

乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的残留及消解动态分析

夏西亚^{1,2}, 付步礼^{1*}, 李强¹, 邱海燕¹,
乐渊⁴, 唐良德¹, 刘奎^{1,3*}

- 1 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所, 海南海口 571101
- 2 华中农业大学植物科学技术学院, 湖北武汉 430070
- 3 农业部热带作物有害生物综合治理重点实验室, 海南海口 571101
- 4 中国热带农业科学院分析测试中心, 海南海口 571101

摘要 为评估乙基多杀菌素在香蕉上的安全性使用, 本研究采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法, 检测香蕉植株和土壤中乙基多杀菌素的残留及降解动态。结果表明, 乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的检出限(LOD)均为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限(LOQ)均为 17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。当乙基多杀菌素在果实、花瓣和土壤中的添加浓度在 0.01~0.20 mg/kg 时, 添加回收率分别为 89.6%~95.2%、76.5%~89.8% 和 75.8%~86.5%, 相对标准偏差分别为 5.03%~7.10%、5.16%~7.24% 和 2.26%~5.83%。乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的半衰期分别为 5.6、4.5 和 6.5 d, 属于易消解型农药。UPLC-MS/MS 法具有灵敏度高、速度快等特点, 可利用此法检测香蕉中乙基多杀菌素残留及消解动态。

关键词 乙基多杀菌素; 香蕉; 液相色谱-串联质谱; 农药残留; 消解动态

中图分类号 S482.2; S668.1

文献标识码 A

Analysis of Insecticide Residue and Digestion Dynamics of Spinetoram in Banana Fruits, Petals and Soil

XIA Xiya^{1,2}, FU Buli^{1*}, LI Qiang¹, QIU Haiyan¹,
LE Yuan⁴, TANG Liangde¹, LIU Kui^{1,3*}

1 *Environment and Plant Protection Institute, CATAS, Haikou, Hainan 571101, China*

2 *College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China*

3 *Key Laboratory of Integrated Pest Management of Tropical Crops, Ministry of Agriculture, Haikou, Hainan 571101, China*

4 *Analysis & Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Science, Haikou, Hainan 571101, China*

Abstract In order to evaluate the safety of spinetoram on banana, the residue and degradation dynamics of spinetoram in banana were detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that the limits of detection (LOD) of spinetoram in banana fruit, petal and soil were both 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. And the limits of quantification (LOQ) were both validated calculated as 17 $\mu\text{g}/\text{kg}$. At the spiked levels of 0.01-0.20 mg/kg , the average recoveries of acetochlor in fruit, petal and soil were 89.6%-95.2%, 76.5%-89.8% and 75.8%-86.5%, and the relative standard deviations was 5.03%-7.10%, 5.16%-7.24% and 2.26%-5.83%, respectively. The half-lives of acetochlor in fruit, petal and soil was 5.6 d, 4.5 d and 6.5 d. Taken together, the findings reveal that spinetoram belongs to the easily degradable pesticide type. The present study suggests that UPLC-MS / MS could be applied to detect and analyze spinetoram residues and digestion dynamics in banana.

Key words Spinetoram; banana; liquid chromatography with tandem mass spectrometry; pesticide residue; dissipation dynamics

doi 10.3969/j.issn.1000-2561.2017.07.024

乙基多杀菌素(Spinetoram)是近年由美国陶氏益农公司新研发出的一种多杀菌素类杀虫剂^[1], 主要作用于昆虫神经中烟碱型乙酰胆碱受体(nAChR)和 γ -氨基丁酸受体(γ -GABA), 从而致使虫体对兴

奋性或抑制性的信号传递反应不敏感而死亡^[2]。2008年乙基多杀菌素获得欧盟委员会准许用于有机作物生产^[3], 因其具有高效、低毒和安全的特点, 广泛用于农作物众多害虫的防治, 包括: 鳞翅目害

收稿日期 2017-02-28

修回日期 2017-04-18

基金项目 现代农业产业技术体系建设专项资金(No. CARS-32-04); 中央级科研院所基本业务费项目(No. 2016hzs1J007)。

作者简介 夏西亚(1993-), 女, 在读硕士; 研究方向: 农业昆虫与害虫防治。*通讯作者(Corresponding author): 刘奎(LU Kui), 男, 研究员, E-mail: lk0750@163.com; 付步礼(FU Buli), E-mail: fubuli@163.com。

虫、蚜虫、蓟马类害虫等^[4-6]。

香蕉是我国热带地区的支柱产业作物。然而,热区高湿高热的气候为香蕉病虫害的入侵、扩散与暴发成灾提供了良好的生境,从而危害香蕉产业的健康发展^[7]。目前,黄胸蓟马(*Thrips hawaiiensis* Morgan)已成为香蕉上最重要的害虫,一旦香蕉抽蕾开花时,黄胸蓟马随即从外界迁移至花苞内聚集,短时期内种群数量迅速扩增,该虫通过取食和产卵于香蕉花瓣和嫩果,最终诱导斑点和病变,严重影响果实外观品质,降低经济价值^[8-14]。关于黄胸蓟马的防治,主要依靠化学杀虫剂,近年乙基多杀菌素作为一种新型杀虫剂,逐步用于蕉园防治黄胸蓟马。

农药残留与降解动态分析为药剂的科学使用、安全性评估、风险性评估提供依据。关于乙基多杀菌素的残留分析在甘蓝、茄子、豇豆、水稻、枸杞等作物上均有报道,主要采用的检测方法是液相色谱(LC)法、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法。虽然乙基多杀菌素正逐步用于蕉园防治黄胸蓟马,但至今该药剂尚未在香蕉上登记使用,也未见其在香蕉上的残留与降解动态的研究。鉴于此,本研究在香蕉园施用乙基多杀菌素防治黄胸蓟马基础上,采用并建立超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法,对香蕉果实、花瓣和土壤中的乙基多杀菌素残留和降解动态进行分析,以期准确评价该药剂在香蕉上的安全性,并为该药在香蕉生产中的安全合理使用提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料

1.1.1 药剂与试剂 6%乙基多杀菌素悬浮剂(美国陶氏益农公司);乙基多杀菌素标准品(纯度 95.0%, $m(\text{乙基多杀菌素-J}):m(\text{乙基多杀菌素-L})=4:1$);N-丙基乙二胺吸附剂(Bondesil-PSA)(美国 Sigma-Aldrich 公司);乙腈(美国 Fisher 公司);甲醇(HPLC级)(美国 Fisher 公司);超纯水和甲酸(美国 Sigma-Aldrich 公司)。其余试剂均为国产市售分析纯。

1.1.2 仪器设备 H-Class 超高效液相色谱仪(美国 WatersAcquity 公司)、AB SCIEX API4000+三重四级杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司)、配电喷雾离子源(ESI)与 EB-280-12 电子天平(日本岛津公司)、SB-400 DTY 超声波扫频清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、Anke TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂)、QL-901 旋涡混合器(江苏海门其林医用仪器厂)、Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公

司)、0.22 μm 有机系滤膜(天津美瑞泰克公司)、超低温冰箱(美国 Kaltis 公司)。

1.1.3 试验地概况 香蕉基地位于海南省澄迈县大拉镇红光农场内(北纬 19.75°N, 东经 110°E)。香蕉品种为巴西蕉(*Musa formosana*),种植总面积约 26.67 hm^2 ,园内水药肥正常管理,香蕉处于抽蕾期至盛花期。据调查了解,该香蕉基地内从未施用过多杀菌素类药剂。

1.2 方法

1.2.1 田间试验方法 施药:试验参照《农药登记残留试验准则》进行,采用 1 次施药多次采样的方法。试验时以每 5 株香蕉树作为一个试验小区,设空白对照,重复 4 次。于 2016 年 3 月 31 日喷施供试药剂,采用花蕾喷雾法喷施 6%乙基多杀菌素悬浮剂,施用剂量为:制剂量 1 000 倍稀释液。整个试验期间施药 1 次。

采样:分别于药后 1 d(2016 年 4 月 1 日)、4 d(2016 年 4 月 4 日)、7 d(2016 年 4 月 7 日)、14 d(2016 年 4 月 14 日)、21 d(2016 年 4 月 21 日)、28 d(2016 年 4 月 28 日)采集香蕉果实、花瓣样品和土壤样品。采取后带入实验室,置入-80 $^{\circ}\text{C}$ 超低温冰箱中保存。

1.2.2 分析方法 (1)样品的制备:①随机采集香蕉树上(不同方向及上、中、下等不同部位)已施药的香蕉果实,将全蕉匀浆混匀,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻保存。②花瓣样品采取随机取样的方法,每个重复采集 15~20 个花瓣,将全部花瓣匀浆混匀,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻保存。③土壤样品采用五点取样法,每点用铁铲压入 15 cm 深度采集土壤,每个重复采集样本 0.5~1 kg,将土壤样品碾碎后过筛,充分混匀后,四分法分 100 g 样品,-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻保存。

(2)样品前处理。植株样品:分别称取 10 g 粉碎后的样品香蕉果实、花瓣于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 乙腈,均浆 90 s。倒入装有 5~7 g 氯化钠的具塞量筒中,振摇 2 min,静置 30 min。取 1 mL 上清液于 2 mL 离心管中,先后加入 30 mg PSA 和 0.15 g 无水硫酸镁,涡旋 1 min,于 10 000 r/min 下离心 5 min。取上清液,过 0.22 μm 滤膜,待测。

土壤样品:称取 5 g 土样置于 50 mL 离心管中,先加入 10 mL 乙腈和 5 mL 水,振摇 30 min,过滤至装有 5 g 氯化钠的具塞量筒中,振摇 2 min,静置 30 min。取 1 mL 乙腈于 2 mL 离心管中,再逐步加入 30 mg C_{18} 粉末、30 mg PSA 和 0.15 g 硫酸镁,涡旋 30 s,于 10 000 r/min 下离心 3 min。取上

清液，过 0.22 μm 滤膜，待测。

(3)检测条件。色谱条件：ACQUITY_UPLCTM BEH C_{18} 色谱柱 (1.7 μm , 2.1 mm \times 50 mm)；柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ ；进样量 5 μL ；流速 0.25 mL/min；运行时间 5 min。梯度洗脱条件见表 1。

表1 流动相梯度洗脱
Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	流量/(mL \cdot min $^{-1}$)	流动相/%	
		0.1%甲酸溶液	乙腈
0	0.25	95	5
0.50	0.25	95	5
2.50	0.25	5	95
4.00	0.25	5	95
4.10	0.25	95	5
5.00	0.25	95	5

表2 多反应监测模式下的质谱参数
Table 2 MS conditions under MRM mode

农药	保留时间/min	定量离子对/(m/z)	定性离子对/(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
乙基多杀菌素-J	2.92	748.2/142.2	748.2/203.2	122	42
乙基多杀菌素-L	2.95	760.2/142.2	760.2/203.2	102	39

2 结果与分析

2.1 标准曲线

XDE-175-J 和 XDE-175-L 的标准曲线方程分别为 $y_1=2.21e^5x+2.33e^6$ ，相关系数 $r=0.9603$ ； $y_2=1.05e^5x+5.95e^5$ ，相关系数 $r=0.9782$ 。在 0.01~0.2 mg/L 质量浓度范围内，乙基多杀菌素的质量浓度与峰面积呈良好的线性关系。

2.2 方法的准确度、精密度和灵敏度

添加回收率试验结果(表3)表明：当添加水平为 10~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，香蕉果实的添加回收率为 89.6%~95.2%，相对标准偏差为 5.03%~7.10%；花瓣的添加回收率为 76.5%~89.8%，相对标准偏差为 5.16%~7.24%；土壤的添加回收率为 75.8%~86.5%，相对标准偏差为 2.26%~5.83%。此方法有较好的准确度和精密度，符合《农药残留试验准则》^[19]的规定要求。样品空白图谱及添加图谱见图 1。通过添加回收试验，确定乙基多杀菌素-J 和乙基多杀菌素-L 在香蕉果实、花瓣和土壤中的检出限(LOD)均为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限(LOQ)均为 17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。方法有较好的灵敏度，符合农药残留检测要求。

2.3 乙基多杀菌素在植株和土壤中消解动态试验

乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的消解动态结果见表 4。试验结果表明，乙基多杀菌素

质谱条件：离子源为 ESI(+); 正离子扫描模式；离子源温度 600 $^{\circ}\text{C}$ ；气帘气压力 172.4 kPa；离子源雾化气压力 344.7 kPa；多反应监测扫描模式(MRM)。多反应监测(MRM)分析的质谱参数见表 2。

(4)标准曲线绘制。将乙基多杀菌素标准品用甲醇溶解配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准储备液，用甲醇逐级稀释，分别配制成质量浓度为 0.01、0.02、0.05、0.10 和 0.20 mg/L 的乙基多杀菌素标样溶液，在 1.2.2(3)检测条件下进行分析测定。以乙基多杀菌素质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标制作标准曲线。试验重复 3 次。

1.2.3 添加回收试验 在空白香蕉果实、花瓣和土壤样品中分别添加一定体积的乙基多杀菌素标样溶液，按 1.2.2(2)方法进行提取、净化，按 1.2.2(2)条件测定回收率及相对标准偏差。设 10、20 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个质量浓度，每个添加浓度重复 5 次。

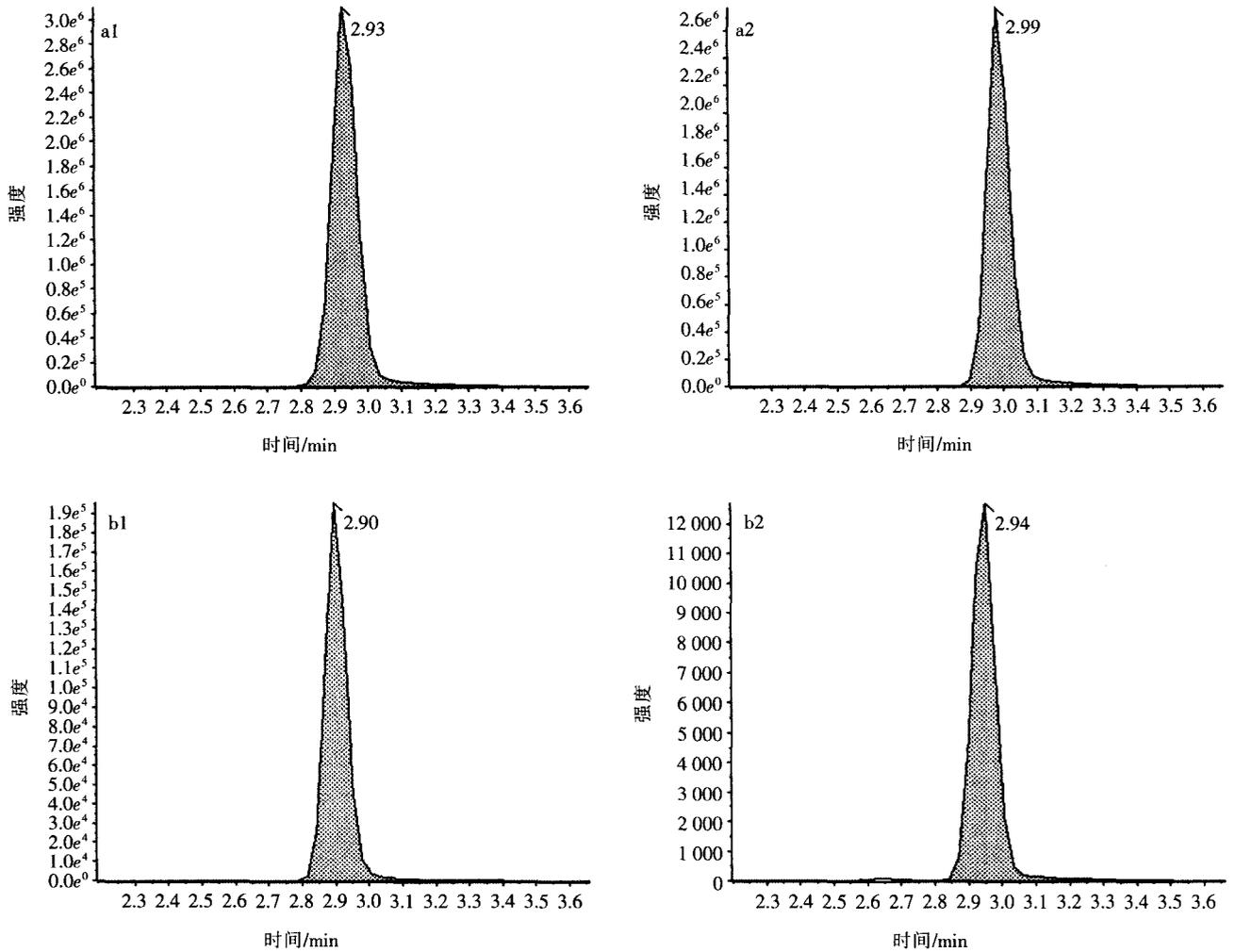
在土壤和香蕉植株中的消解过程均符合一级动力学方程。

乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的消解半衰期分别为 5.6、4.5 和 6.5 d，消解动力学方程分别为 $y=0.2982e^{-0.124x}$ (果实)， $y=0.0022e^{-0.155x}$ (花瓣)和 $y=0.6636e^{-0.106x}$ (土壤)， R^2 分别为 0.8878(果实)，0.8188(花瓣)和 0.9588(土壤)。

从图 2-A 中可知，乙基多杀菌素在果实中消解相对慢些，4 d 内消解率仅 18.85%。而刘赛等^[16]报道了乙基多杀菌素在枸杞鲜果中的消解动态，发现乙基多杀菌素在枸杞中消解迅速，3 d 内降解率达到 70.8%，半衰期仅为 3.7~4.2 d，这可能与植株的不同生理机制密切相关。同时从图 2-B 中可以看出，在香蕉花瓣上施药 4 d 后消解率已超过 80.0%，14 d 时已达到 98%，表明乙基多杀菌素在香蕉花瓣中消解非常迅速。与乙基多杀菌素在果实中的消解动态(半衰期为 5.6 d)相比，其在花瓣中消解更加迅速，这可能与香蕉抽蕾后植株垂直弯下，农药滴落在土壤中有一定的关系。而图 2-C 表明，乙基多杀菌素在香蕉土壤中消解相对较慢，28 d 时消解率仅 86.1%，且半衰期为 6.5 d。陈国等^[17]采用超高效液相色谱-串联质谱法检测了稻田土壤中乙基多杀菌素的消解动态，半衰期为 6.8 d，这与本研究

结果相似。但有研究报道乙基多杀菌素在菜地土壤中的半衰期仅为 2.39 d^[18]。比在香蕉土壤中消解速

度要快，这可能与土壤性质、气候因素使得乙基多杀菌素在香蕉土壤中的光消解变弱有一定的关系。



a1和b1为XDE-175-J, a2和b2为XDE-175-L。
a1 and b1 was XDE-175-J, a2 and b2 was XDE-175-L.

图1 乙基多杀菌素标准溶液(a, 0.1 mg/L)和土壤(b)样品的多反应监测色谱图

Fig. 1 The MRM chromatograms of spinetoram in standard solution (a, 0.1 mg/L) and fortified soil sample (b)

表3 乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的添加回收率(n=5)
Table 3 Recovery of spinetoram in banana fruits, petals and soil (n=5)

样品	添加浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	相对标准偏差(RSD)/%	定量限(LOQ)/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
果实	10	89.6	7.1	17
	20	93.1	5.0	17
	100	95.2	5.7	17
花瓣	10	76.5	7.0	17
	20	79.8	5.2	17
	100	89.8	7.2	17
土壤	10	75.8	5.8	17
	20	77.6	2.3	17
	100	86.5	2.5	17

表4 乙基多杀菌素在香蕉果实、花瓣和土壤中的消解曲线、相关系数和半衰期
Table 4 The decline, correlation coefficient and half-life for spinosad in banana fruits, petals and soil

消解天数/d	果实		花瓣		土壤	
	残留量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	消解率/%	残留量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	消解率/%
1	260		5.6		713	
4	211	18.85	0.953	82.98	490	31.28
7	195	25.00	0.496	91.14	288	59.61
14	23	91.15	0.099	98.23	100	85.87
21	19.6	92.46	0.068	98.79	74.4	89.57
28	13.6	94.77	0.062	98.89	41.7	94.15
消解方程	$y=0.2982e^{-0.124x}$		$y=0.0022e^{-0.155x}$		$y=0.6636e^{-0.106x}$	
相关系数	$R^2=0.8878$		$R^2=0.8188$		$R^2=0.9588$	
半衰期 $T_{1/2}$, d	5.6		4.5		6.5	

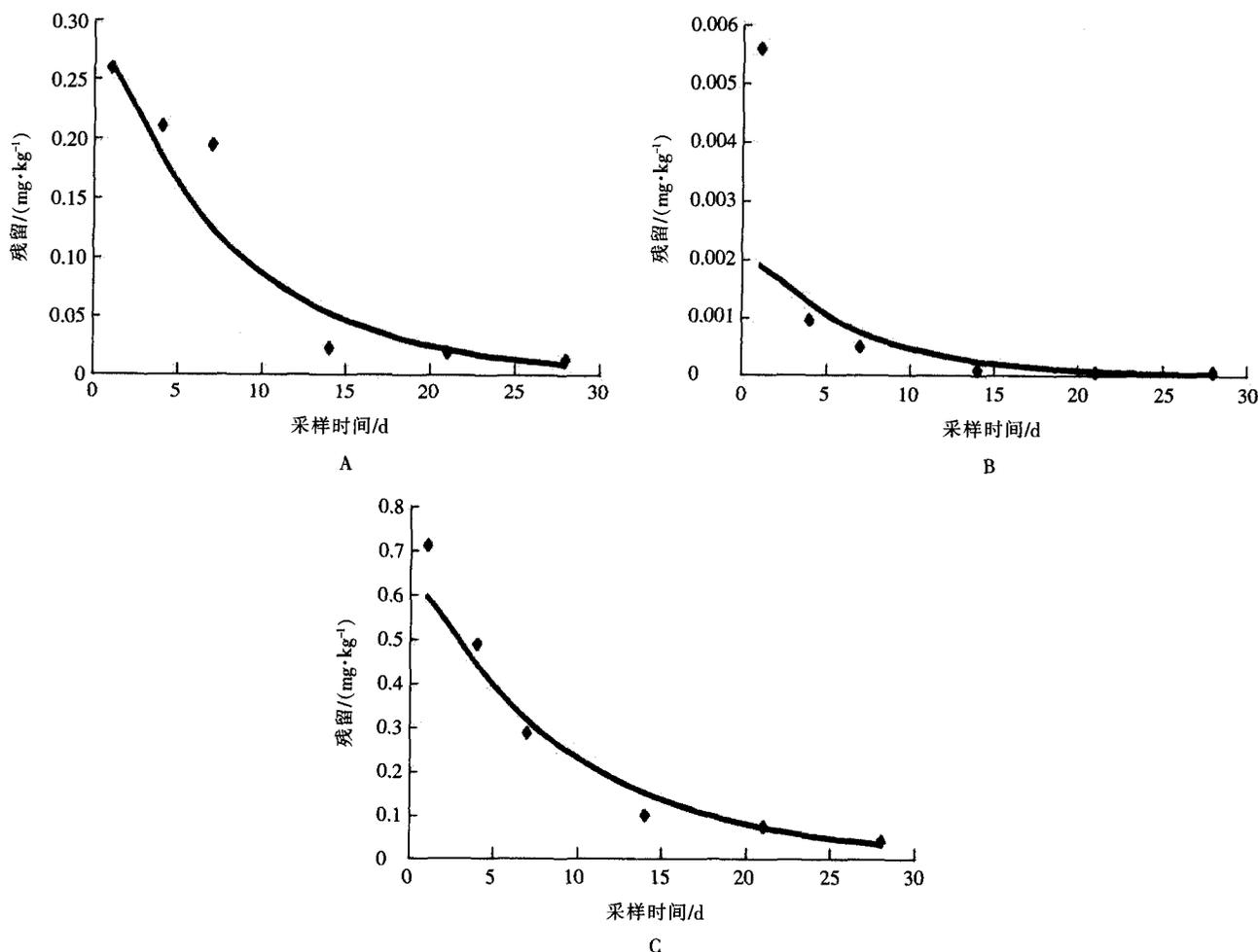


图2 乙基多杀菌素在果实(A)、花瓣(B)和土壤(C)中的消解动态曲线

Fig. 2 Degradation dynamics of spinosad residues in banana fruits (A), petals (B) and soil (C)

3 讨论

目前关于乙基多杀菌素的残留分析中,常采用液相色谱(LC)法或液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法^[19-23]。但以上研究采用的净化方法存有使用有机溶剂种类多且净化速度慢等缺点。本研究在采用乙腈提取、N-丙基乙二胺吸附剂和无水硫酸镁

(Bondesil-PSA) 净化基础上,建立了乙基多杀菌素的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法,具有灵敏度高和速度快等特点,更适用于农药的痕量分析。

本研究首次对香蕉果实、花瓣和土壤中的乙基多杀菌素的降解动态进行分析,获得其降解半衰

期分别为 5.6、4.5 和 6.5 d，表明乙基多杀菌素属于易消解型农药。另外，先前研究也报道乙基多杀菌素在水稻植株、田水和土壤中的消解半衰期分别为 1.1、0.35 和 6.8 d，在甘蓝植株中半衰期为 3.11 d^[16-17]，均表明乙基多杀菌素对环境安全，属于易消解型农药^[24]。

目前，乙基多杀菌素已在甘蓝、茄子、豇豆、水稻上获准登记使用，我国食品安全标准规定其在以上食品中的最大残留量(MRL)分别为 0.50、0.10、0.10 和 0.050 mg/kg^[25]。我国尚未规定乙基多杀菌素在香蕉中的最高残留限量。本研究也首次对香蕉果实、花瓣和土壤中的乙基多杀菌素的残留进行分析，结果显示：蕉园施用乙基多杀菌素防治黄胸蓟马，药后 10、14 d 后在香蕉果实中的残留量分别低于 0.1 和 0.05 mg/kg。因香蕉园防治黄胸蓟马均在香蕉抽蕾期，断蕾 3 个月后才收获香蕉果实，根据香蕉生长特性、黄胸蓟马发生与防治情况，因此蕉园使用乙基多杀菌素应是安全的。

综上所述，本研究建立了乙基多杀菌素的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)分析方法，并对该药在香蕉果实、花瓣与土壤中的残留与降解动态进行分析，研究结果为乙基多杀菌素在田间的安全使用及安全性评价和痕量分析提供参考和依据。

参考文献

[1] 朱 秦. 陶氏益农公司获得杀虫剂 spinetoram 的第一个全球登记[J]. 农药市场信息, 2007, 21: 25.

[2] Orr N, Shaaffne R A J, Richey K, et al. Novel mode of action of spinosad: receptor binding studies demonstrating lack of interaction with known insecticidal target sites[J]. Pestic Biochem Physiol, 2009, 95(1): 1-5.

[3] 武丽辉. 欧盟批准了多杀菌素在有机作物上使用[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(9): 30.

[4] Mahmoud M F, Osman M A M, Bahgat I M, et al. Efficiency of spinetoram as a biopesticide to onion thrips (thrips tabaci Lindeman) and green peach aphid (Myzus persicae Sulzer) under laboratory and field conditions[J]. J Biopest, 2009, 2(2): 223.

[5] Page-weir N E M, Jamieson L E, Chhagan A, et al. Efficacy of insecticides against the tomato / potato psyllid (Bactericera cockerelli)[J]. N Z Plant Protect, 2011, 64: 276-281.

[6] 夏华兴, 陈明亮, 刘维新, 等. 氟啶虫胺胍与乙基多杀菌素混用防治水稻迁飞性害虫田间药效试验[J]. 现代农药, 2013, 12(3): 52-54.

[7] 邱优辉, 李 会, 徐贞贞, 等. 我国香蕉产业现状与发展的科技措施[J]. 农业现代化研究, 2011, 32(2): 200-203.

[8] Wu Y, Liu K, Qiu H, et al. Polymorphic microsatellite markers in *Thrips hawaiiensis*, (Thysanoptera: Thripidae)[J]. Applied Entomology and Zoology, 2014, 49(4): 619-622.

[9] 付步礼, 李 强, 夏西亚, 等. 对乙基多杀菌素中度抗性降低

黄胸蓟马的适合度[J]. 昆虫学报, 2017, 60(2): 180-188.

[10] 付步礼, 唐良德, 邱海燕, 等. 黄胸蓟马高效低毒防治新型药剂的筛选[J]. 果树学报, 2016(4): 473-481.

[11] 付步礼, 刘俊峰, 邱海燕, 等. 海南省香蕉黄胸蓟马田间种群的抗药性监测[J]. 应用昆虫学报, 2016(2): 403-410.

[12] Murai T. Development and reproductive capacity of *Thrips hawaiiensis* (Thysanoptera: Thripidae) and its potential as a major pest[J]. Bulletin of Entomological Research, 2001, 91(3): 193.

[13] Childers C C, Nakahapa S. *Thysanoptera* (thrips) within citrus orchards in Florida: Species distribution, relative and seasonal abundance within trees, and species on vines and ground cover plants[J]. Journal of Insect Science, 2006, 6(1): 1-19.

[14] Golarazena A. First record of *Thrips hawaiiensis* (Morgan, 1913) (Thysanoptera: Thripidae), an Asian pest thrips in Spain[J]. Eppo Bulletin, 2011, 41(2): 170-173.

[15] 农药残留试验准则: NY/T 788-2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.

[16] 刘 赛, 李建领, 陈 君, 等. 乙基多杀菌素在宁夏枸杞中降解动态研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(10): 1 815-1 818.

[17] 陈 国, 朱 勇, 赵 健, 等. 乙基多杀菌素在稻田水、土壤和水稻植株中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2014, 16(2): 153-158.

[18] 赵瑶瑶, 秦 旭, 秦冬梅, 等. XDE-175 及其代谢物在甘蓝和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(5): 1 032-1 036.

[19] 李增梅, 王文丽, 吴慧明, 等. 高效液相色谱法检测菜蛾绒茧蜂幼虫体内多杀菌素残留[J]. 昆虫学报, 2006, 49(1): 137-141.

[20] 张 缙, 杨黎忠, 林立毅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中多杀菌素 A 和 D 的残留量[J]. 色谱, 2011, 29(7): 637-642.

[21] Liu X, Abd E A M, Park J Y, et al. Determination of spinetoram in leafy vegetable crops using liquid chromatography and confirmation via tandem mass spectrometry[J]. Biomed Chromatogr, 2011, 25(10): 1 099 -1 106.

[22] Park K H, Choi J H, Ei-aty A M A, et al. Determination of spinetoram and its metabolites in Amaranth and Parsley using QuEChERS-based extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2012, 134(4): 2 552-2 559.

[23] Malhat F M. Simultaneous determination of spinetoram residues in tomato by high performance liquid chromatography combined with QuEChERS method[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 90(2): 222-226.

[24] 中国国家环境保护局. 化学农药环境安全评价试验准则[J]. 农药科学与管理, 1990, 11(4): 4-9.

[25] 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB2763-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.