 11 neonicotinoid pesticides in drinking and surface water samples collected from Chengdu. Thiamethoxam, imidacloprid, clothianidin, acetamiprid, and dinotefuran were detected at varying levels, with concentrations ranging from 1.18 to 148 ng/L.

Key words: neonicotinoid pesticides; automatic solid-phase extraction; ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry; drinking water; surface water

收稿日期: 2026-05-09; 修回日期: 2026-06-11

* 通讯作者: 李永新, 博士, 教授, 研究方向: 卫生检验, E-mail: lyxlee2008@hotmail.com

近十年来,新烟碱类农药已成为现代农业中使用最广泛的一类农药。目前,该类化合物已在土壤^[1-2]、水^[3-4]、食品^[5-6]以及人体生物样本^[7-9]中被检出。最新流行病学证据表明,人体生物样本中检测到的新烟碱类农药含量不断上升,引发了对人体潜在健康影响的担忧^[10]。研究表明,接触新烟碱类农药可导致神经毒性、生殖毒性、肝毒性、遗传毒性等毒副作用^[11-12]。饮水作为人体暴露的主要途径之一,对水中新烟碱农药开展监测显得尤为重要。目前,《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2026)规定了新烟碱类农药的最大残留限量和检测方法^[13],而《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[14]和《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)^[15]均未规定新烟碱农药的限值,也没有相应的国家标准检测方法。

在现有文献报道中,水中新烟碱农药的浓度水平通常在 ng/L 级别,液相色谱-串联质谱法凭借其高灵敏度和高选择性成为目前最主要的检测技术,但生活饮用水中该类农药的研究较少,且检测的新烟碱类农药种类也不够全面。对于生活饮用水样品,多采用直接进样分析^[16-17],该法简便快捷,但对水中痕量组分的检测灵敏度不高,样品检出率低;而固相萃取富集倍数高、净化能力强,易实现自动化操作,可极大地提高水中农药的检出率,在环境水体中应用较多^[4, 18-19]。

基于固相萃取和液相色谱-串联质谱法各自的优势,本研究在文献基础上,增加了环氧虫啉、氟吡呋喃酮等较新研发的品种,建立了生活饮用水与地表水中 11 种新烟碱类农药同时测定的全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法,并应用于成都市生活饮用水与地表水样品的检测。方法具有较强实用性,可为水质健康风险评估提供技术支撑,也可水质检测标准的制修订提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nexera X2 超高效液相色谱仪(日本岛津公司)-TSQ 三重四极杆质谱仪(美国赛默飞世尔公司);全自动平行浓缩仪、全自动固相萃取仪(厦门睿科集团股份有限公司)、Allegra X-30 高速离心机(美国贝克曼公司);Milli-Q 纯水系统(美国密理博公司);Oasis HLB 固相萃取小柱(500 mg/6 mL,美国 Waters 公司);水相微孔过滤膜(水系,50 mm×0.45 μm;天津津腾实验设备有限公司)。

氯噻啉、呋虫胺、噻虫嗪、吡虫啉、噻虫啉、噻虫胺、啉虫脒、烯啶虫胺、啶虫脒、环氧虫啉及氟吡呋喃酮(100 μg/mL,北方伟业计量集团有限公司);氟吡呋喃酮-D₅(100 μg/mL,天津阿尔塔科技有限公司);呋虫胺-D₃(99.9%)、噻虫嗪-D₃(99.8%)、噻虫胺-D₃(99.6%)、啉虫脒-D₃(99.6%)同位素内标购自坛墨质检科技股份有限公司;甲醇、甲酸、甲酸铵、乙腈(质谱纯,美国赛默飞世尔公司);乙酸乙酯(色谱纯,美国赛默飞世尔公司);抗坏血酸(优级纯,重庆川东化工有限公司)。11 种新烟碱农药及 5 种内标物的化学式、分子量等理化信息见表 1。

表 1 11 种新烟碱农药及 5 种内标物的理化信息

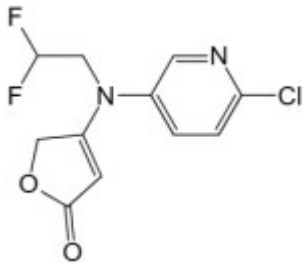
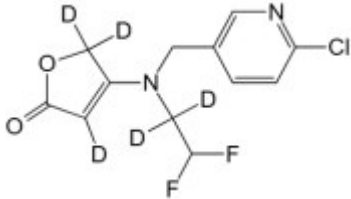
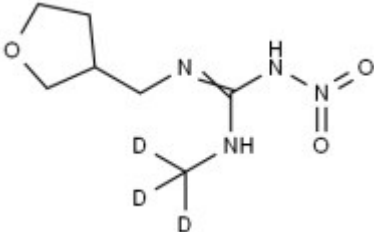
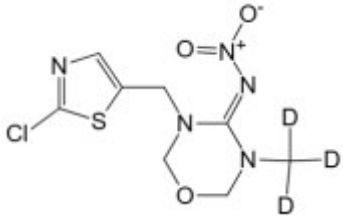
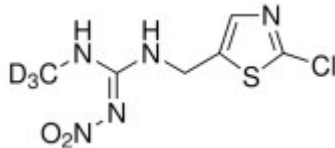
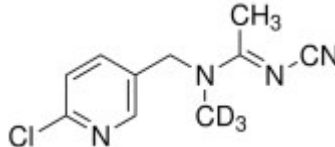
Table 1 Physicochemical information on seven neonicotinoid pesticides and five internal standards

Analyte	CAS	Molecular formula	Molecular weight	pKa	Chemical structure
IMIT (氯噻啉)	105843-36-5	C ₇ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	261.69	10.72	
DIN (呋虫胺)	165252-70-0	C ₇ H ₁₄ N ₄ O ₃	202.21	12.6	

(续表)

Analyte	CAS	Molecular formula	Molecular weight	pKa	Chemical structure
THM (噻虫嗪)	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291. 71	31. 01	
IMI (吡虫啉)	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255. 66	1. 56	
THA (噻虫啉)	111988-49-9	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	252. 72	32. 52	
CLO (噻虫胺)	210880-92-5	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	249. 67	11. 09	
ACE (啉虫脒)	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222. 67	25. 00	
NIT (烯啶虫胺)	150824-47-8	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₄ O ₂	270. 71	pKa1=3. 1	
IPP (吡虫啉)	948994-16-9	C ₁₇ H ₂₃ ClN ₄ O ₃	366. 8	23. 46	
CYC (环氧虫啉)	1203791-41-6	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₄ O ₃	322. 75	23. 24	

(续表)

Analyte	CAS	Molecular formula	Molecular weight	pKa	Chemical structure
FLU (氟吡呋喃酮)	951659-40-8	$C_{12}H_{11}ClF_2N_2O_2$	288.68	-16.06	
FLU-D ₅ (氟吡呋喃酮-D ₅)	2732873-32-2	$C_{12}H_6ClD_5F_2N_2O_2$	293.71	-16.06	
DIN-D ₃ (呋虫胺-D ₃)	2934813-27-9	$C_7H_{11}D_3N_4O_3$	205.23	12.6	
THM-D ₃ (噻虫嗪-D ₃)	1294048-82-0	$C_8H_7ClD_3N_5O_3S$	294.73	31.01	
CLO-D ₃ (噻虫胺-D ₃)	1262776-24-8	$C_6H_5ClD_3N_5O_2S$	272.70	11.09	
ACE-D ₃ (啉虫脒-D ₃)	1353869-35-8	$C_{10}H_8ClD_3N_4$	222.68	25.00	

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集 采样时使用 1L 棕色螺口玻璃瓶, 采样前向瓶内加入 0.1 g 抗坏血酸, 随后进行满瓶采样。选取成都市府南河作为地表水样品, 根据系统布点原则, 分别在城区内府河段布设 8 个采样点, 南河段布设 9 个采样点, 采样点间距为 1 km, 采样点位置如图 1。

1.2.2 标准溶液的配制 分别吸取 11 种新烟碱农药单标 (100 mg/L) 适量, 经甲醇稀释, 配制成 10 mg/L 的混合标准储备液, 于 -18 °C 保存。临用时, 再用超纯水稀释成 100 μg/L 的混合标准使用液。

分别称取适量 DIN-D₃、THM-D₃、CLO-D₃、ACE-D₃ 固体标准品, 用甲醇溶解配制成 1mg/mL 的同位素内标单标储备液, 于 -18 °C 保存。适量吸取上述 4 种同位素内标单标储备液, 用甲醇稀释配制成 10mg/L 的混合内标标准储备液, 于 -18 °C 保存。使用时, 再适量吸取 10mg/L 的混合内标标准储备液和

FLU-D₅内标标准溶液（100 mg/L），用甲醇稀释成100 μg/L的5种混合内标标准使用液。

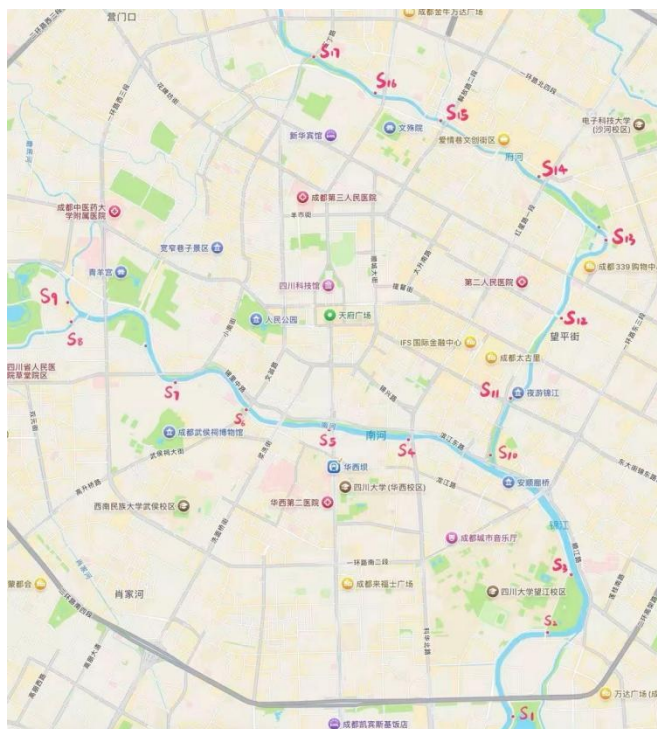


图1 府南河河水样品采集点

Fig. 1 Water sampling sites of Funan River

1.2.3 样品前处理 取1L水样加入50 μL混合内标标准使用液（100 μg/L），使用全自动固相萃取仪进行净化与富集。具体步骤为：Oasis HLB固相萃取柱依次经10 mL甲醇和10 mL超纯水活化后，以6 mL/min上样1 L，再用10 mL超纯水淋洗萃取柱，用10 mL甲醇-乙腈（1:1，体积比）洗脱，将洗脱液在45 °C下氮吹至近干。用1 mL 10%甲醇水溶液复溶后以6500 r/min离心5 min，取上清液进行分析。对于地表水样品，经0.45 μm的水系微孔过滤膜抽滤后，再加入内标按上述步骤进行样品前处理。

1.2.4 UPLC-MS/MS条件 Accucore™ aQ C₁₈色谱柱（2.1 mm×100 mm，2.6 μm，美国Thermo Fisher公司）；柱温40 °C；流速0.2 mL/min；进样量5 μL；流动相：以含0.05%甲酸-2 mmol/L甲酸铵的水溶液为A相，以含0.05%甲酸-2 mmol/L甲酸铵的甲醇溶液为B相；采用梯度洗脱：0~2 min，10% B；2~4 min，10%~60% B；4~7 min，60%~90% B；7~9 min，90% B；9~9.5 min，90%~10% B；9.5~12 min，10% B。

电喷雾电离源（ESI）；正离子模式；喷雾电压为3800 V；鞘气和辅助气压力分别为40 arb和10 arb；离子源温度350 °C；离子传输管温度350 °C；11种新烟碱类农药和5种同位素内标在多反应监测模式（MRM）下的质谱参数见表2。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

采用Accucore™ aQ C₁₈色谱柱（2.1 mm×100 mm，2.6 μm）作为分析柱^[14]，配制10 μg/L的混合标准使用液，考察了两种流动相体系对11种新烟碱类农药峰面积重复性（n=6）的影响：体系A为含2 mmol/L甲酸铵的0.05%甲酸水溶液-含2 mmol/L甲酸铵的0.05%甲酸甲醇，体系B为含2 mmol/L甲酸铵的0.05%甲酸水溶液-甲醇。如图2所示，采用体系A时，各待测物峰面积的相对标准偏差（RSD，n=6）均有所降低。这是由于在梯度洗脱过程中，水相与有机相的pH值及盐浓度保持一致，从而减小了待测物响应的波动，提高了方法的精密度和准确度。陈达炜等^[20]采用超高效液相色谱-高分辨质谱法快速筛查土豆中175种农药残留（包括新烟碱类），发现采用含4 mmol/L甲酸铵的0.1%甲酸水溶液-甲醇作为流动相时回收率的RSD较大（>15%），推测是由于样品在梯度洗脱过程中待测物的离子化不稳

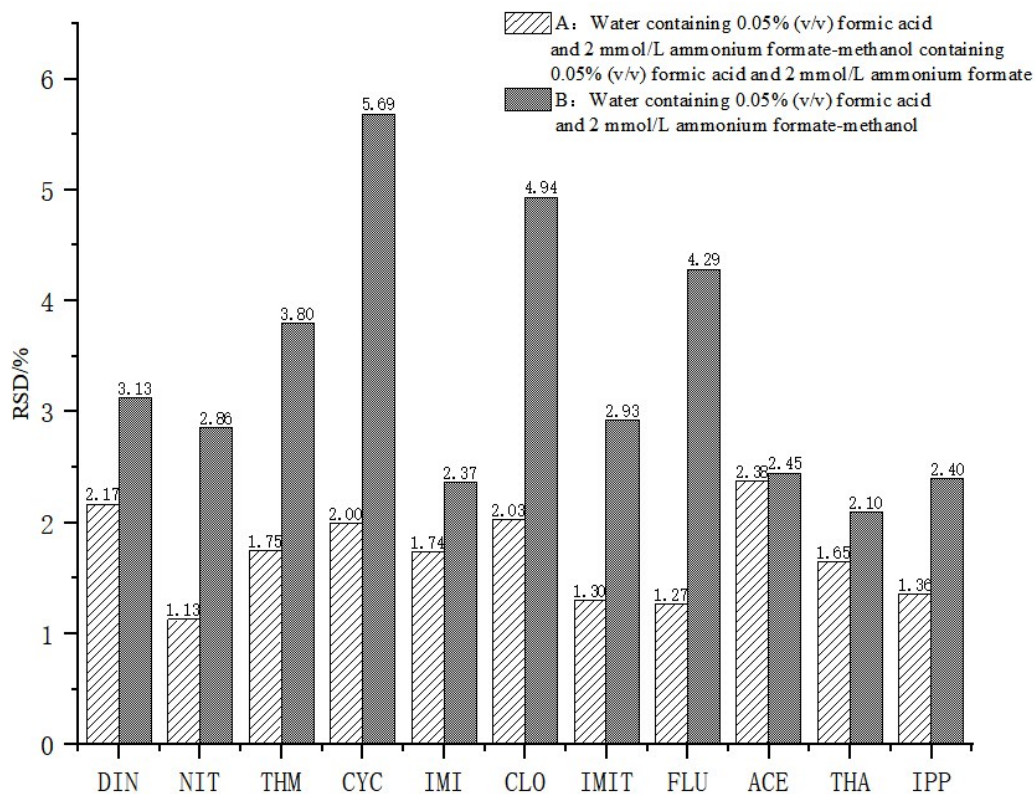
定所导致的结果,而在甲醇中加入相同浓度的甲酸铵和甲酸后回收率结果明显改善,该研究团队在蔬菜水果中 77 种农药的定量检测研究中也采用了相同的流动相^[21]。因此,本研究选择体系 A 作为流动相。

表2 MRM 模式下的质谱采集参数

Table 2 Mass spectrometric parameters in MRM mode

Compound	Parent	Product	Collision energy/eV	S-lens voltage/V	Internal standard
DIN	203	114*, 100, 112	10, 14, 15	48, 48, 48	DIN-D ₃
FLU	289	126*, 99, 90	18, 41, 37	89, 89, 89	FLU-D ₅
THM	292	211*, 132, 181	11, 19, 22	63, 63, 63	THM-D ₃
IMIT	262	181*, 122, 95	14, 29, 40	64, 64, 64	CLO-D ₃
CLO	250	169*, 113, 132	13, 26, 16	49, 49, 49	CLO-D ₃
IMI	256	209*, 173, 175	17, 35, 18	52, 52, 52	ACE-D ₃
NIT	271	126*, 224, 237	28, 14, 17	78, 78, 78	ACE-D ₃
ACE	223	126*, 99, 90	20, 38, 33	72, 72, 72	ACE-D ₃
IPP	367	126*, 281, 337	34, 16, 19	85, 85, 85	ACE-D ₃
THA	253	126*, 99, 90	20, 40, 36	85, 85, 85	ACE-D ₃
CYC	323	126*, 248, 276	36, 22, 17	74, 74, 74	ACE-D ₃
DIN-D ₃	206	132*, 115, 117	11, 17, 12	49, 49, 49	—
FLU-D ₅	294	126*, 91, 127	24, 38, 14	81, 81, 81	—
THM-D ₃	295	214*, 132, 184	11, 23, 21	65, 65, 65	—
CLO-D ₃	253	172*, 113, 132	10, 26, 16	62, 62, 62	—
ACE-D ₃	226	126*, 90, 73	19, 32, 50	66, 66, 66	—

*quantitative ion

图2 不同流动相下 11 种新烟碱类农药峰面积的相对标准偏差 ($n=6$)Fig. 2 RSDs ($n=6$) of peak areas for 11 neonicotinoid pesticides under different mobile phases

2.2 固相萃取条件的优化

2.2.1 固相萃取小柱的选择 比较了 Agilent Bond Elut-C₁₈ (500 mg/6 mL)、Oasis HLB (500 mg/6 mL)、Waters Sep-Pak C₁₈ (500 mg/6 mL) 和 Oasis WAX (500 mg/6 mL) 固相萃取小柱对 11 种新烟碱农药富集效率的影响。结果显示, Oasis HLB 小柱对 11 种待测物均有保留, DIN 由于极性较强, 在其余 3 种小柱上几乎无保留; Oasis WAX 小柱填料采用混合型的弱阴离子交换反相吸附剂, 对 NIT、CYC 等弱

碱性化合物保留较弱；11 种新烟碱类农药的极性差异较大，极性较强的 DIN、NIT、THM、CYC、CLO 在两种 C_{18} 小柱上的保留效果均不理想；而 HLB 小柱的填料由亲脂性的二乙烯苯和亲水性的 N-乙烯基吡咯烷酮聚合形成，可同时保留弱极性至强极性的化合物。综合考虑，最终选择 Oasis HLB 固相萃取小柱富集水中 11 种新烟碱类农药。

2.2.2 洗脱溶剂的选择 使用 Oasis HLB 小柱进行固相萃取时，考察了丙酮、甲醇、甲醇-乙腈（1：1）、乙腈和乙酸乙酯 5 种溶剂对 11 种新烟碱类农药的洗脱效果。如图 3 所示，乙腈对 11 种新烟碱类农药的洗脱效果明显较差，回收率均小于 30%。使用丙酮时，NIT 和 CYC 的回收率均低于 20%；使用乙酸乙酯时，NIT、CYC、IPP 的回收率均低于 10%；相比之下，甲醇和甲醇-乙腈（1：1）的洗脱效果更好，其中甲醇-乙腈（1：1）作为洗脱溶剂时的洗脱效果最优，CYC 的回收率明显提高，IMIT 和 FLU 的回收率大于 40%，THM 的回收率大于 50%，其余目标物的回收率大于 60%，其中 CLO 的回收率可达 80%。吴艳等^[22]采用超高效液相色谱-三重四级杆质谱法同时测定海水中 8 种新烟碱类农药时，也发现甲醇-乙腈（1：1）作为洗脱溶剂时的回收效果最优。因此，本文选择甲醇-乙腈（1：1）作为洗脱溶剂。

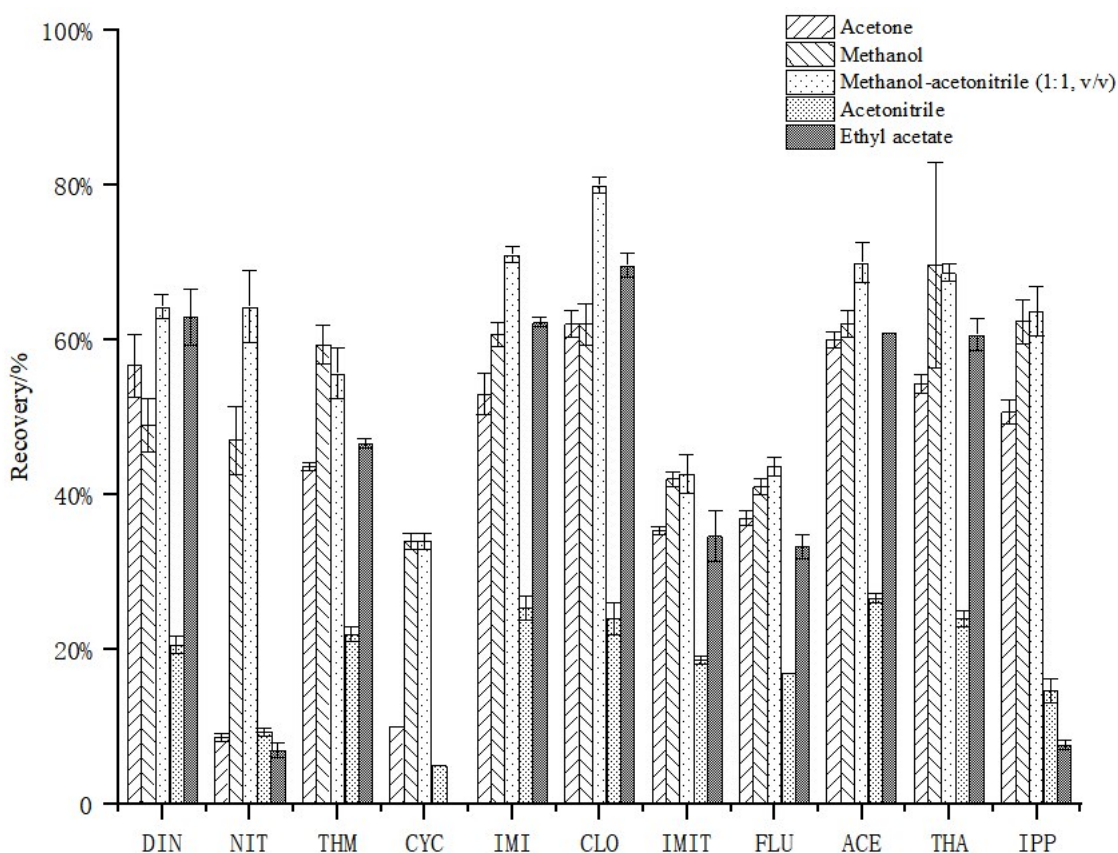


图 3 不同洗脱溶剂对 11 种新烟碱类农药回收率的影响 ($n=3$)

Fig. 3 Effects of different elution solvents on the recoveries of 11 neonicotinoid pesticides ($n=3$)

2.3 游离氯的影响

目前，生活饮用水大多使用氯化消毒，为保证消毒效果，出厂水和末梢水中的消毒剂须保持一定余量。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)^[15]中规定，末梢水中游离氯含量应在 0.05~2 mg/L 范围内，出厂水中游离氯含量应在 0.3~2 mg/L 范围内。本实验考察了消毒后游离氯对新烟碱类农药检测结果的影响，在游离氯浓度分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、3.0 mg/L 的超纯水中，加入 11 种新烟碱类农药混合标准溶液使其质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ，在相同的固相萃取条件下考察不同游离氯浓度对回收率的影响。结果显示，NIT 和 FLU 在水中游离氯浓度为 0.05 mg/L 时即低于方法检出限，推测可能是由于与游离氯发生反应而快速降解所致；随着水中游离氯浓度的增加，DIN、CYC 的响应也明显下降，其余 6 种受游离氯的影响较小。因此，在采集水样时，有必要加入适量还原剂消除余氯，保证在采样到实验室检测时间内待测物和其它组分均不会与游离氯发生反应，从而获得准确的检测结

果。本研究参考《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750-2023) 中的要求^[23], 对于含余氯的生活饮用水, 采集样品时每升水样中添加 0.1 g 抗坏血酸。

2.4 基质效应

相较于食品、生物样品等富含蛋白质、脂肪、盐分及多种内源性干扰物的复杂基质, 生活饮用水的基质相对简单, 但本研究发现 11 种新烟碱类农药在自来水中的回收率均小于在超纯水中的回收率, 分别为 22.3%~46.0% 和 34.0%~71.0%, 因此推测生活饮用水样品中可能存在与新烟碱类农药共洗脱的基质干扰组分, 导致目标物的离子化效率降低, 出现基质抑制效应, 而地表水中共存干扰组分的种类更多, 基质更为复杂。因此, 为保证检测结果的准确性, 本研究采用内标法对实际样品中的 11 种新烟碱类农药进行定量。

2.5 标准曲线、方法检出限和定量下限

配制 0.100、0.500、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准系列溶液, 内标质量浓度均为 5 $\mu\text{g/L}$ 。按照“1.2.4”分析条件进行测定, 以各目标物的质量浓度为横坐标 (x , $\mu\text{g/L}$), 定量离子对的峰面积为纵坐标 (y) 绘制标准曲线, 得到回归方程和相关系数; 方法检出限 (LOD) 与定量下限 (LOQ) 分别定义为待测物峰响应值为 3 倍基线噪声和 10 倍基线噪声时的浓度。结果如表 2 所示, 11 种新烟碱类农药在各自质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数 (r) 均大于 0.9995, LOD 为 0.0150~1.50 ng/L , LOQ 为 0.0500~5.00 ng/L 。标准色谱图见图 4。

表 2 目标物化合物的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量下限

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LODs, and LOQs of target compounds

Compound	Linear Range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Regression equation	Correlation coefficient	Drinking water		Surface water	
				LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
DIN	0.500~40.0	$y=0.0897x-0.0050$	0.9999	0.600	2.00	1.50	5.00
NIT	0.500~40.0	$y=0.1810x-0.0107$	0.9999	0.600	2.00	0.600	2.00
THM	0.100~40.0	$y=0.2748x-0.0022$	1.0000	0.150	0.500	0.300	1.00
CYC	0.500~40.0	$y=0.4792x-0.3165$	0.9997	0.600	1.00	0.600	2.00
IMI	0.100~40.0	$y=1.2147x+0.0202$	1.0000	0.0600	0.200	0.150	0.500
CLO	0.100~40.0	$y=0.2646x+0.0359$	0.9999	0.150	0.500	0.300	1.00
IMIT	0.100~40.0	$y=0.3210x+0.0502$	0.9997	0.0600	0.200	0.300	1.00
FLU	0.100~40.0	$y=0.9036x-0.1403$	0.9997	0.0300	0.100	0.300	1.00
ACE	0.100~40.0	$y=1.9329x-0.3028$	0.9999	0.0150	0.0500	0.150	0.500
THA	0.100~40.0	$y=2.0479x+0.0719$	1.0000	0.0150	0.0500	0.0600	0.200
IPP	0.100~40.0	$y=0.8810x-0.1400$	0.9999	0.0600	0.200	0.150	0.500

2.6 回收率与相对标准偏差

在生活饮用水和地表水中分别加入不同浓度水平的混合标准溶液, 每个加标浓度做 6 个平行样品进行测定, 计算平均加标回收率和 RSD。结果如表 3 所示, 自来水和地表水中的平均加标回收率分别为 83.2%~117% 和 92.4%~111%, RSD 分别为 3.9%~13% 和 3.5%~14%。

2.7 实际样品测定

采用本方法对成都市区 2 个末梢水和府南河的 17 个地表水样品进行检测, 结果显示 2 个末梢水样品中检出 THM、IMI、CLO 和 ACE, 质量浓度为 1.28~24.9 ng/L ; 17 个地表水样品中 DIN、THM、IMI、CLO 和 ACE 的检出率为 100%, 质量浓度为 1.18~148 ng/L , 其余新烟碱类农药浓度均低于方法检出限。以上检出的 5 种新烟碱类农药目前在全球和国内农药市场占据主导地位, 也是鄱阳湖^[24]、珠江口^[25]等水体中检出的主要种类。结合各采样点检测结果, 府南河水体中的新烟碱类农药残留呈现明显的空间分布差异, 南河段所采样品 (S4~S9) 的新烟碱类农药总含量显著高于府河段所采样品 (S10~S17)。两河段河水汇合后的锦江河段所采样品 (S1~S3) 浓度明显低于南河段样品、高于府河段样品, 符合河水汇流后新烟碱类农药的浓度变化特征。其中, 新烟碱类农药含量较高的采样点 (如 S8、S9) 多位于植被丰富且有人为管理的大型公园附近, 这些区域的农药喷洒活动, 可能在降雨或地表径流的冲刷作用下进入地表水体。

表3 生活饮用水和地表水中 11 种新烟碱农药的平均加标回收率和RSDs (n=6)

Table 3 Average recoveries and the RSDs of 11 neonicotinoid pesticides (n=6)

Compound	Drinking water			Surface water		
	Spiked/ (ng·L ⁻¹)	Average recovery/%	RSD /%	Spiked/ (ng·L ⁻¹)	Average recovery /%	RSD /%
DIN	2.0	90.0	8.7	—	—	—
	5.00	108	7.2	5.0	95.6	9.6
	10.0	89.8	10	10.0	105	6.2
NIT	2.0	101	7.9	—	—	—
	5.0	107	12	5.0	109	9.1
	10.0	117	6.6	10.0	111	7.4
THM	5.0	104	7.6	5.0	95.0	6.5
	10.0	108	9.2	10.0	101	4.1
CYC	2.0	83.6	9.8	—	—	—
	5.0	96.7	5.3	5.0	93.2	5.6
	10.0	87.4	4.8	10.0	108	8.0
IMI	1.0	85.3	6.3	—	—	—
	5.0	83.4	7.1	5.0	97.2	9.0
	10.0	89.6	8.3	10.0	108	7.7
CLO	1.0	104	13	—	—	—
	5.0	96.1	8.9	5.0	96.8	14
	10.0	98.9	4.1	10.0	93.6	11
IMIT	1.0	83.2	4.3	—	—	—
	5.0	91.2	5.6	5.0	96.6	8.0
	10.0	95.7	3.9	10.0	97.6	9.5
FLU	1.0	113	8.7	—	—	—
	5.0	97.3	5.5	5.0	92.4	7.1
	10.0	94.2	4.7	10.0	92.8	8.5
ACE	1.0	103	5.2	—	—	—
	5.0	96.4	7.7	5.0	94.1	8.8
	10.0	96.6	8.1	10.0	102	14
THA	1.0	88.6	6.1	—	—	—
	5.0	97.2	7.7	5.0	99.1	9.6
	10.0	93.7	5.8	10.0	97.1	12
IPP	1.0	98.3	4.4	—	—	—
	5.0	98.3	5.9	5.0	98.2	3.5
	10.0	102	4.3	10.0	103	4.8

2.8 与文献方法比较

将所建方法与文献方法进行比较（表4），本研究测定的新烟碱农药种类较多，相比直接进样和液液微萃取，样品前处理采用固相萃取后方法LOQ可降低1~2个数量级，最低可达0.0500 ng/L，从而提高了水中新烟碱农药的检出率。该法的准确度和精密度也较好，可同时满足生活饮用水和地表水中 11 种新烟碱农药的测定要求。

3 结 论

本文建立了同时测定生活饮用水和地表水中 11 种新烟碱类农药的 SPE-UPLC-MS/MS 分析方法，系统优化了色谱质谱条件及样品前处理条件，并针对生活饮用水中游离氯对检测结果的影响进行了系统的条件实验，并提出消除干扰的措施消除。相比直接进样、液液萃取等前处理方法，本方法具有操作简单、特异性更强和灵敏度更高等优点，方法定量下限低至 0.05 ng/L，适用于生活饮用水和地表水中多种痕量新烟碱类农药残留的同时检测，具有广阔的应用前景，为水中新烟碱类农药的日常监测和风险评估提供了有力的技术支撑，同时也可水质检测标准的制定提供参考。

表 4 水体中新烟碱类农药分析方法的比较
Table 4 Comparison of determination methods for neonicotinoid pesticides in water

Method	Analyte	Number of pesticides	Sample type	LOQ/ (ng·L ⁻¹)	Average recovery/%	RSD /%	Detected pesticides in samples	Ref.
SPE/UPLC-MS/MS	DIN, NIT, THM, CYG, IMI, CLO, IMIT, FLU, ACE, THA, IPP	11	Drinking water and surface water	0.0500 ~ 5.00	83.2~117	3.4~14	DIN, THM, IMI, CLO, ACE	This study [16]
Direct injection-UPLC-MS/MS	NIT, THM, CLO, IMI, IMIT, ACE, ACE-DE, THA, FLO	9	Drinking water	2.00 ~ 50.0	90.5 ~ 101	1.3 ~ 5.0	<LOQ	
DLLME-UPLC-MS/MS	ACE, CLO, THA, IMI, IMIT, THM, SFX	7	Surface water and groundwater	50~200	75.3 ~ 116	2.7~10	IMI, THA	[4]
SPE-LC-MS/MS	DIN, E-NIT, THM, CLO, IM, IMIT, ACE, THA	8	Waste water	0.8~4.8	82.6 ~ 94.2	3.9~9.4	DIN, E-NIT, THM, CLO, IMI, IMIT, ACE, THA	[18]
Direct injection-UPLC-MS/MS	CLO, ACE, IMI, DIN, NIT, IMIT, THA, THM	8	Drinking water	3.12~5.92	88.9~106	2.2~12	-	[17]

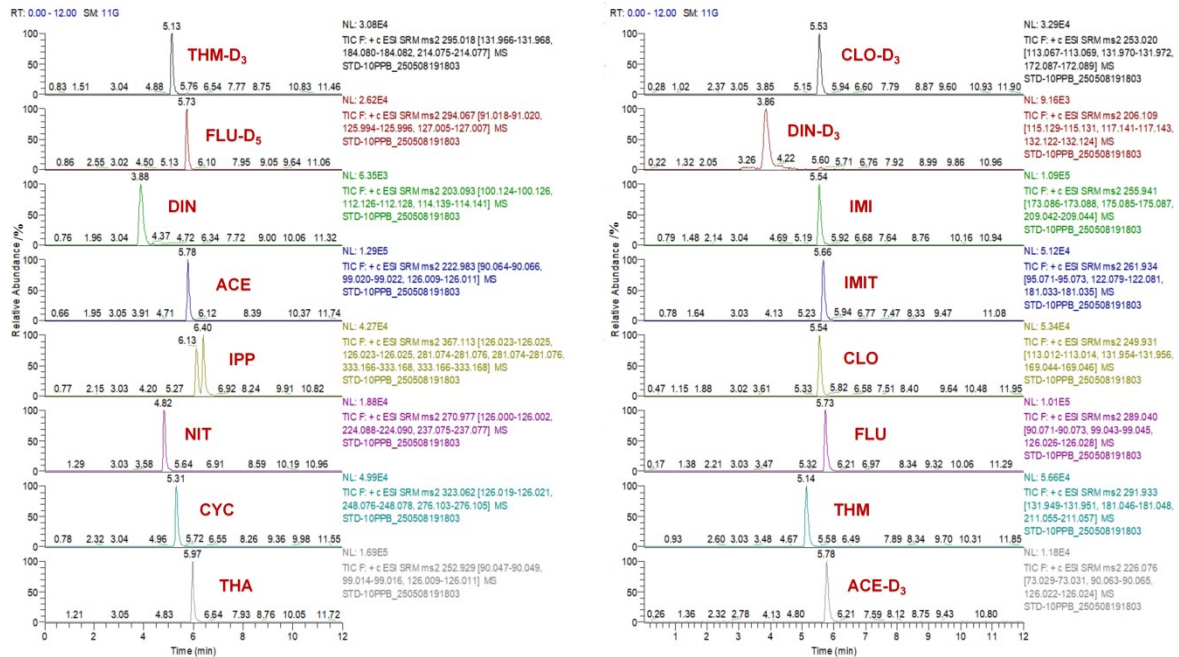


图4 混合标准溶液 (10 µg/L) 的 LC-MS/MS 色谱图
Fig. 4 LC-MS/MS chromatograms of mixed standard solution (10 µg/L)

参考文献:

- [1] Hua L, Zhao D Y, Wang H N, Wei T. *Water Air Soil Pollut.*, **2023**, 234 (2): 129.
- [2] Lei W J, Guo J X, Liang X, Wang H T, Qi W X, Mao Z, He S L. *Environ. Pollut.*, **2025**, 386: 127269.
- [3] Luo W K, Putri Z S, Sato T, Yamamuro M. *Sci. Total Environ.*, **2026**, 1013: 181250.
- [4] Hou X R, Tong K X, Chen H, Zhang H Y, Chang Q Y, Li X Y, Li L, Xue X J. *J. Instrum. Anal.* (侯新茹, 全凯旋, 陈辉, 张虹艳, 常巧英, 李相阳, 李玲, 薛晓晶. 分析测试学报), **2024**, 43 (5): 738-745.
- [5] Wang X, Zhang W Y, Wang M, Ma Y Q, Han Y Y, Deng B, Gao M F, Tong J R, Shen S W, Feng D S. *Chin. J. Anal. Lab.* (王霞, 张维谊, 王敏, 马颖清, 韩奕奕, 邓波, 高猛峰, 童金蓉, 沈斯文, 丰东升. 分析测试学报), **2023**, 42 (7): 897-902.
- [6] Guo L Q, Liu Y Q, Wang L, Li K, Xu X J. *J. Instrum. Anal.* (郭礼强, 刘永强, 王乐, 李凯, 徐晓杰. 分析测试学报), **2022**, 41 (12): 1773-1778.
- [7] Ma J J, Jin Y E, Zhou J X. *J. Instrum. Anal.* (马金晶, 金玉娥, 周婧娴. 分析测试学报), **2024**, 43 (8): 1257-1264.
- [8] Xu M M, Zhang Z P, Li Z Y, Kan S Y, Liu Z X, Wang D S, Liu Q H, Zhang H. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 773: 145582.
- [9] Chen Q Y, Zhang Y Y, Li J H, Su G Y, Chen Q, Ding Z, Sun H. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 413: 125235.
- [10] Ajermoun N, El Haddioui L, Berd A, Laghrib F, Farahi A, Lahrich S, Bakasse M, Saqrane S, El Mhammedi M A. *Pedosphere*, **2026**, 36 (1): 165-185.
- [11] Honatel F K, Conte M A, Garcia C S, Arbo D B, Arbo D M. *Toxicol. Res.*, **2024**, 13 (5): 1-9.
- [12] Han W C, Tian Y, Shen X M. *Chemosphere*, **2018**, 192: 59-65.
- [13] GB 2763-2026. *National Food Safety Standard-Aximum 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).
- [14] GB 3838-2002. *Environmental Quality Standards for Surface Water. National Standards of the People's Republic of China* (地表水环境质量标准. 中华人民共和国国家标准).
- [15] GB 5749-2022. *Standards for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China* (生活饮用水卫生标准. 中华人民共和国国家标准).
- [16] Jiang Y, Chen Y L, Zhao Y M, Jin W, Dong S M, Yong L, Li Y X. *J. Prev. Med. Ind.* (江阳, 陈雨露, 赵咏梅, 金伟, 董思敏, 雍莉, 李永新. 预防医学情报杂志), **2023**, 39 (12): 1513-1519.
- [17] Wu Y, Ma L, Xiong Z H, Huang D Y, Zhang M S, Yang X R, Cheng L, He S H, Lin H. *Sep. Sci. plus.*, **2024**, 7: e202400009.
- [18] Wang H T, Li H Y, Lu Q W, He S L. *Chin. J. Chromatogr.* (王海棠, 李含音, 陆启伟, 何士龙. 色谱), **2024**, 42 (9): 856-865.
- [19] Kang D, Kim J Y, Jang H, Mok S, Choi Y, Lee S H, Park T J, Kim S D, Moon H B, Jeon J. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 498: 139642.

- [20] Chen D W, Gao J, Lü B, Zhu P, Yang X, Zhao Y F, Miao H. *Chin. J. Anal. Chem.* (陈达炜, 高洁, 吕冰, 朱盼, 杨欣, 赵云峰, 苗虹. 分析化学), **2014**, 42 (4): 579–584.
- [21] Bi J, Ren J, Zhao Y F, Chen D W. *J. Instrum. Anal.* (毕军, 任君, 赵云峰, 陈达炜. 分析测试学报), **2021**, 40 (9): 1318–1327.
- [22] Wu Y, Huang D Y, Xiong Z H, Yang X R, Cheng L, He S H. *Mar. Environ. Sci.* (吴艳, 黄丹瑜, 熊曾恒, 杨昕蕊, 程龙, 何书海. 海洋环境科学), **2025**, 44 (3): 462–470.
- [23] GB 5750–2023. *Standard Examination Methods for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China* (生活饮用水标准检验方法. 中华人民共和国国家标准).
- [24] Wang H S. *Seasonal Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Neonicotinoid Insecticides in Water of Poyang Lake*. Wuhan: Huazhong agricultural University (王宏帅. 鄱阳湖水体新烟碱类农药季节性分布特征与生态风险评价. 武汉: 华中农业大学), **2023**.
- [25] Ma L S, Yin Y, Wei L T, Shan Q, Dai X X, Liu S G. *Chin. J. Anal. Chem.* (马丽莎, 尹怡, 魏琳婷, 单奇, 戴晓欣, 刘书贵. 分析化学), **2025**, 53 (8): 1352–1361.

(责任编辑:)