

甲基硫菌灵及其代谢物在不同种植模式 黄瓜和土壤中的残留

张志勇¹, 单炜力², 简秋², 龚勇², 宋稳成², 刘贤金¹

(1.江苏省食品质量安全重点实验室 农业部食品安全监控重点开放实验室, 南京 210014; 2.农业部农药检定所, 北京 100125)

摘要:采用液质联用仪比较分析了3个不同种植区域(江苏南京、广西南宁和湖南长沙)露地和大棚两种种植条件下黄瓜和土壤中甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵的残留动态,同时对黄瓜中的最终残留量进行了比较分析。施药后,甲基硫菌灵在黄瓜和土壤中均能很快转化为多菌灵[施药后1 d 甲基硫菌灵未检出($<0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)],多菌灵在露地黄瓜和土壤中的原始沉积量均低于大棚。3个试验点露地黄瓜中的半衰期分别为2.3、1.4 d和1.4 d,在大棚黄瓜中的半衰期分别为2.6、1.7 d和2.0 d。在3个试验点露地土壤中的半衰期分别为1.6、1.7 d和2.3 d,在大棚土壤中的半衰期分别为2.3、2.0 d和2.3 d。最终残留试验在最后一次施药后1 d采样时,大棚、露地黄瓜中的甲基硫菌灵均未检出($<0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),多菌灵在3个试验点露地黄瓜中的最终残留量为 $0.014 \sim 0.162 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而在3个试验点大棚黄瓜中的最终残留量为 $0.121 \sim 0.561 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。参照我国所制定的黄瓜中多菌灵的MRL($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),露地种植方式下所有处理黄瓜中甲基硫菌灵代谢物多菌灵的最终残留量均符合国家标准的规定,但大棚种植方式下其残留量有超标的风险。

关键词:甲基硫菌灵;多菌灵;保护地;露地;残留;黄瓜

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)06-1077-05

Dissipation and Residue of Thiophanate-Methyl and Its Metabolite in Cucumber and Soil Under Open Land and Greenhouse Conditions

ZHANG Zhi-yong¹, SHAN Wei-li², JIAN Qiu², GONG Yong², SONG Wen-cheng², LIU Xian-jin¹

(1.Key Laboratory of Food Safety and Quality of Jiangsu Province, Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Management of Ministry of Agriculture, Nanjing 210014, China; 2.Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

Abstract: Residues dynamics and final residual levels of thiophanate-methyl and carbendazim in cucumber and soil were investigated in three different regions of China(Nanjing, Jiangsu; Nanning, Guangxi; Changsha, Hunan) by using LC-MS. Thiophanate-methyl was found to be completely declined to carbendazim within one day after treated in cucumbers or soils. The initial residue concentration of carbendazim in cucumber or soil treatment for the open fields was found to be lower than that for the greenhouse. The degradation behavior of carbendazim in cucumber of open fields and greenhouse was different, but not significantly, the half-lives of carbendazim in cucumber in three experiment sites were 2.3 d, 1.4 d and 1.4 d for open field treatments, and 2.6 d, 1.7 d and 2.0 d for greenhouse treatment, respectively. Half-lives of carbendazim in soils in different sites were 1.6 d, 1.7 d and 2.3 d, and 2.3 d, 2.0 d and 2.3 d in greenhouse. 24 hours later of the treatment, none of thiophanate-methyl was detected($\text{LOD} < 0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in cucumber, neither for open field nor for greenhouse. For open field, the harvest residue of carbendazim in cucumber in three of experiment sites were ranged from 0.014 to $0.162 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, but ranged from 0.121 to $0.561 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for greenhouse. According to the MRL of carbendazim in cucumber($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), for the open field case, thiophanate-methyl can be employed suitably and properly, and the residues of carbendazim in post-harvest cucumber will be under the MRL, but for the greenhouse case, the risk of exceeding the MRL value of carbendazim residue in post-harvest cucumber will be much raised.

Keywords: thiophanate-methyl; carbendazim; greenhouse; open field; residues; cucumber

收稿日期:2011-11-14

基金项目:江苏省农业自主创新资金项目(CX(11)4069)

作者简介:张志勇(1979—),男,湖北仙桃人。E-mail:yzuzzy@163.com

随着农业产业结构调整 and 设施农业的快速发展,大棚蔬菜栽培的面积越来越大。黄瓜是一种重要的蔬菜作物,但其生产过程中霜霉病、白粉病、灰霉病、角斑病、叶枯病和美洲斑潜蝇等病虫害多发,化学防治是确保黄瓜安全生产的重要措施。保护地和露地气候条件差异大,保护地黄瓜的病害发生较露地更为严重,而保护地特有的环境条件,使得农药在保护地与露地中的残留规律存在较大差异,因此有必要进行保护地与露地环境下农药残留规律的比较研究。甲基硫菌灵为一种广谱性内吸苯并咪唑类杀菌剂,能防治多种作物病害,具有内吸、预防和治疗作用。它在环境中极易转化为多菌灵^[1-2],干扰菌丝的有丝分裂中纺锤体的形成,影响细胞分裂^[3-5],杀菌剂多菌灵和甲基硫菌灵的广泛使用对人类和环境生物存在较高的安全风险^[6]。本研究以目前黄瓜种植中广泛使用的杀菌剂甲基硫菌灵为研究对象,采用液相色谱-质谱分析方法,对甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵在保护地和露地种植黄瓜上的残留动态和最终残留量进行了比较分析,旨在阐明农药在保护地和露地条件下的残留差异,并为黄瓜种植中农药的合理使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试农药

甲基硫菌灵标准品(含量 98%,德国 Dr 公司)、多菌灵标准品(含量 98%,德国 Dr 公司)、70%甲基硫菌灵水分散粒剂(市售)。

1.1.2 主要仪器设备

液质联用仪(Agilent1200SL G6410A,安捷伦科技有限公司)、搅拌机(SZ-120,广东美的公司)、24 孔氮吹仪(N-EVAP112,德国邦德公司)、匀浆机(IKAT18,德国 IKA 公司)、天平秤(JY2002,上海精密科学仪器有限公司)。

1.1.3 试剂

甲醇(HPLC 级,德国 MERCK 公司)、乙腈(HPLC 级,德国 MERCK 公司)、蒸馏水(以电热蒸馏水器自制)、无水硫酸钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)、无水硫酸镁(分析纯)、N-丙基乙二胺(PSA,北京艾杰尔科技有限公司)。

1.2 试验方法

按照《农药登记残留田间试验标准操作规程》^[7]、NY/T 788—2004《农药残留试验准则》^[8],于 2010 年 4

月至 10 月分别在江苏南京、广西南宁、湖南长沙 3 个试验点进行残留试验,包括消解动态试验、最终残留试验。施药方法为按每 667 m² 兑水 60 L,采用 Jacto HD400 手动喷雾器喷施。

1.2.1 消解动态试验

黄瓜动态:设置 3 个重复小区,小区面积为 15 m²。在黄瓜生长至成熟大小一半时,分别在露地和大棚黄瓜上按施药量 945 g a.i.·hm⁻² 施药 1 次。于施药后 2 h 和 1、2、3、5、7、10 d 采用随机的方法在试验小区内不同方向及上下不同部位采集 6 条以上(不少于 2 kg)生长正常、无病害、成熟的系绳标记过的黄瓜。用四分法处理黄瓜样品,切碎混匀后取 250 g,分别用塑料袋封装、编号,于冰柜内-20 ℃低温保存,待测。

土壤动态:在试验地附近选一未种植黄瓜空地,按 945 g a.i.·hm⁻² 施药 1 次,于施药后 2 h 和 1、2、3、5、7、10 d 取土壤样品(0~10 cm)。每次随机采样,去除杂草、石块等缩分后留样 200 g,分别用塑料袋封装、编号,于冰柜内-20 ℃低温保存,待测。

1.2.2 最终残留试验

设置 4 个处理,各 3 个重复小区,每个小区面积为 15 m²。在黄瓜长至 5 cm 左右时,按 630 g a.i.·hm⁻² (推荐剂量)和 945 g a.i.·hm⁻² 两个施药剂量,分别施药 3 次和 4 次,间隔 7 d 施药 1 次。在最后 1 次施药后 1、3、5、7 d,随机在试验小区内不同方向及上下不同部位采集 6 条以上(不少于 2 kg)生长正常、无病害、成熟的黄瓜。用四分法处理黄瓜样品,切碎混匀后取 250 g,分别用塑料袋封装、编号,于冰柜内-20 ℃低温保存,待测。

同时在距离试验区 5 m 以外选取一不施药的地块作为对照试验小区(3 个重复),同消解动态试验和最终残留试验分别采集黄瓜、土壤作为对照样品,样品预处理与保存方法同 1.2.1。

1.2.3 残留量分析方法

黄瓜和土壤样品中甲基硫菌灵和代谢物多菌灵残留量的分析参照文献方法^[9-12]。样品经乙腈提取,LC-MS 检测。

黄瓜:称 20.0 g(精确至 0.01 g)样品于 125 mL 锥形瓶中,加 40 mL 乙腈,匀浆 2 min,在室温下以 160 r·min⁻¹ 振荡 1 h,过滤,将滤液加入氯化钠使滤液至饱和,静置分层,取上清液 10.0 mL,氮吹至干,1.0 mL 乙腈定容,定容溶液转移至离心管中,加入 200 mg 无水硫酸镁和 50 mg PSA,以 2 500 r·min⁻¹ 离心 5 min,吸取乙腈液,过滤膜待测。

土壤:称20.0 g(精确至0.01 g)样品于100 mL锥形瓶中,加40 mL乙腈,匀浆2 min,在室温下以160 r·min⁻¹振荡1 h,经无水硫酸钠过滤,滤液中加入氯化钠使滤液至饱和,静置后分层,取上层液10.0 mL,氮吹仪吹干,用1.0 mL乙腈定容,过滤膜待测。

色谱条件:色谱柱 Agilent ZORBAX SB-C₁₈(2.1×30 mm×5 μm)及 ZORBAX SB-Aq Narrow-Bore Guard Column 2.1×12.5×mm 5-Micron(预柱)。流动相配比为乙腈:水:甲酸=80:20:0.1,流速为0.05 mL·min⁻¹。进样体积为3.0 μL。

质谱条件:电喷雾离子源,正离子电离(ESI⁺);毛细管电压为3.0 kV;离子源温度120 ℃;锥孔反吹气流量为50 L·h⁻¹;去溶剂气温度350 ℃;去溶剂气流量为500 L·h⁻¹;碰撞室入口电压为0 V;碰撞室出口电压为1.0 V;反应气体(Ar)流量为0.16 mL·min⁻¹。采用多反应检测模式(MRM),以保留时间和离子对信息比较进行定性分析,以母离子和响应值最高的子离子进行定量分析。

(1)甲基硫菌灵:343.1>151.1(定量离子)的碰撞能量29 V,传输区电压110 V;343.1>311.1(定性离子)的碰撞能量14 V,传输区电压110 V。

(2)多菌灵:192.2>160.1(定量离子)的碰撞能量13 V,传输区电压106 V;192.2>132.1(定性离子)的碰撞能量29 V,传输区电压106 V;192.2>117.1(定性离子)。

1.2.4 数据处理

甲基硫菌灵和多菌灵在黄瓜或土壤样品中的降解计算采用一级动力学方程式($C_t = C_0 e^{-kt}$),式中 C_t 为处理 t d后甲基硫菌灵或多菌灵在黄瓜或土壤样品中的浓度, C_0 为起始浓度, k 为一级动力学方程降解常数,半衰期 $t_{0.5} = \ln 2/k$ ^[13-14]。

2 结果与讨论

2.1 方法准确度、精密度和灵敏度

甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵在黄瓜和土壤中的最低检出限均为0.01 mg·kg⁻¹。采用外标法峰面积定量,在0.01、0.5、1.0 mg·kg⁻¹ 3个添加水平,甲基硫菌灵在黄瓜和土壤中的添加回收率分别为89.6%~106.7%(RSD:3.6%~8.3%)和83.1%~96.3%(RSD:1.6%~10.3%);甲基硫菌灵代谢物多菌灵在黄瓜和土壤中的添加回收率分别为90.1%~109.2%(RSD:2.2%~7.9%)和85.2%~94.1%(RSD:2.2%~13.4%)。均符合农药残留分析的要求^[7]。

2.2 甲基硫菌灵和代谢物多菌灵在黄瓜和土壤中的消解动态

在施药当天(施药后2 h),甲基硫菌灵在南京、南宁和长沙3地露地黄瓜中的原始沉积量分别为<0.01、0.013 mg·kg⁻¹和0.023 mg·kg⁻¹,在大棚黄瓜中的原始沉积量分别为0.024、0.016 mg·kg⁻¹和0.031 mg·kg⁻¹;甲基硫菌灵在以上3个试验点露地土壤动态处理中的原始沉积量为0.013、0.033 mg·kg⁻¹和0.003 mg·kg⁻¹,在大棚土壤动态处理中的原始沉积量为0.044、0.037 mg·kg⁻¹和0.093 mg·kg⁻¹。甲基硫菌灵在3个试验点露地黄瓜或露地土壤残留动态试验处理中原始沉积量均要低于大棚。在施药后1 d,露地和大棚土壤中的甲基硫菌灵均未检出(<0.01 mg·kg⁻¹),因此没有计算甲基硫菌灵在3个试验点露地和大棚黄瓜及土壤中的半衰期。

多菌灵在3个试验点露地黄瓜中的原始沉积量分别为0.143、0.553 mg·kg⁻¹和0.263 mg·kg⁻¹,在大棚黄瓜中的原始沉积量为0.241、0.652 mg·kg⁻¹和0.632 mg·kg⁻¹,多菌灵在3个试验点露地黄瓜中的原始沉积量均低于大棚黄瓜(图1)。多菌灵在南京、南宁和长沙3个试验点露地黄瓜中的半衰期分别为2.3、1.4 d和1.4 d,在大棚黄瓜中的半衰期分别为2.6、1.7 d和2.0 d。多菌灵在3个试验点露地土壤中的原始沉积量为1.132、0.831 mg·kg⁻¹和0.413 mg·kg⁻¹,在大棚土壤中的原始沉积量为1.440、1.327 mg·kg⁻¹和0.930 mg·kg⁻¹。同样,多菌灵在3个试验点露地土壤中的原始沉积量均低于保护地土壤中的原始沉积量(图2)。多菌灵在南京、南宁和长沙3个试验点露地土壤中的半衰期分别为1.6、1.7 d和2.3 d,在大棚土壤中的半衰期分别为2.3、2.0 d和2.3 d(表1)。由此可见,

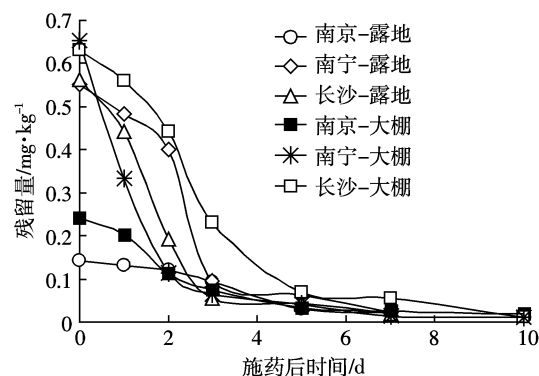


图1 多菌灵在黄瓜中的消解动态

Figure 1 Degradation dynamics of residues of carbendazim in cucumber in different site

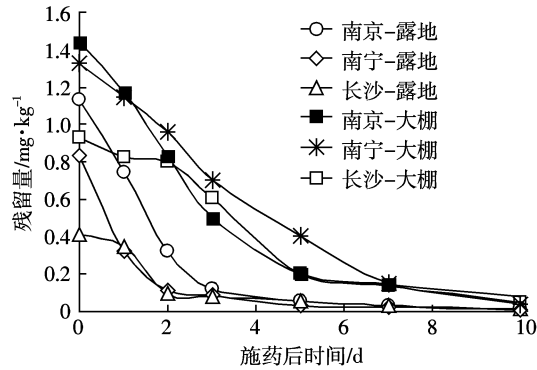


图 2 多菌灵在土壤中的消解动态

Figure 2 Degradation dynamics of residues of carbendazim in soil in different site

甲基硫菌灵施药后在黄瓜和土壤中可很快转化为多菌灵,而且甲基硫菌灵及其代谢物多菌灵在大棚种植方式下黄瓜或土壤中均较快消解。

2.3 甲基硫菌灵和代谢物多菌灵在黄瓜中的最终残留

在最后 1 次施药后 1 d 采样时,大棚和露地黄瓜中的甲基硫菌灵均未检出(<0.01 mg·kg⁻¹),但多菌灵

均能检出,也说明甲基硫菌灵在施药后很快就转化为多菌灵。多菌灵在 3 个试验点露地黄瓜中的最终残留量范围为 0.01~0.162 mg·kg⁻¹,而在 3 个试验点大棚黄瓜中的最终残留量范围为 0.03~0.561 mg·kg⁻¹(表 2)。在相同施药剂量和施药次数条件下,黄瓜中多菌灵的最终残留量随着采收间隔期的延长而降低;在相同采收间隔期下,黄瓜中多菌灵的最终残留量随着施药量或施药数的增加而增加。除南京试验点低剂量施药 3 次后、间隔 3 d 处理大棚黄瓜中多菌灵最终残留量比露地低外,其他各试验点在相同试验条件下(相同施药剂量、相同施药次数和相同安全间隔期),大棚黄瓜中多菌灵的最终残留量均高于露地,最高达 14 倍(长沙试验点低剂量施药 3 次后间隔 1 d 处理)。

目前我国已制定的标准规定黄瓜中多菌灵的 MRL 为 0.5 mg·kg⁻¹(GB 2763—2005)^[15],国际食品法典委员会(CAC)制定的 MRL 为 0.05 mg·kg⁻¹,但我国还未制定黄瓜中甲基硫菌灵的最大残留限量标准,CAC 规定多菌灵残留定义为甲基硫菌灵、多菌灵和

表 1 多菌灵在黄瓜和土壤中的消解动力学方程

Table 1 Degradation equations of carbendazim residues in cucumber and soil

对 象	试验点	露 地		大 棚	
		降解方程	半衰期/d	降解方程	半衰期/d
黄 瓜	江苏南京	$C_t=0.180e^{-0.306t}(R^2=0.936\ 3)$	2.3	$C_t=0.199e^{-0.271t}(R^2=0.903\ 3)$	2.6
	广西南宁	$C_t=0.676e^{-0.436t}(R^2=0.941\ 8)$	1.4	$C_t=0.373e^{-0.412t}(R^2=0.916\ 8)$	1.7
	湖南长沙	$C_t=0.251e^{-0.342t}(R^2=0.971\ 2)$	1.4	$C_t=0.659e^{-0.339t}(R^2=0.942\ 5)$	2.0
土 壤	江苏南京	$C_t=0.511e^{-0.498t}(R^2=0.919\ 9)$	1.6	$C_t=1.368e^{-0.307t}(R^2=0.963\ 6)$	2.3
	广西南宁	$C_t=0.411e^{-0.415t}(R^2=0.911\ 3)$	1.7	$C_t=1.752e^{-0.352t}(R^2=0.973\ 9)$	2.0
	湖南长沙	$C_t=0.292e^{-0.301t}(R^2=0.888\ 1)$	2.3	$C_t=1.173e^{-0.309t}(R^2=0.969\ 7)$	2.3

表 2 多菌灵在黄瓜中的最终残留量(平均值±标准差,mg·kg⁻¹)

Table 2 Final residue levels of carbendazim in cucumber(mean±SD,mg·kg⁻¹)

施药剂量/ g a.i.·hm ⁻²	施药次数/次	间隔期/d	江苏南京		广西南宁		湖南长沙	
			露地	大棚	露地	大棚	露地	大棚
630	3	1	0.112±0.083	0.121±0.062	0.054±0.003	0.257±0.042	0.014±0.001	0.197±0.099
		3	0.084±0.021	0.064±0.012	0.021±0.011	0.129±0.085	0.01±0.001	0.076±0.003
		5	0.011±0.033	0.031±0.021	0.010±0.001	0.076±0.012	<0.010	0.030±0.003
	4	1	0.153±0.034	0.286±0.039	0.072±0.003	0.321±0.143	0.043±0.013	0.264±0.092
		3	0.064±0.025	0.132±0.028	0.033±0.021	0.215±0.092	0.021±0.011	0.143±0.041
		5	0.032±0.011	0.043±0.011	<0.010	0.084±0.012	0.010±0.001	0.087±0.011
	945	1	0.143±0.061	0.332±0.093	0.084±0.013	0.332±0.095	0.062±0.003	0.286±0.098
		3	0.064±0.021	0.198±0.075	0.063±0.018	0.176±0.054	0.043±0.001	0.154±0.096
		5	0.023±0.012	0.043±0.012	<0.010	0.078±0.023	0.020±0.003	0.094±0.003
	4	1	0.162±0.052	0.531±0.134	0.113±0.082	0.561±0.013	0.089±0.001	0.305±0.080
		3	0.082±0.011	0.214±0.094	0.086±0.031	0.187±0.021	0.043±0.004	0.124±0.001
		5	0.023±0.021	0.049±0.021	0.031±0.017	0.098±0.022	0.021±0.013	0.043±0.003

苯菌灵的总和。参照我国所制定的黄瓜中多菌灵的MRL($0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),本试验露地种植方式下所有处理黄瓜中多菌灵最终残留量均符合国家标准的规定;在大棚种植方式下,施药后3 d采收,黄瓜中多菌灵的最终残留量符合限量标准的要求。由于黄瓜为分批成熟、多次采收的作物,在大棚种植方式下,一定要严格按照农药合理使用规范用药,否则可能存在农药残留超标的风险。

3 结论

(1)无论是在露地种植方式还是大棚种植方式下施药,甲基硫菌灵均可迅速转化成多菌灵。

(2)甲基硫菌灵的代谢物多菌灵在露地种植和大棚种植条件下黄瓜和土壤中的残留动态和最终残留量均存在差异,大棚种植方式下多菌灵的降解要慢于露地。

(3)根据我国现行的MRL,在露地种植条件下,按推荐使用剂量施药,黄瓜中甲基硫菌灵在施药1 d后完全代谢成多菌灵,多菌灵残留量不超标;但在大棚种植条件下按1.5倍推荐剂量施药后,黄瓜中多菌灵残留量可能超过MRL。

参考文献:

- [1] 宋卫国. 黄瓜生产中农药应用过程控制技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2007.
SONG W G. Study on process control technologies for pesticide application in cucumber production[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2007.
- [2] 刘淑娟, 陈秀蓉, 袁宏波, 等. 芽孢杆菌(*Bacillus* Spp.)与甲基硫菌灵混配对茄腐镰孢菌(*Fusarium solani*)的抑制作用[J]. 植物保护, 2008, 24(5): 149–152.
LIU S J, CHEN X R, YUAN H B, et al. Inhibiting effect of the mixture of *Bacillus* Spp. and thiophanate-methyl on *Fusarium solani*[J]. *Plant Protection*, 2008, 24(5): 149–152.
- [3] 樊锦艳, 房雅丽, 国立耘. 美澳型核果褐腐病菌对甲基硫菌灵和啶酰菌胺的敏感性[J]. 植物保护学报, 2009, 36(3): 251–256.
FAN J Y, FANG Y L, GUO L Y. Sensitivity of *Monilinia fructicola* isolates to thiophanate-methyl and boscalid [J]. *Acta Phytophylacica Sinica*, 2009, 36(3): 251–256.
- [4] Willy V H. Determination of carbendazim and thiophanate-methyl residues in some vegetables and fruits by high pressure liquid chromatography[J]. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 1981, 172(1): 1–3.
- [5] 杨炜华, 刘开启. 苹果轮纹病菌对多菌灵、甲基硫菌灵的抗性性测定[J]. 植物保护学报, 2002, 29(2): 191–192.
YANG Y H, LIU K Q. Resistance detection of *Botryosphaeria berengeriana* f. sp. *piricola* to carbendazim and thiophanate-methyl[J]. *Acta Phytophylacica Sinica*, 2002, 29(2): 191–192.
- [6] 牛玉宏. 多菌灵和甲基硫菌灵在平菇中残留动态研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009.
NIU Y H. Residue Dynamic of carbendazol and thiophanate-methyl in *Pleurotus Ostreatus*[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2009.
- [7] 中华人民共和国农业行业标准: NY/T 788—2004, 农药残留实验准则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 29–33.
Agricultural Industry Standards of the People's Republic of China: NY/T 788—2004, Guideline on pesticide residue trials [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004: 29–33.
- [8] 农业部农药检定所. 农药登记残留田间试验标准操作规程[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture of China. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trials[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [9] 海云, 孔祥虹, 李建华, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定辣椒中甲基硫菌灵的残留量[J]. 色谱, 2005, 23(3): 319.
HAI Y, KONG X H, LI J H, et al. Determination of thiophanate-methyl residue in peppers by solid phase extraction-HPLC[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2005, 23(3): 319.
- [10] Singha S B, Fosterb G D, Khanb S U. Determination of thiophanate methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1148(2): 152–157.
- [11] Mandal S, DAS S, Bhattacharyya A. Dissipation study of thiophanate methyl residue in/on Grapes (*Vitis vinifera* L.) in India[J]. *B Environ Contam Tox*, 2010, 84(5): 592–595.
- [12] Ishii Y. Residue analysis of thiophanate methyl and its degradation products and metabolites by high performance liquid chromatography [J]. *J Pestic Sci*, 1990, 15(2): 211–216.
- [13] 张志勇, 王冬兰, 张存政, 等. 苯醚甲环唑在水稻和稻田中的残留[J]. 中国水稻科学, 2011, 25(3): 339–392.
ZHANG Z Y, WANG D L, ZHANG C Z, et al. Difenconazole residues in rice and paddy system[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2011, 25(3): 339–392.
- [14] Gao J P, Garrison W, Hoehamer C, et al. Uptake and phytotransformation of organophosphorus pesticides by axenically cultivated aquatic plants[J]. *J Agr Food Chem*, 2000, 48: 6114–6120.
- [15] GB 3763—2005, 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
GB 3763—2005, Maximum residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.