

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019061201

寇弘儒, 刘士峰, 孙艳超, 等. 基于两种前处理对苹果叶片中虫酰肼残留的液相分析方法[J]. 环境化学, 2020, 39(1): 179-187.

KOU Hongru, LIU Shifeng, SUN Yanchao, et al. Liquid phase analysis of tebufenozide residues in apple leaves based on two pretreatments[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(1): 179-187.

基于两种前处理对苹果叶片中虫酰肼残留的液相分析方法^{*}

寇弘儒 刘士峰 孙艳超 杨 柳 王进忠 张志勇^{**}

(农业应用新技术北京市重点实验室, 北京, 102206)

摘 要 为进一步研究虫酰肼在苹果树冠层的递释规律, 分别采用 QuEChERS 法和 Florisil 固相萃取法建立虫酰肼在苹果叶片上的液相分析检测方法. 结果显示, QuEChERS 法虫酰肼的均添加回收率为 80.34%—99.20%, 变异系数为 5.3%—17.9%, 最小检出量均为 0.1 ng, 最低检出质量浓度均为 0.01 mg·L⁻¹; Florisil 固相萃取法虫酰肼的均添加回收率为 78.45%—88.24%, 变异系数为 7.8%—10.9%, 最小检出量均为 0.1 ng, 最低检出质量浓度均为 0.02 mg·L⁻¹. 两种方法均满足农药残留分析的要求.

关键词 虫酰肼, 苹果叶片, 残留, 固相萃取法.

Liquid phase analysis of tebufenozide residues in apple leaves based on two pretreatments

KOU Hongru LIU Shifeng SUN Yanchao YANG Liu WANG Jinzhong ZHANG Zhiyong^{**}

(Beijing Key Laboratory of New Technology in Agricultural Application, Beijing, 102206, China)

Abstract: In order to further study the regularity of tebufenozide release in apple canopy, the liquid phase analysis method of tebufenozide on apple leaves was established by QuEChERS and Florisil solid phase extraction. The results showed that the recovery of tebufenozide with QuEChERS method was 80.34%—99.20%, the coefficient of variation was 5.3%—17.9%, the LOD was 0.1 ng, and the LOQ was 0.01 mg·L⁻¹; the recovery of tebufenozide with Florisil solid phase extraction method was 78.45%—88.24%, the coefficient of variation was 7.8%—10.9%, the LOD was 0.1 ng, and the LOQ was 0.02 mg·L⁻¹. Both methods could meet the requirements of pesticide residue analysis.

Keywords: tebufenozide, apple leave, residues, solid phase extraction.

虫酰肼(tebufenozide), 别名抑虫肼, 是非甾族新型昆虫生长调节剂, 同时也是最新研发的昆虫激素类杀虫剂. 研究表明, 虫酰肼杀虫活性高, 选择性强, 对哺乳动物无致畸、致突变等毒性作用, 并且不易使害虫产生抗药性^[1-5], 可用于玉米、水稻、棉花、葡萄、猕猴桃、高粱、大豆、甜菜、茶叶、核桃、花卉等^[6]. 该农药在我国尚未在苹果上登记, 但已经被用来防治苹果黄蚜和苹小卷叶蛾等害虫^[6], 对苹果园非靶标昆虫毒性及环境压力的相关研究也鲜有报道. 为进一步研究虫酰肼的递释规律、环境压力, 科学进行药后监控及风险评估, 生产中亟需建立起苹果叶片中该杀虫剂的残留分析方法.

目前针对虫酰肼的残留检测主要采用高效液相色谱法(HPLC)^[7]、高效液相色谱-串联质谱法

2019 年 6 月 12 日收稿 (Received: June 12, 2019).

^{*} 国家重点研发计划课题(2017YFD0200307)和北京市科技创新服务能力建设-高精尖学科建设项目(PXM2019_014207_000032)资助.

Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFD0200307) and the Construction of Beijing Science and Technology Innovation and Service Capacity in Top Subjects (CEFF-PXM2019_014207_000032).

^{**} 通讯联系人, E-mail: zzy@bua.edu.cn

Corresponding author, E-mail: zzy@bua.edu.cn

(HPLC-MS)^[8]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS)^[9]、超高效液相色谱-串联质谱/质谱法(UPLC-MS/MS)^[10]、高效液相色谱-电喷雾串联质谱法(HPLC-ESI-MS)^[11]等.对虫酰肼的残留研究主要有大豆^[12]、玉米^[13]、大米^[14]、番茄^[15]、苹果^[16]、柑橘^[17]、土壤^[16, 18-20]等.其中在叶片上的残留分析方法研究集中在水稻^[21-22]、甘蓝^[15-16]、白菜^[23]、花椰菜^[19, 24]、青菜^[15]、葱^[25-27]、莴笋^[28]、红栎和胶枞树叶^[29]等.

液相色谱分析是植物叶片中农药的分布和递释研究的重要方法.由于叶片中农药成分提取、净化受多种因素影响,至今未见其在苹果叶片上残留分析检测方法的相关报道.研究表明,叶片中内含物质非常丰富,富有多酚类、色素等多种化学成分,会对样品检测带来很大的干扰,成为了叶片农药残留检测的难点^[30].对于植物色素的净化,国家标准推荐使用固相萃取法^[31].近几年,一种用于农产品检测的快速样品前处理技术-QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)在国际上迅速发展起来^[32].该方法原理和固相萃取法相似,均是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用,吸附杂质从而达到除杂净化的目的^[33],具有回收率高、溶剂使用量少、污染小、价格低廉、操作简单等优点.

本研究拟采用 QuEChERS 法和 Florisil 固相萃取法结合液相色谱条件优化,建立虫酰肼在苹果叶片上的分析检测方法,以期对虫酰肼在苹果树冠层递释规律、环境风险评估等工作提供方法支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料

试剂药品:虫酰肼标准品(纯度 99.2%),由 CATO 公司出品(市购购买);色谱纯乙腈(CNW 公司),其余为分析纯.

仪器设备:Agilent 1200 液相色谱仪(DAD 检测器,Agilent 色谱工作站),美国安捷伦公司;BC/BD-2755B 低温冰箱,青岛海尔特种电冰柜有限公司;DW-FL208 低温冰箱,中科美菱;JA2003N 万分之一分析天平,上海天平仪器厂;LABOROTA 4001 efficient 旋转蒸发仪,德国 Heidolph 公司;QL-861 漩涡混合器,江苏海门麒麟贝尔医用仪器厂;SB-3200DT 型超声波清洗器,宁波海曙赛福试验仪器厂;SHB-III 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司等.

1.2 标准溶剂的准备

用万分之一天平准确称取 0.1000 g 虫酰肼标准品,用色谱纯乙腈配成 1000 mg·L⁻¹的标准储备液,用色谱纯乙腈稀释储备液配制溶剂标准曲线.所有试剂在-4℃冰箱中保存.

1.3 检测条件

高效液相色谱仪和气相色谱仪均能检测虫酰肼,但用气相色谱检测虫酰肼残留量需要进行甲基衍生化,操作繁琐,试剂毒性大^[21, 29],因此选用 Agilent 1200 高效液相色谱仪(二极管阵列检测器及 Agilent 化学工作站)和 XDB-C18(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)色谱柱,对苹果叶片样品中虫酰肼的残留量进行分析检测.

色谱条件:在 Agilent 1200 高效液相色谱仪(二极管阵列检测器及 Agilent 化学工作站)条件下,利用 XDB-C18(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)色谱柱,设置不同的流动相比例、流速、柱温、进样量和检测波长对同一浓度的虫酰肼标准溶液进行检测,根据虫酰肼色谱峰面积的大小、保留时间的长短和峰形等选择最佳检测条件.

利用二极管阵列检测器(DAD)在波长 190—400 nm 范围内扫描检测可得虫酰肼的最佳检测波长.

1.4 标准曲线的建立

将虫酰肼储备液用色谱纯乙腈稀释成 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20 mg·L⁻¹标准液,在稳定的色谱条件分别进样 10 μL,得到虫酰肼各进样浓度及相应峰面积,以此得出线性关系.

1.5 前处理方法

称取 1.00 g(精确到 0.01 g)经液氮研磨的空白对照叶片样品 10 份,分成 2 组,每组 5 份.置于 15 mL 离心管中,分别添加 0.05、0.2、0.5、1 mg·L⁻¹的标准溶液,涡旋 5 min,静置平衡 30 min.以未添加药剂的苹果叶片为空白对照.比较 QuEChERS 和固相萃取两种方法对苹果叶片中虫酰肼回收率的影响.试验重复 5 次.

QuEChERS 法 取第 1 组标准添加样品,10 mL 乙腈:水(V/V)=8:2 提取,加入 2 g NaCl 盐析,涡旋 5 min,10000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 5 min.取上清 7 mL,转移至含有 100 mg PSA、30 mg GCB、50 mg C18 的净化管中,涡旋 5 min,10 000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 5 min.取上清 6 mL,旋转蒸发仪浓缩近干.1 mL 乙腈溶解,过 0.45 μm 滤膜,待测.

Florisil 固相萃取法 取第 2 组标准添加样品,10 mL 乙腈:水(V/V)=8:2 提取,加入 2 g NaCl 盐析,涡旋 5 min,10000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 5 min.取上清 4 mL,旋转蒸发仪浓缩近干,1 mL 乙腈溶解.净化采用弗罗里硅土固相萃取小柱净化,淋洗液为乙腈.首先用 5 mL 乙腈预淋洗固相小柱,弃去淋出液.将浓缩物转移到小柱内,用 1 mL $\times$ 4 次淋洗液洗脱柱内样品,收集淋出液,在旋转蒸发仪上浓缩近干,1 mL 乙腈溶解,过 0.45 μm 滤膜,待测.

1.6 净化剂的选择

为了提高萃取效率,进一步去除样品中的色素、糖分、脂类等杂质^[34],本试验采用 PSA、GCB、C18 组合或 Florisil 固相萃取柱净化样品^[31,36-39].以样品的净化程度(图 1)和添加回收率为指标,评估净化剂对萃取结果的影响,其中样品净化程度是以潘通(PANTONE)C 色卡作为依据.试验设 10 个处理,每处理重复 3 次.虫酰肼添加水平为 1 $mg\cdot L^{-1}$,检测样品的回收率.



图 1 样品净化程度标准
Fig.1 The standard of sample purification level

1.7 浓缩温度的选择

为了明确浓缩温度对浓缩结果的影响,本试验选择通常用到的 3 个浓缩温度^[23,39-40]对样品进行浓缩.以样品的添加回收率为指标,评估浓缩温度对浓缩结果的影响.试验设 3 个处理,每处理重复 3 次.虫酰肼添加水平为 1 $mg\cdot L^{-1}$,检测样品的回收率.

1.8 方法验证

准确度 在苹果叶片空白样品中添加质量分数为 0.05、0.2、0.5、1 $mg\cdot L^{-1}$ 的虫酰肼标准液,每个添加浓度重复 5 次,然后按照前处理方法提取净化并定容.

精密度 在上述稳定的色谱条件下,待仪器稳定后,连续对添加浓度 1 $mg\cdot L^{-1}$ 虫酰肼标准溶液的同一样品进行 6 次平行测定.

灵敏度 灵敏度以最低检出浓度表示.

$$\text{最低检出浓度}(mg\cdot L^{-1})=\frac{\text{最小检出量}(ng)\times\text{样本溶液定容体积}(mL)}{\text{样本溶液进样体积}(\mu L)\times\text{称样重量}(g)}$$

式中,最小检出量(limit of detection, LOD)指使检测系统产生 3 倍噪声信号所需待测物的质量(以 ng 为单位表示)^[41].最低检测浓度(limit of quantification, LOQ)指用添加方法能检测出待测物在样品中的最低含量(以 $mg\cdot L^{-1}$ 为单位表示)^[41].

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 检测条件的选择

不同检测条件下目标峰情况见表 1.在 Agilent 1200 高效液相色谱仪(二极管阵列检测器及 Agilent 化学工作站)条件下,利用 XDB-C18(250 mm × 4.6 mm,5 μm)色谱柱,对流动相比例、柱温、流速和进样量进行了优化选择.

从第 1—4 组的检测结果可以看出,当流动相比例为水:乙腈 (V/V) = 30:70 时,出峰时间较早,易受到样品杂质的干扰;当进样量为 20 μL 时,易出现前沿峰.其中第 1 组检测条件模拟了贺敏等^[23]建立的虫酰肼分析条件,既易受到样品杂质的干扰,又易出现前沿峰.

从第 5—8 组的检测结果可以看出,当流动相比例为水:乙腈 (V/V) = 40:60 时,保留时间约为 10.1 min.第 5 组和第 6 组检测条件下,因其进样量较小,响应值面积也相应较小;在第 8 组的检测条件下,阈值面积较第 7 组信号反应灵敏,阈值面积增加 41.59%.

利用二极管振列检测器(DAD)在 190—400 nm 扫描检测可得虫酰肼的最大吸收波长在 197 nm.经回检,197 nm 条件下,干扰较小,且灵敏度高,满足农药残留分析的要求.

表 1 不同检测条件下的目标峰情况
Table 1 Target peaks under different detection conditions

序号 Serial number	流动相比例 Portion of mobile phase 水:乙腈 Water:Acetone (V/V)	流速 Flowrate/ (mL·min ⁻¹)	柱温 Column temperature/℃	进样量 Sample size/μL	波长 Detection wavelength/nm	目标峰情况 Target peaks
1	30:70	1	35	20	234	前沿峰,保留时间与空白叶片杂质的保留时间接近
2	30:70	1	30	20	234	前沿峰,保留时间与空白叶片杂质的保留时间接近
3	30:70	1	30	20	205	前沿峰,保留时间与空白叶片杂质的保留时间接近
4	30:70	1	30	2	205	保留时间与空白叶片杂质的保留时间接近
5	40:60	1	30	2	205	响应值面积过小
6	40:60	1	30	5	205	响应值面积较小
7	40:60	1	30	10	205	阈值面积较小
8	40:60	1	30	10	197	阈值面积增加 41.59%

2.2 标准曲线及线性范围

分别进样 10 μL 虫酰肼标准工作液,得到虫酰肼各进样浓度及相应峰面积.不同进样浓度 (x) 和相应峰面积 (y) 存在高度相关性,即: $y = 96.388x + 3.1192$, 相关系数 $r = 0.9999 (n = 8)$, 在 0.1—20 mg·L⁻¹ 范围内,标准曲线呈良好的线性关系(图 2).

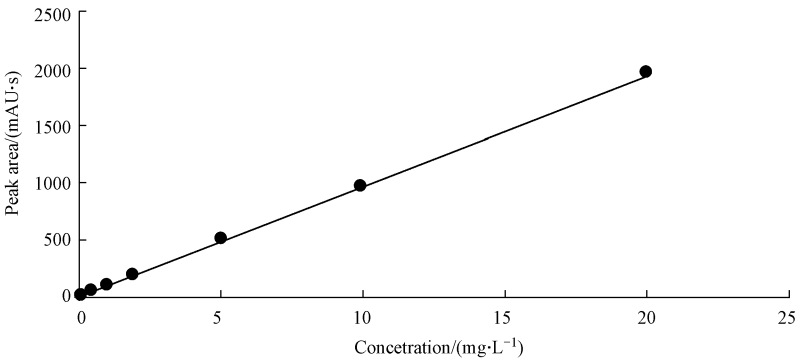


图 2 虫酰肼标准曲线
Fig.2 The standard curve of thiamethoxam

2.3 净化剂的选择

不同净化剂组合的净化程度和回收率见表 2.从表 2 的结果可以看出,GCB 的净化效果最好,C18 次之,PSA 最差.编号为 7、9、10 的 3 个组合净化程度均为优级,根据其回收率的高低,本试验最终选取 9 或 10 两组处理净化样品.

表 2 不同净化剂组合的回收率比较($n=3$)

Table 2 Comparison of recovery rates of different purification agent combinations($n=3$)					
序号 Serial number	净化剂 Purification agent/mg			净化程度 Purification level	平均回收率 Average recovery/%
	PSA	GCB	C18		
1	100	0	0	差	100.31
2	0	100	0	良	78.23
3	0	0	100	中	96.12
4	100	100	0	良	78.09
5	0	50	0	中	88.45
6	0	0	50	中	98.88
7	100	50	50	优	90.41
8	0	30	0	中	95.77
9	100	30	50	优	95.84
10	Florisil 固相萃取柱			优	105.93

2.4 浓缩温度的选择

不同浓缩温度下的回收率结果见表 3.由表 3 的结果可以发现,3 个浓缩温度的回收率结果均满足农药残留分析的要求,其中 40 ℃ 条件下农药提取速度最快,效率最高,该温度宜作为优化的浓缩温度.

表 3 不同浓缩温度的回收率比较($n=3$)

Table 3 Comparison of recovery rates of different concentration temperatures($n=3$)		
序号 Serial number	温度 Tempreture/ ℃	平均回收率 Average recovery/%
1	30	100.02
2	35	103.57
3	40	103.26

2.5 方法的准确度、精密度及灵敏度

2.5.1 准确度

在苹果叶片样品中,添加质量分数为 0.05、0.2、0.5、1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的虫酰肼标准液,按照上述两种方法提取、净化、定容,其检测结果见表 4.从表 4 可以看出,两种前处理方法均能满足虫酰肼残留分析的要求.

两种前处理方法中,QuEChERS 法对不同添加水平虫酰肼的回收率高,4 个添加水平的平均回收率为 80.34%—99.20%,0.05、0.2、0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低添加水平下不同重复间变异较大;Florisil 固相萃取法对不同添加水平虫酰肼的回收率较高,4 个添加水平的平均回收率为 78.45%—88.24%,同一添加水平下不同重复间变异小.此外,固相萃取中萃取柱为一次性耗材,且有机溶剂用量较多,成本较高,耗时较长,适合少量样品的检测;相比而言,QuEChERS 法操作简便,有机溶剂用量较少,成本较低,耗时较短,适合大批量样品的前处理.

目前,国内外的科研工作者所建立虫酰肼的残留分析方法尽管均满足残留分析的要求,但普遍存在有机试剂使用量大的问题.例如,对水稻及环境中的虫酰肼残留时稻米、稻田水、稻田土、稻草和稻壳五种不同基质中有机试剂使用量分别为 217、152、182、227、217 mL,其中二氯甲烷的用量均为 100 mL^[21].本文建立的两种方法有机试剂用量少,其中 QuEChERS 法有机试剂使用量为 9 mL,Florisil 固相萃取法有机试剂使用量为 19 mL.

国内报道,测定大白菜中虫酰肼的残留量前处理提取时间达 1 h^[23],水稻及环境中的虫酰肼残留分析时前处理提取时间稻米、稻田土、稻草和稻壳四种不同基质均达 50 min^[21],红栎和胶枫树叶中的虫酰

腈残留检测时前处理提取时间为 30 min^[29].本文建立的两种方法前处理时采用振荡提取法,提取时间相对短,5 min 即可达到要求.

表 4 虫酰肼在苹果叶片中的添加回收率试验

Table 4 The recovery rates of thiamethoxam in apple leaves

方法 Method	添加浓度 Spiking level/ (mg·L ⁻¹)	回收率 Recovery/%					平均回收率 Average recovery/%	变异系数 CV/%
		I	II	III	IV	V		
QuEChERS	0.05	94.51	87.76	77.64	70.89	70.89	80.34	13.1
	0.2	86.02	71.40	103.23	65.38	81.72	81.55	17.9
	0.5	83.22	89.95	120.65	103.95	84.83	96.52	16.3
	1	93.10	105.50	99.37	103.05	95.00	99.20	5.3
Florisil	0.05	73.42	70.89	75.95	91.14	86.08	79.49	10.9
	0.2	76.13	90.32	96.77	80.00	77.42	84.13	10.7
	0.5	78.77	88.06	77.56	76.75	71.10	78.45	7.8
	1	89.76	98.75	81.17	92.21	79.33	88.24	9.1

2.5.2 精密度

在上述稳定的色谱条件下,待仪器稳定后,连续对添加浓度 1 mg·L⁻¹虫酰肼标准溶液的同一样品进行 6 次平行测定(表 5),QuEChERS 法的峰面积平均值为 72.9 mAU·s,变异系数为 4.7%;Florisil 固相萃取法的峰面积平均值为 43.7 mAU·s,变异系数为 8.6%.变异系数均低于 20%的标准,表明两种方法具有良好的重现性.

表 5 两种方法的精密度测定

Table 5 Analytical precision of two methods

方法 Method	进样编号 Sampling serial number	1	2	3	4	5	6
QuEChERS	峰面积 Peak area/(mAU·s)	68.3	77.4	72.9	75.6	69.7	73.5
	峰面积平均值 Average peak area/(mAU·s)	72.9					
	变异系数 CV/%	4.7					
Florisil	峰面积 Peak area/(mAU·s)	43.9	48.3	39.7	45.1	38.8	46.3
	峰面积平均值 Average peak area/(mAU·s)	43.7					
	变异系数 CV/%	8.6					

2.5.3 灵敏度

通过仪器检测及公式计算得到,QuEChERS 法的最小检知量为 0.1 ng,最低检出浓度为 0.01 mg·L⁻¹;Florisil 法的最小检知量为 0.1 ng,最低检出浓度为 0.02 mg·L⁻¹.

表 6 两种方法的灵敏度

Table 6 Sensitivity of two methods

方法 Method	LOD/ng	LOQ/(mg·L ⁻¹)
QuEChERS	0.1	0.01
Florisil	0.1	0.02

2.6 实际样品检测

按照上述方法,选取常规喷雾方式下 20%虫酰肼悬浮剂处理,检测药后第 7 天和第 14 天苹果树冠层虫酰肼的残留量(表 7).由实例证明,按照上述两种方法,可检测虫酰肼在苹果叶片上的残留量,两种方法均具有一定的实用性.

表 7 两种方法的实际样品检测($n=3$)

Table 7 Detection on practical samples of two methods($n=3$)

剂量 Dosage/(g a.i·ha ⁻¹)	方法 Method	残留量±标准差 Residue±SD/(mg·L ⁻¹)	
		药后 7 d	药后 14 d
		Days after spraying	Days after spraying
60	QuEChERS	39.05±2.49	37.04±1.60
	Florisil	39.60±2.67	36.51±2.90

3 结论 (Conclusion)

本文分别采用 QuEChERS 法和 Florisil 固相萃取法建立了虫酰肼在苹果叶片上分析检测的两种方法,用乙腈提取,PSA、GCB、C18 组合或 Florisil 固相萃取柱净化处理,C18 色谱柱分离,液相色谱 DAD 检测器测定样品中的农药残留量,方法简便,净化效果较好,最低检出量(0.1 ng)、最低检出浓度(QuEChERS 法 0.01 mg·L⁻¹;Florisil 固相萃取法 0.02 mg·L⁻¹)、平均回收率(>70%)均满足农药残留试验准则的要求。

QuEChERS 法操作简便、快速,前处理试剂用量少,平均回收率高,净化步骤耗时较少,为 10 min.总结条件筛选过程及相关结果,该方法变异系数较大,净化效果相对 Florisil 固相萃取法较差.液相检测 1—5 min 内有峰面积高达 10 000—20000 的杂峰出现.Florisil 固相萃取法净化效果好,平均回收率也较高,变异系数小,但净化步骤耗时相对较长,为 25 min,且前处理试剂用量大.因此,在苹果叶片中检测虫酰肼残留,QuEChERS 法适合大批次样品快速检测,Florisil 固相萃取法适合少量样品的检测。

致谢:在试验过程中得到了董兆克老师的指导和帮助,特此致谢!

参考文献 (References)

[1] ADDISON J A. Safety testing of tebufenozide, a new molt-inducing insecticide, for effects on nontarget forest soil invertebrates [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1996, 33: 55-61.

[2] HELLER J J, MATTIODA H, KLEIN E, et al. Field evaluation of RH-5992 on lepidopterous pests in Europe [A]. Brighton Crop Protection Conference-Pests and Diseases [C]. Farnham, Surrey, UK: BCPC, 1992, 2: 59-65.

[3] KREUTZWEISER D P, CAPELL S S, WAINIOKEIZER K, et al. Toxicity of a new molt-inducing insecticide (RH-5992) to Aquatic Macroinvertebrates [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1994, 28: 14-24.

[4] SMIRLE M J, LOWERY D T, ZUROWSKI C L. Chemical residues and bioactivity of tebufenozide applied to apple foliage [J]. Pest Management Science, 2004, 60(11): 1137-1142.

[5] HAMOUTENE D, PAYNE J F, VOLKOFFB H. Effects of tebufenozide on some aspects of lake trout (*Salvelinus namaycush*) immune response. [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 69(2): 173-179.

[6] YU X Q, ZHANG Y, YANG M J, et al. Cytotoxic effects of tebufenozide in vitro bioassays [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 129: 180-188.

[7] 董静, 宫小明, 张立, 等. QuEChERS 高效液相色谱法检测蔬菜中的吡虫啉、虫酰肼、阿维菌素和噻螨酮 [J]. 分析试验室, 2008, 27(3): 91-94.

DONG J, GONG X M, ZHANG L, et al. Determination of imidacloprid, tebufenozide, avermectins and hexythiazox in vegetables by QuEChERS-HPLC [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(3): 91-94(in Chinese).

[8] 章虎, 钱鸣蓉, 李振, 等. 高效液相色谱-串联质谱快速测定稻米中氯虫苯甲酰胺残留 [J]. 农药, 2010, 49(12): 906-908.

ZHANG H, QIAN M R, LI Z, et al. Determination of chlorantraniliprole residue in rices by HPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2010, 49(12): 906-908(in Chinese).

[9] 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]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

GB/T 20769—2008. Determination of 450 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables - LC-MS-MS method [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2008(in Chinese).

[10] 曹雪, 李厚标, 李少军, 等. 超高效液相色谱-串联质谱/质谱法测定蔬菜和水果中氯虫苯甲酰胺、虫酰肼残留量 [J]. 现代食品, 2018, 11(21): 117-121.

CAO X, LI H B, LI S J, et al. Determination of chlorantraniliprole and tebufenozide in fruits and vegetables by UPLC-MS/MS [J]. Modern

- Food, 2018, 11(21): 117-121(in Chinese).
- [11] 戴琳, 徐锦忠, 丁涛, 等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定蔬菜中虫酰肼和甲氧虫酰肼残留[J]. 分析化学, 2008, 36(1): 87-90.
- DAI L, XU J Z, DING T, et al. Determination of tebufenozide and methoxyfenozide residues in vegetables using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(1): 87-90(in Chinese).
- [12] 罗丽环, 韩广源, 杨长志, 等. HPLC-MS/MS 测定大豆中虫酰肼残留量[J]. 黑龙江粮食, 2014(8): 44-46.
- LUO L H, HAN G Y, YANG C Z, et al. Determination of tebufenozide residues in soybean by HPLC-MS/MS[J]. Heilongjiang Grain, 2014(8): 44-46(in Chinese).
- [13] 吕鹏, 田丰, 宋文成, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定玉米中虫酰肼残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 416-420.
- LV P, TIAN F, SONG W C, et al. Determination of tebufenozide residue in corn by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(2): 416-420(in Chinese).
- [14] 杨长志, 张晓华, 康庆贺. 高效液相色谱法测定大米中抑虫肼的残留量[J]. 化学工程师, 2006, 134(11): 27-29.
- YANG C Z, ZHANG X H, KANG Q H. Determination of tebufenozide in rice by high performance liquid chromatography[J]. Chemical Engineer, 2006, 134(11): 27-29(in Chinese).
- [15] 章虎, 吴俐勤, 谢磊. 高效液相色谱法测定甘蓝、青菜和番茄中虫酰肼、甲氧虫酰肼和呋喃虫酰肼残留[J]. 现代科学仪器, 2006, 16(3): 55-58.
- ZHANG H, WU L Q, XIE L. The determination of tebufenozide, methoxyfenozide and fuxian residues in cabbage, pakchoi and tomato by high performance liquid chromatography[J]. Modern Scientific Instruments, 2006, 16(3): 55-58(in Chinese).
- [16] 王旭, 于福利, 王素琴, 等. 虫酰肼在苹果和土壤中的消解动态及膳食风险评估[J]. 现代农药, 2017, 16(5): 32-36.
- WANG X, YU F L, WANG S Q, et al. Dietary risk assessment and degradation dynamics of tebufenozide in apple and soil[J]. Modern Agrochemicals, 2017, 16(5): 32-36(in Chinese).
- [17] 辜雪英, 仇满珍. 液相色谱-串联质谱法测定柑橘中虫酰肼残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(4): 417-419, 424.
- GU X Y, QIU M Z. LC-MS/MS determination of residual amount of tebufenozide in orange[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49(4): 417-419, 424(in Chinese).
- [18] 沈菁, 刘军, 陈平, 等. 液相色谱-质谱法测定土壤和甘蓝中的虫酰肼残留[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(2): 442-444.
- SHEN J, LIU J, CHEN P, et al. Determination of tebufenozide in soil and cabbage by liquid chromatography-ESI mass spectrometry with dispersive solid phase extraction[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2009, 48(2): 442-444(in Chinese).
- [19] 曾强, 林永, 黄琼辉, 等. 呋喃虫酰肼在花椰菜和土壤中的残留动态与最终残留[J]. 福建农业学报, 2007, 22(1): 19-22.
- ZENG Q, LIN Y, HUANG Q H, et al. JS118 degradation and final residue in cauliflower plants and soil[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2007, 22(1): 19-22(in Chinese).
- [20] 周航, 王京文, 汪万山, 等. 虫酰肼和呋喃虫酰肼在土壤中的检测方法及其残留动态[J]. 浙江农业学报, 2011, 23(6): 1182-1186.
- ZHOU H, WANG J W, WANG W S, et al. Detection method and residue dynamic of tebufenozide and furan tebufenozide in soil[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2011, 23(6): 1182-1186(in Chinese).
- [21] 蒋诗琪. 虫酰肼的稳定性和在水稻及环境中的消解、残留研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
- JIANG S Q. Study on stability of tebufenozide and its degradation and residue in rice and environment[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2015(in Chinese).
- [22] 蒋诗琪, 杨仁斌, 欧阳文森, 等. 虫酰肼在水稻及稻田中的消解动态和残留规律研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(35): 12501-12504.
- JIANG S Q, YANG R B, QUYANG W S, et al. Degradation and residue of tebufenozide in rice and paddy[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(35): 12501-12504(in Chinese).
- [23] 贺敏, 贾春虹, 陈莉, 等. 高效液相色谱法测定大白菜中虫酰肼和辛硫磷的残留量[J]. 农药, 2011, 50(12): 912-914.
- HE M, JIA C H, CHEN L, et al. Analysis method for residue of tebufenozide and phoxim in cabbage by HPLC[J]. Agrochemicals, 2011, 50(12): 912-914(in Chinese).
- [24] 朱烈, 周宏, 李旦阳, 等. 定虫隆、虫酰肼和茚虫威在花菜中的残留动态研究[J]. 湖南农业科学, 2016(5): 61-63.
- ZHU L, ZHOU H, LI D Y, et al. Degradation of chlorfluazuron, tebufenozide and indoxacarb in cauliflower[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2016(5): 61-63(in Chinese).
- [25] 周航, 王京文, 杨文叶, 等. 虫酰肼和呋喃虫酰肼在京葱上的消解动态[J]. 浙江农业科学, 2010, 1(6): 1349-1351.
- ZHOU H, WANG J W, YANG W Y, et al. Degradation dynamics of tebufenozide and furan tebufenozide in welsh onion[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2010, 1(6): 1349-1351(in Chinese).
- [26] 钱鸣蓉, 章虎, 吴俐勤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定葱中 5 种双酰肼农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(9): 854-858.
- QIAN M R, ZHANG H, WU L Q, et al. Determination of five diacylhydrazine insecticide residues in welsh onion using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(9): 854-858(in Chinese).
- [27] 葵英, 吕文刚, 孙军, 等. 分散固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法检测大葱中虫酰肼、涕灭威及其衍生物的农药残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(3): 312-315.
- KUI Y, LV W G, SUN J, et al. Determination of tebufenozide, aldicarb, aldicarb-sulfoxide and aldicarb-sulfone in scallion using

- dispersive solid phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(3): 312-315(in Chinese).
- [28] LIN H F, LIU X Z, MA Y C, et al. Residue analysis and dietary exposure risk assessment of tebufenozide in stem lettuce (*Lactuca sativa* L. var. angustana Irish)[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 120: 64-70.
- [29] 朱九生, SUNDARAM K M S, NOTT R. 红栎和胶枫树叶中虫酰肼残留分析方法的研究[J]. 农药, 1998, 37(2): 27-29.
ZHU J S, SUNDARAM K M S, NOTT R. Determination of tebufenozide in forest leaves by HPLC[J]. Agrochemicals, 1998, 37(2): 27-29(in Chinese).
- [30] 赵秀霞. 茶叶中噻虫嗪残留检测方法及其在茶叶中的残留消解动态[D]. 合肥:安徽农业大学, 2011.
ZHAO X X. Detection method of thiamethoxam in tea and the dynamic of its residual digestion in tea[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011(in Chinese).
- [31] 陈孟君, 沈友. Florisil 固相萃取柱净化效果的研究[J]. 惠州学院学报, 2010, 30(3): 54-57.
CHEN M J, SHEN Y. Florisil SPE column decontamination effect[J]. Journal of Huizhou University, 2010, 30(3): 54-57(in Chinese).
- [32] 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.
- [33] 唐俊, 曾凯, 刘志斌. UPLC-MS/MS 测定食品中 18 种非食用色素的研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(11): 174-179.
TANG J, ZENG K, LIU Z B. Determination of 18 non-edible pigments in chili sauce by UPLC-MS/MS[J]. Food Research and Development, 2019, 40(11): 174-179(in Chinese).
- [34] 戈文学. 北京苹果园三种常用农药在果品上残留及其食用风险评估[D]. 北京:北京农学院, 2015.
GE W X. Fruit residue and dietary risk assessment of three commonly used pesticides in apple orchard in Beijing[D]. Beijing: Beijing University of Agriculture, 2015(in Chinese).
- [35] CHEN X X, FAN X Q, MA Y C, et al. Dissipation behaviour, residue distribution and dietary risk assessment of tetraconazole and kresoxim-methyl in greenhouse strawberry via RRLC-QqQ-MS/MS technique[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 148: 799-804.
- [36] ZHANG H, QIAN M R, WANG X Q, et al. analysis of tebuconazole and tetraconazole enantiomers by chiral HPLC-MS/MS and application to measure enantioselective degradation in strawberries[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(6): 1342-1348.
- [37] MOHAPATRA S. Dynamics of difenoconazole and propiconazole residues on pomegranate over 2 years under field conditions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(6): 5795-5806.
- [38] MALHAT F, BADAWEY H M A, BARAKAT D A, et al. Residues, dissipation and safety evaluation of chromafenozide in strawberry under open field conditions(Article)[J]. Food Chemistry, 2014, 152: 18-22.
- [39] 吴晶, 陈国征, 钱洪智, 等. 单一溶剂处理-气相色谱测定杭白菊中残留含磷有机农药[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(7): 822-824.
WU J, CHEN G Z, QIAN H Z, et al. GC determination of residual organophosphorus pesticides in Hangzhou white chrysanthemum by treatment of samples with single extractant[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2009, 45(7): 822-824 (in Chinese).
- [40] SABER A N, MALHA F M, BADAWEY H M A, et al. Dissipation dynamic, residue distribution and processing factor of hexythiazox in strawberry fruits under open field condition[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1108-1116.
- [41] 程燕. 小麦-玉米轮作下土壤中噻吩磺隆、苄嘧磺隆消解动态研究[D]. 北京:北京农学院, 2016.
CHENG Y. The research on the degradation of bensulfuron-methyl and thifensulfuron-methyl in brown soil in winter wheat-maize rotation system[D]. Beijing: Beijing University of Agriculture, 2016(in Chinese).