

QuEChERS 结合 UPLC–ESI–MS/MS 分析吡蚜酮和异丙威 SC 在稻田中的残留特征

王全胜, 曹梦超, 刘雅楠, 魏 鹏, 朱国念, 王蒙岑*

(浙江大学农药与环境毒理研究所, 杭州 310029)

摘 要:采用改良 QuEChERS 法结合超高效液相色谱–电喷雾串联质谱法(UPLC–ESI–MS/MS)建立了吡蚜酮和异丙威在稻田环境中的残留分析方法,并通过田间模拟试验研究了吡蚜酮和异丙威悬浮剂(SC)在稻田中的残留沉积及持留特性。于稻田空白样品中添加吡蚜酮和异丙威至 $0.001\sim 1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的浓度进行添加回收率试验,样品采用乙腈提取和盐析净化,UPLC–MS/MS 测定,分析结果表明,方法的平均回收率为 75.2%~115.9%,相对标准偏差为 2.6%~19.1%,两者在田水和植株(土壤)最低检测浓度(LOQ)分别达到 $0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.005\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明该方法可用于检测稻田中痕量水平的吡蚜酮和异丙威。田间模拟试验结果表明,吡蚜酮·异丙威 SC 在稻田环境中的消解动态曲线符合一级动力学方程,吡蚜酮的半衰期为 0.7~12.6 d,异丙威的半衰期为 0.4~5.2 d,表明两者在环境中均属于易降解化合物。此外,与 WG 剂型相比,SC 剂型的吡蚜酮·异丙威在植株上表现出更高的消解速率,而在土壤中则较低,显示剂型对农药的持留性具有显著影响。

关键词:吡蚜酮;异丙威;稻田;残留沉积;持留性;超高效液相色谱–电喷雾串联质谱

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672–2043(2015)03–0431–07 **doi:**10.11654/jaes.2015.03.004

Analysis of Residual Profiles of Pymetrozine and Isoprocarb SC in Paddy Field by QuEChERS Combined with UPLC–ESI–MS/MS

WANG Quan-sheng, CAO Meng-chao, LIU Ya-nan, WEI Peng, ZHU Guo-nian, WANG Meng-cen*

(Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract:In this work, a rapid, accurate and sensitive method for determining the residues of pymetrozine and isoprocarb by UPLC–ESI–MS/MS combined modified–QuEChERS was developed, and was then applied to investigate the residual deposition and persistence of pymetrozine and isoprocarb SC in paddy soils under field conditions. The reliability of the method was evaluated by extracting the pesticide-free paddy samples spiked with authentic pesticides at various concentrations with acetonitrile, and purifying the extracts by salting-out and then analyzing pesticides by UPLC–ESI–MS/MS combined with external standard method. The recovery percentages of the pesticides ranged from 75.2% to 115.9% with the relative standard deviation(RSD) from 2.6% to 19.1%. The limit of quantification(LOQ) of both pesticides was $0.001\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in paddy field water and $0.005\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in rice-plant/soil, respectively, indicating that this method could be used to determine the trace amount of residual pymetrozine and isoprocarb in paddy field. In the field trial, the degradation curves of the pesticides fit the first-order kinetics. The half-life was 0.7~12.6 days for pymetrozine and 0.4~5.2 days for isoprocarb, suggesting that both pesticides were easily degradable compounds in the environment. In contrast to its WG-formulation, pymetrozine and isoprocarb SC showed relatively high dissipation rates in plant tissue, but relatively low in soil, showing the profound influence of formulation type of pesticides on their persistence in the agricultural ecosystem.

Keywords: pymetrozine; isoprocarb; paddy soil; residual deposition; persistence; UPLC–ESI–MS/MS

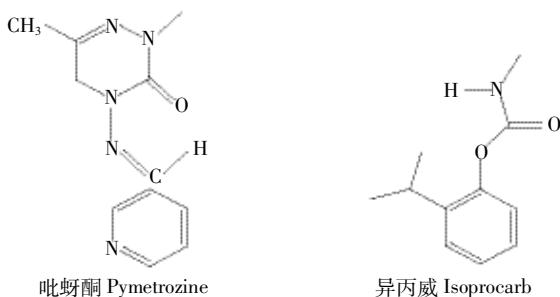
收稿日期:2014–01–29

基金项目:浙江省教育厅科研项目(N20140205)

作者简介:王全胜(1989–),男,山东临沂人,硕士研究生,E-mail:wqsh1214@163.com

*通信作者:王蒙岑 E-mail:wmctz@zju.edu.cn

吡蚜酮(pymetrozine),化学名称为(E)-4,5-二氢-6-甲基-4-(3-吡啶亚甲基氨基)-1,2,4-三嗪-3(2H)-酮,是由瑞士汽巴嘉基公司开发的吡啶类杀虫剂,电穿透图技术研究表明,蚜虫或飞虱接触吡蚜酮后很快产生口针阻塞效应,进而停止进食最终饥饿而死,且该过程不可逆,独特的作用方式使其不易与现有杀虫剂产生交互抗性。异丙威(isoprocarb)即邻异丙基苯基甲氨基甲酸酯,系氨基甲酸酯类杀虫剂,作用于昆虫乙酰胆碱酯酶,致使昆虫麻痹死亡。吡蚜酮作用方式独特,持效期长,但击倒性弱,而异丙威具有较强的触杀击倒能力,二者复配可集触杀、高效、长效于一体,能有效控制稻田中稻飞虱、叶蝉等害虫的数量。二者结构式如下:



据研究,高剂量吡蚜酮易在小鼠体内发生蓄积^[1],亦可致小鼠肿瘤^[2],而异丙威属中等毒性农药,具有一定的神经发育毒性^[3]。因此,建立吡蚜酮、异丙威的残留分析方法并进一步检测二者在生态系统中的残留动态是全面生态风险评价的重要基础。目前,国内外已有部分学者对吡蚜酮和异丙威的残留分析方法进行了报道,如赵端等^[4]利用 HPLC 检测了芹菜中吡蚜酮残留,金海涛等^[5]采用衍生法结合 HPLC-FLD 检测稻米中异丙威的残留量等,但存在前处理步骤较多,检测灵敏度相对较低等不足。笔者拟采用超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法(UPLC-ESI-MS/MS)结合改良 QuEChERS 法建立了一套快速、准确、灵敏的残留分析方法,用于同时检测吡蚜酮和异丙威在稻田环境样品中的残留量,并结合浙江诸暨、福建厦门和湖南长沙三地的田间试验,研究水稻中吡蚜酮和异丙威复配悬浮剂在水稻田中的残留沉积及持留特性,以期为其安全性评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备与材料

Acquity UPLC -Quattro Premier XE MS/MS 及 ACQUITY UPLC™ BEH C18 色谱柱(2.1 mm×50 mm,

1.7 μm, 美国 Waters 公司);DHZ-DA 大型冷冻恒温振荡器(苏州太仓公司);R-210 旋转蒸发仪及 V-700 真空泵(瑞士 BUCHI 公司);N-EVAP 11 氮吹仪(杭州尔力公司);Anke DL-5-B 离心机(上海飞鸽公司)及分液漏斗等实验仪器设备。

吡蚜酮(pymetrozine)和异丙威(isoprocarb)标准品(纯度 99.0%);30%吡蚜酮·异丙威悬浮剂;流动相乙腈、甲酸(色谱纯);无水硫酸钠(经 350 °C 灼烧 4 h 备用);其余试剂均为分析纯。

供试作物为水稻,品种如下:浙江诸暨(秀水 09),福建厦门(良引 88),湖南长沙(湘晚粳 10 号)。

1.2 稻田模拟试验设计

为探究药剂在植株上的残留沉积及持留特性,将田块分为 3 个小区,每个小区面积 30 m²,小区间设保护行。在水稻分蘖至拔节期施药,施药剂量为制剂用量 900 g·hm⁻² (270 g a.i.·hm⁻²),施药后 2 h 和 1、3、5、7、14、21 d 采样,每小区随机采集 1~2 kg 植株,制样备用^[6]。另选取面积约 50 m² 的小区,以模拟药剂在土壤和田水中初始沉积及动态,除去土表附着物,灌水约 5 cm 深,标记水位后施药,浓度为制剂用量 1 g·m⁻²,施药后 2 h 和 1、3、5、7、14、21 d 采样,每小区采集 0~10 cm 土壤 1~2 kg、水样 2~3 L,制样备用^[6]。另设空白对照。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的提取和净化

称取 10.0 g 土样于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 去离子水,静置 10 min,再加入 10 mL 乙腈,漩涡 1 min。加入 3 g NaCl 和 5 g MgSO₄,漩涡 1 min,4000 r·min⁻¹ 离心 3 min 后取上清液 2 mL,过 0.22 μm 滤膜,待测。

称取 10.0 g 稻秆样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 去离子水,静置 10 min,再加入 50 mL 乙腈,振荡提取 30 min,过滤至装有 5 g NaCl 和 8 g MgSO₄ 的具塞量筒中,剧烈摇动 1 min,静置 10 min 后,取上清液 2 mL,过 0.22 μm 滤膜,待测。

量取 100 mL 已过滤的水样,转移至 500 mL 的分液漏斗中,加 15 g NaCl 后混合均匀,用二氯甲烷萃取两次,每次 50 mL,收集下层,合并的有机相经无水硫酸钠除水后在 40 °C 水浴减压浓缩至近干,氮气吹干后用 2 mL 乙腈定容,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.3.2 UPLC-MS/MS 分析条件

采用超高效液相色谱串联质谱法检测,UPLC 采用梯度洗脱(表 1),柱温 30 °C,进样体积 10 μL。质谱

采用 ESI(电喷雾离子源)正源多重反应检测(MRM)模式(表 2),毛细管电压 2.5 kV,离子源温度 120 ℃,脱溶剂温度 350 ℃,脱溶剂气流量 500 L·h⁻¹,锥孔气流量 40 L·h⁻¹。

表 1 超高效液相色谱的梯度洗脱
Table 1 Gradient elution conditions of UPLC

时间 Time/min	流速 Flow rate/ mL·min ⁻¹	0.1%甲酸水溶液 0.1% Formic acid aqueous solution V/V, %	乙腈 Acetonitrile V/V, %
0.00	0.20	50	50
0.80	0.20	50	50
1.50	0.20	20	80
2.00	0.20	20	80
2.50	0.20	50	50
5.00	0.20	50	50

表 2 质谱多重反应检测参数
Table 2 MRM parameters used in study

测试农药 Pesticide	母离子 Precursor ion/ m/z	子离子 Production/ m/z	滞留时间 Dwell time/s	锥孔电压 Cone/V	碰撞能量 Collision energy/eV
吡蚜酮	218	79	0.245	20	36
Pymetrozine		105	0.245	20	16
异丙威	194	95	0.245	20	25
Isoprocarb		137	0.245	20	15

1.4 标准曲线的绘制

分别将 1.0 mg·mL⁻¹ 的吡蚜酮、异丙威标准溶液用乙腈稀释配制 0.001、0.01、0.1、0.5、1.0 mg·L⁻¹ 系列标准溶液,再用空白样品提取液稀释成浓度为 0.001、0.01、0.1、0.5、1.0 mg·L⁻¹ 的标准工作液,在上述 UPLC-MS/MS 条件下分别进行测定,采用外标法定量,以进样浓度为 X 轴、响应值为 Y 轴得到标准工作曲线。

表 4 吡蚜酮、异丙威在田水、植株和土壤中的平均添加回收率

Table 4 Average spike recoveries of pymetrozine and isoprocarb in water, plant and soil

样品 Sample type	添加水平 Spike level/mg·kg ⁻¹	吡蚜酮 Pymetrozine		异丙威 Isoprocarb	
		平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD%
田水 Water	0.001	115.9	8.1	108.8	2.6
	0.02	101.4	6.7	98.9	5.5
	0.2	112.8	5.7	86.5	7.5
植株 Plant	0.005	103.9	19.1	103.6	15.1
	0.2	79.7	6.3	109.2	8.6
	1	103.3	14.3	102.6	17.0
土壤 Soil	0.005	86.4	7.3	97.6	6.6
	0.2	75.2	3.2	100.0	16.0
	1	93.0	4.0	79.3	3.5

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度及标准曲线

在优化后的分析条件下,吡蚜酮和异丙威的保留时间分别约为 1.2 min 和 2.9 min,吡蚜酮和异丙威的母离子、子离子质谱图见图 1,仪器的最小检出量均为 1.0×10⁻¹¹ g。在 0.001~1 mg·L⁻¹ 范围内的吡蚜酮和异丙威各自的仪器响应值均与浓度呈良好线性关系,结果见表 3。

2.2 方法的准确度与精密度

取田水、植株和土壤样品,添加系列浓度的吡蚜酮异丙威标准溶液进行回收率试验(图 2),每浓度处理重复 5 次。结果(表 4)显示,两种农药在三种基质样品中的平均回收率为 75.2%~115.9%,说明方法的准确度和精密度均符合农药残留分析的要求。

2.3 田间模拟试验结果

模拟试验结果表明,吡蚜酮和异丙威在稻田环境中的初始沉积量分布特征均为田水>土壤>植株,田水初始沉积量为其在植株和土壤中的 106.1~568 倍(图 3)。对消解曲线进行回归分析,得到一系列的降解动

表 3 不同基质的标准工作曲线

Table 3 Standard curves of pymetrozine and isoprocarb at concentrations of 0.001 to 1.0 mg·L⁻¹ in different matrixes

测试农药 Pesticide	样品 Sample type	标准曲线方程 Standard curve equation	决定系数 R^2
吡蚜酮 Pymetrozine	田水 Water	$Y=270\ 379X+848.285$	0.994 9
	植株 Plant	$Y=182\ 245X+1\ 449.43$	0.987 3
	土壤 Soil	$Y=200\ 673X-41.301\ 9$	0.999 2
异丙威 Isoprocarb	田水 Water	$Y=145\ 452X+123.878$	0.987 4
	植株 Plant	$Y=9\ 503.53X+1.041\ 64$	0.992 5
	土壤 Soil	$Y=74\ 361.6X+92.487\ 3$	0.998 8

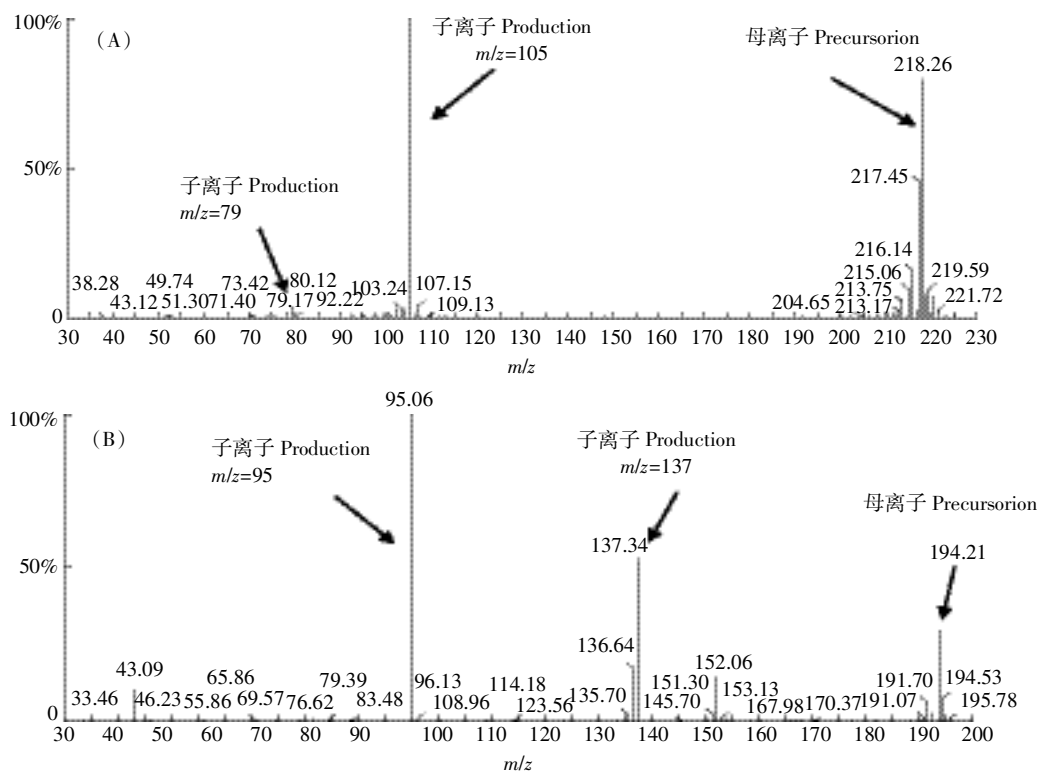
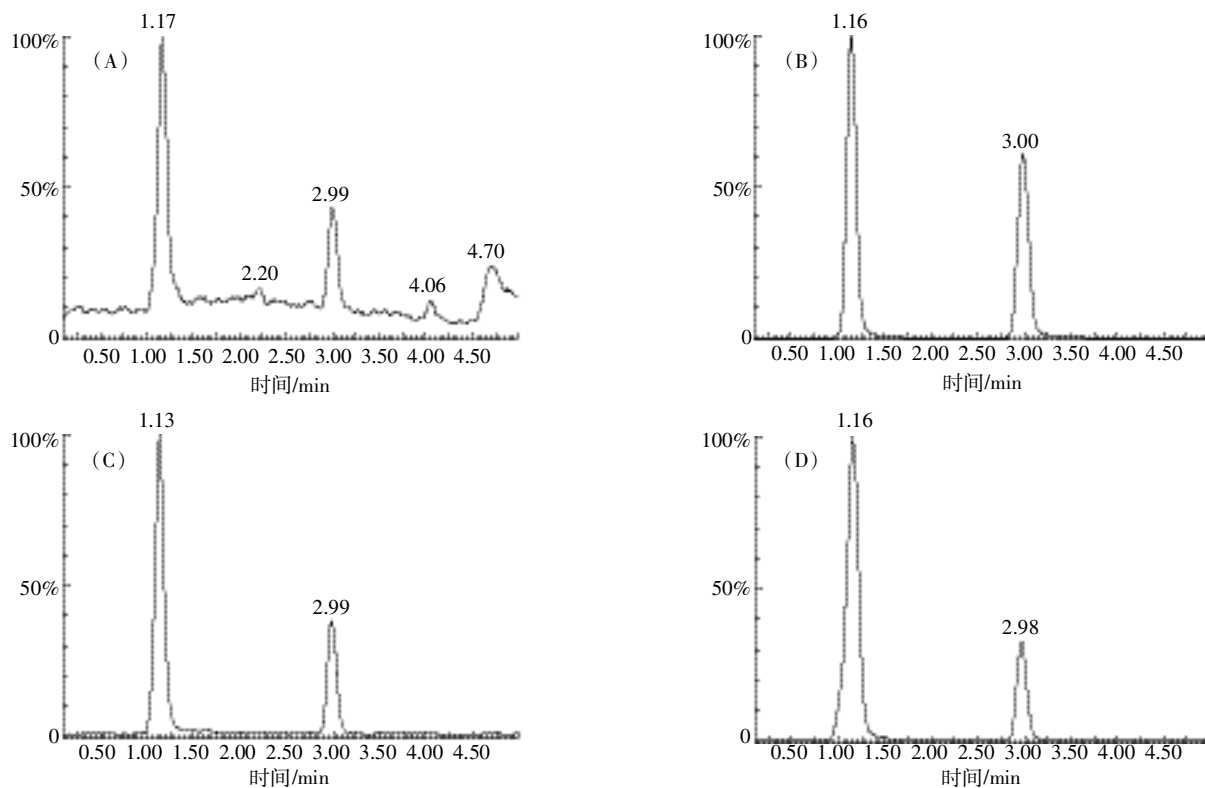


图1 吡蚜酮(A)及异丙威(B)的质谱图

Figure 1 Mass spectrum of pymetrozine(A) and isoprocarb(B)



(A)标样 0.01 mg·kg⁻¹; (B)田水样品 0.2 mg·kg⁻¹ 水平添加回收; (C)植株样品 1 mg·kg⁻¹ 水平添加回收; (D)土壤样品 1 mg·kg⁻¹ 水平添加回收
 (A)Standard pesticides(0.01 mg·kg⁻¹); (B)water(0.2 mg·kg⁻¹); (C)Plant(1 mg·kg⁻¹); (D)Soil(1 mg·kg⁻¹)

图2 添加回收试验色谱图

Figure 2 Chromatograms of spike recovery test

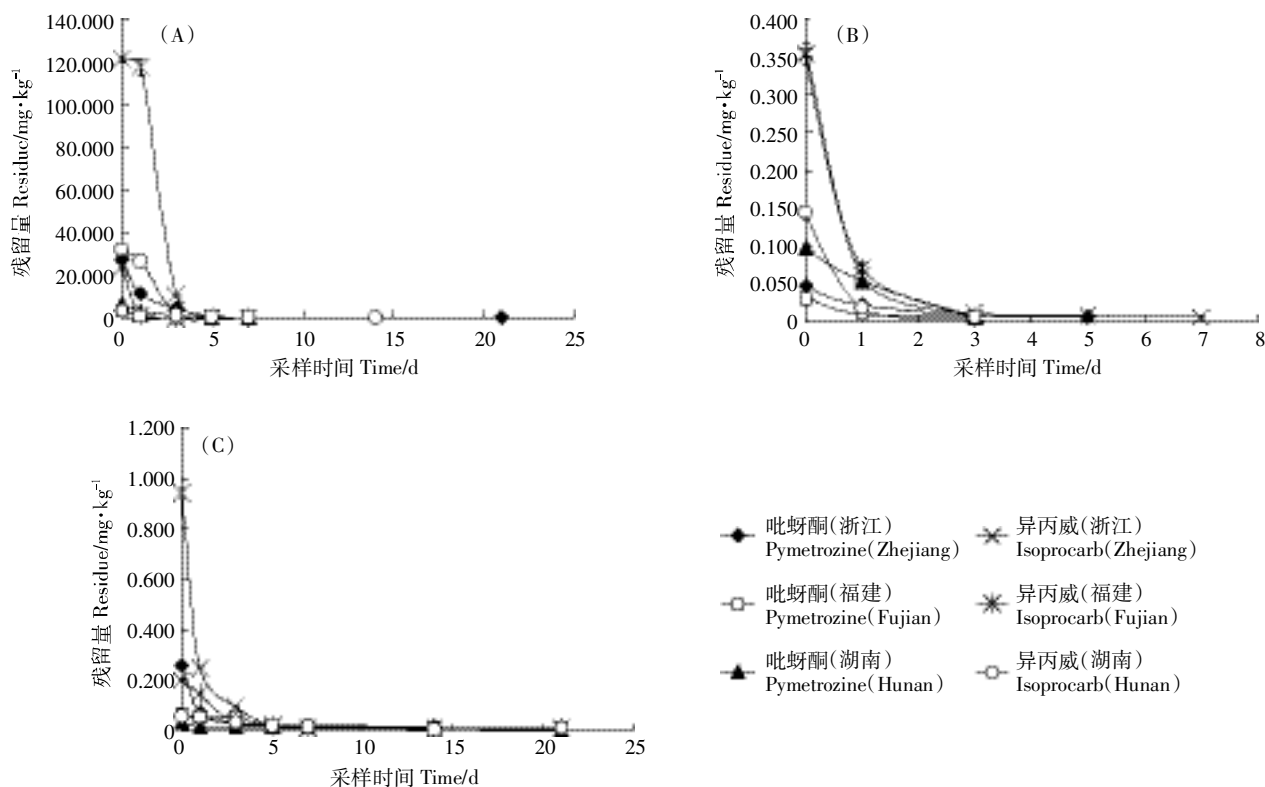


图 3 吡蚜酮、异丙威在田水(A)、植株(B)和土壤(C)中的残留动态

Figure 3 Dynamic curves of pymetrozine and isoprocarb in paddyfield water(A), plant(B) and soil(C) samples

力学参数(表 5),两者在稻田环境中的消解动态曲线总体符合一级动力学方程(图 3)。吡蚜酮在诸暨、厦门和长沙三地田水、植株和土壤中的半衰期分别为 0.7~1.9 d、0.7~1.5 d 和 4.5~12.6 d,而异丙威在这三地田水、植株和土壤中的半衰期分别为 0.4~0.9 d、0.5~1.2 d 和 2.1~5.2 d。

3 讨论

在质谱条件优化过程中,通过调节碰撞电压发

现,吡蚜酮和异丙威分别在碰撞电压 16、36 V 和 15、25 V 时二者碎片离子较少,且主要特征子离子碎片丰度达到最大,极大提高了目标的分析灵敏度。在流动相条件优化过程中,比较了乙腈、甲醇、水在不同组合和配比下对分离度的影响,结果表明在乙腈-水体系中两目标峰不拖尾,峰形尖锐对称,优于甲醇-水体系。向体系中加入甲酸后,分离度及峰形更佳,同时也有助于待测物的质子化。因此,确定乙腈-0.1%甲酸水溶液为流动相。此外,对锥孔电压等其他参数也进

表 5 吡蚜酮、异丙威在田水、植株和土壤中的降解动态

Table 5 Kinetics of pymetrozine and isoprocarb in water, plant and soil

样品类型 Sample type	试验地点 Trial location	吡蚜酮 Pymetrozine			异丙威 Isoprocarb		
		动态方程 Degradation kinetic equation	相关系数 Correlation coefficient	半衰期 Half life/d	动态方程 Degradation kinetics equation	相关系数 Correlation coefficient	半衰期 Half life/d
田水 Water	浙江 Zhejiang	$Ct=10.352e^{-0.3670t}$	0.898 6	1.9	$Ct=369.33e^{-1.9900t}$	0.960 7	0.4
	福建 Fujian	$Ct=1.8895e^{-1.0561t}$	0.973 4	0.7	$Ct=6.9646e^{-1.235t}$	0.902 6	0.6
	湖南 Hunan	$Ct=6.3518e^{-0.8290t}$	0.954 3	0.8	$Ct=11.338e^{-0.7410t}$	0.798 7	0.9
植株 Plant	浙江 Zhejiang	$Ct=0.0383e^{-0.4490t}$	0.937 0	1.5	$Ct=0.1504e^{-0.5530t}$	0.833 8	1.2
	福建 Fujian	$Ct=0.0227e^{-0.5240t}$	0.860 1	1.3	$Ct=0.3272e^{-1.4070t}$	0.997 5	0.5
	湖南 Hunan	$Ct=0.1112e^{-0.9680t}$	0.983 0	0.7	$Ct=0.0923e^{-1.0040t}$	0.871 5	0.7
土壤 Soil	浙江 Zhejiang	$Ct=0.0860e^{-0.1540t}$	0.563 7	4.5	$Ct=0.2798e^{-0.3240t}$	0.718 7	2.1
	福建 Fujian	$Ct=0.0478e^{-0.0970t}$	0.776 1	7.1	$Ct=0.0779e^{-0.1330t}$	0.637 6	5.2
	湖南 Hunan	$Ct=0.0216e^{-0.0550t}$	0.764 5	12.6	$Ct=0.0521e^{-0.1600t}$	0.927 7	4.3

行了优化,使检测条件达到最佳,同时通过基质加标消除基质效应^[7],使所获得的色谱图杂质背景较少。

我国规定吡蚜酮和异丙威在糙米上的最大残留限量(MRL)分别为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[8]。段婷婷等^[9]利用 UPLC 测定棉花中吡蚜酮的 LOQ 为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;金海涛等^[5]测定稻米中异丙威的 LOQ 为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,能够满足基本的农残分析要求。此外,胡璇^[10]等通过 HPLC 分析测定西兰花中吡蚜酮的 LOQ 达到 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但其前处理方法相对较为复杂。郑伟等^[11]在研究 72%吡蚜酮·异丙威 WG 在稻田中的残留动态时则以两种方法分别检测了吡蚜酮和异丙威的残留量。但鉴于吡蚜酮和异丙威的潜在毒性^[2-4],本研究的 LOQ 测定达到 $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,具有更高的灵敏度,且前处理方法更简便,能够为吡蚜酮和异丙威的环境风险评估提供更有力的技术手段。

施药当天,吡蚜酮和异丙威在田水中的初始浓度达到 $23.759 \sim 121.139 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于其在植株和土壤中的浓度。这主要是由于喷雾施药的方式使得农药的大部分分布于田水中造成的,而随着时间的延长,田水中农药一部分发生降解,一部分扩散至稻田土壤中。两者在稻田土壤中的降解速率明显低于田水中的降解速率,可能是由于稻田土壤和田水中农药的降解方式不同造成的。一方面,土壤中农药的降解主要是由微生物等生物因子引起的^[12],在淹水条件下生物的种类和数量受到限制;另一方面,田水层覆盖于稻田土壤之上,农药除水解外还直接受到光照、浮游生物等物理和生物因子的多重影响^[13],因此其降解更快。此外,吡蚜酮降解速率小于异丙威,与郑伟等^[11]的研究结果基本一致。但在同一地点(湖南长沙)两种农药在土壤及植株中的消解速率与其研究结果差别明显,郑伟等^[11]的研究中吡蚜酮在植株和土壤中的半衰期分别为 $0.9 \sim 1.4 \text{ d}$ 、 $4.1 \sim 5.3 \text{ d}$,异丙威在植株和土壤中的半衰期分别为 $1.5 \sim 2.2 \text{ d}$ 、 $1.7 \sim 4.1 \text{ d}$,而本试验中吡蚜酮在植株和土壤中的半衰期分别为 0.7 d 、 12.6 d ,异丙威在植株和土壤中的半衰期分别为 0.7 d 、 4.3 d ,可见本试验中两种农药在土壤中的消解速率更慢,在植株中的消解速率更快。分析其原因认为,本试验供试农药为悬浮剂(SC),由于 SC 一般仅含少量润湿分散剂,施药后农药固体小颗粒在植株表面附着性相对水分散粒剂(WG)较差,容易流失^[14],因而在植株上消解速率更快。WG 在水中悬浮率一般比 SC 高,在模拟试验施药过程中,WG 多数悬浮于水中且在水中的滞留时间更长,土壤中农药的初始沉积量相对较少,因

而农药的降解主要在水中进行,而本文试验表明两种农药在水中的降解显著快于土壤中的降解,因此在土壤-水作用体系中土壤中的消解速率也得到提高。由此可见,剂型对农药半衰期有显著影响。此外,施药方式、栽培条件等因素也会对农药降解速度产生一定的影响^[15],尚有待结合单因子模拟试验进一步研究。总体而言,吡蚜酮和异丙威在环境中均属于易降解性农药^[16]。

4 结论

(1)建立了一套同时检测吡蚜酮和异丙威残留的分析方法,并通过优化检测条件、简化前处理步骤等提高了检测的灵敏度和操作的简便性。这为更有效监测稻田环境中吡蚜酮和异丙威的痕量残留及其全面风险评估提供了理论和技术支撑。

(2)吡蚜酮和异丙威在稻田中的半衰期为 $0.4 \sim 12.6 \text{ d}$,说明两者在环境中属于易降解的化合物。其 SC 剂型相对于 WG 剂型,具有在土壤中消解速率较慢,在植株中消解速率较快的特点,表明剂型对农药的持留性具有显著影响。因此,在农业生产中,应针对不同作物选用不同剂型的农药,并结合适当的施药方式和栽培条件以有效控制农药残留。

参考文献:

- [1] 于巍,林立红,王刚,等.吡蚜酮在大鼠体内的毒代动力研究[J].化学与生物工程,2014,31(7):53-56.
YU Wei, LIN Li-hong, WANG Gang, et al. The toxicokinetics study of pymetrozine in rat[J]. *Chemistry and Bioengineering*, 2014, 31(7):53-56.
- [2] Pest Management Regulatory Agency. Pymetrozine (TGA1) endeavor 50WG fulfill 50WG[R]. Canada: Pest Management Regulatory Agency, 2002.
- [3] 柴小玉.异丙威影响神经发育主要细胞的迁移分化及突起生长的体外研究[D].合肥:安徽医科大学,2011.
CHAI Xiao-yu. Effects of isoprocarb exposure on differentiation, migration and neural outgrowth of the key cell during neural development in vitro[D]. Hefei: Anhui Medical University, 2011.
- [4] 赵瑞,李二虎,李桂红,等.高效液相色谱法测定芹菜中的吡蚜酮残留[J].农药科学与管理,2014,35(9):33-36.
ZHAO Rui, LI Er-hu, LI Gui-hong, et al. Determination of pymetrozine residues in celery by HPLC[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2014, 35(9):33-36.
- [5] 金海涛,张晓波,任洪波,等.高效液相色谱法测定稻米中异丙威的残留方法研究[J].农药科学与管理,2010,31(7):35-36.
JIN Hai-tao, ZHANG Xiao-bo, REN Hong-bo, et al. Study on analytical method of isoprocarb residues in rice[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2010, 31(7):35-36.

- [6] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [7] Rahman M M, Abd El-Aty A M, Choi J H, et al. Consequences of the matrix effect on recovery of dinotefuran and its metabolites in green tea during tandem mass spectrometry analysis[J]. *Food Chemistry*, 2015, 168:445–453.
- [8] 中华人民共和国农业部. 食品安全国家标准—食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. GB 2763—2014[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2014.
- [9] 段婷婷, 郑永权. 超高效液相色谱法测定吡蚜酮在棉花和土壤中的残留[J]. 农药学报, 2011, 13(5):547–550.
DUAN Ting-ting, ZHENG Yong-quan. Determination of pymetrozine residues in cotton and soil by ultra-performance liquid chromatography [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2011, 13(5):547–550.
- [10] 胡璇, 沈国清, 陆贻通, 等. 西兰花中吡蚜酮残留量的高效液相色谱检测与条件优化研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(9):40–42.
HU Xuan, SHEN Guo-qing, LU Yi-tong, et al. Optimization of HPLC measurement of residual pymetrozine in broccoli[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2008, 30(9):40–42.
- [11] 郑伟, 王彦辉, 李欣, 等. 72%吡蚜酮·异丙威 WG 在稻田环境中的残留动态[J]. 农药, 2011, 50(10):745–747.
ZHENG Wei, WANG Yan-hui, LI Xin, et al. Residual detection and dynamics of pymetrozine·isoprocarb 72% WG in rice[J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(10):745–747.
- [12] Halimah M, Tan YA, Ismail BS, et al. Downward movement of chlorpyrifos in the soil of an oil palm plantation in Sepang, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Oil Palm Research*, 2010, 22:721–728.
- [13] Lu M X, Jiang W W, Wang J L, et al. Persistence and dissipation of chlorpyrifos in *Brassica chinensis*, lettuce, celery, asparagus lettuce, eggplant and pepper in a Greenhouse[J]. *PLoS ONE*, 2014, 9(6): e100556.
- [14] 胡冬松, 许勇华, 邢佳华, 等. 24%ZJ3265 增效悬浮剂的研制[J]. 农药, 2012, 51(12):875–876.
HU Dong-song, XU Yong-hua, XING Jia-hua, et al. Development of synergistic SC of 24% ZJ3265[J]. *Agrochemicals*, 2012, 51(12):875–876.
- [15] 孔祥义, 罗丰, 肖春雷, 等. 不同栽培条件下3种农药在甜瓜上的残留消解动态比较[J]. 中国瓜菜, 2012, 25(6):19–21.
KONG Xiang-yi, LUO Feng, XIAO Chun-lei, et al. Degradation of three pesticides applied to melon under different cultivation condition [J]. *China Cucurbits and Vegetables*, 2012, 25(6):19–21.
- [16] 国家环境保护总局. 化学农药环境安全评价试验准则[K]. 北京: 国家环境保护总局, 2003.
SEPA. Guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides[K]. Beijing: SEPA, 2003.