

加工剂型对土壤中甲氨基阿维菌素苯甲酸盐检测方法及降解动态的影响

程 永, 苗建强, 杨凯凯, 高德良, 慕 卫, 刘 峰*

(山东农业大学植物保护学院农药毒理及应用重点实验室, 山东 泰安 271018)

摘 要:研究和建立了3种不同剂型甲氨基阿维菌素苯甲酸盐从土壤中提取的方法和液相色谱检测方法,并比较了它们在土壤中的消解动态。结果表明,3种剂型甲维盐的提取条件存在一定差异,但甲维盐 HPLC-UV 检测条件一致。降解动态试验结果表明,3种剂型甲维盐降解动态均符合一级反应动力学方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$,甲维盐颗粒剂、微囊悬浮剂和乳油半衰期分别为 71.46~123.78、45.90~59.24 d 和 28.88~37.67 d。剂型对甲维盐降解动态存在显著影响。

关键词:甲维盐;HPLC;加工剂型;土壤;降解动态

中图分类号:X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)12-2526-07

Effect of Different Preparations on Analytical Method and the Degradation of Emamectin Benzoate in Soil

CHENG Yong, MIAO Jian-qiang, YANG Kai-kai, GAO De-liang, MU Wei, LIU Feng*

(College of Plant Protection, Key Laboratory of Pesticide Toxicology & Application Technique, Shandong Agricultural University, Tai'an, 271018, China)

Abstract: An analytical method was experimented for testing three kinds of preparations of emamectin benzoate and compared the insecticide degradation trends in soils. The results showed that there were some differences in the extraction conditions, but no difference in the HPLC-UV detection conditions to the test pesticide and the degradation of three emamectin benzoate preparations in soil could be described with equation of $C_t = C_0 e^{-kt}$. The degradation half-life of emamectin benzoate turned in different formulation was estimated to be 71.46~123.78 d for granules, 45.90~59.24 d for microcapsule suspension and 28.88~37.67 d for emulsifiable concentrate in soil, respectively. The formulations of emamectin benzoate significantly affect the degradation.

Keywords: emamectin benzoate; HPLC; different formulations; soil; residual dynamic

随着人们对环境保护的重视以及农业可持续发展的需要,农药剂型向环境友好方向发展,并且农药加工剂型与药效和环境安全等的关系也成为目前农药学研究的一个热点。如季静等^[1]研究发现不同剂型毒死蜱对不同环境生物的毒性存在差异,刘政军等^[2]报道不同溴虫腈剂型的毒力和药效差异较大,曹永松等^[3]、龚道新等^[4]研究表明不同剂型溴虫腈、醚菊酯分别在白菜田和稻田中的残留和降解动态存在着差异。

这些研究对于科学使用农药,减少农药的副作用具有重要指导意义。

甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(简称甲维盐)目前广泛用于叶面施药防治甜菜夜蛾、小菜蛾、菜青虫、棉铃虫等鳞翅目害虫,近年来随着根结线虫、地下害虫为害日益严重,有向地下施药发展的趋势^[5]。在甲维盐目前已经登记的剂型中,微乳剂、颗粒剂和微囊悬浮剂对环境影响小,具有较好的应用前景^[7-8]。甲维盐在自然条件下较易降解,但也有研究表明其对虾、鱼等环境生物具有较大风险^[9],所以在甲维盐土壤处理广泛应用之前,明确加工剂型对甲维盐在土壤中降解动态是否存在影响,对其剂型选择具有重要指导作用。目前,有关甲维盐在蔬菜、水体以及土壤等介质中的残

收稿日期:2011-05-04

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(200903040)

作者简介:程 永(1987—),男,河北唐山人,硕士研究生,主要从事农药加工与应用技术研究。E-mail:cy19870205@163.com

* 通讯作者:刘 峰 E-mail:liu@sdaa.edu.cn

留分析方法及其降解动态均有报道^[5,10-12],但只研究了单一乳油剂型在土壤或其他介体中的降解,未见与其他剂型同时进行过对比研究。

本文旨在比较并建立不同剂型甲维盐的提取方法,并通过 HPLC-UV 方法比较不同剂型甲维盐在土壤中的降解动态差异,为科学选择合理剂型的甲维盐防治地下病虫害提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪-紫外可变波长检测器(Agilent),THZ-22 型回旋式振荡器(江苏太仓),R-210 型旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI),SHZ-3 型循环水多用真空泵(上海沪西分析仪器厂),Florisil-SPE 净化柱(1 g/6 mL),KQ-500DE 型超声波清洗仪(尾山市超声仪器有限公司),A200S 型电子天平(Sartorius)。

甲醇(HPLC,天津永大)、三乙胺(AR)、二氯甲烷(AR)、丙酮(AR)、甲维盐标准品(纯度 98%,购自中国标准试剂网),甲维盐原药(纯度 92%,河北威远生物制药有限公司),1%甲维盐乳油、1%甲维盐微囊悬浮剂和 1%甲维盐颗粒剂。所需药剂均为本实验室自制,乳油参照液体制剂制备^[13],微囊悬浮剂以密胺树脂为囊壁材料,参照韩志任方法进行制备^[14],颗粒剂采用煤矸石吸附造粒,参照固体制剂制备^[15]。

1.2 分析方法

1.2.1 标准液配制

(1)母液配制:用电子天平准确称取甲维盐标样,用过无水硫酸钠的无水甲醇溶解,配制成浓度为 500 mg·kg⁻¹ 的甲维盐标准储备液。

(2)标准工作系列:用无水甲醇将标准储备液配制成 0.1、0.5、1、5、10、50、100 mg·kg⁻¹ 的工作溶液,过 0.45 μm 有机滤膜,在 HPLC 工作站上进行样品测定,每个浓度设 5 次重复,绘制浓度-峰面积标准曲线。

1.2.2 提取和净化

称取 20 g 土样于 250 mL 具塞三角瓶中,加入甲醇 50 mL 和 5 g 氯化钠,超声提取 30 min,200 r·min⁻¹ 振荡提取 2 h,抽滤,以 10 mL 甲醇洗涤残渣 3 次,收集滤液,于 30 °C 下减压浓缩至近干,用甲醇溶解,参照曹爱华^[16]的方法用 Florisil-SPE 柱净化,甲醇定容 10 mL,过 0.45 μm 有机滤膜,待测。

1.2.3 色谱条件

色谱柱为 Eclipse-XGB C18 (4.6 mm×250 mm,5

μm); 流动相为甲醇:水:10%三乙胺水溶液(90:9.2:0.8,V/V),流速 1 mL·min⁻¹;检测波长 245 nm;柱温 25 °C;进样量 10 μL。

1.3 不同剂型甲维盐在土壤中降解试验

设置甲维盐乳油、微囊悬浮剂和颗粒剂 3 个处理组,每组 2 个浓度,每浓度重复 4 次。土壤自然风干后,过 20 目筛,分别取 50 mL 和 500 mL 母液置于 5 kg 土壤(田间持水量)中,混合均匀配制成 10 mg·kg⁻¹ 和 100 mg·kg⁻¹ 的毒土,保持土壤湿度为 60%,于 25 °C 条件下放置,分别于第 0、1、3、7、14、30、45、60、90 d 取样,并测定土壤中的甲维盐残留量。

土壤采集于山东省泰安市山东农业大学南校区试验田,土壤为棕壤土,pH 值为 7.2,有机质含量 32.5 g·kg⁻¹,含沙量 63.04%,土壤置于培养箱内,每日喷雾补水保持土壤湿度为田间持水量。

1.4 数据分析方法

数据分析采用 Office 2003 和 DPS V7.05 软件,根据以下公式进行计算:

$$\text{添加回收率}(\%) = \frac{\text{提取后甲维盐的量}}{\text{投入量}} \times 100$$

甲氨基阿维菌素苯甲酸盐在土壤中的残留量随时间变化以近似负指数函数递减的规律变化,符合一级反应动力学方程,可用下列公式表达:

$$C_t = C_0 e^{-Kt}$$

式中: C_t —甲维盐 t 时刻的残留量,mg·kg⁻¹;

C_0 —农药的初始浓度,mg·kg⁻¹;

K —降解速率常数,L·d⁻¹;

t —降解时间,d;

由此可求出农药的降解半衰期: $T_{1/2} = \ln(2/K)$ 。

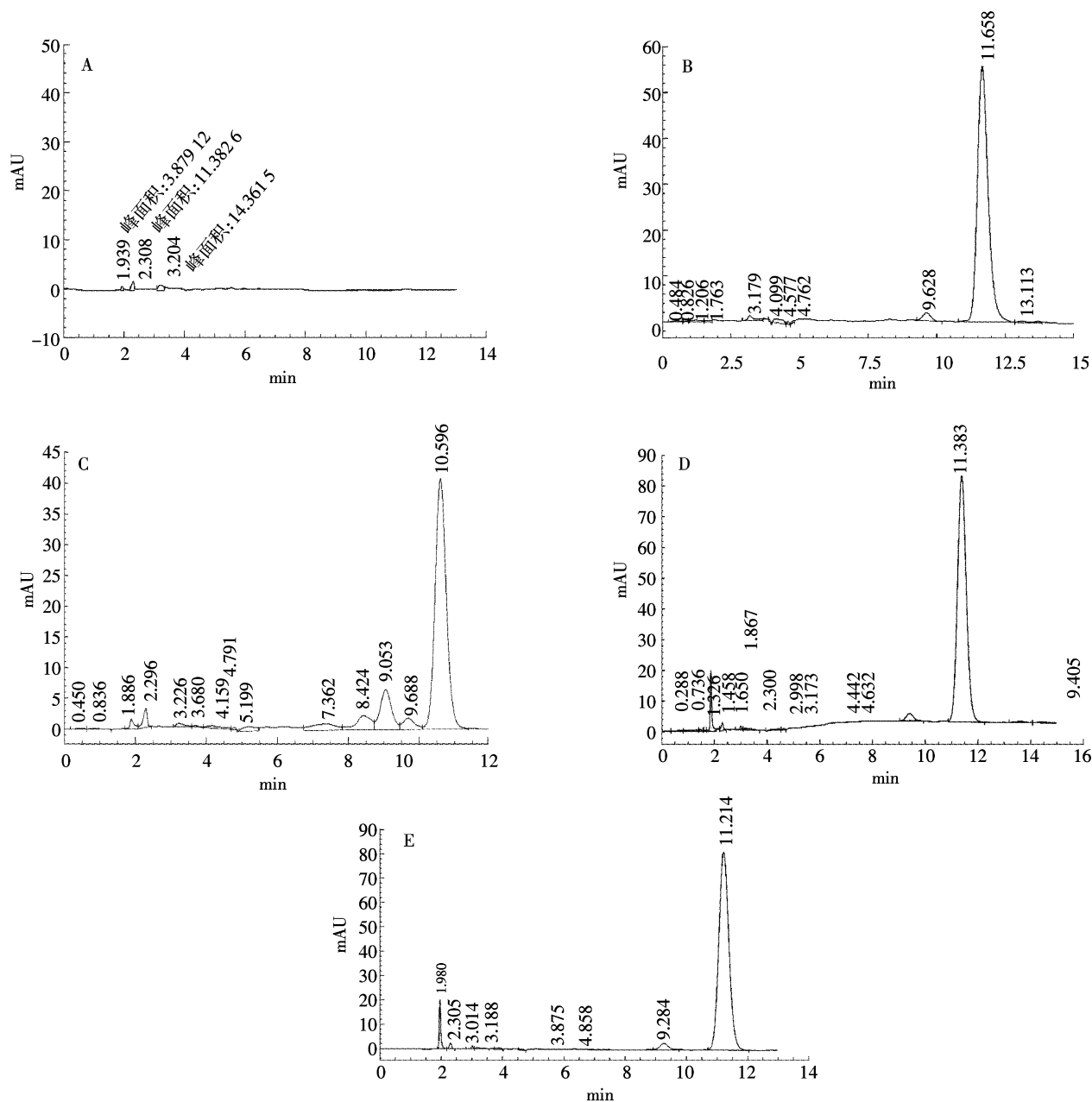
2 结果与分析

2.1 分析方法的确定

2.1.1 流动相的确定

通过紫外全扫描发现,甲维盐在 245 nm 和 254 nm 有较强的吸收,选用 245 nm 为检测波长。

通过对甲醇和水、乙腈和水、甲醇和三乙胺水溶液、乙腈和三乙胺水溶液 4 种不同组合流动相,发现在乙腈水、乙腈和三乙胺水溶液中甲维盐不能很好地分离;在甲醇水溶液中当甲醇低于 85% 时峰型不好,当甲醇为 85%~95% 时有拖尾现象。考虑到既要实现 3 种剂型甲维盐检测,又要使它们都能避开杂质峰干扰,通过试验优化,最后确定最佳流动相为甲醇:水:10%三乙胺水溶液=90:9.2:0.8(图 1)。由图 1 可



纵坐标为峰面积(mAU),横坐标为时间(min),A 为溶剂空白,B 为 100 mg·kg⁻¹ 甲维盐标样,C 为 100 mg·kg⁻¹ 甲维盐乳油,

D 为 100 mg·kg⁻¹ 甲维盐微囊悬浮剂,E 为 100 mg·kg⁻¹ 甲维盐颗粒剂

Abscissa is the peak area(mAU) and ordinate is the time(min), A is the control, B is the emamectin benzoate standard at 100 mg·kg⁻¹, C is the emamectin benzoate EC at 100 mg·kg⁻¹, D is the emamectin benzoate CS at 100 mg·kg⁻¹, E is the emamectin benzoate GR at 100 mg·kg⁻¹

图 1 不同剂型甲维盐及甲维盐标准品 HPLC-UV 色谱图

Figure 1 HPLC-UV chromatogram of different formulations of emamectin benzoate and emamectin standard

见,在 15 min 以内 3 种剂型甲维盐都能出峰,峰形对称性好,得到很好的分离效果,加工剂型对分析方法无影响。

2.1.2 标准曲线的绘制

取浓度分别为 0.1、0.5、1.5、10、50、100 mg·kg⁻¹ 的甲维盐标准溶液,按上述色谱条件进行测定,然后

以浓度和峰面积做线性回归分析求得标准曲线方程和线性相关系数。由图 2 可见,在 0.1~100 mg·kg⁻¹ 浓度范围内与峰面积呈现良好的线性关系。

2.1.3 提取方法的确定

根据甲维盐溶解度和土壤吸附性等物理性质,选取甲醇为提取溶剂,分别在超声频率 32 kHz 和振荡

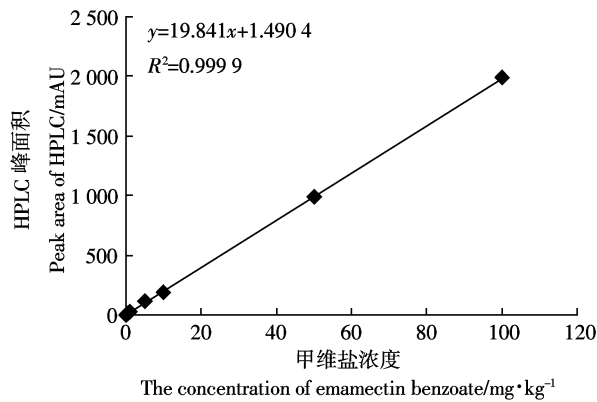


图 2 甲维盐标准曲线

Figure 2 Standard curve of emamectin benzoate

速度 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下提取土壤中的甲维盐残留量,按照上述色谱条件进行检测,比较不同超声时间和不同振荡时间对提取效率的影响,结果见表 1。可见,甲维盐标注品、甲维盐乳油和甲维盐颗粒剂在超声时间大于 20 min ,振荡时间大于 1 h 条件下,添加回收率不低于 85% ,满足分析试验要求,但在相同条件下颗粒剂的回收率低于乳油;甲维盐微囊悬浮剂在超声时间大于 30 min ,振荡时间大于 1 h 条件下,添加回收率满足试验要求。为达到同时提取土壤中不同剂型的甲维盐,本试验以甲醇为提取溶剂,选择超声

30 min ,振荡 2 h 对土壤中的甲维盐进行有效提取。

2.1.4 方法的回收率、精密度和最低检测浓度

以土壤为研究对象,分别在 $1、5、10、50、100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 5 个浓度水平上进行添加回收试验,结果见表 2 和图 3。可见,甲维盐标准溶液的添加回收率为 $91.88\%\sim 100.07\%$,变异系数为 $5.68\%\sim 7.96\%$;甲维盐乳油的添加回收率为 $93.08\%\sim 98.91\%$,变异系数为 $4.72\%\sim 7.67\%$;甲维盐微囊悬浮剂的添加回收率为 $92.86\%\sim 98.01\%$,变异系数为 $3.77\%\sim 9.77\%$;甲维盐颗粒剂的添加回收率为 $93.08\%\sim 99.42\%$,变异系数为 $2.47\%\sim 5.63\%$ 。说明该方法符合残留检测分析要求。

该方法对 3 种剂型甲维盐的最小检出量均为 $5\times 10^{-10}\text{ g}$,最低检测浓度为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.2 不同剂型甲维盐在土壤中的降解

1% 甲维盐颗粒剂 (GR)、 1% 甲维盐微囊悬浮剂 (CS)和 1% 甲维盐乳油 (EC)的消解动态见图 4。可见,不同剂型的甲维盐在土壤中的消解动态遵循一级动力学方程($C_t=C_0e^{-kt}$)。 1% 甲维盐颗粒剂在土壤中的半衰期为 $71.46\sim 123.78\text{ d}$, 1% 甲维盐微囊悬浮剂在土壤中的半衰期为 $45.90\sim 59.24\text{ d}$, 1% 甲维盐乳油在土壤中的半衰期为 $28.88\sim 37.67\text{ d}$ 。3 种剂型之间的半衰期存在显著差异,且高浓度的降解速率慢于低浓度。

表 1 不同提取方法对土壤中不同剂型甲维盐提取效率的影响

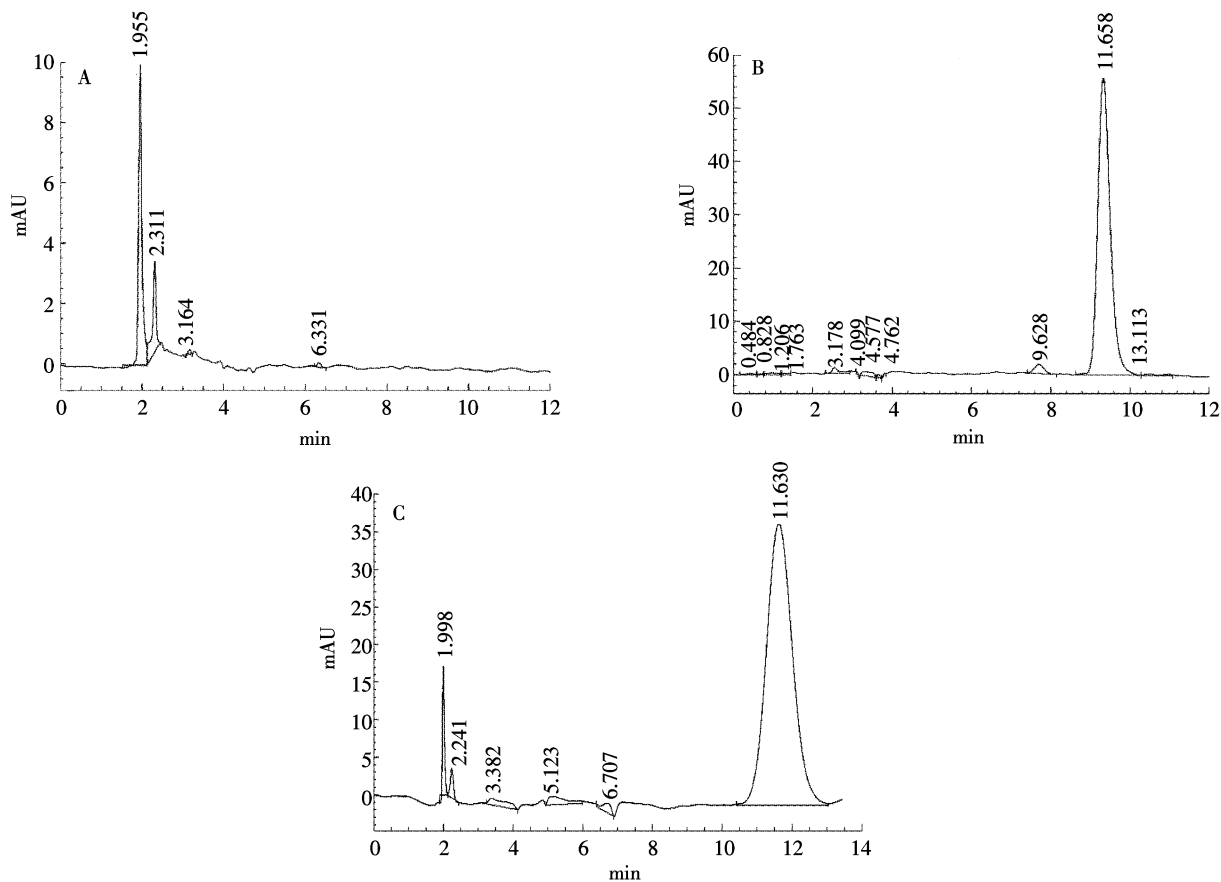
Table 1 Recoveries of emamectin benzoate of the different formulations in soil by different extraction methods

超声时间 Ultrasonic time/ min	振荡时间 Shaking time/ h	标准样品(Standard)		乳油(EC)		微囊悬浮剂(CS)		颗粒剂(GR)	
		回收率 Recovery/%	变异系数 C.V./%	回收率 Recovery/%	变异系数 C.V./%	回收率 Recovery/%	变异系数 C.V./%	回收率 Recovery/%	变异系数 C.V./%
5	1	44.02	32.03	44.77	31.21	19.43	37.74	28.73	12.40
	2	49.33	37.77	51.95	41.39	24.66	62.02	31.47	37.23
	3	48.70	51.85	47.68	56.28	27.93	47.63	30.60	36.82
10	1	61.46	38.53	52.24	36.60	40.07	26.97	46.69	24.81
	2	58.79	32.09	59.28	33.23	37.49	47.28	44.33	33.25
	3	56.47	40.80	57.09	41.24	36.40	34.16	45.40	44.72
20	1	85.02	12.51	86.91	8.73	77.31	11.63	88.91	5.28
	2	91.90	12.67	89.86	10.30	84.20	10.46	86.86	8.72
	3	91.60	17.38	92.95	18.30	81.94	18.21	90.21	16.73
30	1	90.50	12.08	99.98	11.26	91.16	13.12	93.28	7.88
	2	103.23	5.85	94.54	8.14	94.14	4.83	100.53	1.50
	3	95.61	7.14	94.47	5.42	96.97	5.23	96.13	7.96
45	1	96.88	5.17	95.58	5.62	96.21	4.26	96.24	5.26
	2	97.21	4.64	96.74	4.61	98.21	6.08	95.66	5.12
	3	101.38	5.01	100.17	3.01	99.81	2.42	99.31	1.61
60	1	92.49	6.58	96.49	4.83	94.14	9.39	95.82	4.38
	2	98.89	4.52	96.74	5.86	97.75	3.09	98.57	4.54
	3	97.23	5.11	99.31	3.88	96.67	5.82	97.70	4.59

表 2 土壤中甲维盐添加回收率试验结果

Table 2 The recoveries of emamectin benzoate spiked in soil

样品 Sample	添加量 Spiked level/ mg·kg ⁻¹	回收率 Recovery/%	变异系数 C.V/%	样品 Sample	添加量 Spiked level/ mg·kg ⁻¹	回收率 Recovery/%	变异系数 C.V/%
甲维盐标准溶液	1	91.88	7.91	甲维盐微囊悬浮剂	1	92.86	9.77
Emamectin benzoate standard	5	95.02	7.96	Emamectin benzoate CS	5	95.72	4.38
	10	99.08	5.68		10	97.15	4.78
	50	100.07	5.71		50	97.54	4.05
	100	97.04	6.45		100	98.01	3.77
甲维盐乳油	1	93.08	6.14	甲维盐颗粒剂	1	93.08	4.72
Emamectin benzoate EC	5	95.61	5.03	Emamectin benzoate GR	5	96.16	5.31
	10	97.49	7.67		10	97.2	4.75
	50	98.81	5.82		50	97.08	5.63
	100	98.91	4.72		100	99.42	2.47



纵坐标为峰面积(mAU),横坐标为时间(min),A 为土壤空白,B 为 100 mg·kg⁻¹ 甲维盐标样,C 为从土壤中提取的 100 mg·kg⁻¹ 甲维盐溶液
Abscissa is the peak area(mAU) and ordinate is the time(min), A is the soil control, B is the concentration of emamectin benzoate standard is 100 mg·kg⁻¹,
C is the concentration of emamectin benzoate sample is 100 mg·kg⁻¹

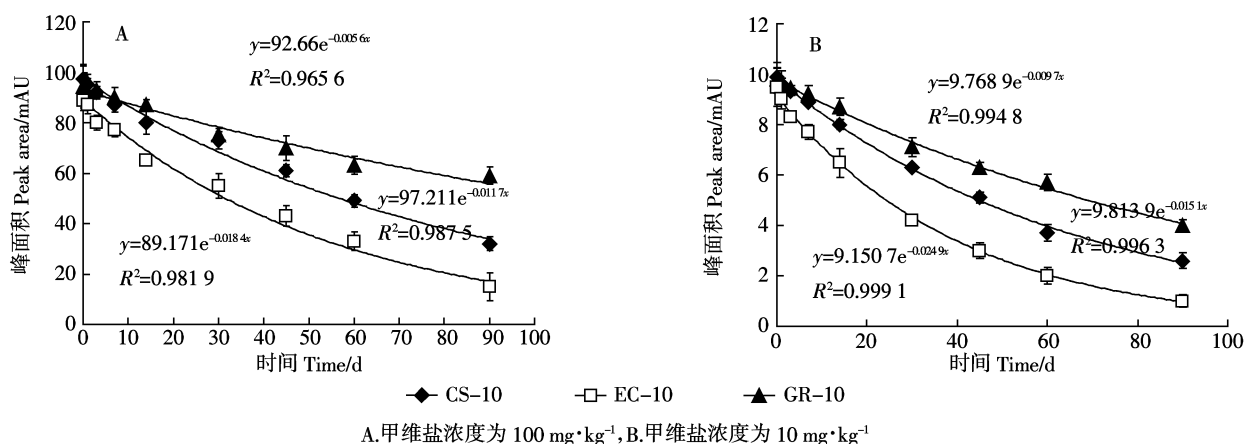
图 3 土壤中甲维盐 HPLC-UV 色谱图

Figure 3 HPLC-UV chromatogram of emamectin benzoate spiked in soil

3 讨论

随着人们对环境保护的重视,农药剂型正逐步向环境友好方向发展,微囊制剂具有延长持效期、减少

农药的分解流失和提高有效利用率、降低毒性、药害及环境污染等特点^[15],是农药剂型开发的热点。甲维盐易光解,常规农药剂型持效期短,将其微胶囊化在很大程度上可以弥补这种不足,但甲维盐微囊悬浮剂



A: 甲维盐浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, B: 甲维盐浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
A: The concentration of emamectin benzoate is $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, B: The concentration of emamectin benzoate is $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

图4 不同剂型甲维盐在土壤中的降解动态曲线

Figure 4 Degradation of emamectin benzoate of different formulations in soil

一般由高分子材料包裹而成,囊壁结构不容易被破坏,所以尽管曹爱华^[11]和孙明娜等^[16]均建立了土壤中甲维盐的残留分析方法,但利用该方法难以完全使囊破裂,从而影响残留分析结果的准确性。本研究通过比较不同超声和振荡时间对土壤中甲维盐提取效率的影响,建立了土壤中3种不同剂型甲维盐的提取方法,对微囊悬浮剂、颗粒剂和乳油剂型甲维盐均有很好的提取效率,对微胶囊类缓释农药的残留分析具有一定借鉴作用。

根据原国家环境保护总局《化学农药环境安全评价试验准则》中农药土壤降解性划分定级,孔德洋等^[10]报道了甲维盐在不同质地的土壤中的降解存在差异且属于较易降解,同时龚道新等^[14]研究发现加工剂型对醚菊酯在稻田中的降解速率存在一定的影响。本研究表明,在甲维盐的3种剂型中,甲维盐乳油和微囊悬浮剂属较易降解,而颗粒剂属中度降解,3种剂型甲维盐的降解速率由高到低依次为乳油>微囊悬浮剂>颗粒剂,在90 d后只有甲维盐颗粒剂的降解率低于60%。与常规剂型乳油相比,微囊悬浮剂和颗粒剂均为缓释剂型,此结果证实两者均可有效减缓甲维盐的释放,从而降低药剂的降解。上述降解速率差异的产生可能是由于颗粒剂载体对甲维盐吸附能力较强^[16,18],不易释放,造成吸附态的甲维盐随之增加,游离态减少,从而降低了微生物甲维盐的降解^[10,17],而甲维盐微囊悬浮剂通过将甲维盐原药包裹在高分子囊皮材料中而减少暴露在土壤中的甲维盐,所以甲维盐颗粒剂和微囊悬浮剂在土壤中降解较慢。这表明,通过合理改变加工剂型和加工工艺以调节农药的降解速率,改善药效和降低对环境的污染是可行的。

4 结论

本文建立的提取方法为用甲醇提取土壤中3种不同剂型的甲维盐,超声频率为32 kHz,超声时间30 min,振荡2 h,经Florisil-SPE柱净化,能够完全提取土壤中3种不同剂型甲维盐,但微胶囊和颗粒剂较乳油和标准品需要更长的超声振荡时间。

不同剂型甲维盐检测方法并无差异,试验中所用助剂和溶剂对检测方法无影响。检测方法为:色谱柱Eclipse-XGB C18 (4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相甲醇:水:10%三乙胺水溶液(90:9.2:0.8);流速1 mL·min⁻¹;检测波长245 nm;柱温25℃;进样量10 μL。该法准确可靠,可用于不同剂型的甲维盐降解动态分析,样品的前处理过程简便易行,大大减少分析样品时间和有机溶剂使用。

甲维盐在土壤中的降解规律因剂型和浓度而异。甲维盐颗粒剂、微囊悬浮剂和乳油在土壤中的降解符合一级动力学规律,其半衰期分别为71.46~123.78 d、45.90~59.24 d和28.88~37.67 d。

参考文献:

- [1] 季静,肖斌,李杨,等.两种不同剂型毒死蜱对四种环境生物毒性评价[J].农业环境科学学报,2010,29(9):1681-1686.
JI Jing, XIAO Bin, LI Yang, et al. Toxicity Assessment of two different formulations of chlorpyrifos to four environmental organisms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(9): 1681-1686.
- [2] 刘政军.溴虫脲的剂型与毒效关系及其在桑叶中降解规律研究[D].泰安:山东农业大学,2009.
LIU Zheng-jun. Studies on the relation between the formulations and poisonous effect of chlorfenapyr and its degradation regularity in the

- mulberry leaves[D]. Tai'an, Shandong: Shandong Agricultural University, 2009.
- [3] Cao Yongsong, Chen Jiuxin, Wang Yuelong, et al. HPLC/UV analysis of chlorfenapyr residues in cabbage and soil to study the dynamics of different formulations[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 350:38–46.
- [4] 龚道新, 杨仁斌, 郭正元, 等. 三种不同剂型的醚菊酯在稻田中的残留降解研究[J]. 农业环境保护, 2002, 21(2):146–149.
- GONG Dao-xin, YANG Ren-bin, GUO Zheng-yuan, et al. Degradation of etofenprox in rice after application with three formulations[J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(2): 146–149.
- [5] 赵 莉, 谢显传, 占绣萍. 高效液相色谱-荧光法同时检测蔬菜中阿维菌素、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和伊维菌素的多残留量[J]. 中国农业科学, 2010, 43(16):3467–3472.
- ZHAO Li, XIE Xian-chuan, ZHAN Xiu-ping. Multi-residues determination of abamectin, emamectin benzoate and ivermectin in vegetables by HPLC-FD[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43(16):3467–3472.
- [6] 丁晓帆, 梁 蓉, 王新军. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐对南方根结线虫的毒力、防效及安全性研究 [J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(4): 85–88.
- DING Xiao-fan, LIANG Rong, WANG Xin-jun. Toxicity and control efficacy of emamectin benzoate to the root-knot nematode *Meloidogyne incognita* as well as its safety to tomato[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2009, 32(4):85–88.
- [7] 李 伟, 路福绥, 郭雯婷, 等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微胶囊的制备与表征[J]. 应用化学, 2010, 27(12):1381–1385.
- LI Wei, LU Fu-sui, GUO Wen-ting, et al. Preparation and characterization of emamectin benzoate microcapsules[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2010, 27(12):1381–1385.
- [8] 杨清华, 赵荣艳. 0.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微乳剂的研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(10):2190–2197.
- YANG Jing-hua, ZHAO Rong-yan. Study on microemulsion of 0.5% Emamectin benzoate[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2006, 34(10):2190–2197.
- [9] Kuo Jen-ni, Craig Buday, Graham van Aggelen, et al. Acute toxicity of emamectin benzoate and its desmethyl metabolite to *Eohaustorius estuarius*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(8):1816–1820.
- [10] 孔德洋, 石利利, 单正军, 等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的降解性研究[J]. 生态与农村环境学报, 2009, 25(4):88–91.
- KONG De-yang, SHI Li-li, SHAN Zeng-jun, et al. Photolysis and hydrolysis of emamectin benzoate and its degradation in soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2009, 25(4):88–91.
- [11] 曹爱华, 孙惠青, 徐金丽, 等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐在烟草及土壤中残留分析方法的研究[J]. 中国烟草科学, 2010, 31(4):64–68.
- CAO Ai-hua, SUN Hui-qing, XU Jin-li, et al. Residue analysis of emamectin benzoate in tobacco and soil [J]. *Chinese Tobacco Science*, 2010, 31(4):64–68.
- [12] Mika K, Hiroshi Y, Mikiko U, et al. Development of an enzyme-linked Immunosorbent assay for residue analysis of the insecticide emamectin benzoate in agricultural products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57: 359–362.
- [13] 郭武棣. 农药制剂加工丛书-液体制剂[M]. 第三版. 北京:化学工业出版社, 2004:96–130.
- GUO Wu-di. Pesticide formulations processing series-liquid preparations[M]. 3rd Edition. Beijing:Chemical Industry Press, 2004:96–130.
- [14] 韩志任. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊的制备、表征及性能测定[D]. 泰安:山东农业大学, 2008.
- HAN Zhi-ren. Preparation characterization and performance measurement of avermectins urea-formaldehyde resin microcapsules [D]. Tai'an:Shandong Agricultural University, 2008.
- [15] 郭武棣. 农药制剂加工丛书-固体制剂[M]. 第三版. 北京:化学工业出版社, 2004:216–275.
- GUO Wu-di. Pesticide formulations processing series – solid preparations[M]. 3rd Edition. Beijing:Chemical Industry Press, 2004:216–275.
- [16] 孙明娜. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐在甘蓝和土壤中残留消解动态及在土壤中吸附行为研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2008.
- SUN Ming-na. The residual dynamics in cabbage and soil and adsorption study of emamectin benzoate [D]. Hefei:Anhui Agricultural University, 2008.
- [17] Musthtaq M, Feely W F, Syintsakos L R, et al. Immobility of emamectin benzoate in soils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(3):940–944.
- [18] Chukwudebe A C, Atkins R H, Wislocki P G. Metabolic fate of emamectin benzoate in soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(10):4137–4146.