

新型杀菌剂啮氧菌酯在田间黄瓜和土壤中的残留消解动态及残留分析

孙 扬, 徐应明*, 秦 旭, 赵立杰

(农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 农业部产地环境质量重点实验室/天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要:建立了黄瓜和土壤中啮氧菌酯残留量的检测分析方法,对啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的消解动态及残留规律进行了研究。啮氧菌酯的最小检出量为 3.5×10^{-11} g;在黄瓜和土壤基质中的最低检出浓度均为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对黄瓜和土壤 2 种基质,设置了 0.005、0.05、0.25 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3 个添加水平,每个添加水平设置 5 个重复,啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的添加回收率为 68.61%~122.4%,变异系数为 1.06%~17.2%。田间试验结果表明:啮氧菌酯在天津地区黄瓜和土壤中的残留消解半衰期分别为 5.71 d 和 12.9 d,在山东地区黄瓜和土壤中的残留消解半衰期分别为 2.70 d 和 10.3 d,在江苏地区黄瓜和土壤中的残留消解半衰期分别为 9.76 d 和 14.9 d。距最后一次施药 5 d 时,啮氧菌酯在黄瓜中的最高残留量为 $0.014 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远低于欧盟规定的黄瓜中啮氧菌酯最大残留限量 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词:啮氧菌酯;黄瓜;土壤;消解;残留

中图分类号:X592

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2014)05-0476-06

doi: 10.13254/j.jare.2014.0128

Residues and Analysis of Degradation of Novel Fungicide Picoxystrobin in Cucumber and Soil Under Field Conditions

SUN Yang, XU Ying-ming*, QIN Xu, ZHAO Li-jie

(Department of Pollution Control, Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Key Laboratory of Original Agro-environmental Quality of Ministry of Agriculture/Tianjin Key Laboratory of Agro-environment and Agro-product Safety, Tianjin 300191, China)

Abstract: The analytical method for the residues of picoxystrobin in cucumber vegetable and soil matrices was developed and the dissipation of picoxystrobin under field conditions was studied. The limit of detection (LOD) of picoxystrobin was 3.5×10^{-11} g and the limit of quantification (LOQ) was found to be $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in cucumber and soil. At three different spiking levels (0.005, 0.05, $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), mean recoveries and relative standard deviation (RSD) from fortified samples in five replicated experiments for each matrix were in the range of 68.61%~122.4% and 1.06%~17.2%, respectively. The results showed that the half-lives of picoxystrobin in cucumber and soil from Tianjin City were 5.71 d and 12.9 d, respectively, the half-lives of picoxystrobin in cucumber and soil from Shandong Province were 2.70 d and 10.3 d, respectively, and the half-lives of picoxystrobin in cucumber and soil from Jiangsu Province were 9.76 d and 14.9 d, respectively. The maximum residual concentration of picoxystrobin on the 5th day after the last application was $0.014 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, much lower than the Maximum Residue Limits (MRLs) for picoxystrobin in cucumber according to the standards of EU ($0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Keywords: picoxystrobin; cucumber; soil; dissipation; residues

啮氧菌酯(picoxystrobin)是由先正达公司开发的一种广谱、内吸性的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,化学

名称为(E)-3-甲氧基-2-{2-[6-(三氟甲基)-2-吡啶氧甲基]苯基}丙烯酸甲酯,分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_4$ ^[1-2],主要用于防治叶面病害如叶枯病、叶锈病、颖枯病、褐斑病、白粉病等。啮氧菌酯是一种线粒体呼吸抑制剂,即通过在细胞色素 b 和 c1 间电子转移抑制线粒体的呼吸,对 14-脱甲基化酶抑制剂、苯甲酰胺类、二羧酰胺类和苯并咪唑类产生抗性的菌株有效。由于啮氧

收稿日期:2014-05-13

基金项目:农业部农药残留试验资助项目

作者简介:孙 扬(1981—),男,河南新蔡人,硕士,助理研究员,主要从事农药环境污染行为与残留分析工作。

E-mail: suny09@163.com

*通信作者:徐应明 E-mail: ymxu1999@126.com

菌酯具有内吸活性和蒸发活性,施药后有效成分能有效再分配及充分传递,对作物叶面病菌有很好的治疗活性^[3]。

目前,国内有朱海霞等^[4]用流动注射化学发光法测定环境水样中的啉氧菌酯残留量,段丽芳等^[5]用气相色谱-电子捕获检测器对西瓜中啉氧菌酯的残留量进行分析检测,王云凤等^[6]用液相色谱-质谱法测定果蔬中 8 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量;国外也有一些关于啉氧菌酯残留分析方法的报道,Steven 等^[7]用气-质和液-质联用仪测定蔬菜和水果中 229 种农药(包括啉氧菌酯)残留, Pilar 等^[8]用固相微萃取前处理方法接合气-质联用仪测定婴儿食品中甲氧基丙烯酸甲酯类杀菌剂的残留量。上述方法在前处理、检测限及仪器设备等方面不能满足本文研究的要求。有关啉氧菌酯在黄瓜和土壤样本中的残留分析方法及其在土壤和黄瓜中的消解动态和规律尚未见报道。

本文拟采用田间试验方法,研究 250 g·L⁻¹ 啉氧菌酯悬浮剂在黄瓜上使用后,啉氧菌酯在黄瓜和土壤中的消解动态及残留状况,为啉氧菌酯在黄瓜上最大残留限量标准的制订及 250 g·L⁻¹ 啉氧菌酯悬浮剂在黄瓜上科学合理安全使用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Aglient7890 型气相色谱仪,带氮磷检测器(NPD)(美国安捷伦科技公司);色谱柱:HP-5MS,30 m×320 μm×0.25 μm;Cleanet TPT 净化小柱(天津博纳艾杰尔科技有限公司);T-25 basic ULTRA-TURRAX 高速植物组织捣碎机(德国 IKA 公司);Heidolph LABORO-TA4000 型旋转蒸发器(德国海道尔夫公司);ZHWHY-2102C 型调速多用振荡器(中国上海智诚分析仪器制造有限公司);SL-302 电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司);MILLI-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);SHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司)及抽滤装置等。

1.2 试剂

啉氧菌酯标准品(纯度为 99.9%),由杜邦公司提供;乙腈、甲苯、丙酮、无水硫酸钠、氯化钠均为分析纯。

1.3 田间试验

1.3.1 试验时间

该试验开展的起止时间为 2013 年 5 月至 2013 年 9 月。

1.3.2 气候条件及土壤类型

试验点选在天津市西青区、山东省济南市郊区和江苏省南京市郊区。三地的气候条件及土壤类型见表 1。

表 1 天津、济南和南京的气候条件及土壤类型

Table 1 The climatic conditions and soil types in Tianjin City, Jinan City and Nanjing City

试验地点	年均气温/℃	年均降水量/mm	年日照时数/h	土壤类型
天津市	12.9	520~660	2 500~2 900	粘壤土
济南市	14.3	660.7	>2 700	棕壤土
南京市	15.4	1 038.7	>2 000	潮土

1.3.3 田间试验设计

按照《农药登记残留田间试验标准操作规程》进行田间试验设计^[9]。

黄瓜消解动态试验:小区面积 20 m²,设 3 个重复,施药剂量为 900 g·hm⁻²,在黄瓜长至成果 1/3 大小时施药,对施药黄瓜进行标记。施药后 2 h、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d 和 30 d 时在试验小区内随机采集标记的黄瓜 2 kg,切碎混匀后按四分法留样 0.5 kg,所有样品用塑料袋封装、编号,-20℃冰柜低温保存待测。

土壤消解动态试验:在试验地附近选一 10 m² 表面平整、墒情适中的空白地块进行土壤残留消解动态试验研究,施药剂量为 900 g·hm⁻²,与黄瓜上消解动态试验同时进行。施药后 2 h、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d 和 30 d 以随机多点方式采集土壤(0~10 cm)2 kg,将土壤样品去除杂物,充分碾磨后过 1 mm 筛混匀,按四分法各留样 250 g,所有样品用塑料袋封装、编号,-20℃以下低温冰柜保存待测。

最终残留试验设 2 个施药剂量,分别为低剂量 600 g·hm⁻² 和高剂量 900 g·hm⁻²,各设 3 次和 4 次施药处理,2 次施药间隔为 7 d,每处理试验小区面积 20 m²,设 3 个重复。在最后一次施药后 1、3 d 和 5 d 在试验小区内随机采集黄瓜 2 kg,切碎,按四分法留样 200 g。每小区采土壤(0~15 cm)2 kg,去除杂物后按四分法留样 200 g。所有样品用塑料袋封装、编号,-20℃冰柜低温保存待测。

1.3.4 样品的制备

土壤样品充分混合去掉草根、小石块等一切杂物,混匀经缩分后取样 250 g;黄瓜样品切碎,经混匀缩分后留样 250 g。所有样品存于-20℃的冰箱中冻存待分析。

1.4 分析方法

1.4.1 提取

土壤样品:称取 20.0 g 样品于磨口带塞三角烧瓶中,加入 5~10 mL 水和 60 mL 乙腈,静置过夜,振荡 1 h。抽滤并用 10 mL 乙腈洗涤滤渣,滤液转入 500 mL 分液漏斗中,加入氯化钠使滤液水相饱和,取上层乙腈相并过无水硫酸钠脱水,收集乙腈相于平底烧瓶中,旋转蒸发浓缩至 1~2 mL,氮气吹干,用丙酮定容至 5 mL,待测。

黄瓜样品:称取 20.0 g 样品于 250 mL 烧杯中,加入 60 mL 乙腈,在高速植物组织捣碎机上捣碎匀浆 2~3 min,然后再超声提取 10 min,抽滤,滤液转入 500 mL 分液漏斗中,加入氯化钠使滤液水相饱和,分取上层乙腈相并过无水硫酸钠脱水,收集乙腈相于平底烧瓶中,旋转蒸发浓缩至 1~2 mL,氮气吹干,用 2 mL 乙腈/甲苯(3/1, V/V)混和液溶解残余物,待净化。

1.4.2 净化

用 5 mL 乙腈/甲苯(3/1)预洗 Cleanet TPT 柱,将上述样品浓缩液转移至 Cleanet TPT 柱后,用 2 mL 乙腈/甲苯(3/1)洗涤样液瓶 3 次,并将洗涤液移入柱中,再用 25 mL 乙腈/甲苯(3/1)淋洗小柱,收集上述所有流出物于平底烧瓶中,在 40 °C 水浴中旋转浓缩至近干,氮气吹干。用丙酮定容至 5 mL,待测。

1.4.3 色谱条件

检测器:氮磷检测器(NPD)。色谱柱:HP-5MS, 30 m×0.32 mm×0.25 μm。检测温度:汽化室,240 °C;检测器,320 °C。柱温:100 °C 保持 1 min,以 8 °C·min⁻¹ 的升温速率至 250 °C,保持 0.5 min。气体流速:N₂(载气),3 mL·min⁻¹;H₂,3 mL·min⁻¹;Air,120 mL·min⁻¹。相对保留时间:约 16.15 min。

1.4.4 标准工作曲线的绘制

称取 0.050 1 g(精确至 0.000 1 g) 啶氧菌酯标准品,用丙酮溶解并配制成 1 000 mg·L⁻¹ 的标准贮备液,试验时再用丙酮逐级稀释成啶氧菌酯质量浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.5 mg·L⁻¹ 和 1.0 mg·L⁻¹ 的标准溶液。在选定的气相色谱条件下测定,以标准工作溶液浓度为横坐标(x)、峰面积为纵坐标(y)绘制标准工作曲线。

1.4.5 添加回收率与相对标准偏差

分别准确称取 20.0 g 空白黄瓜和空白土壤,向其中各添加适量的标准溶液,使啶氧菌酯在黄瓜和土壤中添加的 3 个浓度分别为:0.005、0.05 mg·kg⁻¹ 和 0.25 mg·kg⁻¹,按上述前处理方法进行样品的提取和

净化,用 GC-NPD 测定。

2 结果与讨论

2.1 方法学评价

2.1.1 线性范围

用丙酮配制不同浓度的啶氧菌酯标准溶液 0.01、0.02、0.05、0.1、0.5 mg·L⁻¹ 和 1.0 mg·L⁻¹,在上述检测条件下进行分析测定,求出线性回归方程为: $y=136.14x+0.339 5$,相关系数 $r=0.999 9$ 。标准曲线见图 1,色谱图见图 2。

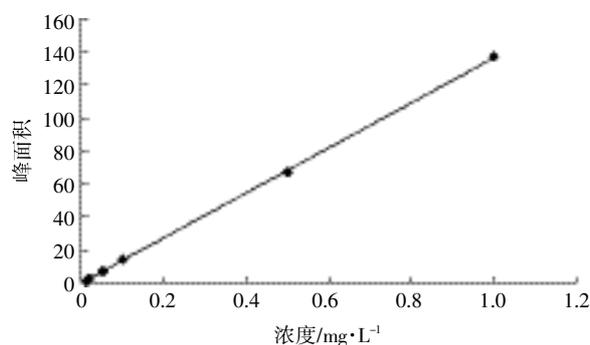


图 1 啶氧菌酯标准曲线图

Figure 1 Standard curve of picoxystrobin

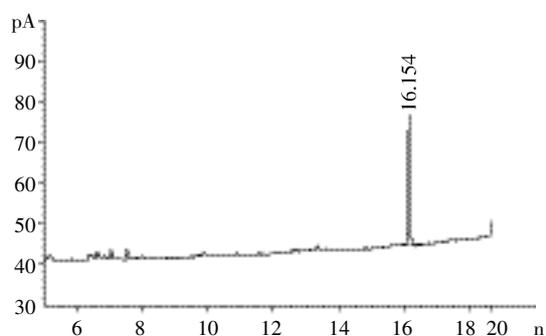


图 2 啶氧菌酯标准溶液色谱图(1.0 mg·L⁻¹)

Figure 2 Standard chromatogram of picoxystrobin (1.0 mg·L⁻¹)

2.1.2 准确度、精密度和最低检测浓度

在上述分析方法检测条件下,以 3 倍信噪比计,仪器对啶氧菌酯的最小检出量(LOD)为 3.5×10^{-11} g;本方法中,啶氧菌酯在黄瓜和土壤中添加回收的最低浓度均可达到 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,即啶氧菌酯在黄瓜和土壤中的最低检出浓度(LOQ)也为 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。啶氧菌酯在黄瓜和土壤中的添加回收率见表 2。由表 2 可见,对于 2 种实验样品的 3 个浓度添加 5 个平行样本,啶氧菌酯在黄瓜和土壤中的添加回收率分别为 68.61%~113.1% 和 78.98%~122.4%;变异系数分别为

表 2 啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的添加回收率
Table 2 Recoveries and variation coefficients of picoxystrobin in cucumber and soil

基质	添加量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%
		1	2	3	4	5		
黄瓜	0.005	91.24	105.8	113.1	102.2	98.54	102.2	7.99
	0.05	77.01	81.75	90.88	85.40	68.61	80.73	10.5
	0.25	79.42	78.54	80.29	91.90	77.59	79.55	2.08
土壤	0.005	86.73	81.63	95.92	112.2	122.4	99.80	17.2
	0.05	82.65	81.63	88.78	80.61	85.71	83.88	3.98
	0.25	79.59	78.98	79.39	78.98	81.02	79.59	1.06

2.08%~10.5%和 1.06%~17.2%,表明所建立方法的准确度和精密度均较好,符合农药残留分析要求。添加回收色谱图见图 3。

2.2 样品前处理方法的选择

2.2.1 提取剂

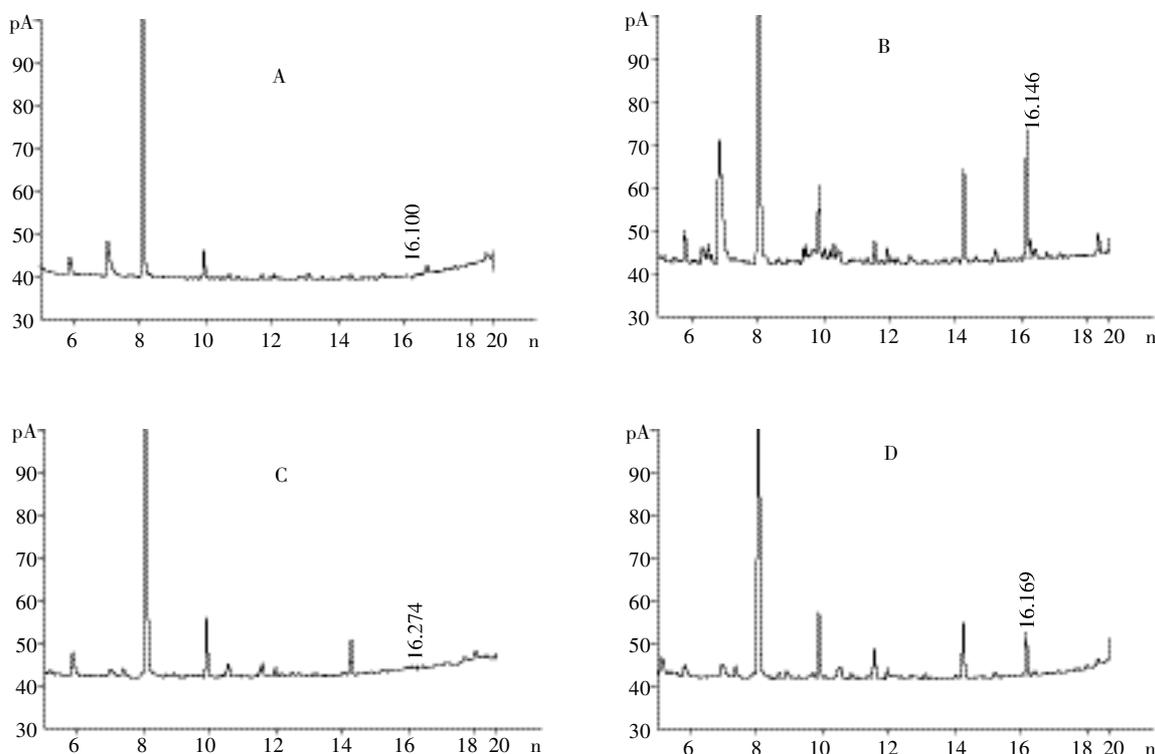
分别比较了提取剂为乙酸乙酯、乙腈、丙酮的提取效果。结果表明:除乙酸乙酯提取效率低于 70%外,其余均大于 80%。虽然乙腈价格较高且对人体的危害要强于丙酮和甲醇^[10],含丙酮的提取剂虽然提取效率较高,但杂质相对也较多,会给样品净化增加难度,

在目标峰位置存在较大干扰,不能满足残留分析要求。故最终选择乙腈作为提取剂。

2.2.2 净化方法

Cleanet TPT 柱填料是由石墨化炭等 3 种材料按照一定比例分层填装而成的分析茶叶中农药残留的专用柱,先用 5 mL 乙腈/甲苯(3/1)预洗,再用 25 mL 乙腈/甲苯(3/1)淋洗小柱,能去除黄瓜中大部分色素、糖分等杂质,净化效果理想。

从图 3 可以看出,样品经过提取、净化后,啮氧菌酯在保留时间左右无杂质干扰,说明净化效果较好,



A. 黄瓜空白 Control of cucumber; B. 在黄瓜中添加 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 啮氧菌酯 Fortified $0.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ picoxystrobin in cucumber;
C. 土壤空白 Control of soil; D. 在土壤中添加 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 啮氧菌酯 Fortified $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ picoxystrobin in soil

图 3 啮氧菌酯气相色谱图

Figure 3 Chromatogram of picoxystrobin using GC

气相色谱的测定条件选择恰当。

2.3 啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的消解动态

啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的消解动态结果见表 3。结果表明:啮氧菌酯在天津、山东和江苏三地田间试验的黄瓜中的消解率分别为 95.45%、97.50%和 93.75%;土壤中的消解率分别为 83.77%、89.51%和 78.12%。说明啮氧菌酯在黄瓜和土壤中能够得到较快的消解,但是消解率存在差异,这与试验地的气候条件、土壤类型等因素有关。此外值得注意的是,三地黄瓜中啮氧菌酯的残留量在施药后 3 d 均有较大的下降,这可能是由于施药期间黄瓜质量和体积迅速增长,其生长稀释因素在降低黄瓜中农药残留量方面也起着重要的作用。在土壤动态试验中,出现后期采集的土壤中啮氧菌酯的残留量比前期的高。这可能是由于施药初期农药大都分布在土壤的表层(<1 cm),采样时易出现误差,装袋时与包装袋的接触也会导致农药的附着。而经过 1~3 d 农药在土壤中的沉降,农药的分布也更趋于均匀,取样混样过程中农药的损失也会大大减小。另外田间环境复杂,很多尚不清楚的因素也可能导致土壤消解动态试验的数据异常。但整个试验进程中农药的降解趋势还是很明显的。

对啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的残留消解数据进行回归处理,结果见表 4。由表 4 可见,啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的残留消解动态均符合一级动力学反应

表 4 啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的消解动态方程

Table 4 Degradation dynamics of picoxystrobin in cucumber and soil

地点	样品	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
天津	黄瓜	$C_t=0.128 5e^{-0.121 4 t}$	0.461 0	5.71
	土壤	$C_t=2.738 7e^{-0.053 6 t}$	0.854 3	12.9
山东	黄瓜	$C_t=0.704 3e^{-0.257 1 t}$	0.939 1	2.70
	土壤	$C_t=1.263 2e^{-0.067 2 t}$	0.834 2	10.3
江苏	黄瓜	$C_t=0.225 1e^{-0.071 0 t}$	0.843 0	9.76
	土壤	$C_t=0.109 8e^{-0.046 4 t}$	0.905 4	14.9

模型,啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的残留消解半衰期分别为 2.70~9.76 d 和 10.3~14.9 d。说明啮氧菌酯在黄瓜和土壤中均属于易降解农药($T_{1/2}<30$ d)。

2.4 啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的最终残留

250 g·L⁻¹ 啮氧菌酯悬浮剂在黄瓜上的施药剂量分别为低剂量 600 g·hm⁻² 和高剂量 900 g·hm⁻²,在黄瓜生长到 1/3 成果大小时开始第一次施药,各设 3 次和 4 次施药处理,2 次施药间隔为 7 d。距最后一次施药 1、3 d 和 5 d 每小区随机采集黄瓜样品和土壤样品进行残留测定。结果表明,距黄瓜最后一次施药 5 d 时,啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的最高残留量分别为 0.013 6 mg·kg⁻¹ 和 0.790 8 mg·kg⁻¹。

我国和国际食品法典委员会(CAC)暂无啮氧菌酯在黄瓜中的最大残留限量(MRL)的规定,欧盟 2008

表 3 啮氧菌酯在黄瓜和土壤中的消解动态

Table 3 Degradation dynamics of picoxystrobin in cucumber and soil

样品	采样间隔时间	天津		山东		江苏	
		残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%	残留量/mg·kg ⁻¹	消解率/%
黄瓜	2 h	0.203 2	—	0.838 1	—	0.379 5	—
	1 d	0.314 3	—	0.752 4	10.23	0.196 0	48.35
	3 d	0.069 8	77.78	0.171 4	79.55	0.099 9	73.68
	7 d	0.007 0	97.78	0.123 8	85.23	0.138 6	63.48
	14 d	0.038 1	87.88	0.021 0	97.50	0.082 4	78.29
	21 d	0.014 3	95.45	ND	—	0.066 2	82.56
	30 d	ND	—	ND	—	0.023 7	93.75
土壤	2 h	1.978 6	—	1.571 4	—	0.106 8	—
	1 d	2.394 5	—	0.823 4	—	0.082 1	—
	3 d	3.149 8	—	1.698 2	—	0.126 6	—
	7 d	2.535 2	19.51	0.484 8	71.46	0.077 2	39.06
	14 d	1.003 2	68.15	0.569 8	66.45	0.065 3	48.43
	21 d	1.012 7	67.85	0.287 3	83.08	0.036 6	71.09
	30 d	0.511 1	83.77	0.178 2	89.51	0.027 7	78.12

注:表中“—”表示无数据,“ND”表示低于方法检出浓度。下同。

Note: In the table, “—” indicates no data, “ND” indicates below LOQ. The same as below.

年9月规定啉氧菌酯在黄瓜中的最大残留限量 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,暂以此规定为依据, $250\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 啉氧菌酯悬浮剂在黄瓜上的施药剂量分别为低剂量 $600\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和高剂量 $900\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,在黄瓜生长到1/3成果大小时开始第一次施药,各设3次和4次施药处理,2次施药间隔为7d,距最后一次施药5d时,黄瓜中啉氧菌酯的残留量是安全的。

3 结论

(1)建立了采用GC-NPD测定黄瓜和土壤中啉氧菌酯残留量的分析方法。方法操作简便,准确性及灵敏度满足农药残留检测的要求。所使用的仪器设备均为常规设备和试剂,适用性强,适合于大部分农药残留检测实验室进行啉氧菌酯残留的检测。

(2)啉氧菌酯在黄瓜和土壤中的残留消解半衰期分别为2.70~9.76d和10.3~14.9d。啉氧菌酯在黄瓜和土壤中的残留消解半衰期存在一定的差异,这与在三地施药后天气条件、土壤类型及理化性质等因素有关。

(3)以推荐施药剂量 $600\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和1.5倍推荐施药剂量 $900\text{ g}\cdot\text{hm}^{-2}$,在黄瓜生长到1/3成果大小时开始第一次施药,各设3次和4次施药处理,2次施药间隔为7d,距最后一次施药5d时,啉氧菌酯在黄瓜中的最高残留量低于欧盟2008年9月规定的啉氧菌酯在黄瓜中的最大残留限量 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (我国没有相关的残留限量数据),由此表明,在该试验条件下,啉氧菌酯在黄瓜中的残留是安全的。

参考文献:

- [1] Tomlin C D S. The pesticide manual 13th ed[M]. British Crop Protection Council, 2003: 787.
- [2] 刘长令,李正名. Strobilin类杀菌剂的创制经纬[J]. 农药, 2003(3): 43-46.
LIU Chang-ling, LI Zheng-ming. Strobilin fungicides create theodolite [J]. *Agrochemicals*, 2003(3): 43-46.(in Chinese)
- [3] 刘长令. Strobilurin类杀菌剂[J]. 世界农药, 2002(2): 16-19.
LIU Chang-ling. Strobilurin fungicides[J]. *World Pesticides*, 2002(2): 16-19.(in Chinese)
- [4] 朱海霞,杨新安,张王兵,等. 流动注射化学发光法测定啉氧菌酯[J]. 安徽工业大学学报:自然科学版, 2011, 28(4): 384-386, 391.
ZHU Hai-xia, YANG Xin-an, ZHANG Wang-bing, et al. Determination of picoxystrobin with the flow injection chemiluminescence method[J]. *J of Anhui University of Technology: Natural Science*, 2011, 28(4): 384-386, 391.(in Chinese)
- [5] 段丽芳,简秋,朴秀英,等. 西瓜和土壤中啉氧菌酯残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(12): 38-40.
DUAN Li-fang, JIAN Qiu, PIAO Xiu-ying, et al. Determination of picoxystrobin residues in watermelon and soil[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2012, 33(12): 38-40.(in Chinese)
- [6] 王云凤,葛宝坤,高建会,等. 液相色谱-质谱法测定果蔬中8种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(4): 130-133.
WANG Yun-feng, GE Bao-kun, GAO Jian-hui, et al. Determination of 8 strobilurins in fruits and vegetables by liquid chromatography-mass spectrometer[J]. *Food Research and Development*, 2009, 30(4): 130-133.(in Chinese)
- [7] Steven J Lehotay, André de Kok, Maurice Hiemstra, et al. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection[J]. *Journal of AOAC International*, 2005, 88(2): 595-614.
- [8] Pilar Vinas, Natalia Campillo, Nelson Martínez-Castillo, et al. Method development and validation for strobilurin fungicides in baby foods by solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(1): 140-146.
- [9] 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: 3-10, 123-127.
Institute for the Control of Agrochemicals. Standard operating procedures on the pesticide registration residue field trials[M]. Beijing: China Standard Press, 2007: 3-10, 123-127.(in Chinese)
- [10] 秦旭,孙扬,徐应明,等. 噻唑酰胺在马铃薯和土壤中检测方法及其残留动态研究[J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6): 83-86.
QIN Xu, SUN Yang, XU Ying-ming, et al. Residue determination and degradation of thifluzamide in potato and soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2013, 30(6): 83-86.(in Chinese)