湖南人文科技学院

全日制专业学位硕士论文

**阿维菌素在稻田环境中的残留消解研究**

宁赢

二〇一四年六月

分类号 密 级

U D C 单位代码 10553

**湖 南 人 文 科 技 学 院**

**全日制专业学位硕士论文**

**阿维菌素在稻田环境中的残留消解研究**

**The Study on Residue Dissipation of Abamectin in Paddy field**

|  |  |
| --- | --- |
| 研 究 Th 姓 名 | **宁赢** |
| 校 内 教 师 | **彭秧锡** 教 授 |
| 校 外 导 师 | **欧晓明** **研究员** |
| 专 业 领 域 | **植物保护** |
| 研 究 方 向 | **农药残留检测** |

提交论文日期 年 月 日 论文答辩日期 年 月 日

答辩委员会主席 论文评阅人

学位授予日期

二〇一四年六月

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得湖南人文科技学院或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名： 时间： 年 月 日

关于论文使用授权的说明

本人完全了解湖南人文科技学院有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同意湖南人文科技学院可以用不同方式在不同媒体上发表、传播学位论文的全部或部分内容。

**（保密的学位论文在解密后应遵守此协议）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 研究生签名： | 时间： | 年 | 月 | 日 |
| 校内导师签名： | 时间： | 年 | 月 | 日 |
| 校外导师签名： | 时间： | 年 | 月 | 日 |

摘 要

阿维菌素作为一种生物源杀虫剂，具有杀虫谱广、杀虫效果好等优点，对于水稻上的一些主要害虫都有很好的防治效果，目前已经广泛应用于我国水稻害虫防治体系当中。近年来关于阿维菌素的残留和消解动态的研究报道较多，但5%阿维菌素水乳剂(EW)在水稻环境中的消解动态及最终残留研究还未见报道。基于此，本文研究了阿维菌素在水稻中的残留检测方法以及5%阿维菌素水乳剂在水稻上的消解动态和最终残留，以期为5%阿维菌素水乳剂在水稻上的合理使用提供科学依据。主要研究结果如下：

(1)建立了阿维菌素在水稻不同基质中的残留分析方法。水稻植株、谷壳、糙米和土壤样品采用乙腈提取，田水样品直接过滤，然后均用二氯甲烷液液分配萃取，浓缩定容后衍生化，采用高效液相色谱-荧光检测器(HPLC-FLD)检测，外标法定量。结果表明，在添加水平为0.01～0.50 mg/L时，阿维菌素在水稻植株、谷壳、糙米、土壤和田水样品中的平均回收率分别为79.13%～84.54%、84.77%～91.52%、80.61%～86.84%，83.65%～90.09%和95.03%～102.98%；相对标准偏差(RSD)分别为3.17%～6.04%、3.48%～4.47%、3.70%～

5.81%、4.02%～6.71%和3.10%～4.47%. 方法的最小检出量为0.2 ng，在水稻植株、谷壳、糙米、土壤和田水中的最低检测浓度分别为0.002 mg/kg、0.002 mg/kg、0.004 mg/kg、0.002

mg/kg和0.001 mg/kg。该方法操作简单，无需过柱净化，准确度和灵敏度均符合国家农药残留检测的标准和要求。

(2)通过2012-2013年在湖南省、江苏省和河南省三地进行的水稻田间试验，对5%阿维菌素水乳剂在稻田环境中的消解动态和最终残留开展了研究。消解动态试验结果显示，

5%阿维菌素水乳剂在水稻不同基质中的消解动态均符合一级动力学方程。其在水稻植株、稻田土壤和田水中的消解半衰期分别为0.70～3.14 d、1.28～7.92 d和0.51～1.65 d，所有的降解半衰期均小于30 d，说明5%阿维菌素水乳剂属于易降解农药。最终残留试验结果显示，所有田间试验的糙米样品中均未有残留检出，说明5%阿维菌素水乳剂在水稻上使用较安全。

关键词：阿维菌素；稻田环境；残留；消解动态

I

**Abstract**

Abamectin as a biological insecticide, has the advantages of wide insecticidal spectrum, good insecticidal effect, has good control effects for some major insect pests on rice, has been widely applied in the system control of rice insect pests in china. In recent years, there are many research reports about the residues and dissipation dynamics of abamectin, but the dissipation dynamics and final residues of 5% abamectin emulsion water (EW) in rice field has never been reported. Based on this, the residues detection method of abamectin in rice and the dissipation dynamics and final residues of 5% abamectin EW in paddy field were researched in this thesis, so as to provide a scientific basis for the rational use of 5% abamectin EW in rice. The main research results were as follows:

(1) The residue analysis methods of abamectin in different rice matrices were established. Rice plants, husk, rice and soil samples were extracted by acetonitrile, water samples were filtered directly, then all used methylene chloride liquid－liquid extraction, followed by concentrating, metering volume and derivatizing, finally detected by high performance liquid chromatography with fluorescence detector (HPLC-FLD), quantified by external standard

Method. The results showed that when the spiked levels ranged from 0.01 to 0.50 mg/kg, the average recoveries of abamectin in rice plants, husk, rice, and water were respectively 9.13%～84.54%, 84.77%～91.52%, 80.61%～86.84%, 83.65%～90.09% and 95.03%～102.98%,; the

Relative standard deviations were respectively 3.17%～6.04%, 3.48%～4.47%, 3.70%～5.81%, 4.02%～6.71% and 3.10%～4.47%. The minimum detection quantity of this method was 0.2 ng, and the minimum detectable concentrations of plants, husk, rice, soil and water were respectively

0.002 mg/kg, 0.002 mg/kg, 0.004 mg/kg, 0.002 mg/kg and 0.001 mg/kg. This method was easy to operate and without column purification, the sensitivity and accuracy were all according with national standards and requirements for pesticide residue detection.

(2) Through rice field trials in Hunan, Jiangsu and Henan province in 2012-2013, the dissipation dynamics and final residues of the 5% abamectin EW in paddy field were studied. The dissipation dynamic test results showed that the dissipation of the 5% abamectin EW in rice plant, paddy soil and water were all consistent with first order kinetics equation. The degradation

Half- lives in rice plants, paddy soil and water were respectively 0.70～3.14 d, 1.28～7.92 d and

0.51～1.65 d. All the degradation half- lives were less than 30 d, so the 5% abamectin EW

II

Belonged to easily degradable pesticides. The final residue test results showed that the residue in all the rice samples in field trials were not detected, which indicated that the 5% abamectin EW was safe to apply on rice.

**Key words:** abamectin; Paddy field; Environment; Residue; Dissipation dynamic

III

目 录

[摘 要](#_Toc686184483) 3

**[Abstract](#_Toc686184484)** 4

[第一章 绪论](#_Toc686184485) 7

**[1.1](#_Toc686184486)** [农药残留研究的意义](#_Toc686184486) 7

**[1.2](#_Toc686184487)** [国内外农药残留分析方法研究现状](#_Toc686184487) 7

[1.2.1 农药残留的前处理技术研究现状](#_Toc686184488) 7

[1.2.2 农药残留的检测方法研究现状](#_Toc686184489) 8

**[1.3](#_Toc686184490)** [阿维菌素的研究现状](#_Toc686184490) 8

[1.3.1 阿维菌素简介](#_Toc686184491) 8

[1.3.2 阿维菌素的残留研究现状](#_Toc686184492) 9

**[1.4](#_Toc686184493)** [研究的主要内容](#_Toc686184493) 9

[第二章 阿维菌素在水稻上的残留检测分析方法研究](#_Toc686184494) 10

**[2.1](#_Toc686184495)** [材料与方法](#_Toc686184495) 10

[2.1.1 仪器设备与试剂](#_Toc686184496) 10

[2.1.2 残留检测试验方法的建立](#_Toc686184497) 10

[2.1.3 残留量计算公式](#_Toc686184498) 11

**[2.2](#_Toc686184499)** [结果与分析](#_Toc686184499) 11

[2.2.1 标准曲线的建立](#_Toc686184500) 11

[2.2.2 提取溶剂的选择](#_Toc686184501) 13

[2.2.3 提取方式的选择](#_Toc686184502) 13

[2.2.4 提取时间的选择](#_Toc686184503) 14

[2.2.5 方法的准确度与精密度](#_Toc686184504) 14

[2.2.6 方法的灵敏度](#_Toc686184505) 15

[2.2.7 典型色谱图](#_Toc686184506) 15

**[2.3](#_Toc686184507)** [小结](#_Toc686184507) 17

[第三章 5%阿维菌素水乳剂在水稻上的残留消解动态及最终残留](#_Toc686184508) 17

**[3.1](#_Toc686184509)** [材料与方法](#_Toc686184509) 17

[3.1.1 田间试验设计](#_Toc686184510) 17

[3.1.2 消解动态试验](#_Toc686184511) 19

[3.1.3 最终残留试验](#_Toc686184512) 20

[3.1.4 田间试验样品的采集与制备](#_Toc686184513) 20

[3.1.5 田间试验样品的检测](#_Toc686184514) 20

**[3.2](#_Toc686184515)** [结果与分析](#_Toc686184515) 20

[3.2.1 阿维菌素在水稻上的残留消解动态结果](#_Toc686184516) 20

[3.2.2 阿维菌素在水稻上的最终残留结果](#_Toc686184517) 40

**[3.3](#_Toc686184518)** [小结](#_Toc686184518) 43

[3.3.1 消解动态](#_Toc686184519) 43

[3.3.2 最终残留](#_Toc686184520) 43

[第四章 总结](#_Toc686184521) 44

**[4.1](#_Toc686184522)** [阿维菌素在水稻上的残留检测方法的建立](#_Toc686184522) 44

**[4.2](#_Toc686184523)** [阿维菌素在水稻上的消解动态及最终残留](#_Toc686184523) 44

[4.2.1 阿维菌素在水稻上的消解动态研究](#_Toc686184524) 44

[4.2.2 阿维菌素在水稻上的最终残留研究](#_Toc686184525) 44

**[4.3](#_Toc686184526)** [存在问题与进一步研究计划](#_Toc686184526) 44

[参考文献](#_Toc686184527) 45

[作者简介](#_Toc686184528) 49

[在读期间科研成果目录](#_Toc686184529) 50

V

# 第一章 绪论

## **1.1** 农药残留研究的意义

中国是一个农业大国，拥有国土面积9.6亿多公顷，耕地面积1亿多公顷，由于幅员辽阔，病虫害等的类型也非常多。近年来，由于全球气候变暖，病虫害也发生的越来越频繁，世界粮食生产受到了严重威胁。农药的产生和使用无疑给这些问题的解决带来了福音，目前农药已经成为了现代农业生产的重要组成部分，它在保障农产品的产量以及农业病虫草鼠害的预防和控制等方面都有非常重要的作用。农药的使用对现代农业的发展有着巨大的贡献，据统计，如果停止对农药的使用，世界粮食的总产量将可能因为病虫害等的影响而减少1/3[1]。但农药在保证农业稳产高产的同时，也导致了许多不好的问题接踵而来。农药在消灭有害生物的同时也使他们的天敌受到摧残，从而使农业生产更加离不开对农药的使用，其使用量也在逐年增大，因此也引发了许多农产品质量安全问题。近年来，我国农业病虫害的发生加重，因而农业生产中农药的使用量也快速增加，农药不合理使用的问题也日趋严重，导致了农产品以及周围环境介质的严重污染，直接或间接对人类的身体健康造成了严重的影响。

农药残留是指直接或间接使用农药后，残存于施药对象和周围环境中的一些微量物质的总称[2]。上个世纪60年代初，国际社会就开始关注食品中农药残留问题，并采取了一定的措施。国际粮农组织和世界卫生组织提出以最大残留限量(MRLs)来对食品中的农药残留进行评价，并基于评价的资料制定了各种农药在不同食品中的MRLs值。中国从上个世纪70年代也开始重视食品中的农药残留问题，以中国卫生部为主，联合多家相关单位，先后

通过国标的方式颁布了农产品中两批62种化学污染物的最大残留限量控制标准。这些化学污染物不仅包括农药，还涉及了一些砷汞等外来污染物质，涵盖的农产品种类范围非常广，从果蔬、原粮到鱼肉、奶制品等均有所涉及。21世纪开始，更多的农药残留限量标准陆续出台，先后颁布了超过200项农副产品中农药的MRLs标准。通过一系列标准的制定，不仅有效的减少了农药残留对人类和生态环境的危害，同时也提高了农产品的质量和安全性。近年来，许多发达国家对食品中农药最大残留限量提出了许多新的严格的标准，这些新的指标已经成为了影响我国农产品国际竞争力的主要原因[3-5]。尤其是我国在加入世界贸易组织(WTO)之后，农产品的出口受到了极大的阻碍，因为农药残留过高而被拒绝、扣留、退货、索赔等事件常有出现[6]，对我国农产品的进出口贸易造成了很大的损失[7, 8]。

我国农产品中农药残留超标的现象较为严重，这不仅直接影响了人民的身体健康和生活质量，带来了严重的生态环境问题，同时也对我国农产品的质量安全和国际竞争力造成

1

了较大的影响。因此，必须对农产品中的农药残留进行检测，研究与推广应用简单、快速、灵敏度高、低成本的农药残留检测手段已经势在必行。

## **1.2** 国内外农药残留分析方法研究现状

### 1.2.1 农药残留的前处理技术研究现状

农药残留检测的第一个步骤就是对样品进行前处理，对于农药残留检测来说，有50%的误差来源于样品的前处理过程[9]。农药残留的前处理就是要尽可能地把目标化合物从样品中提取出来，并尽可能少地溶解出对目标物的分析有干扰的杂质，同时还要尽可能地避免这些杂质对仪器造成污染。农药残留样品的前处理通常可以分为提取、净化和浓缩三个部分，有些时候还需要对目标物进行衍生化处理。但近年来发展的提取方法中有些也能够达到一定的净化效果，因此提取与净化两者之间已经区别不明显。传统的前处理技术主要有液-液分配法、溶剂萃取法和柱层析法等，但这些技术往往存在有毒的有机溶剂使用量大、消耗时间长、回收率较低等缺点，已逐渐不能满足现在农药残留快速准确检测的要求。在这些传统技术的基础上，近年来发展出了一些新的先进的前处理技术，下面对这些新的前处理技术进行了简单的阐述。

#### 1.2.1.1 固相萃取技术(Solid Phase Extraction, SPE)

固相萃取是基于液相色谱法的原理来分离样品组分的前处理技术，它是利用吸附剂的吸附作用来实现目标化合物的分离与纯化，常被运用于分离纯化复杂样品中的痕量物质。固相萃取常用的吸附材料有C18、Florisil(弗罗里硅土)、PSA、GCB（石墨化碳黑）等。固相萃取目前已经广泛应用于离析、浓缩、净化和介质交换等样品预处理技术当中[10]。它可以减少样品预处理过程，提高分析物的分离效果，操作简单、省力、省时，因而在许多领域都得到了普遍应用。自发展成熟且商品化以来，已经成为了水体、土壤、食品等多种基质中农药残留分析前处理的主要常规手段。Han等[11]建立了SPE串联GC-MS同时测定苹果汁中5种有机磷农药残留的方法，5种农药的最低检测浓度在0.15～1.18 mg/kg之间，在0.04～0.35 mg/kg的添加水平下，5种农药的平均添加回收率在69.8%～106.2%之间，相对标准偏差(RSD)均小于7.3%，该方法操作简单、成本低、灵敏度高，满足有机磷农药在果汁中的多残留分析检测的要求。于鸿等[12]建立了SPE-GC同时分析检测蔬菜中多种有机磷农药残留的方法，样品经过乙腈提取，盐析萃取后，采用SPE柱净化，GC-FPD进行检测。结果显示，33种农药的添加回收率在73.1%～108.6%之间，相对标准偏差在1.69%～8.39%之间，方法的检出限为3.5μg/kg，该方法可用于有机磷农药的常规检测。

#### 1.2.1.2 固相微萃取技术(Solid Phase micro extraction, SPME)

SPME是在固相萃取技术的基础上，于上个世纪90初期开始发展起来的一种兼具有样

2

品制备的高效样品前处理技术[13]。其原理是在石英小纤维的表面均匀分布少量的吸附剂，当石英小纤维与样品接触后，样品中的目标物被纤维固定相吸收或吸附（取决于涂料的性质），直至达到一个平衡。达到平衡时纤维涂料提取目标物的量取决于目标物在样品基质和涂料之间的分配系数的大小。平衡后再进行加热解吸附，从而使样品基质中的目标物达到分离和浓缩的效果。固相微萃取技术可同时用于液相色谱和气相色谱中萃取，目前已经成为了农药残留分析中最好的前处理方法之一。胡彦学等[14]采用SPME与高效液相色谱联用测定番茄中3种氨基甲酸酯类农药的残留，结果显示，方法的检出限在0.011～0.023 mg/kg之间，平均回收率在91.2%～94.6%之间，相对标准偏差在1.9%～4.4%之间，可满足蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留检测的需要。Abdulra'uf等[15]建立了SPME串联GS-MS（气相色谱-质谱联用）检测苹果中的4种农药残留的方法，4种农药在0.5～50μg/kg范围内均具有良好线性，相关系数均大于0.99，平均添加回收率为80%～105%，相对标准偏差为0.1%～

13.37%，4种农药的最低检出限为0.01～0.2μg/kg，远低于世界各国制定的这4种农药在苹果中的MRLs值。

#### 1.2.1.3 基质固相分散技术(Matrix Solid-Phase Dispersion, MSPD)

基质固相分散技术于上个世纪80年代末期首次提出，目前已广泛应用于非液体样品的前处理当中[16]。其原理是将样品与填料混合后装柱，然后使用合适的淋洗液将目标化合物物从混合物中淋洗分离出来，其所用的填料与固相萃取基本相同。该技术集合了传统样品前处理方法的优点，但同时也避免了传统样品前处理中的复杂操作步骤，极大地缩短了前处理的时间。由于其具有突出的特性和优点，已广泛应用于水果、蔬菜等农产品的农药残留分析样品前处理中[17-19]。随着联用技术的进一步成熟，该技术必将逐步成为农药残留样品前处理的常规方法之一。Garcaí -Rodrgíuez 等[20]采用MSPD与GC-MS串联检测了野生海藻和食用海藻中的17种农药残留，MSPD采用3.6 g弗罗里硅土和0.4 g石墨化碳黑为填料，14 mL的正己烷和乙酸乙酯的混合液(V: V=3: 2)作为洗脱剂，运用GC-MS检测。结果显示，17种农药的检出限(LOD)为0.5～2.9μg/kg，平均添加回收率为81.6%～113.2%，相对标准偏差为1.6%～13.2%。

#### 1.2.1.4 微波辅助萃取技术(Microwave-assisted Extraction, MAE)

微波辅助萃取技术是将微波技术和萃取技术相结合，利用水或者某些极性较强的有机溶剂（如甲醇、乙醇、丙酮等）在接收微波辐射能量后能快速产生热效应的特性来强化溶剂萃取的效率，最终实现目标化合物的分离与纯化。与传统的萃取方法相比，微波辅助萃取具有耗时短、操作简单、试剂用量少、分离纯化效果好、可同时处理多个样品、可自动化等优点。目前，该技术已广泛应用于有机氯、有机磷、拟除虫菊酯以及多种杀菌剂类农药的残留分析中[21,22]。Singh等[23]建立了MAS-HPLC检测新鲜和煮熟的白菜、西红柿、辣椒、

3

土豆和辣椒5种蔬菜样本中噻虫嗪、吡虫啉和多菌灵农药残留的方法，并比较了采用和不采样MAE时的提取效果。当采用MAE 时3 种农药在这些蔬菜样品中的平均回收率为

68.1%～106%，RSD均小于7%；而不用MAE时的平均回收率仅为37.2%～61.4%。同时，该研究还表明煮熟的蔬菜样品中这3种农药基本没有分解。

#### 1.2.1.5 加速溶剂萃取技术(Accelerated Solvent Extraction，ASE)

ASE是通过提高萃取过程中的温度和压力来提升萃取效率的一种全新提取方法，主要用于固体和半固体样品的前处理[24]。加速溶剂萃取是在一个密闭的不锈钢提取仓，其整个操作过程在密闭系统中进行，这样就减少了溶剂的挥发，降低了对环境污染。与传统的一些萃取技术相比，加速溶剂萃取具有分离效率高、使用溶剂量小、耗时短、自动化程度高、样品适用性强等优点[25]，已成为实验室常备的样品前处理手段之一。在药物分析、食品检测等领域应用非常普遍，尤其是在农药残留检测的前处理中[26, 27]。陈婷婷等[28]采用ASE串联高效液相色谱检测了咪唑乙烟酸除草剂在土壤中的残留，方法简单、快速、灵敏度高，其最低检出限可达0.006 mg/kg，符合农药残留的要求。

#### 1.2.1.6 凝胶渗透色谱技术(Gel Permeation Chromatography, GPC)

凝胶渗透色谱法属于液相色谱法，是上个世纪70年代开始出现的一种分离净化方法，由J. C. Moore首先研究成功，至今已发展成为食品中常用的净化技术。凝胶渗透色谱技术的原理是依靠凝胶孔径大小的不同对不同分子大小的化合物进行分离[29]。凝胶渗透色谱技术适用于各种样品提取液的净化，对于高脂肪含量的样品净化效果最佳。该方法具有操作简单、可重复使用、易于自动化等优点，目前该技术受到了越来越多的重视，已经成为农药残留分析中高脂肪含量样品的重要前处理净化手段[30]。Gelsomino等[31]采用GPC串联GC-ECD检测了蔬菜和水果中17种农药的残留。在添加水平为0.04～0.10 mg/kg时，绝大多数农药的平均添加回收率都在70%～108%之间，方法的检出限为0.01 mg/kg。

#### 1.2.1.7 超临界流体萃取技术(Supercritical Fluid Extraction, SFE)

超临界流体萃取技术是一种新颖的样品分离纯化手段，兴起于上个世纪70年代。它是把超临界流体当作萃取剂，在特定的环境条件下把样品中的待测物质溶解并从基体中分离出来，同时完成萃取和分离操作的技术。一些很难由其他色谱分析方法分离的混合物可能很容易被超临界流体色谱法分离。超临界流体萃取技术在农药残留前处理应用中有良好的发展前景，其具提取效果好、分析时间短、有机溶剂用量很少等优点[32]，但其也还存在一些问题有待解决[33]。

随着科学技术的不断发展，农药残留分析的前处理方法也在不断进步，快速、高效、污染少将成为衡量前处理方法的主要指标。除了上述提到的样品前处理方法外，目前还有免疫亲和色谱法(IAC)[34,35]、膜分离技术[36]、分子印迹技术[37]、QuEChERS 方法[38]、凝结

4

剂沉淀法、搅动棒吸附萃取等方法。

### 1.2.2 农药残留的检测方法研究现状

农药的种类有很多，它们性质也各不相同，根据农药的性质来选择合适的残留检测方法，对于实现准确、快速、灵敏的检测目标具有十分重要的意思。通过农药残留分析，一方面可以监督和检验农产品中的农药残留量是否与国家相关卫生标准相符合，保证农产品的质量与安全；另一方面，为国际农产品公平贸易提供一定的科学依据。目前，农药残留的主要检测方法为仪器检测法。在众多仪器检测法中，色谱法和色谱-质谱联用技术发挥了绝对的主导作用，是当前最普遍的检测方法，同时也是农药残留分析研究的热点。利用色谱和色谱-质谱联用检测方法，可以实现多类多种农药残留的检测、选择性多种农药残留的检测和单种农药残留的检测。

#### 1.2.2.1 气相色谱法(gas chromatography, GC)

气相色谱法出现于上个世纪50年代初期，由英国的两位生物化学家在液液分配色谱法的基础上创立而成，它对于复杂的多组分混合物有很好的分析和分离效果。气相色谱法具有分离效果好、耗时短、检测灵敏度高、样品用量少、选择性强、适用范围广泛等优点。近年来，有越来越多的国家标准和行业标准中，针对食品和农产品中农药残留检测方法都应用到了气相色谱法。目前气相色谱法已经成为农药残留检测的主要手段之一，80%以上的农药都可以采用此方法进行检测[39]。Albadri等[40]建立了GC-ECD检测番茄中3种菊酯类农药的残留的检测方法，3种农药在番茄中的平均回收率为85.77%～98.59%，满足菊酯类农药在蔬菜中的残留检测要求。蒋国定等[41]采用气相色谱法检测了茶叶中27种拟除虫菊酯类农药的残留，样品经乙腈超声提取，氮气流浓缩和SPE小柱净化，用GC-ECD检测，检测限可达0.2～6.0μg/kg。该方法操作简单，回收率和灵敏度较高，适用于茶叶中多种农药的残留检测。

#### 1.2.2.2 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)

高效液相色谱法是所有色谱技术中最强大的色谱技术，它可以很容易分离和分析使用其他形式的色谱法可能无法分离的物质。在传统的液相色谱法中，其流动相是依靠溶剂的重力作用而实现对样品的分离过程，所以存在分析速度慢、柱效低、无法进行实时检测等缺点。针对这些问题，科学家们采用高压泵来输送流动相，使流动相的流动速度加快，分离效果也大大提高，即成了高效液相色谱法[42]。HPLC的色谱柱都是采用新型的小颗粒柱填料(1.5～10μm)填充而成，柱效要比经典液相色谱提高很多[43]。HPLC具有高灵敏度、适用范围宽、选择性好、分离效果好、易操作等优点，是应用最广的农药残留检测方法之一，对有机磷和有机氯类农药[44]、氨基甲酸酯类农药[45]、拟除虫菊酯类农药[46]等类型的农药都

5

有很好的检测效果。Boonchiangma等[47]采用液-液微萃取串联HPLC谱检测果汁样品中6中拟除虫菊酯类杀虫剂的残留，6种农药在浓度为2～1500μg/L范围内都具有良好的线性，相关系数(R2)均大于0.995，在实际样品中的平均添加回收率为84%～94%，方法的检出限为2～5μg/L，远低于欧盟制定的拟除虫菊酯类农药在果汁中的MRLs，该方法可以应用于直接测定果汁中拟除虫菊酯类农药的残留检测。Diserens等[48]建立了HPLC-FLD检测苹果、梨和番茄中阿维菌素农药残留方法，样品采用乙腈提取，C18固相萃取净化，采用反向高效液相色谱检测。在添加浓度为10、20和50 μg/kg时，样品的平均添加回收率为88%～

106%。

#### 1.2.2.3 气相色谱-质谱联用法(GC-MS)

GC-MS法于上个世纪50年代后期开始研究，其发展非常迅速，目前已经成为发展最完善、应用最广泛的联用技术，也是世界各国农药残留检测中最为理想的检测方法之一。气质联用同时具有气相色谱高效的分离能力和质谱准确定性和定量的测定能力，其应用非常广泛，在环境污染分析[49]、食品安全分析[50]、医药及其代谢物分析检测等领域中都占有重要的地位。Beltran等[51]采用SPME串联GC-MS检测7种拟除虫菊酯类杀虫剂在水样和蔬菜样品中的残留，7种农药在水样和蔬菜样品种的检出限分别为0.1～2μg/L和0.003～

0.025 mg/kg，在水样中的相对标准偏差均小于20%，在蔬菜样品中的相对标准偏差在25%左右。Lu等[52]建立了GC-MS/MS检测多种水果、蔬菜中73种农药的残留检测方法，在添加浓度为0.10～0.50 mg/kg时，73种农药的平均添加回收率为85.6%～124%，相对标准偏差为0.79%～11.3%。方法的检出限和定量限分别为0.012～18.8μg/kg和0.042～61.8μg/kg，远低于欧盟所制定的MRLs值，完全满足农药多残留检测的要求。

#### 1.2.2.4 液相色谱-质谱联用法(LC-MS)

GC-MS可以用于检测大多数农药的残留，但有些农药以及它们的代谢产物由于极性较强或者对热不是很稳定，往往不适合GC-MS，这时我们可采用LC-MS来检测。液质联用技术于上个世纪70年代开始研究，相比于气质联用技术，它的发展经过了一个较长的实

践和研究阶段，较为理想的商品化分析检测仪器直到90年代才开始出现。液质联用技术同时具有液谱和质谱的优点，不仅具有高灵敏度、高分离性能，同时兼具良好的定性和定量能力。发展至今，液质联用技术已经成为了最具前途的农药残留分析检测手段。目前，LC-MS在各种药类化合物的分析检测方面都有了广泛的应用[53]。Obana等[54]建立了SPE-LC-MS检测果蔬中5种烟碱类杀虫剂农药残留的方法，12种果蔬样品经甲醇提取，SPE小柱净化，LC-MS检测，结果显示，在添加水平为0.1和1 mg/kg时，5种农药的平均添加回收率为70%～95%，相对标准偏差均小于10%，该方法耗时短，易于操作，可以用于烟碱类农药残留的正规检查。Moeder等[55]采用MASE（膜辅助溶剂萃取）串联HPLC-MS

6

检测葡萄酒中的农药残留，方法的定量限可达3 ng/L，检测范围广，灵敏度高，符合葡萄酒中农药残留检测的要求。

#### 1.2.2.5 毛细管电泳技术(Capillary Electrophoresis, CE)

毛细管电泳技术起源于上个世纪70年代，具有成本低、进样量少、柱效高、定性定量时间短、环境污染少等优点[56]。它适合于难以用传统方法来分离和分析的某些样品，比高效液相色谱法的分析能力要高出很多倍。毛细管电泳技术的应用非常广泛，可以用于分离绝大多数的化合物。其在除草剂的分离、农药有效成分测定以及农药残留检测方面都有

了一定的研究与应用[57]。Juan-Garcaí 等[58]采用加压液相萃取和毛细管电泳技术串联质谱分

析水果中的7种农药残留，取得了较好的效果，方法的检出限均小于各自在水果中的MRLs

值。

#### 1.2.2.6 免疫分析法(immunoassay, IA)

近年来，免疫分析法已经成为了农药残留快速检测的研究热点之一。其原理是利用抗体与抗原的特异性反应与现代的一些测试方法相结合来实现某些超微量生物活性物质的检测。免疫分析法一般主要用于高剧毒农药以及农产品中某些致癌物质的初筛，可以快速判断样品中这些物质是否超标。但目前免疫分析法还存在一些问题（比如适用范围较窄，假阳性、假阴性问题不易解决等），需要进一步的研究与发展才能更好的应用于农药残留检测。Garcia-Febrero等[59]采用免疫分析法测定了小麦、大麦、土豆中百草枯的残留，百草枯在小麦、大麦和土豆中的检出限分别为0.037±0.01μg/kg、0.71±0.3μg/kg和0.56±0.10μg/kg，远低于欧盟所制定的百草枯在这些作物中的MRLs值(20μg/kg)。

#### 1.2.2.7 其他方法

##### 1.2.2.7.1 超临界流体色谱法(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)

超临界流体色谱法既具有气相色谱法灵敏度高、分离效果好等特点，又具有液相色谱法能够检测热稳定较差和分子量大的化合物的特点。它还可以使用气相色谱或高效液相色谱的检测器以及与质谱联用，定性和定量分析都十分方便，是未来很有发展潜力的一种农药残留检测方法。Rissato等[60]采用SFC串联GC-ECD检测蜂蜜样品中有机氯、有机磷、有机氮和拟除虫菊酯类农药的残留。结果显示，在添加浓度为0.01～0.1 mg/kg的范围内，大部分农药的添加回收率都在75%～94%之间，方法的检出限均小于0.01 mg/kg，适合与蜂蜜中农药的多残留检测。

##### 1.2.2.7.2 酶抑制法

酶抑制法是目前国内外研究的最为成熟的一种农药残留快速检测技术。它是利用了某些农药（有机磷与氨基甲酸酯类农药）能够对生物体内的乙酰胆碱酯酶(AChE)活性产生抑制

7

作用的原理，根据检测样品中AChE受抑制的不同程度来检测分析这些农药在食品和农产品中的残留量。国内外根据这个原理已经研制出了速测箱、速测卡等一系列类型的新产品，用来检测食品和农产品中有机磷与氨基甲酸酯类农药的残留。但目前能够采用酶抑制法来进行检测的农药种类非常有限，而且它还不能对检测结果进行定性和定量分析，因此它的发展与应用也受到了极大的限制，其功能和酶的性能都还需要进一步提高。Nagatani等[61]采用酶抑制法检测杀虫剂的残留，最低检出限可达0.1 mg/kg。黄永春等[62]采用酶抑制法来检测黄瓜中氨基甲酸酯类农药残留，方法的灵敏度可达0.1～0.2 mg/kg。

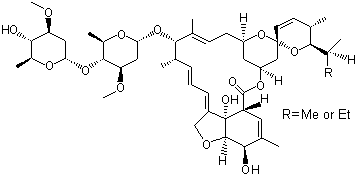
近年来，随着样品前处理技术的飞速发展，先进的检测设备和检测技术不断涌现，色谱技术和色谱-质谱联用技术的日趋完善，农药残留分析检测技术必将不断朝着高通量、高灵敏度、高准确度和低成本的方向发展。

## **1.3** 阿维菌素的研究现状

### 1.3.1 阿维菌素简介

中文通用名：阿维菌素 英文通用名：Abamectin分子式：B1a: C48H72O14；B1b: C47H70O14

分子量：B1a: 873.09；B1b: 859.06分子结构式：



**图1-1 阿维菌素的分子结构式**

**Figure1-1 molecular structural formula of abamectin**

阿维菌素是从土壤微生物阿维链霉菌*Streptomyces avermitilis*的发酵菌丝中分离得到的一种天然混合物，由8个同系物组成，其含量各不相同，主要成分为A1a、A2a、B1a和B2a四种，总含量在80%以上[63]。目前市场上出售的阿维菌素农药的主要有效成分都是B1a+B1b(其中B1a的含量在90%以上、B1b的含量低于5%)，在分析检测中一般以B1a的含量来进行标定。

阿维菌素的原药为晶体状的白色或浅黄色粉末，熔点为157-162℃，可溶于丙酮、甲

8

苯、甲醇、乙腈、乙酸乙酯等有机溶剂中[64]。通常贮存条件下很稳定，在常温状态下，其在pH接近中性的溶液中基本上不会发生分解[65]。

阿维菌素作为一种生物源杀虫杀螨剂，具有杀虫谱广、杀虫效果好等优点，对螨类和

昆虫具有较强的胃毒和触杀作用，并具有一定的熏蒸作用[66]。由于它与其他类型的农药几乎不会产生交互抗性，因此被作为许多高毒农药的替代品而被广泛应用于农作物和果树的害虫防治当中，目前已经在许多国家登记使用[67]。

### 1.3.2 阿维菌素的残留研究现状

阿维菌素的制剂一般为中低毒，但其原药对大鼠的急性经口LD50为10 mg/kg左右，按照中国农药毒性分级标准，属高毒农药。阿维菌素原药对鱼类、蚕和峰都是高毒，但对鸟类低毒。阿维菌素的毒性对哺乳动物也有一定的影响，可能会减弱哺乳动物的繁殖能力。

Ahmed等[68]研究发现，阿维菌素对小鼠的繁殖能力有抑制作用。因此，国际上对阿维菌素在农产品中的残留检测十分重视，世界各国都对其制定了十分严格的最大残留限量标准

[69]. 我国农业部的最新国标规定，阿维菌素的每日允许摄入量(ADI)为0.002 mg/kg bw，其在糙米和水果中的MRLs为0.02 mg/kg，在叶类蔬菜上的MRLs为0.05 mg/kg[70]。欧盟详细规定阿维菌素在果蔬产品、谷物中的MRLs值为0.01 mg/kg[71]。

国内外关于阿维菌素在农产品中的残留检测的报导已经比较多，关于其在农产品及其环境中的降解行为等方面也有一定的研究。由于阿维菌素的分子量大，GC、GC-MS等方法均不适用于阿维菌素的残留检测。目前，阿维菌素农药残留检测方法主要有HPLC-UVD、HPLC-FLD、HPLC-MS等方法。李晶等[72]采用HPLC-UVD检测梨中阿维菌素的残留，最低检测浓度为10μg/kg。高国文[73]建立了HPLC-UVD检测大白菜中阿维菌素的残留，最低检测浓度可达6μg/kg. Hernández -Borges等[74]采用HPLC-FLD检测鳄梨中阿维菌素的残留量，样品经乙腈加水(V: V=8: 2)提取两次，用C18固相萃取墨盒净化，样品的添加回收率为87%～98%，相对标准偏差均小于13%，方法的检出限和定量限分别为1μg/kg和3μg/kg，远低于欧盟制定的阿维菌素在鳄梨中的MRL值。Valenzuela等[75]建立了HPLC-MS检测柑橘类水果中阿维菌素残留量的方法，方法的定量限为2.5μg/kg，回收率为94%～

99%，该方法简单、快速、灵敏度高，适合于检测柑橘中的农药残留。

## **1.4** 研究的主要内容

本研究以阿维菌素在稻田环境中的残留为研究对象，主要研究内容如下：

（1）通过试验研究，建立一个简单、快速、低成本的阿维菌素在水稻上的残留检测方法，为田间试验样品的检测提供基础；

9

（2）通过2012、2013年两年在湖南省长沙市、江苏省句容市和河南省新乡市三地的田间试验，研究5%阿维菌素水乳剂在水稻植株、稻田土壤、田水中的残留消解动态和在水稻植株、谷壳、糙米、稻田土壤中的最终残留量。

10

# 第二章 阿维菌素在水稻上的残留检测分析方法研究

关于阿维菌素农药残留分析检测方法研究的报道较多，主要有HPLC-UVD、HPLC-FLD、HPLC-MS三种方法。但HPLC-UVD的灵敏度较低，较难达到国家农药残留检测的要求，HPLC-MS成本要求较高，难以普及使用。本研究结合实际条件，通过对前处理和检测条件的优化，建立了阿维菌素的HPLC-FLD检测方法。样品经乙腈提取，二氯甲烷净化，浓缩后衍生化，采用荧光检测器检测，取得了较为理想的效果。

## **2.1** 材料与方法

### 2.1.1 仪器设备与试剂

#### 2.1.1.1 仪器设备

515D型带荧光检测器高效液相色谱仪(Wates公司)、RE-52A型旋转蒸发仪（上海亚荣生化仪器厂）、AL204型分析天平（瑞士梅特勒・托利多仪器有限公司）、BL310 sartorius型百分之一天平（德国赛多利斯公司）、HY-B1型回旋振荡器（江苏省金坛市医疗仪器厂）、SHB-Ⅲ型循环水式真空泵（郑州长城科工贸有限公司）、锥形瓶、分液漏斗、圆底烧瓶、容量瓶、移液管、广口布氏漏斗抽滤装置等器皿。

#### 2.1.1.2 试剂

乙腈、甲醇为色谱纯；二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯，无水硫酸钠使用前在恒温干燥箱130℃下烘烤5h以上；衍生化试剂1-甲基咪唑和三氟乙酸酐均为分析纯，现配现用；阿维菌素标准品（纯度为96.7%）和5%阿维菌素水乳剂均由吉林省八达农药有限公司。

### 2.1.2 残留检测试验方法的建立

#### 2.1.2.1 方法原理简述

水稻植株、谷壳、糙米和土壤样品采用乙腈提取，田水样品直接过滤，然后均采用二氯甲烷液液分配萃取，40℃水浴旋转蒸发浓缩后乙腈定容，然后衍生化，最后用带荧光检测器的高效液相色谱仪进行检测分析。

#### 2.1.2.2 标准溶液的配制

用万分之一分析天平准确称取阿维菌素的标准品(纯度为96.7%) 0.0129 g，用乙腈作为

溶剂，将其定容至25 mL，从而得到500 mg/L的阿维菌素母液。然后再以乙腈作为溶剂，把已经配制好的阿维菌素母液分别稀释成质量浓度为0.02、0.10、0.50、1.00和5.00 mg/L的一系列标准工作液，置于冰箱中备用。

11

#### 2.1.2.3 样品的提取与净化

水稻植株、糙米和土壤样品的提取与净化：准确称取10.0 g空白样品于100 mL的具塞锥形瓶中，加入提取溶剂（植株60 mL，糙米和土壤50 mL）后用回旋振荡器振荡提取30

min；静置后取上清液30 mL过滤至250 mL的分液漏斗中，加入5%氯化钠水溶液20 mL，再以二氯甲烷每次30 mL分别萃取3次，有机相经无水硫酸钠脱水后于40℃水浴旋转蒸发至近干，冷却后用2 mL乙腈定容，待衍生化。

谷壳样品的提取与净化：准确称取5.0 g谷壳空白样品于100 mL的具塞锥形瓶中，加入提取溶剂50 mL，用回旋振荡器振荡提取30 min；然后采用用带布氏漏斗的抽滤瓶抽滤，转移至250 mL的分液漏斗中，用50 mL二氯甲烷分三次清洗滤渣，清洗液均抽滤转移至分液漏斗中，于分液漏斗中加入5%氯化钠水溶液20 mL，以二氯甲烷每次30 mL分别萃取3次，有机相经无水硫酸钠脱水后于40℃水浴旋转蒸发至近干，冷却后用2 mL乙腈定容，待衍生化。

田水样品的提取与净化：准确量取20.0 mL田水空白样品，过滤后至125 mL的分液漏斗中，加入5%氯化钠水溶液20 mL，以二氯甲烷每次30 mL分别萃取3次，有机相经无水硫酸钠脱水后于40℃水浴旋转蒸发至近干，冷却后用2 mL乙腈定容，待衍生化。

#### 2.1.2.4 定容样品的衍生化

##### 2.1.2.4.1 衍生化试剂的配制

试剂A: 1-甲基咪唑与乙腈按体积比1: 2混合，现用现配。试剂B：三氟乙酸酐与乙腈按体积比1: 2混合，现用现配。

##### 2.1.2.4.2 衍生化反应

于定容后的浓缩样品中分别加入衍生化试剂A和B各1 mL，迅速摇匀后置于避光的环境中反应30 min，待进样。

#### 2.1.2.5 高效液相色谱检测条件

C18不锈钢色谱柱(5μm, 150×4.6 mm)；流动相为*v*（甲醇）∶*v*(水) =95: 5；流速1.5 mL/min；发射波长470 nm，激发波长365 nm；柱温40℃；进样体积20μL。

### 2.1.3 残留量计算公式

#### 2.1.3.1 样品中阿维菌素的残留量计算公式为：

X = A2C V

A1m Y

###### (式2-1)

其中：X----样品中阿维菌素的残留量，mg/kg；

C---测定用标准溶液浓度，mg/L；

V---测定时样品最终定容体积，mL；

12

A1 ---标准品峰面积；A2 ---样品峰面积；m----样品质量，g；

Y----提取缩分比例。

#### 2.1.3.2 添加回收率x的计算公式为：

x(%)b×100 a

###### (式2-2)

式中：b----添加试验中实际测得的阿维菌素的量，mg/kg；

a----阿维菌素标准品的添加理论量，mg/kg。

## **2.2** 结果与分析

### 2.2.1 标准曲线的建立

分别量取前面配制好的5个浓度的标准工作液各2 mL，衍生化后在本试验建立的检测条件下进行检测，每个浓度做3次平行，取其结果的平均值。把进样浓度x作为横坐标，峰面积y作为纵坐标，来建立标准曲线。结果显示，阿维菌素在质量浓度为0.02～5.00 mg/L的范围内具有非常好的线性关系。其线性方程为y = 183910x+889.03，相关系数(R2)为

0.99996. 结果见表2-1和图2-1.

**表2-1 阿维菌素的进样浓度与峰面积**

Table 2-1 The sample concentrations and peak area of abamectin

| 进样浓度  (mg/L) |  | 峰面积(mV.s) | |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 平行 1 | 平行 2 | 平行 3 | 平均值 |
| 0.02 | 3807 | 3710 | 3686 | 3734 |
| 0.1 | 17197 | 17258 | 17261 | 17239 |
| 0.5 | 91236 | 93784 | 91722 | 92247 |
| 1 | 184996 | 190853 | 191173 | 189007 |
| 5 | 919022 | 909218 | 930858 | 919699 |

13



y = 1839010x + 889.03 R2 = 0.99996

1000000

800000

600000

峰面积(mV.s)

400000

200000

0

0 1 2 3 4 5 6

进样浓度(mg/L)

**图2-1 阿维菌素的标准曲线**

**Figure** **2-1** **The standard curve of abamectin**

### 2.2.2 提取溶剂的选择

阿维菌素的提取溶剂有多种，本试验探讨了甲醇、丙酮和乙酸乙酯、乙腈4种常用提取溶剂的提取效果。称取一定量的植株、谷壳、糙米和土壤空白样品，添加0.1 mg/kg的阿维菌素标准溶液，比较这4种提取溶剂的提取效果，结果见表2-2。

**表2-2 不同提取溶剂的提取效果**

**Table** **2-2** **The extraction effects of different extraction solvents**

提取效果(%)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 植株 | 谷壳 | 糙米 | 土壤 |
| 甲醇 | 113.57 | 123.64 | 101.93 | 98.26 |
| 丙酮 | 118.52 | 114.08 | 95.45 | 105.37 |
| 乙酸乙酯 | 55.87 | 62.13 | 68.78 | 65.92 |
| 乙腈 | 82.29 | 90.18 | 88.43 | 92.58 |

提取溶剂

由上表可以看出，4种提取剂均能提取出阿维菌素。但由于水稻植株和谷壳中有较多的色素等杂质，当用甲醇和丙酮提取时，提取过程中也会提取出色素等杂质，回收率超过标准，故试验中不选择这两种提取剂；乙酸乙酯提取时无杂质干扰，但乙酸乙酯在植株、谷壳、糙米及土壤中的提取效果均不到70%，故不采用乙酸乙酯作为提取溶剂；当用乙腈提取时4种基质中阿维菌素的回收率均达到80%以上，且目标峰附近也没有杂质峰干扰，故本试验选择乙腈作为提取溶剂。

14

### 2.2.3 提取方式的选择

采用乙腈作为提取溶剂，比较了机械振荡提取和超声提取的效果。称取一定量的植株、谷壳、糙米和土壤空白样品，添加0.1 mg/kg的阿维菌素标准溶液，静置后加入一定量的乙腈，并分别采用回旋振荡器振荡提取和超声提取，结果见表2-3。

**表2-3 不同提取方式的提取效果**

**Table2-3 The extraction effects of different extraction methods**

提取效果(%)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 提取方式 | 植株 | 谷壳 | 糙米 | 土壤 |
| 振荡提取 | 86.39 | 84.98 | 83.99 | 87.01 |
| 超声提取 | 42.68 | 67.86 | 65.88 | 80.30 |

由上表可以看到，分别采用振荡提取和超声提取时，在4种基质中，采用振荡提取时的提取效果比采用超声提取时要高，因此本试验采用回旋振荡器振荡提取的方式来提取阿维菌素。

### 2.2.4 提取时间的选择

称取10.0g糙米空白样品，添加0.1 mg/kg的阿维菌素标准溶液，静置后加入50 mL

乙腈，并置于回旋振荡器上振荡提取，比较了振荡时间分别为10 min、20 min、30 min 和

1h时的提取效果，结果见表3-3。

**表2-3 不同提取时间的提取效果**

Table 2-3 The extraction effects of different extraction durations

| 提取时间 | 提取效果(%) |
| --- | --- |
| 10min | 57.64 |
| 20min | 72.65 |
| 30min | 83.95 |
| 1h | 85.51 |

由上表可以看出，提取的时间越长，提取效果越好。1 h时的提取效果虽然比30 min时要好，但其结果无显著性提高。为了减少前处理的时间，本试验选择30 min作为适宜的提取时间。

### 2.2.5 方法的准确度与精密度

在水稻的空白植株、谷壳、糙米、土壤以及田水样品中做添加回收试验，三个添加水平分别为0.01、0.10和0.50 mg/kg，每个添加水平设5次重复，按2.1.2中的分析方法经提取净化、衍生化和HPLC测定，计算添加回收率。结果表明：在0.01、0.10和0.50 mg/kg三个添加水平下，阿维菌素在水稻植株、谷壳、糙米、土壤和田水中的平均回收率分别为

15

79.13%～84.54%、84.77%～91.52%、80.61%～86.84%, 83.65%～90.09%和95.03% ～

102.98%；相对标准偏差(RSD)分别为3.17%～6.04%、3.48%～4.47%、3.70%～5.81%、

4.02%～6.71%和3.10%～4.47%，方法的准确度和精密度均与国家相关农药残留检测分析的标准与要求相符合，结果见表2-2。

**表2-2 阿维菌素在植株、谷壳、糙米、土壤和田水中的添加回收率和相对标准偏差(n=5)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  | 添加回收率(%) | |  |  | 相对标准偏差  (%) |
| 样品  名称 | 添加浓度  (mg/kg) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 平均值 |
|  | 0.01 | 84.14 | 85.57 | 79.20 | 77.40 | 73.96 | 80.05 | 5.99 |
| 植株 | 0.1 | 86.68 | 78.46 | 81.28 | 84.53 | 91.76 | 84.54 | 6.04 |
|  | 0.5 | 78.81 | 81.98 | 77.43 | 76.10 | 81.33 | 79.13 | 3.17 |
|  | 0.01 | 95.98 | 92.56 | 89.36 | 92.10 | 87.60 | 91.52 | 3.51 |
| 谷壳 | 0.1 | 85.52 | 85.24 | 88.83 | 83.45 | 80.79 | 84.77 | 3.48 |
|  | 0.5 | 81.46 | 86.41 | 87.58 | 82.22 | 90.64 | 85.66 | 4.47 |
|  | 0.01 | 84.43 | 87.00 | 88.49 | 80.32 | 93.95 | 86.84 | 5.81 |
| 糙米 | 0.1 | 86.88 | 87.56 | 89.38 | 84.58 | 81.13 | 85.90 | 3.70 |
|  | 0.5 | 85.03 | 78.85 | 80.96 | 83.30 | 74.93 | 80.61 | 4.90 |
|  | 0.01 | 81.52 | 90.18 | 86.21 | 78.50 | 88.27 | 84.94 | 5.69 |
| 土壤 | 0.1 | 79.30 | 86.10 | 81.31 | 87.49 | 84.07 | 83.65 | 4.02 |
|  | 0.5 | 90.73 | 81.55 | 87.00 | 96.76 | 94.43 | 90.09 | 6.71 |
|  | 0.01 | 98.31 | 104.82 | 106.50 | 103.86 | 101.41 | 102.98 | 3.10 |
| 田水 | 0.1 | 90.12 | 101.05 | 94.53 | 92.34 | 97.08 | 95.03 | 4.47 |
|  | 0.5 | 97.75 | 95.60 | 88.89 | 94.00 | 98.91 | 95.03 | 4.13 |

**Table** **2-2** **The recoveries and relative standard deviations of abamectin in plants, husk, rice, soil and water (n=5)**

### 2.2.6 方法的灵敏度

本试验用最小检出限和最低检测浓度来表示方法的灵敏度。按3倍噪音来计算，在本

色谱测定条件下，阿维菌素在水稻植株、土壤、谷壳、糙米和田水5类样品中的最小检出

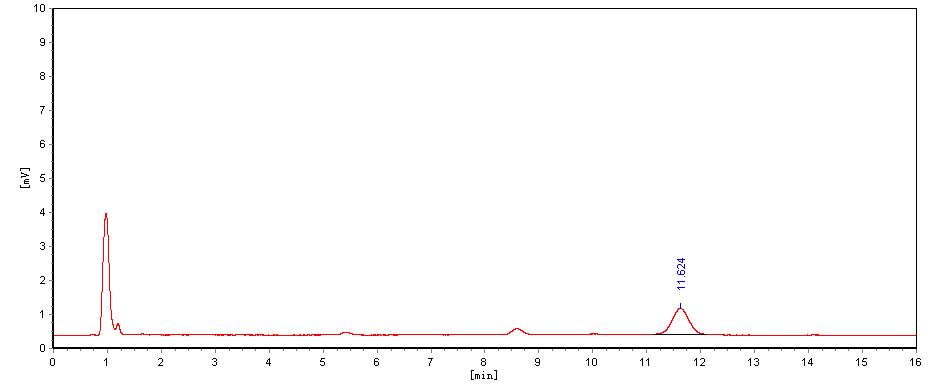
量均为0.2 ng，在水稻植株、土壤、谷壳、糙米和田水5类样品中的最低检测浓度分别为

0.002 mg/kg、0.002 mg/kg、0.004 mg/kg、0.002 mg/kg和0.001 mg/kg。

### 2.2.7 典型色谱图

在建立的检测方法下，阿维菌素的标样色谱图，糙米、谷壳、田水、土壤、植株的空白与添加典型色谱图见图2-2。由图中可以看出，阿维菌素0.1 mg/kg标样的峰形非常对称，糙米、谷壳、田水、土壤、植株的空白色谱图在出峰时间段均没有杂质干扰，且添加色谱图的峰形良好。

16



A阿维菌素0.1 mg/kg标样色谱图



B糙米空白样品色谱图



C 糙米0.1 mg/kg水平添加色谱图

17



D 谷壳空白样品色谱图



E 谷壳0.1 mg/kg水平添加色谱图



F 田水空白样品色谱图

18



G 田水0.01 mg/kg水平添加色谱图



H土壤空白样品色谱图



I 土壤0.1 mg/kg水平添加色谱图

19



J 植株空白样品色谱图



K植株0.1 mg/kg水平添加色谱图**图2-2 阿维菌素的典型色谱图**

**Figure** **2-2** **The typical chromatograms of abamectin**

## **2.3** 小结

通过试验研究，建立了高效液相色谱-荧光法检测阿维菌素在水稻植株、谷壳、糙米、土壤及田水样品中残留的检测分析方法。在添加回收试验中，当添加水平为0. 01～0.50

mg/kg时，阿维菌素在水稻植株、谷壳、糙米、土壤及田水5种样品中的平均添加回收率为79.13%～102.98%，相对标准偏差为3.10%～6.71%。在建立的检测条件下，阿维菌素在糙米样品中最低检测浓度可达0.002 mg/kg，远低于我国农业部规定的其在糙米中的最大残留限量(MRL值为0.02 mg/kg)。该方法操作较简单，基本无杂质干扰，无需过柱，大大缩短了前处理的时间，准确度、精密度、灵敏度及稳定性均与国家相关农药残留分析检测标准与要求相符合。

20

# 第三章 5%阿维菌素水乳剂在水稻上的残留消解动态及最终残留

水稻作为我国主要的经济作物之一，也是我国南方最主要的粮食来源。近年来，水稻病虫害有逐渐加重的趋势，水稻的产量受到了严重的威胁，农药的大量使用已无法避免。阿维菌素作为一种生物源杀虫剂，对水稻上的二化螟、三化螟、稻纵卷叶螟等主要害虫都有很好的防治效果，已广泛应用于我国水稻害虫防治当中。目前国内外关于阿维菌素残留消解的报道多为果蔬产品，在水稻上的残留消解也有一定的研究，但5%阿维菌素水乳剂在水稻上残留消解研究还尚为有报道。本文通过对5%阿维菌素水乳剂在稻田环境中的残留消解和最终残留研究，拟对阿维菌素在水稻上的合理使用及其安全性评价提供科学依据。

## **3.1** 材料与方法

### 3.1.1 田间试验设计

#### 3.1.1.1 田间试验设计方案

本田间试验设计参照《农药残留试验准则》(NY/T 788-2004)和《农药登记残留田间试验标准操作规程》中(SOP FT-02-01和SOP FT-03-01)要求设试验小区。每个小区的面积为30 m2，每个试验重复3个小区，随机排列，小区间设保护带，另设对照小区。田间试验方案见表3-1。

**表3-1 田间试验方案**

**Table** **3-1** **The field trials design**

试验样品

内容种类

施药浓度

(G a. i/ha)

施药施药间

次数隔期

首次施处理小区

药时间编号编号

消解动态试验

水稻植株150 1—分蘖初期Ⅰ1, 2, 3

田水、土壤150 1—分蘖初期Ⅱ4, 5,6

收获前21 dⅢ7,8,9

最终残留试验

对照

水稻植株、稻穗、土壤

水稻植株、

10.5

15.75

2 7d

3 7d

2 7d

3 7d

收获前 28 d Ⅳ 10,11,12

收获前 28 d Ⅴ 13,14,15

收获前 35 d Ⅵ 16,17,18

收获前 21 d Ⅶ 19,20,21

收获前 28 d Ⅷ 22,23,24

收获前 28 d Ⅸ 25,26,27

收获前 35 d Ⅹ 28,29,30

田水、土

试验

壤、稻穗

不施药———Ⅺ31

21

#### 3.1.1.2 试验时间

农药残留田间试验的时间一般情况下均为两年，本田间试验的时间为2012年和2013

年两年时间。

#### 3.1.1.3 试验地点

农药残留田间试验的地点一般选择三个具有代表性的地点，本田间试验的地点为湖南省宁乡县历经铺乡、江苏省句容市石狮镇、河南省新乡市原阳县祝楼乡三个地点。

#### 3.1.1.4 试验作物

水稻，品种为湘晚籼17号、镇稻10号和垦育20。

#### 3.1.1.5 试验农药

5%阿维菌素水乳剂，在水稻上的推荐使用制剂量：150～210 g/ha (7.5～10.5 g a. i/ha)；施药方法：喷雾；施药次数：2次；推荐的施药间隔期为7 d。

#### 3.1.1.6 试验地点的土壤类型及试验期间的气候条件

**表3-2 试验地点的土壤类型与气候条件**

Table 3-2 The soil types and climate conditions of test sites

| 试验地点 | 土壤类型 | pH | 气候类型 | 平均气温  （℃） | 总日照时数(h) | 总降雨量(mm) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 湖南 | 青夹泥 | 6.3 | 大陆性中亚热带季风湿润气候 | 22.6 | 268.0 | 61.6 |
| 江苏 | 马肝土 | 6.8 | 亚热带湿润气候 | 24.6 | 733.6 | 224.9 |
| 河南 | 粘土 | 7.6 | 暖温带-亚热带、 湿润-半湿润季风气候 | 22.0 | 282.3 | 170.0 |

### 3.1.2 消解动态试验

#### 3.1.2.1 水稻植株消解动态试验

5%阿维菌素水乳剂于水稻分蘖初期田间均匀喷雾施药（喷雾器型号：华信HX-16A-5；喷雾压力：0.25～0.35 Mpa），每667 m2兑水45L，施药剂量为制剂量3000g/ha(150 g a. i/ha)，施药后2 h、4 h、8 h、1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d和2 1d后分别采集水稻植株样品。试验小区的面积均为30 m2，重复3个小区。另设清水空白对照小区，且每个不同处理间设保护间隔区。

#### 3.1.2.2 稻田土壤和田水的消解动态试验

土壤和田水的动态试验设1个小区单独施药，小区面积30 m2，重复3个小区。5%阿维菌素水乳剂施药剂量为制剂量3000 g/ha(150 g a. i/ha)，施药后2 h、4 h、8 h、1 d、2 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d和21 d后分别采集土壤和田水样品。另设清水空白对照小区，

22

每个不同处理间均设保护间隔区。

### 3.1.3 最终残留试验

5%阿维菌素水乳剂设低浓度210 g/ha(10.5 g a. i/ha)和高浓度315 g/ha(15.75g a. i/ha)两个施药浓度，按照表3-1中设计的施药时间开始第1次施药，两个施药浓度分别都施药2 次

和3次，每次施药的间隔期均为7 d。距最后一次施药14 d、21 d后分别采集水稻植株、

稻穗及土壤样品。每处理重复3个小区，每个小区面积均为30 m2，另设清水空白对照小区，每个不同处理间均设保护间隔区。

### 3.1.4 田间试验样品的采集与制备

#### 3.1.4.1 田间消解动态试验样品的采集与制备

水稻植株动态样品的采集与制备：在小区内按随机方法，采集生长正常的全株（土表以上去根的全株）4株～12株，取样量不少于2 kg，每个小区周围0.5米的范围内不采集样品。将采集的水稻植株样品剪成1 cm以下的小段，将其混合均匀，并采用四分法进行缩分，取500 g装入封口容器中，在容器内外壁上各贴上标签，然后将其贮存于-20℃冰柜中保存。

土壤动态样品的采集与制备：在试验小区中随机取样，选择8个以上采样点收集土壤样品，消解动态试验取土深度0～10 cm，每小区采样量不少于2 kg，每个小区周围0.5米的范围内不采集样品。将采集的土壤样品在不锈钢盆中混合均匀后，经过杂质去除后取500 g装入封口容器中，在容器内外壁上各贴上标签，然后将其贮存于-20℃冰柜中保存。

田水动态样品的采集与制备：在试验小区中随机取样，选择10个以上采样点收集田

水样品，总取样量不少于10 L，每个小区周围0.5米的范围内不采集样品。将所有采集的田水样品倒入盆中混合均匀后，取500 mL过滤后装入样品瓶中，在样品瓶的外壁上贴上标签，然后将其贮存于-20℃冰柜中保存。

#### 3.1.4.2 田间最终残留试验样品的采集与制备

最终残留水稻植株样品的采集与制备：在小区内按随机方法，采集生长正常的水稻植株全株（土表以上去根的全株）4株～12株，取样量不少于2 kg，每个小区周围0.5米的范围内不采集样品。将采集的水稻植株样品剪成1 cm以下的小段，将其混合均匀后，采用四分法进行缩分，取500 g装入封口容器中，在容器内外壁上各贴上标签，然后将其贮存于-20℃冰柜中保存。

最终残留稻穗样品的采集与制备：在小区中随机剪取生长正常的稻穗，采集12点以

上，取样量不少于5 kg，每个小区周围0.5米的范围内不采集样品。将所采的稻穗样品晾干后，用出糙机脱壳，然后用四分法分别取500 g糙米和200 g稻壳装入封口容器中，在

23

容器内外壁上各贴上标签，然后将其贮存于-20℃冰柜中保存。

最终残留土壤样品的采集与制备：在试验小区中选择6～12个采样点随机取样，取土深度为0～15 cm，每小区采样量不少于2 kg，每个小区周围0.5米的范围内不采集样品。将所有采集的土壤样品在不锈钢盆中混合均匀，经过杂质去除和研磨后过20目筛（含水量较高的土壤可不过筛），过筛后充分混匀，用四分法取500 g装入封口容器中，在容器内外壁上各贴上标签，然后将其贮存于-20℃冰柜中保存。

#### 3.1.4.3 田间对照样品的采集与制备

消解动态试验、最终残留试验采样期间均按随机方式采集对照小区的水稻植株、土壤、田水和稻穗样品，植株和土壤的采样量不少于3 kg，田水的采样量不少于3000 mL，稻穗

的采样量不少于10 kg。

### 3.1.5 田间试验样品的检测

把采集制备好的田间试验样品采用2.1.2中的方法进行检测分析。

## **3.2** 结果与分析

### 3.2.1 阿维菌素在水稻上的残留消解动态结果

#### 3.2.1.1 阿维菌素在水稻植株中的残留消解动态

以高剂量3000 g/ha(150 g a. i/ha)于水稻分蘖期施药一次，测定5%阿维菌素水乳剂在水稻植株中的残留消解动态，两年三地的试验结果见表3-3、3-4。根据所得的数据，以采样的时间为横坐标，以残留量为纵坐标来建立5%阿维菌素EW在水稻植株中的残留消解曲线，如图3-1、3-2所示。

**表3-3 阿维菌素在水稻植株中的残留消解动态试验结果(2012年)**

Table3-3 The residues dissipation dynamic test results of abamectin in rice plant (2012)

| 湖南省宁乡县 | | | 江苏省句容市 | | 河南省新乡市 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间(d) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) |
| 0.083 | 1.95 | — | 8.36 | — | 4.88 | — |
| 0.167 | 1.25 | 35.8 | 6.56 | 21.6 | 4.85 | 0.7 |
| 0.333 | 0.699 | 64.2 | 4.29 | 48.7 | 2.62 | 46.3 |
| 1 | 0.0809 | 95.9 | 2.97 | 64.4 | 1.93 | 60.5 |
| 2 | 0.0264 | 98.6 | 2.66 | 68.2 | 0.882 | 81.9 |
| 3 | 0.0210 | 98.9 | 1.18 | 85.9 | 0.642 | 86.9 |
| 5 | 0.0143 | 99.3 | 0.355 | 95.8 | 0.157 | 96.8 |
| 7 | ND | — | 0.227 | 97.3 | 0.0133 | 99.7 |

24

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 10 | ND | — | 0.183 | 97.8 | ND | — |
| 14 | ND | — | 0.101 | 98.8 | ND | — |
| 21 | ND | — | 0.0356 | 99.6 | ND | — |
| 消解方程 | Y=0.7335e-0.9973x | | Y=3.6383e-0.2573x | | Y=4.8153e-0.7816x | |
| R2 | 0.758 |  | 0.8791 |  | 0.975 | |
| T1/2(d) | 0.70 |  | 2.69 |  | 0.89 | |

注：“ND”表示“未检出”。

**表3-4 阿维菌素在水稻植株中的残留消解动态试验结果(2013年)**

Table3-4 The residues dissipation dynamic test results of abamectin in rice plant (2013)

| 湖南省宁乡县 | | | 江苏省句容市 | | 河南省新乡市 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间(d) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) |
| 0.083 | 4.52 | — | 1.57 | — | 3.84 | — |
| 0.167 | 3.64 | 19.6 | 1.42 | 9.6 | 3.51 | 8.5 |
| 0.333 | 2.35 | 48.1 | 1.37 | 12.3 | 2.85 | 25.7 |
| 1 | 1.26 | 72.3 | 0.988 | 37.0 | 1.21 | 68.6 |
| 2 | 1.02 | 77.5 | 0.950 | 39.4 | 0.532 | 86.1 |
| 3 | 0.940 | 79.2 | 0.470 | 70.0 | 0.129 | 96.6 |
| 5 | 0.711 | 84.3 | 0.184 | 88.3 | 0.0480 | 98.7 |
| 7 | 0.116 | 97.4 | 0.0366 | 97.7 | 0.0169 | 99.6 |
| 10 | 0.0961 | 97.9 | 0.0282 | 98.2 | ND | — |
| 14 | 0.0619 | 98.6 | ND | — | ND | — |
| 21 | 0.0541 | 98.8 | ND | — | ND | — |
| 消解方程 | Y=1.9476e-0.2207x | | Y=1.6329e-0.4437x | | Y=3.1179e-0.8103x | |
| R2 | 0.821 |  | 0.9619 |  | 0.9671 | |
| T1/2(d) | 3.14 |  | 1.56 |  | 0.86 | |

9.00



8.00

7.00

残留量(mg/kg)

6.00

5.00

4.00

3.00

2.00

1.00

0.00

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 湖南：Y=0.7335e-0.9973x, R2=0.758 |  |
| 江苏：Y=3.6383e-0.2573x, R2=0.8391 |  |
| 河南：Y=4.8153e-0.7816x, R2=0.9327 |  |
|  | 湖南 |
|  | 江苏 |
|  | 河南 |
|  |  |  |

0 5 10 15 20 25

时间(d)

**图3-1** **阿维菌素在水稻植株中的消解曲线(2012年) Figure3-1 The dissipation curve of abamectin in rice plants (2012)**

25

5.00

4.50

4.00

3.50

残留量(mg/kg)

3.00

湖南：Y=1.9476e-0.2207x, R2=0.821江苏：Y=1.6329e-0.4437x, R2=0.9619河南：Y=3.1179e-0.8103x, R2=0.9671

湖南

2.50 江苏

2.00

1.50

1.00

0.50

0.00

河南

0 5 10 15 20 25

时间(d)

**图3-2** **阿维菌素在水稻植株中的消解曲线(2013年) Figure3-2 The dissipation curve of abamectin in rice plants (2013)**

根据表3-3可以看到2012年在湖南、江苏及河南三地试验田水稻植株上5%阿维菌素水乳剂的原始沉积量(2 h)分别为1.95 mg/kg、8.36 mg/kg、4.88 mg/kg。在施药5 d后，湖南省试验田水稻植株上的阿维菌素就降解了99%以上，江苏省与河南省阿维菌素的降解率也超过了95%。根据表3-4可以看到，2013年在湖南、江苏及河南三地试验田水稻植株上

5%阿维菌素水乳剂的原始沉积量分别为4.52 mg/kg、1.57 mg/kg、3.84 mg/kg。河南省试验田水稻植株上的阿维菌素在施药3d后消解率就达到了96.6%，而在施药7 d后，三地试验田的阿维菌素消解率均达到了97%以上。总的来看，5%阿维菌素水乳剂在水稻植株上消解较快，半衰期为0.70～3.14 d。

#### 3.2.1.2 阿维菌素在稻田土壤中的残留消解动态

以高剂量制剂量3000 g/ha(150 g a. i/ha)施药一次，测定5%阿维菌素水乳剂在稻田土壤中的残留消解动态，两年三地的试验结果见表3-5、3-6。根据所得的数据，以采样的时间为横坐标，以残留量为纵坐标来建立5%阿维菌素水乳剂在稻田土壤中的残留消解曲线，如图3-3、3-4所示。

**表3-5 阿维菌素在稻田土壤中的残留消解动态试验结果(2012年)**

Table3-5 The residues dissipation dynamic test results of abamectin in rice soil (2012)

| 湖南省宁乡县 | | | 江苏省句容市 | | 河南省新乡市 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间(d) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) |
| 0.083 | 0.121 | — | 0.112 | — | 0.315 | — |
| 0.167 | 0.0909 | 24.8 | 0.0471 | 58.0 | 0.208 | 34.0 |
| 0.333 | 0.0791 | 34.5 | 0.0393 | 65.0 | 0.202 | 35.8 |
| 1 | 0.0628 | 48.0 | 0.0332 | 70.4 | 0.183 | 41.9 |

26

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2 | 0.0389 | 67.8 | 0.0303 | 73.0 | 0.0831 | 73.6 |
| 3 | 0.0331 | 72.6 | 0.0292 | 74.0 | 0.0607 | 80.7 |
| 5 | 0.0317 | 73.8 | 0.0249 | 77.8 | 0.0294 | 90.7 |
| 7 | 0.0296 | 75.5 | 0.0181 | 83.9 | 0.0268 | 91.5 |
| 10 | 0.0293 | 75.7 | 0.0122 | 89.1 | 0.0133 | 95.8 |
| 14 | 0.0216 | 82.1 | 0.0114 | 89.8 | 0.0126 | 96.0 |
| 21 | 0.0128 | 89.4 | 0.00990 | 91.2 | 0.0101 | 96.8 |
| 消解方程 | Y=0.0678e-0.0875x | | Y=0.0438e-0.0897x | | Y=0.1465e-0.1669x | |
| R2 | 0.7763 |  | 0.7258 |  | 0.7914 | |
| T1/2 (d) | 7.92 |  | 7.73 |  | 4.15 | |

**表3-6 阿维菌素在稻田土壤中的残留消解动态试验结果(2013年)**

Table3-6 The residues dissipation dynamic test results of abamectin in rice soil (2013)

| 湖南省宁乡县 | | | 江苏省句容市 | | 河南省新乡市 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间(d) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率(%) |
| 0.083 | 0.112 | — | 0.0686 | — | 0.213 | — |
| 0.167 | 0.0961 | 14.2 | 0.0433 | 36.9 | 0.174 | 18.2 |
| 0.333 | 0.0592 | 47.2 | 0.0317 | 53.8 | 0.136 | 36.2 |
| 1 | 0.0358 | 68.1 | 0.0284 | 58.6 | 0.0970 | 54.5 |
| 2 | 0.0305 | 72.8 | 0.0201 | 70.7 | 0.0518 | 75.7 |
| 3 | 0.0259 | 76.8 | 0.0157 | 77.1 | 0.0369 | 82.7 |
| 5 | 0.0228 | 79.6 | 0.0121 | 82.3 | 0.0297 | 86.1 |
| 7 | 0.0151 | 86.5 | 0.0108 | 84.3 | 0.0225 | 89.4 |
| 10 | 0.0144 | 87.1 | 0.00982 | 85.7 | 0.0162 | 92.4 |
| 14 | 0.0140 | 87.5 | 0.00795 | 88.4 | 0.0117 | 94.5 |
| 21 | 0.0136 | 87.8 | 0.00663 | 90.3 | 0.00951 | 95.5 |
| 消解方程 | Y=0.0497e-0.0879x | | Y=0.0305e-0.0932x | | Y=0.1004e-0.1436x | |
| R2 | 0.6002 |  | 0.7139 |  | 0.7831 | |
| T1/2 (d) | 7.89 |  | 7.44 |  | 4.83 | |

27

0.350

0.300

0.250

残留量(mg/kg)

湖南：Y=0.0678e-0.0875x, R2=0.7763江苏：Y=0.0438e-0.0897x, R2=0.7258



河南：Y=0.1465e-0.1669x, R2=0.7914

湖南

0.200 江苏

0.150 河南

0.100

0.050

0.000

0 5 10 15 20 25

时间(d)

**图3-3** **阿维菌素在稻田土壤中的消解曲线(2012年) Figure3-3 The dissipation curve of abamectin in rice soil (2012)**

0.250

0.200

残留量(mg/kg)

0.150

0.100

0.050

0.000

南苏南

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 湖南：Y=0.0497e-0.0879x，R2=0.6002 |  |
| 江苏：Y=0.0305e-0.0932x，R2=0.7139 |  |
| 河南：Y=0.1004e-0.1436x，R2=0.7831 |  |
|  | 湖 |
|  | 江 |
|  | 河 |
|  |  |  |

0 5 10 15 20 25

时间(d)

**图3-4** **阿维菌素在稻田土壤中的消解曲线(2013年) Figure3-4 The dissipation curve of abamectin in rice soil (2013)**

根据表3-5、3-6可以看到，2012年阿维菌素在湖南、江苏及河南三地试验田土壤中的原始沉积量分别为0.121 mg/kg、0.112 mg/kg、0.315 mg/kg；2013年阿维菌素年在湖南、江苏及河南三地试验田稻田土壤中的原始沉积量分别为0.112 mg/kg、0.0686 mg/kg、0.213

mg/kg。综合两年田间试验结果来看，湖南省试验田土壤中的阿维菌素降解最慢，在施药21 d后消解率仍低于90%，江苏试验田次之，河南试验田降解最快，可能与三地土壤的性质不同有关。总体看来，5%阿维菌素水乳剂在稻田土壤中消解比较慢，半衰期在4.15～7.92

d之间，可能是因为土壤对阿维菌素有较强的吸附作用。

#### 3.2.1.3 阿维菌素在田水中的残留消解动态

以高剂量制剂量3000 g/ha(150 g a. i/ha)施药一次，测定5%阿维菌素水乳剂在田水中的

28

残留消解动态，两年三地的试验结果见表3-7、3-8。根据所得的数据，以采样的时间为横坐标，以残留量为纵坐标来建立5%阿维菌素水乳剂在田水中的残留消解曲线，如图3-5、3-6所示。

**表3-7 阿维菌素在田水中的残留消解动态试验结果(2012年)**

Table3-7 The residues dissipation dynamic test results of abamectin in water (2012)

| 湖南省宁乡县 | | | 江苏省句容市 | | 河南省新乡市 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间(d) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) |
| 0.083 | 0.130 | — | 0.0357 | — | 0.133 | — |
| 0.167 | 0.0731 | 43.6 | 0.0191 | 46.6 | 0.0663 | 50.1 |
| 0.333 | 0.0602 | 53.6 | 0.0160 | 55.2 | 0.0587 | 55.9 |
| 1 | 0.0279 | 78.5 | 0.00637 | 82.1 | 0.0245 | 81.6 |
| 2 | 0.00533 | 95.9 | 0.00608 | 83.0 | 0.00905 | 93.2 |
| 3 | 0.00217 | 98.3 | 0.00416 | 88.3 | 0.00336 | 97.5 |
| 5 | ND | — | 0.00210 | 94.4 | ND | — |
| 7 | ND | — | 0.00127 | 96.4 | ND | — |
| 10 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 14 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 21 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 消解方程 | Y=0.1057e-1.3571x | | Y=0.018e-0.4214x | | Y=0.0957e-1.1539x | |
| R2 | 0.9813 |  | 0.878 |  | 0.9704 | |
| T1/2(d) | 0.51 |  | 1.65 |  | 0.60 | |

**表3-8 阿维菌素在田水中的残留消解动态试验结果(2013年)**

Table 3-8 The residues dissipation dynamic test results of abamectin in water (2013)

| 湖南省宁乡县 | | | 江苏省句容市 | | 河南省新乡市 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间(d) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) | 残留量  (mg/kg) | 消解率  (%) |
| 0.083 | 0.137 | — | 0.0367 | — | 0.182 | — |
| 0.167 | 0.0625 | 54.4 | 0.0216 | 41.1 | 0.0923 | 49.3 |
| 0.333 | 0.0384 | 71.9 | 0.0111 | 69.9 | 0.0792 | 56.5 |
| 1 | 0.0189 | 86.2 | 0.00424 | 88.5 | 0.0374 | 79.5 |
| 2 | 0.0101 | 92.6 | 0.00207 | 94.4 | 0.00955 | 94.8 |
| 3 | 0.00942 | 93.1 | 0.00104 | 97.2 | 0.00396 | 97.8 |
| 5 | 0.00299 | 97.8 | ND | — | ND | — |
| 7 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 10 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 14 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 21 | ND | — | ND | — | ND | — |
| 消解方程 | Y=0.0623e-0.6583x | | Y=0.0225e-1.1211x | | Y=0.1356e-1.2313x | |

29

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | R2 | 0.861 | 0.9084 | 0.9748 |  |
|  | T1/2(d) | 1.05 | 0.62 | 0.56 |  |

0.140

0.120

0.100

残留量(mg/kg)

0.080

0.060

0.040

0.020

0.000



南苏南

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 湖南：Y=0.1057e-1.3571x，R2=0.9813 |  |
| 江苏：Y=0.018e-0.4214x，R2=0.878 |  |
| 河南：Y=0.0957e-1.1539x，R2=0.9704 |  |
|  | 湖 |
|  | 江 |
|  | 河 |
|  |  |  |

0 2 4 6 8

时间(d)

**图3-5** **阿维菌素在田水中的消解曲线(2012年) Figure3-5 The dissipation curve of abamectin in water (2012)**

0.200

0.180

0.160

0.140

残留量(mg/kg)

0.120

0.100

0.080

0.060

0.040

0.020

0.000



湖南：Y=0.0623e-0.6583x，R2=0.861

江苏：Y=0.0225e-1.1211x，R2=0.9084

河南：Y=0.1356e-1.2313x，R2=0.9748

湖南

江苏

河南

0 1 2 3 4 5 6

时间(d)

**3-6 阿维菌素在田水中的消解曲线(2013年)**

**Figure** **3-6** **The dissipation curve of abamectin in water (2013)**

根据表3-7、3-8可以看到，阿维菌素在湖南、江苏及河南三地试验田田水中2012年的原始沉积量分别为0.130 mg/kg、0.0357 mg/kg和0.133 mg/kg；2013年的原始沉积量分别为0.137 mg/kg、0.0637 mg/kg和0.182 mg/kg。在施药5 d后，两年三地的试验田田水中的阿维菌素均降解了90%以上，而在施药10 d后，所有试验田田水中均无阿维菌素残留检出。总体来看，5%阿维菌素在田水中消解的非常快，半衰期仅为0.51～1.65 d。

5%阿维菌素水乳剂在不同试验点的原始沉积量和降解半衰期均有所差异，原因可能有以下几个方面：一是配药、施药以及取样人员不一样，存在操作上的差异；二是水稻生长

30

趋势和种植密集程度不一致；三是气候条件的影响；四是土壤性质的影响。

### 3.2.2 阿维菌素在水稻上的最终残留结果

分别以低浓度和高浓度两个浓度的 5%阿维菌素水乳剂各施药 2 次和 3 次，施药间隔 7 d，离最后一次施药后 14 d、21 d 时分别采样分析，测定其在水稻植株、糙米、土壤和谷壳样品中的最终残留量，结果见表 3-9～3-12。

**表3-9 阿维菌素在水稻植株中的最终残留试验结果**

**Table** **3-9** **The final residues test results of abamectin in rice plant**

施药残留量(mg/kg)

浓度

(g/ha)

施药 采样时

次数间（d）

2012年2013 年

湖南江苏河南湖南江苏河南

2

210

3

2

315

3

14 ND 0.00542 ND 0.00544 ND ND

21 ND 0.00778 ND ND ND ND 14 ND 0.0164 ND 0.0174 0.0164 ND 21 ND 0.00578 ND 0.00937 ND ND 14 ND 0.0132 ND 0.0283 0.0153 ND 21 ND 0.0114 ND 0.0109 0.0132 ND 14 ND 0.0176 ND 0.0338 0.0240 ND 21 ND 0.0123 ND 0.0221 0.0179 ND

由表3-9可以看出，除了2012年湖南和河南以及2013年河南试验田的水稻植株样品中均未有5%阿维菌素水乳剂残留检出外，其余大部分都有残留检出，其残留量在<0.002～

0.0338mg/kg之间。

**表3-10 阿维菌素在糙米中的最终残留试验结果**

**Table** **3-10** **The final residues test results of abamectin in rice**

施药残留量(mg/kg)

浓度

(g/ha)

施药 采样时

次数间（d）

2012年2013 年

湖南江苏河南湖南江苏河南

2

210

3

2

315

3

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

由表3-10可以看出，2012、2013年在湖南、江苏和河南三地试验田的糙米样品中均未有5%阿维菌素水乳剂的残留检出。

31

**表3-11 阿维菌素在稻田土壤中的最终残留试验结果**

**Table** **3-11** **The final residues test results of abamectin in rice soil**

施药残留量(mg/kg)

浓度

(g/ha)

施药 采样时

次数间（d）

2012年2013 年

湖南江苏河南湖南江苏河南

2

210

3

2

315

3

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

14 ND ND ND ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

14 ND ND 0.0110 ND ND ND

21 ND ND ND ND ND ND

由表 3-11 可以看出，除了 2012 年河南试验田施药 3 次、采样时间为 14d 时的土壤样品有 5%阿维菌素水乳剂残留检出(残留量为 0.0110 mg/kg)之外，其余试验田土壤样品中均未有残留检出。

**表3-12 阿维菌素在谷壳中的最终残留试验结果**

**Table** **3-12** **The final residues test results of abamectin in husk**

施药残留量(mg/kg)

浓度

(g/ha)

施药 采样时

次数间（d）

2012年2013 年

湖南江苏河南湖南江苏河南

2

210

3

2

315

3

14 ND 0.164 ND 0.0223 0.00603 ND

21 ND 0.102 ND 0.00888 ND ND

14 0.00464 0.218 ND 0.0163 0.00654 ND

21 ND 0.171 ND 0.0126 ND ND

14 ND 0.220 ND 0.0197 0.00887 ND

21 ND 0.182 ND 0.0196 ND ND

14 0.00525 0.338 ND 0.0384 0.0106 ND

21 0.00459 0.302 ND 0.0321 0.00302 ND

由表3-12可以看出，除了河南试验田谷壳样品未有5%阿维菌素水乳剂残留检出之外，其余大部分都有5%阿维菌素水乳剂残留检出，其残留量在<0.004～0.338 mg/kg之间。

综合所有数据来看，一般施药浓度越高、施药次数越多，阿维菌素在样品上的残留量也就越高。但由于施药情况的复杂性、试验地的气候条件及土壤性质的不同、水稻生长发育期的差异性等因素的影响，施药浓度、施药次数与农药在样品中的残留量之间也没有严格的相关性。

32

## **3.3** 小结

### 3.3.1 消解动态

5%阿维菌素水乳剂于水稻分蘖期以高剂量3000 g/ha(150 g a. i/ha)施药一次，采集样品测定其在水稻植株、土壤及田水中的残留消解动态。三年两地的试验结果表明，5%阿维菌素水乳剂在水稻植株、土壤及田水中的残留消解动态均符合一级动力学方程。2012年其在湖南、江苏及河南三地试验田水稻植株上的半衰期分别为0.70 d、2.69 d和0.89 d；在稻田土壤中的半衰期分别为7.92 d、7.73 d和4.15 d；在田水中的半衰期分别为0.51 d、1.65 d和0.60 d。2013年阿维菌素在三地水稻植株中半衰期分别为3.14 d、1.56 d和0.86 d；在稻田土壤中的半衰期分别为7.89 d、1.28 d和4.30 d；在田水中的半衰期分别为1.05 d、0.62 d和0.80 d。

### 3.3.2 最终残留

以低浓度210 g/ha(10.5 g a. i/ha)和高浓度315 g/ha(15.75 g a. i/ha)两个浓度的5%阿维菌素水乳剂分别都施药2次和3次，施药间隔7 d，离最后一次施药后14 d、21 d时分别采样分析，测定其在水稻植株、糙米、土壤和谷壳样品中的最终残留量。两年三地的结果显示，5%阿维菌素水乳剂在水稻植株的残留量为<0.002～0.0338 mg/kg；在土壤中除了2012年河南试验田施药3次、采样时间为14 d时有5%阿维菌素水乳剂检出（0.0110 mg/kg）之外，其余均未有检出；在谷壳中大部分都有5%阿维菌素水乳剂检测，其残留量为<0.004～0.338 mg/kg；在所有的糙米样品中均无5%阿维菌素水乳剂的残留检出。

33

# 第四章 总结

本文通过试验研究，对阿维菌素残留检测的前处理和检测条件进行优化，建立了阿维菌素在水稻中残留检测分析方法。并运用此方法，对5%阿维菌素水乳剂的田间试验样品进行了检测，研究了其在稻田环境中的消解情况，为5%阿维菌素水乳剂在水稻上的合理使用及其安全性评价提供了科学依据。

## **4.1** 阿维菌素在水稻上的残留检测方法的建立

本文通过试验研究建立了高效液相色谱-荧光检测器(HPLC-FLD)检测阿维菌素在水稻中残留的检测分析方法。在建立的方法下，阿维菌素在水稻植株、谷壳、糙米、土壤和田水5类样品中的最小检出量均为0.2 ng，在5类样品中的最低检测浓度分别为0.002 mg/kg、

0.004 mg/kg、0.002 mg/kg、0.002 mg/kg和0.001 mg/kg。在添加水平为0. 01～0.50 mg/kg时，阿维菌素在水稻植株、谷壳、糙米、土壤和田水中的平均回收率为79.13%～102.98%，相对标准偏差为3.10%～6.71%。本方法操作简单，又无需过柱，大大减少了残留检测的时间。该方法成本低、提取净化过程简单、检测快速、灵敏度高，为阿维菌素在水稻上的残留检测提供了一种简单、快速、准确、可靠的方法。

## **4.2** 阿维菌素在水稻上的消解动态及最终残留

### 4.2.1 阿维菌素在水稻上的消解动态研究

在湖南省宁乡县历经铺乡、江苏省句容市石狮镇、河南省新乡市原阳县祝楼乡三地两年的田间试验表明，5%阿维菌素水乳剂在水稻植株、稻田土壤及田水中的残留消解动态均符合一级动力学方程。其在水稻植株、稻田土壤和田水中的半衰期分别为0.70～3.14 d、4.15～7.92 d和0.51～1.65 d。在所有的消解动态田间试验中，5%阿维菌素水乳剂在田水中的降解速率最快，在植株上次之，在土壤中降解最慢。但在所有试验点中的降解半衰期均小于8 d，说明5%阿维菌素水乳剂在水稻上属于易降解农药（半衰期<30 d）。

### 4.2.2 阿维菌素在水稻上的最终残留研究

两年三地的最终残留田间试验结果显示，5%阿维菌素水乳剂在水稻植株、谷壳、稻田土壤中有一定量的残留检出，最大残留量为0.338 mg/kg，但所有的糙米样品中均无阿维菌

素的残留检出。说明5%阿维菌素水乳剂以15.75 g a. i/ha施药3次，施药间隔7 d，在距离最后一次施药后14 d收获时，在水稻上使用较安全。

34

## **4.3** 存在问题与进一步研究计划

本论文所作的研究，对阿维菌素在水稻上的合理使用提供了一定的参考。但由于时间关系，本研究还存在一些问题有待进一步的深入研究：

（1）本文研究阿维菌素在稻田环境中的残留消解，但对于其在环境中的降解机制、具体影响因素及各因素的影响程度均未进行研究。

（2）本文对于阿维菌素在环境中的降解产物及其毒性均并未做更深层次的剖析，需做进一步的探索。

35

参考文献

[1]林逢春. 农药污染与生态环境[M]. 北京：环境科学出版社, 2000。

[2]黄志强. 食品中农药残留检测指南[M]. 北京：中国标准出版社, 2010。

[3]丁常荣，曹学文. 农产品中农药残留现状及对策[J]. 广东农业科学, 2005(3):101-102. [4]Kocourek V, HajšlováJ, HoladováK, et al. Stability of pesticides in plant extracts used as calibrants in the gas chromatographic analysis of residues[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 800(2): 297-304.

[5] Williams A. Opportunities for chiral agrochemicals[J]. Pesticide Science, 1996, 46(1): 3-9.

[6]岳永德，花日茂. 建立农产品安全保障体系势在必行[J]. 安徽科技, 2002(12)： 14-16.

[7]唐晓伟，何洪巨，李武. 蔬菜上有机磷农药残留及洗涤的影响[J]. 现代仪器， 2003(4)：29-32.

[8]王琦. 果蔬农药残留降解技术研究[D]. 保定：河北农业大学, 2006。

[9]王立.色谱分析样品处理[M].北京：化学工业出版社, 2006。

[10] Poole C F. New trends in solid-phase extraction[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(6):362-373.

[11] Han Q, Wang Z H, Xia J F, et al. Application of graphene for the SPE clean-up of organophosphorus pesticides residues from apple juices[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(1-2):99-105.

[12]于鸿，陈安，李晓晶，等. 固相萃取结合气相色谱法测定蔬菜中33种有机磷农药的残留量

[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(4):330-335.

[13] Prosen H, Zupančič-Kralj L. Solid-phase microextraction[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1999, 18(4):272-282.

[14]胡彦学，杨秀敏，张美月，等. 固相微萃取-高效液相色谱联用测定番茄中氨基甲酸酯类农

药残留[J]. 中国食品学报, 2008, 8(6):155-159.

[15] Abdulra'uf L B, Tan G H. Multivariate study of parameters in the determination of pesticide residues in apple by headspace solid phase micro extraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry using experimental factorial design[J]. Food Chemistry, 2013, 141(4):4344-4348.

[16] Capriotti A L, Cavaliere C, Giansanti P, et al. Recent developments in matrix solid-phase dispersion extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(16): 2521-2532.

[17] Tortes C M, Pico Y, Manes J. Analysis of pesticide residues in fruit and vegetable by matrix

36

Solid-phase dispersion(MSPD) and different gas chromatography element-selective detectors[J]. Journal of Chromatography A, 1995, 41(11-12): 6852-6921.

[18]于辉，史俊稳，赵萍. 基质固相分散辅助加速溶剂萃取-气相色谱法测定花生中有机磷农

药残留[J]. 食品科学, 2010, 31(22):427-430.

[19]孙福生，董杰. 基质固相分散-反相液相色谱法测定蔬菜中二甲戊乐灵农药残留[J]. 分析试验室, 2010, 29(2)：69-72.

[20] Garcia-Rodriguez D, Cela-Torrijos R, Lorenzo-Ferreira R A, et al. Analysis of pesticide residues in seaweeds using matrix solid-phase dispersion and gas chromatograph-mass spectrometry detection[J]. Food Chemistry, 2012, 135(1):259-267.

[21] Esteve- Turrillas F A, Aman C S, Pastor A, et al. Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 522(1):73-78.

[22] Singh S B, Foster G D, K han S U. Determination of thiophanate methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1148(2):152-157.

[23] Singh S B, Foster G D, Khan S U. Microwave-Assisted Extraction for the Simultaneous Determination of Thiamethoxam, Imidacloprid, and Carbendazim Residues in Fresh and Cooked Vegetable Samples[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(1):105-109. [24]Richter B E, Jones B A, Ezzell J L, et al. Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(6):1033-1039.

[25]牟世芬. 加速溶剂萃取的原理及应用[J]. 环境化学, 2001, 20(3):299-303.

[26] Wu G, Bao X X, Zhao S H, et al. Analysis of multi-pesticide residues in the foods of animal origin by GC-MS coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2):646-654.

[27] Zhang Y P, Yang J, Shi R H, et al. Development of an analytical method based on accelerated solvent extraction, solid phase extraction clean-up, then GC-ECD for analysis of fourteen organochlorine pesticides in cereal crops[J]. Chromatographia, 2011, 73(3-4):385-391.

[28]陈婷婷，崔兆杰，李强，等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中咪唑乙烟酸残留量

[J]. 分析实验室, 2007, 26(9):95-98.

[29]朱俊杰，陆利霞，熊晓辉. 食品中农残检测及预处理新技术进展[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(2)：129-132.

[30]王绪卿，吴永宁. 色谱在食品安全分析中的应用[M]. 北京：化学工业出版社, 2005。

[31] Gelsomino A, Petrovičová B, Tiburtini S, et al. Multiresidue analysis of pesticides in fruits

37

And vegetables by gel permeation chromatography followed by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 782(1):105-122.

[32]褚中秋. 农药残留分析前处理技术概述[J]. 生命科学仪器, 2013, 11(12):30-32.

[33]陈华才. 简论农药残留量检测中的样品前处理技术色谱在食品安全分析中的应用. 中国计量学院学报, 2002, 13(3)：1-5.

[34]高立勤，左文坚. 免疫亲和色谱及其在生物样本分析中的应用[J]. 国外医学药学分册, 2000, 27(2)：107-111.

[35]冯大和，邵秀金，韦林洪，等. 免疫亲和色谱-高效液相色谱法测定土壤中氯磺隆残留[J].

农业环境科学学报, 2006, 25(6):1663-1666.

[36] Sirkar K K. Membrane separation technologies: current developments[J]. Chemical Engineering Communications, 1997, 157(1):145-184.

[37] Sanagi M M, Salleh S, Ibrahim W A W, et al. Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides in fruit samples[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 32(2):155-161.

[38] Nguyen T D, Lee B. A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007, 21(18):3115-3122.

[39]仲维科，郝戬，樊耀波，等. 食品农药残留分析进展[J]. 分析化学, 2000, 28(7):904-910.

[40] Albadri A E A E, Elbashir A A, Ahmed H E O, et al. A Gas Chromatographic Method with Electron-Capture Detector (GC-ECD) for Simultaneous Determination of Fenpropathrin, λ-Cyhalothrin, and Deltamethrin Residues in Tomato and Its Applications to Kinetic Studies After Field Treatment[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(6):1296-1302.

[41]蒋定国，方从容，杨大进，等. 测定茶叶中27种有机氯和拟除虫菊酯农药多组分残留气相

色谱法[J]. 中国食品卫生杂志, 2005, 17(5):385-389.

[42]陈立春. 仪器分析[M]. 北京：中国轻工业出版社, 2002。

[43]王尔康. 21世纪的分析化学[M]. 北京：科学出版社, 1999。

[44] Garcia M, Rodriguez I, Cela R. Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organoph0sphate compounds in dust samples[J]. Analytica Chimical Acta, 2007, 590:17-25.

[45]李海飞，李静，徐国锋，等. HPLC快速分析水果中氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 分析试验

38

室，2009, 28(增刊):72-75.

[46] Wisbrun R, Schechter I, N iessner R, et al. Detector for Trace Elemental Analysis of Solid Environmental Samples by Laser Plasma Spetroscopy[J]. Analytical Chemistry, 1994, 6666(18): 2964-2975.

[47] Boonchiangma S, Ngeontae W, Srijaranai S. Determination of six pyrethroid insecticides in fruit juice samples using dispersive liquid- liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2012, 88(15):209-215.

[48] Diserens H, Henzelin M. Determination of abamectin residues in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromato- graphy A, 1999, 833(1):13-18.

[49]刘田，孙卫玲，倪晋仁，等. GC-MS 法测定垃圾填埋场渗滤液中的有机污染物[J]. 四川环

境, 2007, 26(2):1-5.

[50]赵晓萌，于同泉，路苹，等. GC/MS分析方法在食品农残检测中的应用[J]. 中国农学通报, 2004, 20(6)：60-62,139.

[51] Beltran J, Peruga A, Pitarch E, et al. Hernández. Application of solid-phase microextraction for the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GC-MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376(4):502-511.

[52] Lu D, Yang Y, Luo X F, et al. A fast and easy GC-MS/MS method for simultaneous analysis of 73 pesticide residues in vegetables and fruits[J]. Analytical Methods, 2013, 5(7):1721-1732. [53]Ferrer I. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of- flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1175(1):24-37.

[54] Obana H, Okihashi M, Akutsu K, et al. Determination of Neonicotinoid Pesticide Residues in Vegetables and Fruits with Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Mass Spectrometry[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(9):2501-2505.

[55] Moeder M, Bauer C, Popp P, et al. Determination of pesticide residues in wine by membrane-assisted solvent extraction and high-performance liquid chromatography -tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 403(6):1731-1741.

[56]陈义. 毛细管电泳技术及应用[M]. 北京：化学工业出版社, 2000。

[57]唐建设，项丽. 毛细管电泳在农药残留检测上的应用[J]. 分析测试技术与仪器，2005(9)：215-220.

[58] Juan-Garcaí

A, Font G, Juan C, et al. Pressurised liquid extraction and capillary

39

Electrophoresis- mass spectrometry for the analysis of pesticide residues in fruits from Valencia n markets, Spain[J]. Food Chemistry, 2010, 120(4):1242-1249.

[59] Garcia-Febrero R, Salvador J P, Sanchez-Baeza F, et al. Rapid method based on immunoassay for determination of paraquat residues in wheat, barley and potato[J]. Food Control, 2014, 41:193-201.

[60] Rissato S R, Galhiane M S, Knoll F, et al. Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1048(2):153-159. [61]Nagatani N, Takeuchi A, Hossain M A, et al. Rapid and sensitive visual detection of residual pesticides in food using acetylcholinesterase-based disposable membrane chips[J]. Food Control, 2007, 18:914-920.

[62]黄永春，刘红梅，裴瑞瑞，等. 应用固化酶检测黄瓜中氨基甲酸酯类农药[J]. 环境科学，

2006, 27(7):1469-1472.

[63] Burg R W, Miller B M, Baker E E, et al. Avermectins, New Family of Potent Anthelmintic Agents: Producing Organism and Fermentation[J]. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1979, 15(3):361-367.

[64]杨成对，宋丽晖. 阿维菌素成分分析[J]. 农药分析, 2008, 47(1): 41-43.

[65]刘耀川，赵刚，宁静，等. 阿维菌素的研究进展[J]. 现代畜牧兽医, 2012(1):60-62. [66]Mrozik H, Eskola P, Linn B O, et al. Discovery of novel avermectins with unprecedented insecticidal activity[J]. Experientia, 1989, 45(3):315-316.

[67]刘长令. 《国外农药品种手册》（增补本）[M]. 沈阳：全国农药信息站出版, 2000。

[68] Ahmed E, Sahar I D. Assessment of antifertility activities of abamectin pesticide in male rats[J]. Ecotoxicology an Environmental Safety, 2003, 55:307-311.

[69] 孙明娜， 王梅， 段劲生， 等. 阿维菌素残留检 测技术研究[J]. 安徽农 业科学, 2006，

34(1):2778-2779,2842.

[70] GB 2763-2012, 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量[S]. 中国农业部, 2012. [71]Food Safety Authority. Pesticide MRL Database EU[Z]. 2003:5-6.

[72]李晶，董丰收，刘新刚，等. 高效液相色谱检测梨中阿维菌素残留方法研究[J].农药科学与

管理, 2008, 29(2):17-20.

[73]高国文. 高效液相色谱法检测大白菜中阿维菌素残留量[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(11)：8-10.

[74] Hernández -Borgesa J, Ravelo-Pérezb L M, Hernández -Suárez E M, et al. Analysis of

40

Abamectin residues in avocados by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1165(1-2):52-57.

[75] Valenzuela A I, Redondo M J, Pico Y, et al. Determination of abamectin in citrus fruits by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 871(1-2):57-65.

41

致 谢

本论文是在彭秧锡教授和欧晓明研究员二位老师的耐心指导及帮助下完成的。两位导师有渊博的学识、严谨的治学态度和平易近人的人格魅力，在学习、生活等各个方面都给予了我很大的帮助，培养了我敢于探索、独立思考的科研精神和团结奋进、互助友爱的团队协作能力。两年的学习与历练，不仅丰富了我的专业基础知识，也大大提高了我的科研动手能力。值此论文完成之际，诚挚感谢二位导师两年来对我的辛勤栽培，我将终生难忘！

本论文的主要实验工作是在国家农药创制工程技术研究中心完成的。在整个科研探索及论文撰写的过程中，得到了工程技术中心聂思桥、梁骥、任竞等老师的细心指导和耐心帮助，在此深表感谢。感谢研究中心的张贵群、付启明、刘义柯、刘金胜、刘力等师兄师姐，感谢同在研究中心实习的廖丹、黄华、阳承虎等师兄师姐，他们在我实习期间都给予了我很多的关心。

感谢郭军教授、柏连阳教授、金晨钟教授和陈勇处长，感谢郑伟、谭显胜、邬腊梅、孟桂元等老师，感谢刘湘林、刘枭、张浩、贺蓓、王奔、赵健等同学，他们在我的学习和生活上给予了很大的帮助和照顾，让我度过了一个温馨的研究生生活。

衷心感谢我的父母及所有亲人，感激你们在背后永远默默地支持着我，你们是我完成学业不断前进的最大动力，是你们在我遭受挫折、茫然无助时给我信心和勇气，在未来的日子里，我一定更加努力地学习和工作，不辜负你们对我的期望！

最后向评阅论文的所有专家们表示最真挚的感谢！

2014年5月湖南娄底

42

# 作者简介

宁赢，男，汉族，1990年5月生，湖南衡阳人。2008-2012年就读于湖南人文科技学院生物技术专业，在校期间曾多次获得“优秀团员”等荣誉称号。2012年9月考入湖南人文科技学院农业推广硕士植物保护领域，师从彭秧锡教授和欧晓明研究员，主要从事农药残留检测分析研究。读研期间获得2013年度“湖南人文科技学院研究生三等奖学金”。

43

# 在读期间科研成果目录

1.宁赢，彭秧锡，欧晓明，等.高效液相色谱-荧光法检测阿维菌素在稻田环境基质中的残留[J].

精细化工中间体（已接收）。

44