

◆ 残留与环境 ◆

基于聚离子液体磁性微球分散固相萃取液相色谱法检测黄瓜中外源性植物激素

刘 恒¹, 修 倩¹, 韩晔红^{2*}

(1. 保定市中医院, 河北保定 071000 2. 河北大学, 河北保定 071000)

摘要:将复合材料作为磁性分散固相萃取的吸附剂,结合液相色谱紫外检测(LC-UV)分析技术,建立了黄瓜汁中萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠残留的检测方法。采用溶剂热法制备了磁性纳米粒子,将其与硅烷化离子液体结合,再与双键咪唑类离子液体聚合反应得到磁性聚离子液体(NIL-G-MM)纳米材料。采用扫描电镜对其进行形态表征,并考察磁性纳米材料的合成条件、吸附剂最佳用量、净化时间等。结果显示,萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠在质量浓度0.2~16 μg/mL范围内线性关系良好,相关系数分别为0.999 1、0.999 3,检出限(LOD)分别为5.95 ng/g和7.13 ng/g。萘乙酸加标回收率为86.3%~95.5%,RSD为1.9%~4.6%;对氯苯氧乙酸钠加标回收率为80.1%~89.1%,RSD为3.2%~5.3%。该方法适用于黄瓜汁中萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠的快速检测。

关键词:聚离子液体磁性微球;吸附剂;外源植物激素;黄瓜汁;检测

中图分类号:TQ 450.2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2025.04.011

Determination of exogenous phytohormones in cucumber by polyionic liquid magnetic microspheres dispersion solid phase extraction liquid chromatography

LIU Heng¹, XIU Qian¹, HAN Yehong^{2*}

(1. Baoding Traditional Chinese Medicine Hospital, Hebei Baoding 071000, China; 2. Hebei University, Hebei Baoding 071000, China)

Abstract: The method for determination of 1-naphthyl acetic acid and sodium 4-CPA residues in cucumber juice was established by using composite materials as adsorbents for magnetically dispersed solid-phase extraction and combined with LC-UV analysis techniques. The magnetic nanoparticles were prepared by solvothermal method. The surface of the magnetic nanoparticles was modified with silanized ionic liquids, and then reacted with double bond imidazole ionic liquids to obtain magnetic polyionic liquids nanomaterials, which were characterized by scanning electron microscopy. The experimental conditions for the synthesis of magnetic nanomaterials, the optimum amount of adsorbent, and the purification time were investigated. The results showed that 1-naphthyl acetic acid and sodium 4-CPA had good linearities in the range of 0.2-16 μg/mL, the correlation coefficients were 0.999 3 and 0.999 1, and the limit of detection (LOD) were 5.95 ng/g and 7.13 ng/g, respectively. The recoveries of 1-naphthyl acetic acid were 86.3%-95.5%, RSD were 1.9%-4.6%. The recoveries of sodium 4-CPA were 80.1%-89.1%, RSD were 3.2%-5.3%. The method was applied to the rapid detection of 1-naphthyl acetic acid and sodium 4-CPA in cucumber juice.

Key words: polyionic liquid magnetic microsphere; adsorbent; exogenous plant hormone; cucumber juice; detection

收稿日期:2024-11-01

基金项目:保定市科学技术局项目(2141ZF290、2141ZF291)

作者简介:刘恒,本科。研究方向:痕量分析技术开发。E-mail:147584379@qq.com

通信作者:韩晔红,高级实验师。研究方向:分析技术开发。E-mail:hanyehong1224@163.com

外源性植物激素是由人工合成,具有植物激素活性,对植物生长发育、分化有协调和促进作用的一类有机化合物,被广泛应用于水果、蔬菜等作物,以提高产量、改善果蔬品质、延长储藏时间。尤其是当外界环境条件不利于作物受精和授粉时(如反季节的蔬菜和水果生产),通常会使用一种或几种外源性植物激素来提高作物的产量和品质。外源性植物激素属于农药,部分使用者过度追求作物高产量、大果实等而过量或不正确使用外源性植物激素,造成激素类农药残留。邵吉等^[1]在草莓和猕猴桃中检出对氯苯氧乙酸和吲哚乙酸,部分水果中同时检出2种激素类农药残留。这些外源性植物激素虽然大多数毒性较低,但已有研究证明,长期食用存在激素类农药残留的食品可造成免疫力下降、内分泌失调等^[2]。因此,针对外源性植物激素,各国制定了相应的最大残留限量(MRL)标准。日本规定抗倒酯在苹果、西瓜中的MRL为0.02 mg/kg,欧盟规定丁酰肼在苹果、西瓜中的MRL为0.02 mg/kg,中国规定氯吡脞在葡萄中的MRL为0.05 mg/kg,英国规定矮壮素在西瓜和葡萄中MRL为0.05 mg/kg。对食品中外源性植物激素的残留量进行监测具有重要意义。

磁性分散固相萃取法(magnetic dispersive solid-phase extraction, MDSPE)作为一种新型固相萃取技术,具有易磁性分离、操作简单、耗时短、有机溶剂消耗少、易实现自动化、无需昂贵设备、成本低等优点^[3-5]。磁性聚离子液体微球是一种新型的功能材料,结合了磁性分离及离子液体两者的优势。此类功能材料制备简单,表面修饰兼具多样性和可行性,操作方便^[6-8]。

本研究以自合成的4-乙烯基苯-三苯基磷氯盐及含羟基或羧基的咪唑离子液体(IL)为单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,四氧化三铁作为磁核,制备磁性聚离子液体微球,并将其作为分散固相萃取吸附剂,应用于磁性分散固相萃取方法中。通过考察不同试验条件对实际样品中萘乙酸及对氯苯氧乙酸钠萃取分离的影响,实现实际样品中外源性植物激素的分离检测。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

萘乙酸(NAA)、对氯苯氧乙酸钠(4-CPA-Na)、4-正硅酸乙酯(TEOS)、甲醇,上海星可高纯溶剂有限公司,氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2,2-偶氮二异丁腈、乙

二醇二甲基丙烯酸酯、氨水,天津科密欧化学试剂有限公司;1-烯丙基咪唑、氯丙基三乙氧基硅烷,上海阿拉丁试剂有限公司,试验用水为超纯水,经0.45 μm 滤膜过滤后使用。

伍丰LC-100Plus高效液相色谱仪(LC-WS100工作站、LC-P100 高压恒流泵、LC-UV100紫外检测器),上海伍丰科学仪器有限公司,电热鼓风干燥箱,天津华北实验仪器有限公司,Phenom Pro型台式扫描电子显微镜,荷兰Phenom-World BV公司,电磁搅拌器,北京普析通用仪器有限责任公司,超纯水系统,北京博奥恒信生物科技有限公司。

标准储备溶液:分别准确称取一定量的萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠于容量瓶中,用色谱级甲醇定容,将其配制成质量浓度为500 $\mu\text{g/mL}$ 的储备液,4℃冰箱内保存备用。

1.2 色谱条件

色谱柱:Venusil C₁₈ Plus色谱柱(250 × 4.6 mm, 5 μm);流动相:水(1%三氟乙酸)-甲醇,体积比65:35;流速:1.0 mL/min;检测器:LC-UV100;检测波长:228 nm;柱温:25℃;进样量:20 μL 。

1.3 聚离子液体磁性微球的制备

Fe_3O_4 纳米粒子的制备:称取4.0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入80 mL乙二醇中,于250 mL单口瓶中磁力搅拌至完全溶解。加入7.2 g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 继续搅拌30 min后,将混合液转移至水热釜中,密封置于烘箱(200℃)中反应10 h。降至室温后用去离子水和95%乙醇洗涤,于真空干燥箱45℃干燥^[9]。电镜观察磁核粒径在500 nm左右。

离子液体的合成:1-乙烯基-3-羧甲基咪唑氯化物([VCMI]Cl)、1-乙烯基-3-丁基咪唑氯化物([VBI]Cl)、4-乙烯基苄基三苯基氯化磷(VBP-Ph)参考文献[10]合成。

双键功能化磁性微球的制备及表面改性:将0.5 g Fe_3O_4 纳米粒子分散在30 mL无水乙醇中,超声分散均匀。滴加入1.6 mL TEOS、2 mL氨水,室温下搅拌12 h。加入带有双键的硅烷化离子液体(1-烯丙基-3-丙基三乙氧基咪唑氯化物)、1 mL氨水,40℃下搅拌反应12 h^[11]。得到的产物用水、乙醇洗涤数次,置于真空干燥箱中干燥,即可得到具有-C=C和-OH功能键的磁性微球(MM)。

离子液体接枝磁性微球的制备:称取500 mg MM于60 mL氯仿溶液中超声溶解,加入0.2 g [VCMI]Cl、0.25 g [VBI]Cl、0.42 g VBP-Ph、2.47 g EGDMA、60 mg AIBN,超声10 min使其完全溶解,在

70℃下搅拌反应24 h。通过自由基聚合反应接枝离子液体。反应完成后,将产物分离,用无水乙醇洗涤,40℃下真空干燥,得到NIL-G-MM磁性材料。

1.4 静态吸附和吸附动力学试验

静态吸附试验 称取50 mg NIL-G-MM于玻璃小瓶中。配制萘乙酸、对氯苯氧乙酸混合标样溶液,质量浓度梯度设置为1、2、5、10、20、30、40 $\mu\text{g/mL}$ 。分别向瓶中加入10 mL混合标样溶液,摇床振荡60 min至吸附平衡。经磁分离,取上清液,采用高效液相色谱仪分析,计算吸附量。

动态吸附试验 称取50 mg NIL-G-MM于玻璃小瓶中,加入1 mL 40 $\mu\text{g/mL}$ 萘乙酸、对氯苯氧乙酸混合溶液,分别取不同振荡时间(1、3、5、10、15、20 min)后的上清液,经磁分离后测定萘乙酸、对氯苯氧乙酸吸附量。

1.5 在黄瓜汁样品中的应用

在20 mL小瓶中加入50 mg NIL-G-MM、10 mL黄瓜汁样品,涡旋5 min使其分散均匀。用磁铁分离NIL-G-MM和样品,过滤。加入2 mL乙酸+甲醇(体

积比10:90)洗脱^[12]。脱溶后用1 mL流动相复溶,采用高效液相色谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 NIL-G-MM的合成

先用水热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子,再用TEOS处理,使磁粒子表面修饰-OH,可增加表面官能基团,增强粒子的分散稳定性,为进一步表面调控提供有利条件^[13]。然后用硅烷化离子液体处理后,在粒子表面引入C=C基团,便于与其他双键离子液体进行共聚反应(图1)。所使用的单体[VCMIm]Cl、[VBIm]Cl、VBP-Ph带有双键、羧基、羟基、苯环,以及氮正离子,可以参与反应,为材料表面提供静电作用力、离子作用力、氢键作用力。

本研究优化了系列反应试剂的用量,调整了离子液体的用量。当EDGMA、[VCMIm]Cl、[VBIm]Cl、VBP-Ph物质的量之比为12.5:1:1:1时,材料形状呈团聚的块状;当物质的量之比为12.5:1:1:0.3时,团聚状况得到改善。

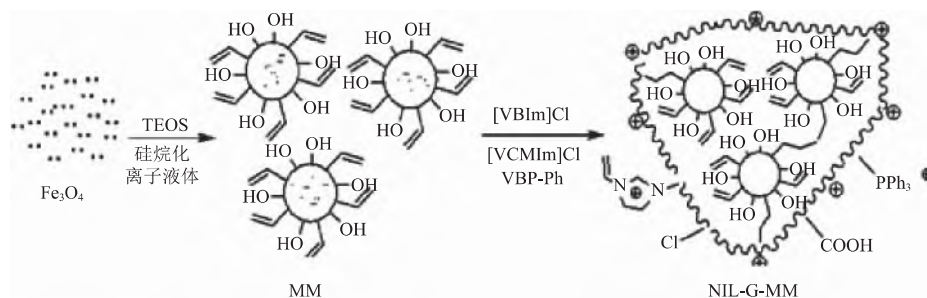


图1 NIL-G-MM的合成流程图

2.2 NIL-G-MM的表征分析

2.2.1 扫描电镜图表征分析

图2为 Fe_3O_4 纳米粒子和NIL-G-MM的扫描电镜图。由图2可知:水热法合成的磁核呈球形,粒径在500 nm左右;合成的聚离子液体磁球形状也呈球形,但由于表面离子液体的双键及离子键的作用,球与球之间发生粘连,推测聚离子液体修饰发生在球表面。

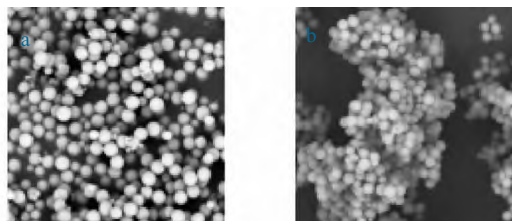


图2 Fe_3O_4 (a)和NIL-G-MM(b)的扫描电镜图

2.2.2 红外光谱表征分析

图3是MM、NIL-G-MM的红外谱图。从图3可以看出:在590 cm^{-1} 附近均出现了Fe-O键的特征吸收峰,说明材料中均含有 Fe_3O_4 ;在959 cm^{-1} 处出现Si-O-H的特征峰,180 cm^{-1} 出现咪唑环的伸缩振动峰,表明两者都修饰了咪唑离子液体;1582 cm^{-1} 处为C=C伸缩振动峰,1554 cm^{-1} 处为C=N伸缩振动峰,1646 cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动峰,说明NIL-G-MM表面有苯环基团;1721 cm^{-1} 的特征峰代表C=O的伸缩振动峰,羧基的特征峰在3400 cm^{-1} 处,证明磁性粒子的表面含有-COOH的聚合物层。

2.2.3 热重分析

热重分析曲线可以体现材料的稳定性,并可通过推测失重,测得材料中磁核及修饰的聚合物层的质量分数。图4为MM、NIL-G-MM的热重分析曲线

图。由图4可以看出 Fe_3O_4 磁性微球在 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 时, 材料未发生明显的质量损失; $200\sim 800^\circ\text{C}$ 时, 质量稍微下降。NIL-G-MM在 280°C 前, 样品未发生明显的失重; 在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 时, 质量下降明显, 推测是IL等有机组分经高温灼烧消失, 经过 800°C 灼烧后, 材料表面的高分子聚合物层只剩下约10%的无机物质, 进而可推测材料中磁粒子的质量约为原材料质量的10%。

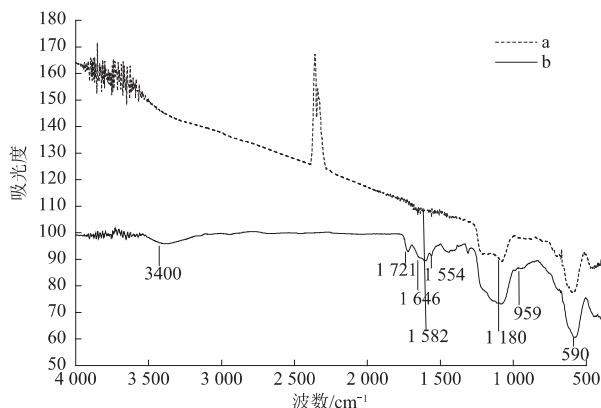


图3 MM(a)、NIL-G-MM(b)的红外扫描图

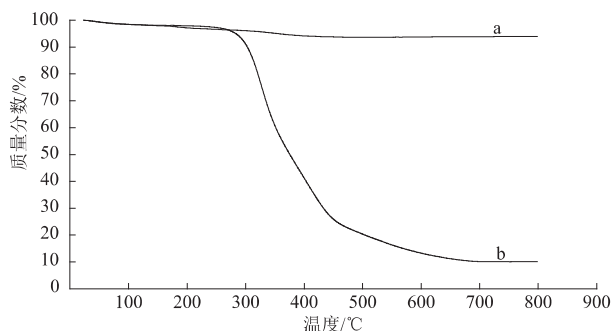


图4 Fe_3O_4 (a)和NIL-G-MM(b)的热重分析图

2.3 静态吸附与吸附动力学

为了考察NIL-G-MM对萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠的吸附能力, 对其进行了静态吸附和动态吸附试验, 选用加标样品混合溶液不仅能说明材料的吸附容量, 还能体现材料对目标物的吸附速率。由图5静态吸附曲线可以看出: 当各目标物质量低于 $300\ \mu\text{g}$ 时, 材料对目标物的吸附量随目标物的质量增加而迅速增大; $300\ \mu\text{g}$ 后, 材料的吸附量逐渐趋于平衡, 说明材料的吸附量达到饱和。NIL-G-MM对萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠的吸附量分别为 $5\,325.83\ \mu\text{g/g}$ 、 $5\,991.11\ \mu\text{g/g}$ 。

由动态吸附曲线可以看出 $0\sim 5\ \text{min}$ NIL-G-MM对萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠的吸附速率不断增加; $5\ \text{min}$ 后, 吸附基本达到平衡, 说明材料有较快的吸附速率。

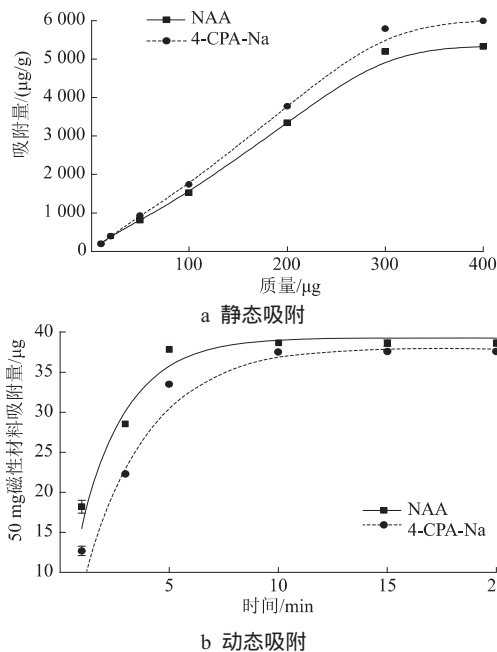


图5 静态吸附及动态吸附动力学考察结果

2.4 不同吸附材料的对比

为了进一步验证制备的磁性材料吸附能力, 以萘乙酸和对氯苯氧乙酸钠为目标物, 对不同的吸附材料——羟基功能化磁粒子、MM、NIL-G-MM进行吸附性能比较。由图6可以看出, NIL-G-MM的吸附能力最好, 明显优于其他材料。通过MM、NIL-G-MM吸附率的对比, 证明经过双键离子液体修饰后的磁性材料提高了对萘乙酸和对氯苯氧乙酸钠的吸附能力。一方面可能是当IL加入后, 借助离子液体的静电吸附作用、 π - π 作用, 丰富了材料对目标物的吸附作用机制; 另一方面由于离子液体对材料表面性能的改变(如使表面粗糙、增大比表面积等), 提高了材料的吸附容量。

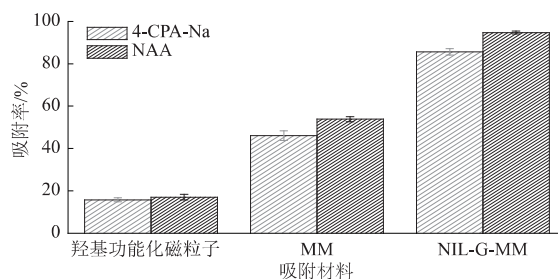


图6 不同材料吸附率的比较

2.5 萃取参数的优化

萃取参数优化结果见图7。从吸附时间优化结果看出, 涡旋 $5\ \text{min}$ 即可达到吸附平衡, 时间小于 $5\ \text{min}$, 吸附还未完全; 大于 $5\ \text{min}$, 吸附量未持续上升, 而是保持平衡。进而涡旋时间确定为 $5\ \text{min}$ 。对比甲醇、乙腈、甲醇-乙酸(体积比 $90:10$)、乙腈-乙酸(体积比

90：10)、甲醇-乙酸(体积比95：5)5种洗脱剂的效果。结果显示,甲醇-乙酸(体积比90：10)的洗脱效果最佳。对洗脱剂用量进行考察。结果显示,当洗脱剂用量为2.0 mL时,回收率达到最大值,洗脱效果不再增加,洗脱剂用量为2.0 mL时最合适。在考察吸

附剂用量时,取15份15 μg/mL的萘乙酸和对氯苯氧乙酸混合标样溶液10 mL于玻璃小瓶中,分别加入20 mg、30 mg、50 mg、60 mg、80 mg吸附剂。结果显示,当吸附剂用量大于50 mg时,回收率基本不变,因此最佳吸附剂用量为50 mg。

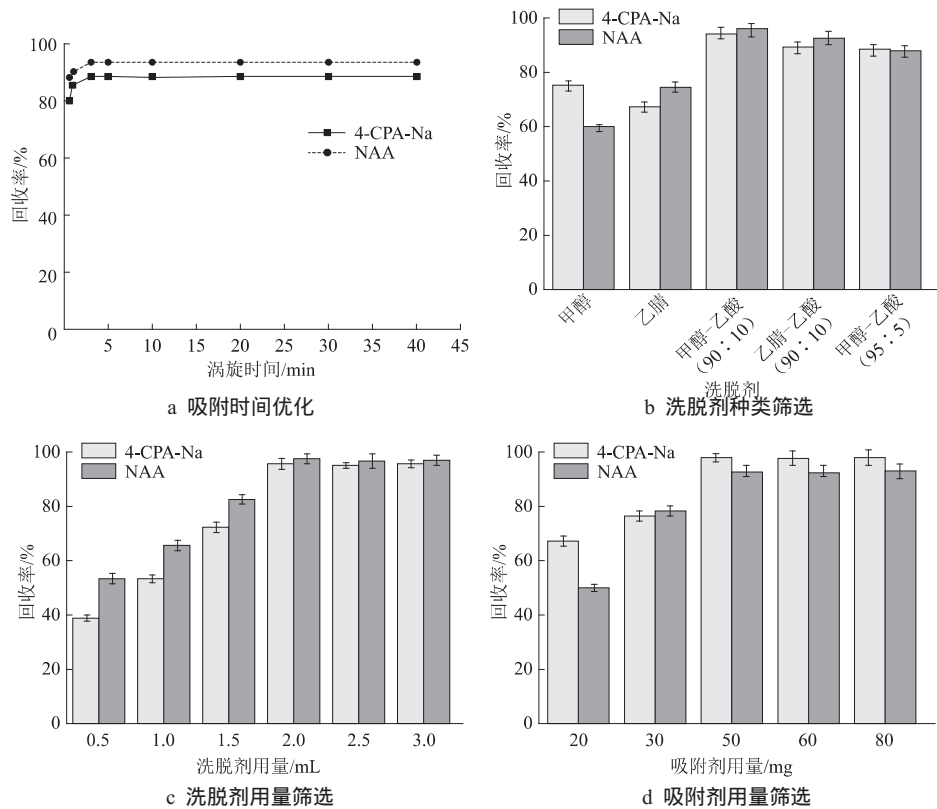


图 7 萃取参数的优化

2.6 重复利用效果

在最优萃取条件下,用涡旋的方式对NIL-G-MM进行吸附和解吸附,并对解吸后的材料进行重复利用试验。试验结果显示,合成的NIL-G-MM经10次吸附-解吸附循环仍然对对氯苯氧乙酸、萘乙酸有较好的吸附效果。说明材料对目标分析物具有较稳定的吸附作用,重复利用不会影响稳定性。

2.7 方法学评价

以加标量、对应的目标物色谱峰面积来绘制标准曲线。萘乙酸的线性方程为 $y=141.08x+1\ 633.4$, $r=0.999\ 3$ 。对氯苯氧乙酸钠的线性方程为 $y=384.68x+$

$4\ 762.6$, $r=0.999\ 1$ 。表明在0.2~16 μg/mL范围内线性关系良好。萘乙酸LOD($S/N=3$)和LOQ($S/N=10$)分别为5.95 ng/mL和19.83 ng/mL;日内精密密度为4.9%,日间精密密度为7.0%。对氯苯氧乙酸钠LOD($S/N=3$)和LOQ($S/N=10$)分别为7.13 ng/mL和23.76 ng/mL;日内精密密度为5.1%,日间精密密度为7.4%。

在黄瓜样品中加入萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠混合标样溶液,进行加标回收率试验(表1)。目标物萘乙酸的回收率为86.3%~95.5%,RSD为1.9%~4.6%;对氯苯氧乙酸钠的平均回收率为80.1%~89.1%,RSD为3.2%~5.3%。

表 1 方法的加标回收率

目标物	0.5 μg/mL		5.0 μg/mL		10.0 μg/mL	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
萘乙酸	86.3	4.6	95.5	3.4	91.4	1.9
对氯苯氧乙酸钠	80.1	5.3	89.1	4.6	88.7	3.2

2.8 实际样品测定

分别从不同农贸市场采集15份黄瓜样品,按上

述优化方法处理后检测。其中,3份样品中检测出目标物对氯苯氧乙酸钠残留,其残留量为0.243~0.321

μg/mL 样品中未检测出萘乙酸残留。

3 结论

本研究制备了一种聚离子液体磁性材料,该材料对萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠具有较好的吸附性能。此磁性材料应用于分散固相萃取过程,效果良好。同时,本研究建立了黄瓜汁中萘乙酸、对氯苯氧乙酸钠的残留检测方法,该方法结合了高效的磁分离技术、便捷的分散固相萃取技术,适用于较复杂基质中痕量药物的检测。

参考文献

- [1] 邵吉,秦国富,刘佳,等.市售水果中植物生长调节剂残留状况分析[J].中国卫生检验杂志,2023,33(12):1504-1506.
- [2] 邹桂花,胡美华,等.植物激素在蔬菜中的应用探讨[J].现代农业科技,2011(12):182-183.
- [3] WIERUCKA M, BIZIUK M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 59: 50-58.
- [4] CHEN L, WANG T, TONG J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(7): 1095-1108.

- [5] 王志,王春.磁性固相萃取技术研究的新进展[J].色谱,2012,30(10):977-979.
- [6] 党永锋,马晓国,邹建平.离子液体负载修饰磁性纳米材料的制备及用于水样中痕量镉离子的测定[J].分析测试学报,2012,31(7):823-827.
- [7] 陈彪,隆泉,郑保忠.磁性离子液体的应用研究[J].化学进展,2012,24(增刊1):225-234.
- [8] 阮佳,曾延波,张剑,等.烯基离子液体为单体的磁性分子印迹聚合物及其用于酚类化合物的萃取和检测[J].分析试验室,2015,34(7):745-750.
- [9] 苑亚楠.功能化石墨烯/酚醛树脂吸附剂的制备及在复杂样品前处理中的应用[D].河北保定:河北大学,2020.
- [10] ZUO Y, JIAO Z, MA L, et al. Hydrogen bonding induced UCST phase transition of poly(ionic liquid)-based nanogels[J]. Polymer, 2016, 98: 287-293.
- [11] Han Y, Yang C, Zhou Y, et al. Ionic liquid-hybrid molecularly imprinted material-filter solid-phase extraction coupled with hplc for determination of 6-benzyladenine and 4-chlorophenoxyacetic acid in bean sprouts[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2017, 65(8):1750-1757.
- [12] CAO J K, YAN H Y, SHEN S G, et al. Hydrophilic molecularly imprinted melamine-urea-formaldehyde monolithic resin prepared in water for selective recognition of plant growth regulators[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 943: 136-145.
- [13] 项灿.离子液体表面功能化磁性材料制备及其吸附性能研究[D].河北保定:河北大学,2017.

(编辑:顾林玲)

(上接第70页)

提供科学依据^[18-19]。

参考文献

- [1] 中国科学院.养蚕与丝绸业的发展[DB/OL]. [2024-12-01]. <http://www.kepu.net.cn/gb/lives/insect/relation/rlt2102.html>.
- [2] ASHRAF H Q, AYESHA Q, NIKHIL M. Oxidative stress, DNA damage, and histological alterations in *Bombyx mori* exposed orally to pesticide dimethoate[J]. Physiological Entomology, 2022, 48(1): 1-13.
- [3] XU X Y, TONG X L, WU X L, et al. Titanium dioxide nanoparticles relieve silk gland damage and increase cocooning of *Bombyx mori* under phoxim-induced toxicity[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 245: 114100.
- [4] 熊彩珍,顾立明.中秋蚕发生大面积农药中毒的思考[J].中国蚕业,2007(2):54-55.
- [5] 潘美良,周华初.家蚕农药中毒的发生与预防[J].蚕桑通报,2005,36(3):64-65.
- [6] 张君霞,王倩,徐怀瑞,等.2013—2023年中国小麦杀菌剂登记现状[J].农药,2024,63(2):79-83;99.
- [7] 王芳,高丽霞,王宏青.家蚕农药中毒原因分析及预防对策[J].广东蚕业,2024,58(1):1-3.
- [8] 盛俊杰.农药对家蚕急性毒性试验和安全性评价研究[D].江苏苏州:苏州大学,2018.
- [9] 程禹,邵辉,刘春艳,等.77%氢氧化铜水分散剂对6种陆生生物的毒性及环境风险评估[J].生态毒理学报,2021,16(5):364-376.
- [10] 周艳明,姜辉,袁奎奎,等.农药环境风险评估技术体系发展动态

[J].现代农药,2023,22(4):21-28.

- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.化学农药环境安全评价试验准则第11部分:家蚕急性毒性试验:GB/T 31270.11—2014[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [12] 国家环保局.化学农药环境安全性评价试验准则[J].农药科学与管理,1990(4):4-7.
- [13] 蔡道基,杨佩芝,龚瑞忠,等.化学农药环境安全评价试验准则[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [14] 农业农村部农药检定所.农药登记环境风险评估指南第5部分:家蚕:NY/T 2882.5—2016[S].北京:中国农业出版社,2016.
- [15] 贾新茹,袁野,张月秋,等.200 g/L氯虫苯甲酰胺悬浮剂施用于稻田的环境风险评估[J].现代农药,2022,21(2):43-48;55.
- [16] 魏杰,谢源,陈蓓蓓,等.8%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐可溶液剂对4种环境昆虫的急性毒性与初级风险评估[J].农药,2022,61(6):423-427.
- [17] 柳新菊,俞瑞鲜,吴声敢,等.甲氧虫酰胺对家蚕的急性慢性毒性效应及生态风险评估[J].生态毒理学报,2022,17(4):554-562.
- [18] ZHANG Z Y, WANG D L, CHI Z J, et al. Acute toxicity of organophosphorus and pyrethroid insecticides to *Bombyx mori*[J]. Journal of Economic Entomology, 2008, 101(2): 360-364.
- [19] ZHOU H L, CHEN K P, YAO Q, et al. Molecular cloning of *Bombyx mori* cytochrome P450 gene and its involvement in fluoride resistance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3): 330-336.

(编辑:顾林玲)