

分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法 检测大豆中6种典型农药残留

任业双^{1,2}, 王宽², 魏龙兵², 潘兴鲁², 吴小虎², 徐军²,
董丰收^{2*}, 郑永权²

(1. 海南大学植物保护学院, 海口 570228; 2. 中国农业科学院植物保护研究所,
植物病虫害综合治理全国重点实验室, 北京 100193)

摘要 本研究建立了分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大豆中灭草松、三氟羧草醚、氯虫苯甲酰胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、吡唑醚菌酯、精喹禾灵及其代谢物喹禾灵酸的多残留分析方法,为监测大豆生产中的农药应用风险提供方法。该方法具有简单、快捷、准确、灵敏度高的特点。样品经1%甲酸-乙腈振荡提取后,分散固相萃取净化,流动相为甲酸铵-水溶液(含0.01%甲酸)和甲酸铵-甲醇溶液(含0.01%甲酸),采用苯基色谱柱进行分离,基质匹配标准曲线外标法定量分析。结果表明:目标农药及代谢物在0.001~1 mg/kg添加水平下平均回收率为78.1%~116.0%,相对标准偏差(RSD)为1.6%~20.5%,该方法在0.001~1 mg/kg范围内线性良好($R^2 \geq 0.991$),定量限(LOQ)可达0.001 mg/kg。基于此方法对内蒙古产区的大豆样品进行测定,发现大豆中灭草松、氯虫苯甲酰胺、吡唑醚菌酯有检出,残留量在<0.001~0.024 mg/kg之间,喹禾灵酸、三氟羧草醚、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐残留量均<0.002 mg/kg。采集的大豆样品中6种目标农药残留量均符合我国农药最大残留限量标准要求。

关键词 大豆; 农药残留; 除草剂; 杀虫剂; 杀菌剂

中图分类号: S 481.8 文献标识码: A DOI: 10.16688/j.zwbh.2023128

Determination of six typical pesticide residues in soybean by dispersive solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

REN Yeshuang^{1,2}, WANG Kuan², WEI Longbing², PAN Xinglu², WU Xiaohu², XU Jun²,
DONG Fengshou^{2*}, ZHENG Yongquan²

(1. College of Plant Protection, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China)

Abstract An analytical method for the simultaneous detecting bentazone, acifluorfen, chlorantraniliprole, emamectin benzoate, pyraclostrobin, quizalofop-*P*-ethyl and its metabolite quizalofop-acid in soybean by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established, which provided an effective tool for monitoring the residue risk of pesticides in soybean. The method was simple, fast, accurate and sensitive. The sample was extracted by 1% formic acid-acetonitrile and purified by dispersive solid phase extraction. The mobile phase was ammonium formate-water solution (containing 0.01% formic acid) and ammonium formate-methanol solution (containing 0.01% formic acid). Phenyl chromatographic column was used for separation, and matrix matching standard curve external standard method was used for quantitative analysis. The results showed that the average recoveries of the target compounds and their metabolites at the spiked levels of 0.001–1 mg/kg ranged from 78.1% to 116.0%, with the relative standard deviations (RSD) ranged from 1.6% to 20.5%. The linear relationships were good in the range of 0.001–1 mg/kg ($R^2 \geq 0.991$), and the limits of quantification (LOQs)

收稿日期: 2023-03-15 修订日期: 2023-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(32172465)

* 通信作者 E-mail: dongfengshou@caas.cn

were 0.001 mg/kg. Furthermore, soybean samples collected from Inner Mongolia were determined by this method. It was found that bentazone, chlorantraniliprole, and pyraclostrobin were detected in soybean, ranging from <0.001 mg/kg to 0.024 mg/kg. The residues of quizalofop-acid, acifluorfen and emamectin benzoate were all lower than 0.002 mg/kg. The six target pesticide residues in soybean samples all meet the safety requirements of the maximum residue limit of pesticides in China.

Key words soybean; pesticide residue; herbicide; insecticide; fungicide

大豆是重要的植物食用油和优质植物蛋白资源^[1],2022 年中央一号文件中明确指出要提高大豆等油料作物产能^[2]。化学防治作为大豆病虫害防治的主要手段^[3],随着大豆种植面积的扩大,大豆生产中农药的施用量明显增加。随着人工成本的增长,农药的混配应用可达一喷多防的效果,不仅可以提高防效,还能减少用工和减缓抗药性的产生^[4]。大豆栽培过程中,病虫害发生频繁。如大豆叶斑病(病原:*Mycosphaerella sojae*)、大豆灰斑病(病原:*Cerospora sojae*)、大豆卷叶螟 *Lamprosema indicata*、大豆食心虫 *Leguminivora glycinivorella* 等,大豆田杂草主要有稗 *Echinochloa crus-galli*、狗尾草 *Setaria viridis*、牛筋草 *Eleusine indica*、马齿苋 *Portulaca oleracea*、铁苋菜 *Acalypha australis*、苍耳 *Xanthium strumarium* 等。通过采样地调查发现农户大豆田使用农药主要有精喹禾灵(quizalofop-P-ethyl)、灭草松(bentazone)、三氟羧草醚(acifluorfen)、氯虫苯甲酰胺(chlorantraniliprole)、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(emamectin benzoate,以下简称为甲维盐)、吡唑醚菌酯(pyraclostrobin),其中,精喹禾灵和灭草松在中国农药信息网中登记品种高达 210 种和 83 种,此外,在全国农业技术推广服务中心发布公告“全国农技中心组织制定 2023 年油料经济作物重大病虫害防控技术方案”中 2023 年大豆主要病虫害防控技术方案推荐使用氯虫苯甲酰胺和甲维盐用于防治食叶类害虫,使用吡唑醚菌酯来防治大豆叶斑类病害。精喹禾灵属芳氧羧酸类除草剂,主要用于防治禾本科杂草,其在土壤等环境介质中水解可产生具有生物活性的喹禾灵酸(quizalofop-acid),二者均可通过抑制细胞脂肪酸合成,导致杂草干枯死亡^[5]。灭草松和三氟羧草醚主要用于防治大豆田阔叶杂草,通过抑制杂草光合作用,使杂草萎蔫死亡。灭草松、三氟羧草醚合理混配可显著提高对大豆田中阔叶杂草的防效^[6]。氯虫苯甲酰胺属新一代双酰胺类杀虫剂,主要用于防治鳞翅目和半翅目害虫,目前在大豆上登记用于防治大豆食心虫,其

作用靶标为昆虫的鱼尼丁受体(RyR),导致细胞内 Ca²⁺ 离子失调,继而导致昆虫瘫痪死亡^[7]。甲氨基阿维菌素苯甲酸盐是一种新型高效半合成杀虫剂,具有触杀和胃毒双重作用。其可促进昆虫的 γ 氨基丁酸释放,影响昆虫的神经系统,导致害虫麻痹死亡,对双翅目和鳞翅目害虫防治效果较好,甲维盐和氯虫苯甲酰胺混配可延缓害虫抗性,具有广阔的应用前景^[8-10]。吡唑醚菌酯是甲氧丙烯酸酯类广谱杀菌剂,主要用于防治大豆叶斑病。

农药施用有效控制了作物病虫害的发生,然而收获的农产品中农药残留水平关系到膳食风险和人体健康。目前我国农药最大残留限量标准中规定的精喹禾灵、灭草松、三氟羧草醚、氯虫苯甲酰胺、甲维盐和吡唑醚菌酯在大豆中最大残留限量分别为 0.1、0.05、0.1、0.05、0.05、0.2 mg/kg,其中,精喹禾灵的最大残留限量为精喹禾灵与喹禾灵酸之和。目前关于大豆田中常用农药的多残留检测方法报道很少,制约了大豆农产品中农药残留污染水平的有效监测^[11-16]。

本研究选取了大豆田常用的 3 种除草剂、2 种杀虫剂、1 种杀菌剂,建立了一种基于分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大豆中 6 种农药及代谢物的农药多残留分析方法。该方法具有简便、快速、准确、灵敏度高等特点,适用于大豆中精喹禾灵及代谢物、灭草松、三氟羧草醚、氯虫苯甲酰胺、甲维盐和吡唑醚菌酯的残留检测,为农药的合理使用及保证大豆农产品质量安全提供了有力的监测手段。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱仪(SCIEX QTRAP® 5500 LC-MS/MS,美国 AB SCIEX 公司);台式高速离心机(TG16-WS,长沙湘仪离心机有限公司);涡旋混合器(XW-80A,美国 Scientific industries 公司);超纯水仪(Milli-Q,美国 Millipore 公司)。

精喹禾灵标准品(纯度:93.7%),喹禾灵酸标准品(纯度:97.76%),灭草松标准品(纯度:97.5%),三氟羧草醚标准品(纯度:90.8%),氯虫苯甲酰胺标准品(纯度:95.0%),甲维盐标准品(纯度:97.6%),吡唑醚菌酯标准品(纯度:99.9%),均购自北京勤诚亦信科技开发有限公司。十八烷基键合硅胶吸附剂(C18, 40~60 μm),乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶(PSA, 40~60 μm),天津博纳艾杰尔科技有限公司;色谱纯甲醇、色谱纯乙腈,德国默克公司;乙腈(分析纯)、甲酸铵(分析纯)、无水硫酸镁(分析纯)和氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 检测条件

色谱条件:苯基色谱柱(Phenomenex Kinetex Biphenyl, 3.0 mm \times 50 mm, 2.6 μm);色谱柱柱温为40 $^{\circ}\text{C}$;进样量为2 μL ;流动相A为2 mmol/L 甲酸铵-水溶液(含0.01%甲酸),流动相B为2 mmol/L 甲酸铵-甲醇溶液(含0.01%甲酸),采用

梯度洗脱的方式,流速为0.3 mL/min;洗脱时间为7 min;梯度洗脱程序如下:0~1.0 min,5.0% B;1.0~3.0 min,5.0%~90.0% B;3.0~6.0 min,90% B;6.0~6.1 min,90.0%~5.0% B;6.1~7.0 min,5.0% B。

质谱条件:数据采集为多反应监测模式(multiple reaction monitoring);碰撞气为氮气;气帘气(CUR):20.0 MPa;碰撞气(CAD):9.0 MPa;电喷雾离子源为正离子和负离子电离模式(ESI⁺、ESI⁻),正离子模式下:离子化电压为4 500.0 V;离子源温度为300.0 $^{\circ}\text{C}$;碰撞室入口电压(EP)为10 V;碰撞室出口电压(CXP)为10 V;喷雾气(GS1)为40.0 MPa;辅助加热气(GS2)为40.0 MPa;负离子模式下:离子化电压为-4 500.0 V;离子源温度为300.0 $^{\circ}\text{C}$;碰撞室入口电压(EP)为-10 V;碰撞室出口电压(CXP)为-14 V;喷雾气(GS1)为40.0 MPa;辅助加热气(GS2)为40.0 MPa,化合物质谱参数见表1。

表1 目标化合物质谱检测参数¹⁾

Table 1 Mass spectrometry parameters for the detection of target compounds

化合物 Compound	保留时间/min Retention time	母离子 m/z Precursor ion	子离子 m/z Product ion	去簇电压/V Declustering potential	碰撞能量/eV Collision energy
精喹禾灵 quizalofop- <i>P</i> -ethyl	6.20	373.0	91.1	100	37
			299.0*	100	27
喹禾灵酸 quizalofop-acid	5.10	343.1	270.9*	-80	-19
			242.9	-80	-37
灭草松 bentazone	4.37	239.0	132.1*	-100	-35
			117.1	-100	-41
三氟羧草醚 acifluorfen	4.70	360.1	316.0*	-72	-13
			286.1	-72	-21
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	5.05	484.0	452.9*	45	25
			285.9	45	19
甲维盐 emamectin benzoate	5.89	886.5	82.1	50	110
			158.1*	50	41
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	5.98	388.1	194.1*	50	18
			163.1	50	36

1) * 为定量离子。

* represents quantitative ion.

1.3 标准溶液的配制及标准曲线

根据农药标准品的纯度,用十万分之一天平准确称取精喹禾灵 10.67 mg、喹禾灵酸 10.23 mg、灭草松 10.26 mg、二氟羧草醚 11.01 mg、氯虫苯甲酰胺 10.53 mg、甲维盐 10.25 mg、吡唑醚菌酯 10.01 mg,放置标准品于 100 mL 的棕色容量瓶内,加入色谱级乙腈定容至 100 mL,超声至标准品完全溶解,制得 6 种农药 100 mg/L 标准混合溶液,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

采用梯度稀释的方法,获得 0.000 5、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1 mg/L 系列标准溶液。基质匹配标准溶液使用空白大豆提取液添加稀释后的标准溶液制得。按照 1.2 检测条件,得到以目标化合物的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标的标准曲线。

1.4 样品前处理

称取 5 g 均质后的大豆样品(采集自内蒙古自

治区兴安盟市不同农户)于 50 mL 聚四氟乙烯离心管内,加入 3 mL 超纯水,加入含有 1%甲酸的乙腈溶液 10 mL,振荡 10 min,加入 4 g 无水 $MgSO_4$ 和 1 g NaCl,继续振荡 5 min,置于离心机内 4 000 r/min 离心 5 min,取 1.5 mL 上清至装有 150 mg 无水 $MgSO_4$ 和 50 mg C18 的 2 mL 离心管内,涡旋 3 min,置于离心机内 5 000 r/min 离心 5 min,使用无菌注射器吸取上清液,过 0.22 μm 有机滤膜至进样小瓶,使用 UPLC-MS/MS 进行分析。

1.5 添加回收率试验

将精喹禾灵、氯虫苯甲酰胺和吡唑醚菌酯等 6 种农药及代谢物混合标准溶液添加至均质后的空白大豆样品进行添加回收率试验,设置 0.001、0.010、0.100、1.000 mg/kg 4 个添加水平,每个水平 5 个重复。按上述条件进行检测,计算其回收率及相对标准偏差。

1.6 基质效应

基质效应是指目标分析物以外的成分对分析结

果的影响,通常以基质匹配标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值表示,当斜率比值在 0.8~1.2 之间时其基质效应可忽略,当比值 <0.8 或 >1.2 时,则表示为基质抑制效应或基质增强效应^[17]。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

乙腈是 QuEChERS 方法的常用提取溶剂^[18],系统评价了乙腈及不同含量甲酸(1% V/V、2% V/V)的乙腈对目标化合物的提取效果(图 1)。结果发现,乙腈、1%甲酸-乙腈、2%甲酸-乙腈作为提取溶剂的回收率分别为 67.7%~94.5%、79.4%~94.1%、82.7%~95.9%。可见加入 1%~2%的甲酸有效降低了提取液体系的酸碱度,有利于酸性目标农药三氟羧草醚($Pka=3.86$)化合物的高效溶解和提取,添加回收率结果明显提高,该结果与之前的报道一致^[19-20]。综合考虑成本因素,选用含 1%甲酸的乙腈溶液作为本方法中的提取溶剂。

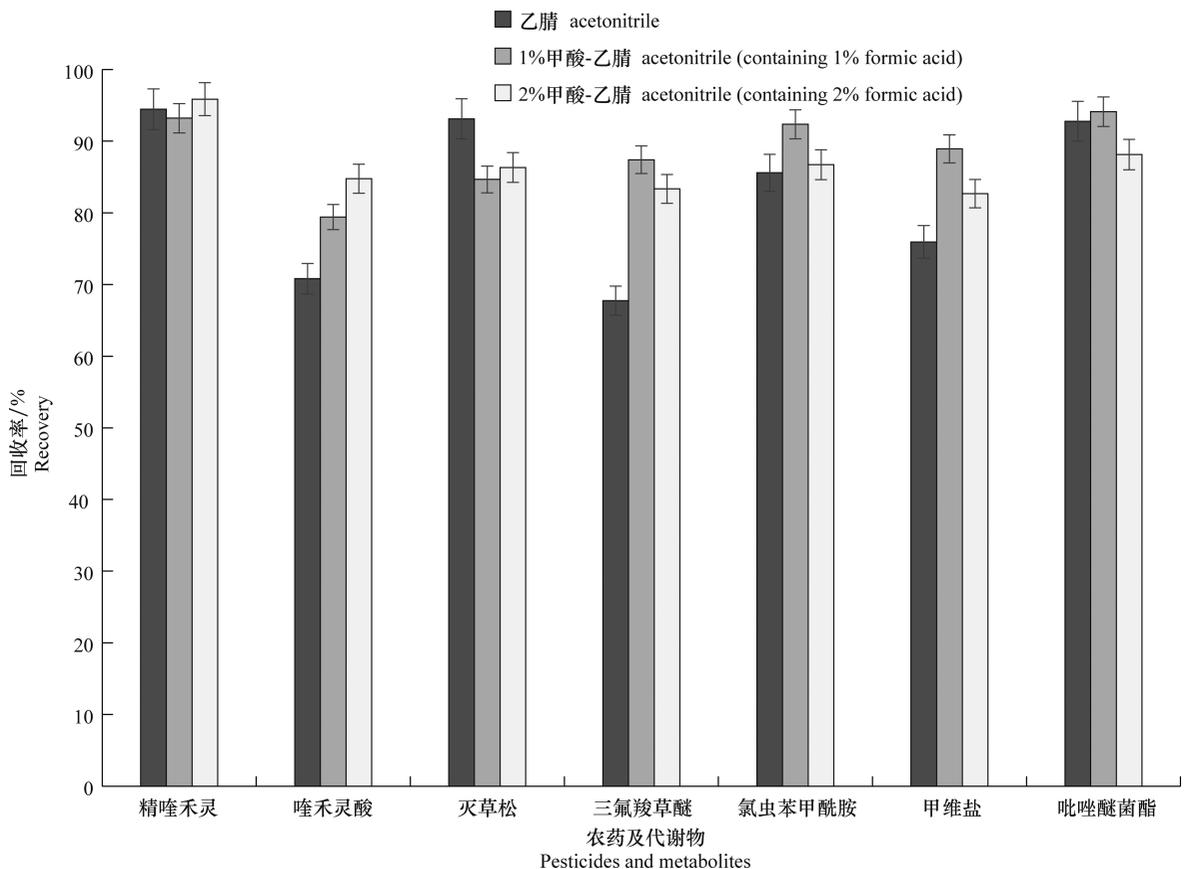


图 1 不同提取剂条件下大豆中 6 种农药及代谢物的回收率

Fig. 1 Recoveries of six pesticides and metabolites in soybean using different extraction solvent

2.2 净化剂的选择

本研究对比了 50 mg PSA、50 mg PSA+50 mg C18、50 mg C18 3 种净化剂组合对大豆提取液中目标化合物回收率的影响(图 2)。结果发现 3 种净化剂组合对目标化合物的回收率分别在 47.9%~95.7%、41.9%~95.2%、79.4%~94.1%。其中三氟羧草醚的回收率受 PSA 影响较大,使用 PSA 时,50 mg PSA、50 mg PSA+50 mg C18 组合

回收率均较低,这主要是由于 PSA 净化剂对有机酸类物质有强吸附作用^[21],导致将弱酸性的三氟羧草醚当作酸性杂质吸附去除,而仅添加 50 mg C18 回收率明显高于有 PSA 的净化组合。大豆富含蛋白质、脂肪和糖类,C18 疏水性较强,可以吸附基质中存在的脂类和糖类等非极性和中等极性物质,减少基质效应对结果的影响。故本研究选用 50 mg C18 作为大豆提取液的净化剂。

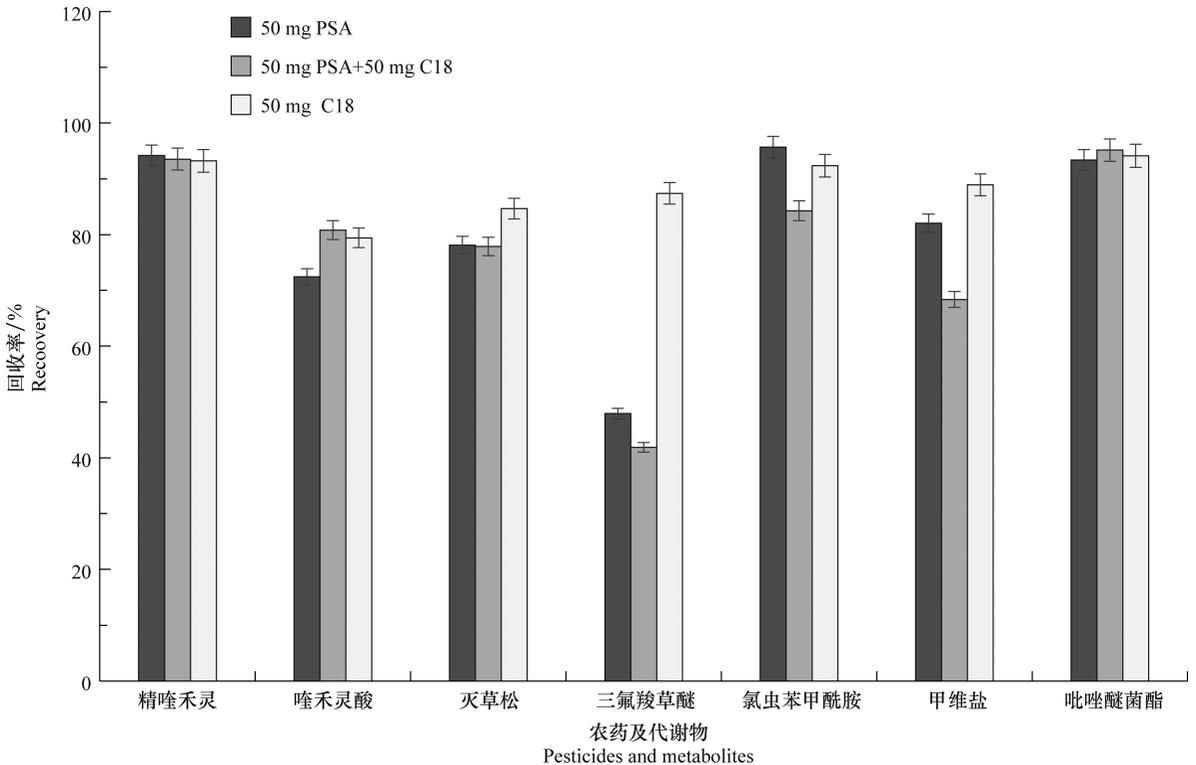


图 2 不同净化剂条件下大豆中 6 种农药及代谢物的回收率

Fig. 2 Recoveries of six pesticides and metabolites in soybean using different sorbents

2.3 方法的正确度、精密度、线性、定量限及基质效应

基于以上提取和净化处理后,目标化合物精喹禾灵、喹禾灵酸、灭草松、三氟羧草醚、氯虫苯甲酰胺、甲维盐和吡唑醚菌酯在大豆中的平均回收率分别为 84.8%~94.8%、79.4%~116.0%、83.9%~90.7%、80.9%~96.9%、78.1%~87.8%、81.7%~91.4%和 82.2%~93.1%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为 2.1%~6.8%、2.4%~6.0%、1.6%~4.6%、2.1%~12.0%、3.6%~20.5%、2.9%~11.4%和 2.5%~

8.1%(表 2),符合 NY/T 788-2018 农作物中农药残留试验准则的农药残留分析方法要求。方法在 0.001~1 mg/kg 范围内线性良好($R^2 \geq 0.991$),目标化合物的 LOQ 均为 0.001 mg/kg,比已报道的方法具有更高的灵敏度^[11-15, 22]。

在本方法中,大豆中精喹禾灵、三氟羧草醚和甲维盐的基质效应不明显,喹禾灵酸、氯虫苯甲酰胺和吡唑醚菌酯表现出了基质抑制效应,灭草松表现出了基质增强效应(表 3)。为了弥补基质效应对测定结果的影响,采用基质匹配标准曲线对样品进行定量,确保定量的准确性。

表 2 目标化合物在大豆中的平均回收率和相对标准偏差($n=5$)Table 2 Mean recovery rate and relative standard deviation of target compounds in soybeans ($n=5$)

化合物 Compound	添加水平/(mg/kg) Spiked level	平均回收率/% Mean recovery rate	RSD/%
精喹禾灵 quizalofop- <i>P</i> -ethyl	0.001	84.8	6.8
	0.01	92.7	2.4
	0.1	94.8	2.1
	1	93.4	2.2
喹禾灵酸 quizalofop-acid	0.001	116.0	6.0
	0.01	88.1	3.1
	0.1	79.4	5.2
	1	80.3	2.4
灭草松 bentazone	0.001	83.9	4.6
	0.01	88.6	1.6
	0.1	86.6	2.1
	1	90.7	3.3
三氟羧草醚 acifluorfen	0.001	96.9	12.0
	0.01	80.9	10.8
	0.1	89.8	2.1
	1	87.4	5.0
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	0.001	80.0	14.8
	0.01	78.1	20.5
	0.1	87.8	6.9
	1	87.1	3.6
甲维盐 emamectin benzoate	0.001	86.3	5.3
	0.01	81.7	11.4
	0.1	88.1	2.9
	1	91.4	6.2
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	0.001	82.2	8.1
	0.01	90.4	6.1
	0.1	93.1	2.5
	1	90.3	4.1

表 3 目标化合物的线性方程、决定系数和基质效应

Table 3 Linear equations, coefficients of determination, and matrix effects for target compounds

化合物 Compound	基质 Matrix	线性方程 Linear equation	R^2	基质效应 Matrix effect
精喹禾灵 quizalofop- <i>P</i> -ethyl	溶剂	$y=161\ 692\ 824x+2\ 589\ 632$	0.996 6	0.9
	大豆	$y=151\ 450\ 773x+1\ 773\ 625$	0.998 3	
喹禾灵酸 quizalofop-acid	溶剂	$y=80\ 736\ 293x+1\ 259\ 406$	0.991 1	0.2
	大豆	$y=15\ 241\ 524x+112\ 542$	0.999 4	
灭草松 bentazone	溶剂	$y=8\ 908\ 429x+208\ 664$	0.991 9	1.6
	大豆	$y=14\ 219\ 181x+199\ 714$	0.992 6	
三氟羧草醚 acifluorfen	溶剂	$y=4\ 252\ 900x+38\ 526$	0.996 8	1.0
	大豆	$y=4\ 334\ 775x+37\ 036$	0.997 8	
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	溶剂	$y=40\ 491\ 816x+288\ 587$	0.998 7	0.4
	大豆	$y=17\ 307\ 005x+35\ 386$	0.999 8	
甲维盐 emamectin benzoate	溶剂	$y=61\ 507\ 752x+532\ 233$	0.995 8	1.0
	大豆	$y=61\ 576\ 691x+127\ 517$	0.999 6	
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	溶剂	$y=151\ 797\ 442x+2\ 173\ 412$	0.997 2	0.7
	大豆	$y=110\ 516\ 650x+724\ 557$	0.998 2	

2.4 实际样品检测

基于本分析方法对采集自内蒙古自治区兴安盟市不同农户的 30 份大豆样品中目标农药进行残留检测,其中精喹禾灵最大残留限量为精喹禾灵与喹禾灵酸之和,并以喹禾灵酸表示,结果发现:大豆中

灭草松、氯虫苯甲酰胺和吡唑醚菌酯有检出,残留量为 $<0.001\sim 0.024$ mg/kg,喹禾灵酸、三氟羧草醚、甲维盐残留量均 <0.002 mg/kg(表 4)。所有样品中残留量均符合我国大豆中规定的农药最大残留限量标准。

表 4 大豆样品中农药残留结果

Table 4 Results of pesticide residues in soybean samples

化合物 Compound	残留量/(mg/kg) Residue level	检出份数/份 Number of detected samples	最大残留限量/(mg/kg) Maximum residue limit
喹禾灵酸 quizalofop-acid	<0.002	0	0.1
灭草松 bentazone	$<0.001\sim 0.004$	1	0.05
三氟羧草醚 acifluorfen	<0.001	0	0.1
氯虫苯甲酰胺 chlorantraniliprole	$<0.001\sim 0.024$	4	0.05
甲维盐 emamectin benzoate	<0.001	0	0.05
吡唑醚菌酯 pyraclostrobin	$<0.001\sim 0.004$	2	0.2

3 结论

本研究建立了基于 UPLC-MS/MS 结合 QuEChERS 前处理技术的农药多残留分析方法,该方法可用于同时检测大豆样品中的精喹禾灵及代谢物、灭草松、三氟羧草醚、氯虫苯甲酰胺、甲维盐和吡唑醚菌酯。样品经 1%甲酸-乙腈提取,用 50 mg C18 净化,目标化合物的回收率为 78.1%~116.0%;RSD 为 1.6%~20.5%;目标化合物在 0.001~1 mg/kg 范围内线性良好($R^2 \geq 0.991$),方法定量限可达 0.001 mg/kg,满足农药残留分析方法要求。该方法具有简便、快捷、准确、灵敏度高的特点,并成功应用于采自内蒙古的实际大豆样品的检测,为监测大豆农产品中 6 种我国典型施用农药的残留安全水平提供了重要方法工具。

参考文献

[1] 王辽卫. 我国大豆供需结构分析及长期预测[J]. 大豆科技, 2021(4): 11-14.

[2] 于文静, 高敬, 侯雪静. 推动全面推进乡村振兴取得新进展——中央农办主任、农业农村部部长唐仁健解读 2022 年中央一号文件[J]. 中国农村科技, 2022(3): 2-4.

[3] 刘红, 高一娜, 孙一. 农产品质量安全与病虫害绿色防控技术 [C]//陈万权. 农产品质量安全与病虫害绿色防控技术. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2015: 169-173.

[4] 崔山水. 农药安全合理混配技术[J]. 现代农村科技, 2017(6): 107.

[5] MANTZOS N, KARAKITSOU A, NIKOLAKI S, et al. Dissipation and transport of quizalofop-*P*-ethyl herbicide in sunflower cultivation under field conditions [J]. Environmental

Science and Pollution Research, 2016, 23(4): 3481-3490.

[6] 宋伟丰, 王广金. 47%三氟羧草醚·灭草松水剂对大豆田一年生阔叶杂草的防效[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(21): 151-152.

[7] LAHM G P, STEVENSON T M, SELBY T P, et al. Rynaxypyr™: A new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent and selective ryanodine receptor activator [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2007, 17(22): 6274-6279.

[8] 林炳松. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和氯虫苯甲酰胺环保剂型研制[D]. 保定: 河北农业大学, 2020.

[9] 张斌斌, 董丰收, 潘兴鲁, 等. 超高效液相色谱-串联质谱同时检测水稻中 3 种农药及 2 种代谢物残留[J]. 农药学报, 2022, 24(6): 1508-1517.

[10] 张皓, 谭智勇, 吴亮, 等. 贵州铜仁植烟土壤高效氯氟菊酯和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐残留状况研究[J]. 现代农药, 2023, 22(1): 59-63.

[11] 徐金丽, 闫晓阳, 王秀国, 等. 灭草松在大豆和土壤中的残留消解规律[J]. 农药, 2015, 54(1): 58-60.

[12] 李桂红, 张东飞, 赵瑞, 等. 超高效液相色谱串联质谱测定大豆和土壤中精喹禾灵的残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 2011, 32(8): 37-40.

[13] 冯柳娟. 测定大豆中氯虫苯甲酰胺残留量的方法研究[J]. 农产品加工, 2021(21): 65-67.

[14] ZHANG Jia, LI Minmin, ZHANG Rui, et al. Effect of processing on herbicide residues and metabolite formation during traditional Chinese tofu production [J/OL]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 131: 109707. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109707.

[15] SHIM J H, RAHMAN M M, ZAKY A A, et al. Simultaneous determination of pyridate, quizalofop-ethyl, and cyhalofop-butyl residues in agricultural products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J/OL]. Foods, 2022, 11(7): 899. DOI: 10.3390/foods11070899.

位无选择偏好。在实际调查过程中,仅通过调查果树单一方位枝条上的绣线菊蚜数量即可代表整株苹果树上种群分布情况,使得取样调查更省时、高效。

参考文献

- [1] 张国浩, 江珊, 卢蒙蒙, 等. 黄色粘虫板对苹果绣线菊蚜的诱杀效果[J]. 果树学报, 2020, 37(12): 1914-1921.
- [2] KOU Hongru, SUN Yanchao, DONG Zhaoke, et al. Comparison between sustained effects of spray and injection thiamethoxam on apple aphids and non-target insects in apple orchard [J/OL]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 207: 111307. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111307.
- [3] ANDREEV R, RASHEVA D, KUTINKOVA H. Development of *Aphis spiraeicola* Patch (Hemiptera: Aphididae) on apple [J]. Journal of Plant Protection Research, 2009, 49(4): 378-381.
- [4] 李强, 门兴元, 景春, 等. 苹果黄蚜高效防治药剂筛选[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(6): 137-139.
- [5] 郭晓君, 封云涛, 李娅, 等. 3种喷雾助剂对吡虫啉防治苹果黄蚜的增效作用[J]. 植物保护, 2022, 48(4): 341-345.
- [6] 翟浩, 张勇, 李晓军, 等. 不同杀虫剂对苹果黄蚜的田间防控效果[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(1): 143-145.
- [7] 陈敏, 王洪涛, 李凌云, 等. 新型杀虫剂氟吡呋喃酮对苹果黄蚜的田间药效评价[J]. 中国果树, 2020(6): 85-86.
- [8] 董鑫, 魏志峰, 文新义, 等. 苹果黄蚜繁殖速度及对幼树新梢危害程度研究[J]. 河南农业, 2020(1): 45-46.
- [9] 苏胜权, 周亚君. 苹果园绣线菊蚜生活史的初步研究[J]. 河南农业大学学报, 1992(2): 179-182.
- [10] 韩文启, 林桂雁, 李翠娟, 等. 苹果黄蚜种群动态与生态因子的相关性分析研究[J]. 烟台果树, 2000(2): 13-14.
- [11] 殷万东, 仇贵生, 闫文涛, 等. 绣线菊蚜对苹果成熟/幼嫩叶片的选择性与适生性[J]. 应用生态学报, 2013, 24(7): 2000-2006.
- [12] 张益民, 李定旭, 陈根强, 等. 苹果园绣线菊蚜种群动态的研究[J]. 河南农业大学学报, 1997(2): 96-99.

- [13] 刘军和, 禹明甫. 基于 Clark-Evans 最近邻体分析对果树主要害虫空间分布格局分析[J]. 环境昆虫学报, 2008, 30(4): 291-295.
- [14] 邱玉芹, 时爱菊, 赵敦田. 苹果黄蚜、苹小卷叶蛾发生规律和分布型的研究[J]. 华东昆虫学报, 1999(2): 86-91.
- [15] 孙小旭, 赵胜园, 靳明辉, 等. 玉米田草地贪夜蛾幼虫的空间分布型与抽样技术[J]. 植物保护, 2019, 45(2): 13-18.
- [16] MELO E P, FERNANDES M G, DEGRANDE P E, et al. Spatial distribution of plants infested with *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae) on corn crop [J]. Neotropical Entomology, 2006, 35(5): 689-697.
- [17] SERRA G V, TRUMPER E V. Sequential sampling protocols for *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae), on *Zea mays* fields; influence of sampling unit size [J]. Bulletin of Entomological Research, 2006, 96(5): 471-477.
- [18] HERNANDEZ J L, LOPEZ-BARBOSA E C, GARZA-GONZALEZ E, et al. Spatial distribution of *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) in maize landraces grown in Colima, Mexico [J]. International Journal of Tropical Insect Science, 2008, 28(3): 126-129.
- [19] 邢楚明, 韩冬银, 李磊, 等. 蓟马在芒果园田间的时空动态[J]. 环境昆虫学报, 2017, 39(6): 1258-1265.
- [20] IWAO S. Application of the M*-M method to the analysis of spatial patterns by changing the quadrat size [J]. Researches on Population Ecology, 1972, 14(1): 97-128.
- [21] TAYLOR L R, WOIWOD I P, PERRY J N. The density-dependence of spatial behavior and the rarity of randomness [J]. Journal of Animal Ecology, 1978, 47(2): 383-406.
- [22] LLOYD M. Mean crowding [J]. Journal of Animal Ecology, 1967, 36(1): 1-30.
- [23] BLACKITH R E. Nearest-neighbor distance measurements for the estimation of animal populations [J]. Ecology, 1958, 39(1): 147-150.
- [24] 牟少敏, 刘忠德, 孔繁华, 等. 苹果黄蚜危害苹果经济损失和经济阈值的研究[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2002, (1): 87-88.

(责任编辑: 田 喆)

(上接 234 页)

- [16] 刘芳, 马琳. 分散固相萃取-气相色谱法测定花生及大豆中 5 种除草剂残留[J]. 现代农药, 2016, 15(2): 39-41.
- [17] 韩梅, 侯雪, 邱世婷, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱测定蔬菜中的百草枯[J]. 分析测试学报, 2019, 38(9): 1126-1131.
- [18] 孙悦萍, 陈国峰, 任红波, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时测定玉米田环境中氯氟吡氧乙酸和氯氟吡氧乙酸异辛酯的残留量[J]. 现代农药, 2021, 20(1): 42-45.
- [19] PERESTRELO R, SILVA P, PORTO-FIGUEIRA P, et al. QuEChERS-fundamentals, relevant improvements, applica-

tions and future trends [J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1070: 1-28.

- [20] 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.
- [21] 朱卫芳, 马琳, 陈建波, 等. 超高效液相色谱-质谱串联法测定双孢菇中噻虫嗪及其代谢物噻虫胺残留量[J]. 现代农药, 2019, 18(2): 35-37.
- [22] 张嘉. 大豆加工过程中典型除草剂残留行为研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.

(责任编辑: 田 喆)