

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014120404

柳亚男,李敏敏,范蓓,等.超高效液相色谱串联质谱法测定霜霉威在番茄和土壤中残留及消解动态[J].环境化学,2015,34(6): 1072-1077

LIU Yanan, LI Minmin, FAN Bei, et al. Residues and dissipation of propamocarb in tomatoes and soil using UPLC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1072-1077

超高效液相色谱串联质谱法测定霜霉威 在番茄和土壤中残留及消解动态*

柳亚男 李敏敏 范蓓 卢嘉 贺妍 孔志强 孙玉凤 王凤忠**

(中国农业科学院农产品加工研究所农业部农产品加工质量安全风险评估实验室(北京)/
农业部农产品加工综合性重点实验室,北京,100193)

摘 要 应用所建立的分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定土壤和番茄中霜霉威为 0.02、0.20、2.00 mg·kg⁻¹ 等 3 个添加浓度时,日内平均回收率为 83.9%—104.6%,日内相对标准偏差为 1.0%—5.5%,日间平均回收率为 84.3%—108.9%,日间相对标准偏差为 1.4%—4.9%。霜霉威在 1.0—200.0 μg·L⁻¹ 浓度范围内相关系数 R²>0.9992,在土壤中和番茄基质中定量限均为 0.02 mg·kg⁻¹。该方法能够满足现有限量标准的要求。霜霉威消解动态试验采用推荐高剂量(90 g·ha⁻¹)为施药剂量,在植株第 2 穗果膨大期开始喷药 1 次,分别测定喷药后 2 h、1 d、2 d、4 d、7 d、14 d 的霜霉威残留量的变化。浙江杭州、山东潍坊和河南商丘的 3 个试验点消解动态试验中,降解动态符合一级动力学指数模型。2011—2012 年霜霉威在番茄中降解半衰期为 2.4—4.7 d,在土壤中降解半衰期 1.1—1.5 d。施药 5 d 后的残留量均小于检测限,远远低于 2.0 mg·kg⁻¹ 最大残留限量,实际样品中霜霉威的残留量均低于检测限。72.2%霜霉威水剂按照推荐剂量 1.5 倍喷施番茄 1 次,其喷施 2 h 后的残留量仅为 1.5 mg·kg⁻¹,符合残留要求可以安全使用。

关键词 超高效液相色谱-串联质谱法,霜霉威,消解,残留。

Residues and dissipation of propamocarb in tomatoes and soil using UPLC-MS/MS

LIU Yanan LI Minmin FAN Bei LU Jia HE Yan KONG Zhiqiang
SUN Yufeng WANG Fengzhong**

(Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences,
Laboratory of Agro-products Quality Safety Risk Assessment, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of
Agro-products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing, 100193, China)

Abstract: The dissipation of propamocarb in tomato and soil was studied to formulate a scientific basis for the acceptable dose and the pre-harvest interval. Dissipation experiments were conducted by applying propamocarb once on tomato and soil with hole application at 90 g·ha⁻¹ after fruit enlargement. The samples were collected randomly from each plot at different time intervals i.e., 2 h, 1, 2, 4, 7, 14 days after the application. Dispersive solid phase extraction combined to ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was used to determine the propamocarb residue in tomato and soil. Recovery test was processed in three spiked levels of 0.02, 0.20 and 2.00 mg·kg⁻¹. The results showed that the within-day average recovery rate of propamocarb in tomato and soil were 83.9%—104.6%, the within-day RSDs were 1.0%—5.5%; the between-day average recovery rate were 84.3%—108.9%, the between-day RSDs were 1.4%—

2014 年 12 月 4 日收稿。

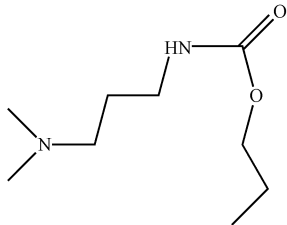
* 国家自然科学基金(31401580, 31301477)资助。

** 通讯联系人, Tel: 010-62815969; E-mail: wangfz@126.com

4.9%. The correlation coefficient of propamocarb in the range of 1.0—200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ was $R^2 > 0.9992$, LOQ were $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The actual samples and field experimental samples were detected by using this method, the results showed that the degradation half-life of propamocarb in tomato and soil were 2.4—4.7 d and 1.1—1.5 d, respectively. The residues were less than max residue limits (MRLs). The propamocarb agent (72.2%) applied with hole application can be considered safe after more than 2 h in the application to the pre-harvest intervals.

Keywords: UPLC-MS/MS, propamocarb, degradation, residues.

霜霉威(Propamocarb), 化学名称 N-[3-(二甲基氨基丙基)氨基]甲酸丙酯, 结构式如下:



霜霉威是一种新型、高效、广谱、内吸性氨基甲酸酯类杀菌剂,可抑制病菌细胞膜成分的磷脂和脂肪酸的生化合成,抑制菌丝生长、孢子囊的形成和孢子萌发,兼有保护和治疗双重作用,是防治蔬菜等作物霜霉病、疫病的特效杀菌剂,是无公害蔬菜的首选品种^[1-3].霜霉威对蜜蜂安全,对蚯蚓低毒,对哺乳动物无致癌、致畸、致突变作用,大鼠急性经口 LD₅₀为 2000—8600 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4-6].霜霉威已在我国取得登记,主要用于防治番茄、甜椒、茄子、葡萄等霜霉病和晚疫病,并于 2014 年制定了霜霉威及霜霉威盐酸盐的最大残留限量值(MRL),其中番茄的最大残留限量为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[7-8].美国、日本、加拿大及欧盟等是我国主要的农产品贸易国,而近年来加拿大及欧盟都拟对霜霉威的残留限量进行重新修订,其实施的农药残留新标准及残留限量将对我国的农产品出口产生重大的影响^[9-10].

氨基甲酸酯类药物常用的检测方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法及高效液相色谱法,其中高效液相色谱法较为常用,但由于其需要柱后衍生,方法复杂、操作要求高易造成结果不准确.目前,霜霉威的残留检测方法已有一些报道,如 Xiang 等^[11]利用内标法结合气相色谱仪检测霜霉威残留量;马佰慧等^[12]和李飞飞等^[13]利用气相色谱检测黄瓜果实和土壤中霜霉威的残留量;Abd-Alrahman 等^[14]采用液相色谱法检测马铃薯中霜霉威残留;刘润珠等^[15]报道了利用气相色谱-质谱法测定大葱基质中霜霉威残留量的方法.利用气相色谱法检测基质干扰比较严重,影响检测结果^[16-21].液相色谱质谱联用法避免了上述的分析过程的缺陷,具有高选择性和高灵敏度,更适合大量样品的检测分析.

在我国霜霉威主要用来防治番茄晚疫病,应重点关注霜霉威在番茄和土壤上的残留方法研究.了解农药的消解动态规律及安全间隔期对保证农产品质量安全及保护生态环境具有重要的意义,而不同的农药剂型、作物种类、施药方式及环境条件都是影响农药安全间隔期的重要因素.目前,尚未见霜霉威在番茄和土壤中喷施浓度和外部因子(如时间、温度与光照)对其消解的影响.

本研究以我国主产区番茄为试验材料,通过开展番茄常用农药霜霉威的消解规律研究,考察其在番茄上的降解特性,探讨霜霉威消解与喷施浓度及外部因子的关系,以期明确霜霉威在番茄上的施用剂量和安全间隔期,对保证番茄质量安全及保护生态环境具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters ACQUITY UPLC 和 Xevo TQD-G2 MS(美国 Waters 公司)、TG16-WS 台式快速离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司)、AL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、RE-2000 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)、低温冷却循环泵(郑州长城可供贸易有限公司)、CK-2000D 高通量组织研磨仪(日本 Thmorgan 公司)、VOTREX-GENI2 漩涡混合器(美国 SI 公司).

甲醇和丙酮(色谱纯,美国 Fisher 公司)、纯净水(娃哈哈公司)、无水硫酸镁和氯化钠均为分析纯、

C₁₈和 N-丙基乙二胺(PSA)购于 Agela Technologies 公司、石墨化碳黑(GCB,美国 Agilent 公司)、霜霉威(纯度>98%)购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,其它试剂均为分析纯.

1.2 残留降解试验

试验参照农业部农药检定所制定的《农药残留实验准则》(NY/T 788—2004),供试药品:72.2%霜霉威水剂由山东青岛润生农化有限公司提供,供试番茄品种为中杂 9 号.试验采用一次喷施多次取样的设计,于 2010 年和 2011 年在河南商丘、浙江杭州及山东潍坊的 3 个番茄种植主产区进行消解动态试验.小区面积为 10 m²,试验设空白对照区和消解动态试验区.兑水稀释喷雾施药 1 次使叶片两面均匀着药,施药剂量为 90 g·ha⁻¹(有效成分 72 g·ha⁻¹,为推荐最高剂量).分别于施药前、施药后 2 h、1 d、2 d、4 d、7 d 和 14 d 采集番茄、土壤样品测定农药残留含量.每次随机取 4 点,每点两株样品,每个样品不少于 1 kg,缩分后留样 200 g,-20 ℃低温冷冻保存待测.样品的采集、包装、贮存、运输等均按《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)的有关规定执行.

1.3 色谱与质谱条件

色谱条件:超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS,Xevo TQD-G2 MS,Waters 公司)及 Acquity UHPLC BEH C18 色谱柱(50 mm×2.1 mm i.d.,1.7 μm)(美国 Waters 公司),柱温:45 ℃;采用二元梯度洗脱分离,流动相:A 相为 0.1%甲酸水、B 相为甲醇.梯度洗脱程序:0—2.0 min,90%—10% A;2.0—3.0 min,10%—70% A;3.0—5.0 min,70%—90% A;流速为 0.30 mL·min⁻¹;进样体积 3.0 μL.

质谱条件:电喷雾离子源,正离子电离(ESI⁺),离子源温度:110 ℃;采用 MRM 多反应离子监测模式;毛细管电压为 3.5 kV;脱溶剂气温度 350 ℃,脱溶剂气流量 500 L·h⁻¹;锥孔气流量 50 L·h⁻¹;霜霉威的定性离子对为 m/z 189>102,m/z 189>144 进行定量分析.

1.4 样品提取和净化

称取 5.0 g 番茄(或土壤)于 50 mL 聚氟乙烯离心管中,加入 10 mL 甲醇和 2.0 mL 水,涡旋混匀 3 min 后加入 1.0 g NaCl 和 2.0 g 无水硫酸镁,混匀 3 min,静置半小时,4000 r·min⁻¹离心 5 min,吸取上清液 1.5 mL 加入到装有 20 mg C₁₈净化剂的离心管中混匀 1 min,5000 r·min⁻¹离心 5 min,吸取上清液 1.0 mL 中过 0.2 μm 滤膜,待进样.

1.5 标准溶液配制

称取空白番茄和土壤,按照前处理步骤提取净化,并对空白样品进样分析,确定其不含痕量霜霉威,分别用溶剂和空白样品液配制 1.0—200.0 μg·L⁻¹的标准溶液,在上述液相色谱/质谱条件下测定,以霜霉威基质匹配标准溶液的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线.

1.6 数值计算

采用指数回归方程,按公式(1)、(2)计算出农药在土壤中的降解半衰期.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \tag{1}$$

式中,C_t为 t 时土壤中农药残留含量(mg·kg⁻¹);C₀为土壤中农药初始含量(mg·kg⁻¹);k 为降解速率常数;t 为反应时间(d).

$$t_{0.5} = \frac{\text{Ln}2}{k} \tag{2}$$

式中,t_{0.5}为降解半衰期;k 为降解速率常数.

2 结果与讨论

2.1 方法的准确度、精密度与灵敏度

为了获得霜霉威在仪器上较好的保留、分离和响应,经过流动相比较,质谱条件优化,净化剂效果对比,最终采用了 0.1%甲酸水与甲醇梯度洗脱程序,18 V 和 12 V 碰撞能量,20 mg C18 净化剂的前处理条件,建立了霜霉威在番茄和土壤中的残留分析方法.在空白土壤和番茄样品中进行了 0.02、0.2、2.0 mg·kg⁻¹等 3 个浓度的添加回收实验,每个浓度重复 5 次,按 1.4 节所述方法进行提取、净化.土壤和番茄中霜霉威的日内平均回收率为 83.9%—104.6%,日内相对标准偏差为 1.0%—5.5%(表 1).在土壤

和番茄中选取 0.02、0.2、2.0 mg·kg⁻¹添加浓度,每天做 5 个平行,连续做 3 d,霜霉威的日间平均回收率为 84.3%—108.9%,日间相对标准偏差为 1.4%—4.9%。

表 1 霜霉威在土壤和番茄中的日内(n=5)和日间(n=15)平均回收率及其相对标准偏差

添加浓度/ (mg·kg ⁻¹)	土壤(日内)		番茄(日内)		土壤(日间)		番茄(日间)	
	平均回 收率/%	RSD/%	平均回 收率/%	RSD/%	平均回 收率/%	RSD/%	平均回 收率/%	RSD/%
0.02	88.5	4.6	83.9	3.6	84.3	4.9	89.6	3.8
0.2	84.4	1.6	95.7	5.5	88.3	1.4	96.4	3.4
2.0	104.6	1.0	102.6	2.8	106.1	2.0	108.9	2.1

霜霉威的溶剂、土壤基质和番茄基质标准曲线见表 2。溶剂和基质标准曲线线性良好,相关系数 R^2 均大于 0.9992,根据空白样品的 3 倍信噪比确定方法的检出限(LOD),以添加回收率的最低添加水平作为方法的定量限(LOQ),霜霉威在土壤和番茄基质中的 LOD 分别为 0.004 μg·kg⁻¹和 0.2 μg·kg⁻¹,LOQ 均为 0.02 mg·kg⁻¹。

表 2 霜霉威在纯溶剂、土壤及番茄基质校准曲线的线性回归参数(1.0—200.0 μg·L⁻¹)

基质	回归曲线	R^2	斜率	基质效应/%	LOD/ (μg·kg ⁻¹)	LOQ/ (mg·kg ⁻¹)
甲醇	$y=2\times10^7x+74178$	0.9995	—	—	—	—
土壤	$y=1\times10^7x+67792$	0.9992	0.91	8.61	0.004	0.02
番茄	$y=2\times10^7x+82925$	0.9994	1.12	-12.0	0.2	0.02

注:x 表示浓度 μg·L⁻¹,y 表示峰面积.斜率=基质/溶剂(甲醇).基质效应=[1-(基质斜率/溶剂余率)]×100%。

2.2 霜霉威在番茄和土壤上的消解行为及影响

2011 年和 2012 年霜霉威在番茄和土壤中的残留量与施药后间隔时间呈指数关系,降解动态符合一级动力学方程回归曲线。2011—2012 年霜霉威在番茄中降解半衰期为 2.4—4.7 d,在土壤中降解半衰期 1.1—1.5 d,结果如图 1 和表 3 所示。通过 2011 年与 2012 年试验结果比较发现,霜霉威降解半衰期比较一致,具有一定规律性。

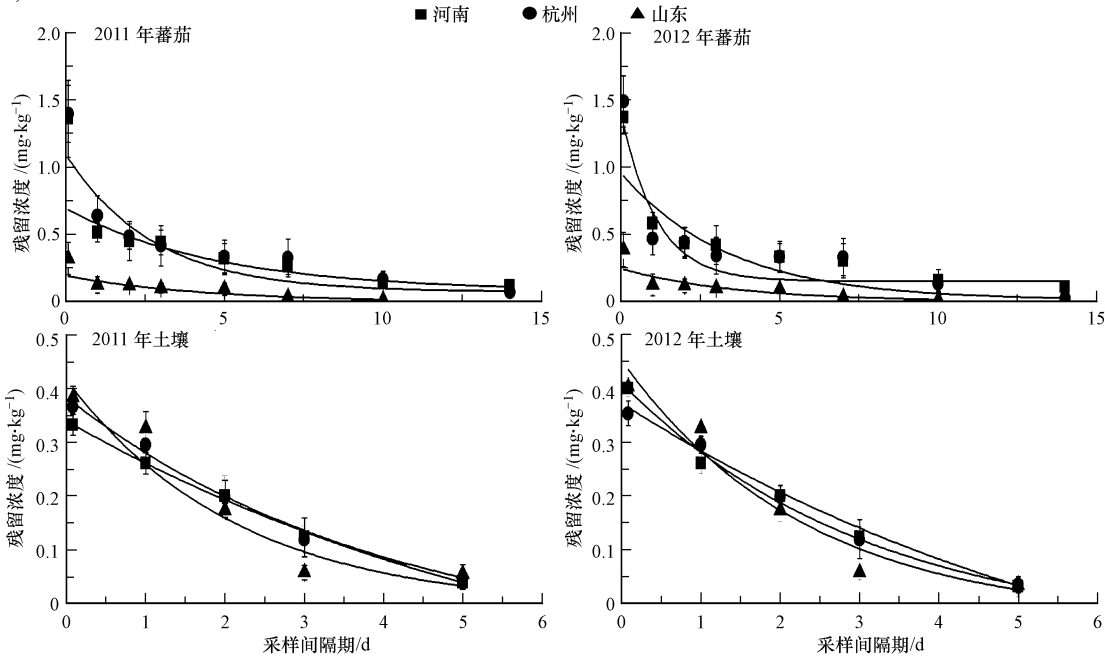


图 1 霜霉威在番茄及土壤中降解曲线

Fig.1 Degradation curves of propamocarb in tomato and soil

表 3 霜霉威在土壤和番茄钟的残留降解方程及降解半衰期

Table 3 Regression equation of residual dynamic of propamocarb in soil and tomato									
样品	地点	2011 年				2012 年			
		原始沉积量/ (mg·kg ⁻¹)	拟合方程	决定系数	半衰期/d	原始沉积量/ (mg·kg ⁻¹)	拟合方程	决定系数	半衰期/d
土壤	河南	0.33	$y = 0.489e^{-0.491t}$	0.9859	1.4	0.40	$y = 0.5785e^{-0.564t}$	0.9746	1.2
	浙江	0.36	$y = 0.5062e^{-0.472t}$	0.9962	1.5	0.35	$y = 0.552e^{-0.538t}$	0.9938	1.3
	山东	0.38	$y = 0.4752e^{-0.494t}$	0.8408	1.4	0.40	$y = 0.5706e^{-0.607t}$	0.9356	1.1
番茄	河南	1.36	$y = 0.7538e^{-0.149t}$	0.8593	4.7	1.37	$y = 0.786e^{-0.156t}$	0.8773	4.4
	浙江	1.39	$y = 0.898e^{-0.179t}$	0.9226	3.9	1.49	$y = 0.9496e^{-0.233t}$	0.8699	3.0
	山东	0.32	$y = 0.2399e^{-0.272t}$	0.9233	2.5	0.39	$y = 0.256e^{-0.285t}$	0.9083	2.4

河南、浙江及山东等三地番茄中霜霉威的原始沉积量高于土壤,原因可能与施药方式有关,兑水喷雾时番茄接触面积大附着药液多,土壤中多为间接撒落药液,所以与番茄比较相对较少.霜霉威在三地土壤中的消解状况较为一致,前期相对较快,后期较慢,消解规律符合一级动力学模式.虽然河南、浙江和山东三地试验区土壤类型不同,pH 差异很大,土壤理化性质见表 4,但是霜霉威在河南、浙江及山东土壤中 2011 年降解半衰期分别为 1.4、1.5、1.4 d,2012 年降解半衰期分别为 1.2、1.3、1.1 d.结果表明,尽管土壤类型不同,霜霉威在三地消解规律却基本一致,因此,土壤类型不是影响霜霉威消解的主要因素.

然而霜霉威在番茄中降解存在差异,可能与张学杰等^[22]、Wang 等^[23]、Sahoo 等^[24]及 Al-Rahman 等^[25]研究的霜霉威在结球生菜上的消解动态的原因类似,主要是外部因子(时间、温度、光照)等影响霜霉威在番茄中的消解.2011 年三地平均气温分别为浙江>山东>河南,日照时长为浙江>山东>河南,其中杭州温度最高且日照时间最长,但是 2011 年霜霉威在番茄中消解速率仍为河南<浙江<山东.对比 2012 年,三地日照时长发生了改变,河南>山东>浙江,但是,2012 年霜霉威在各地番茄中消解速率仍为河南<浙江<山东,与 2011 年消解规律一致,结果见表 3.因此,霜霉威在番茄中的消解规律不是单一外部因子影响,而是喷施当天天气、气温、光照及降水量等综合及复杂因素的影响所致.

表 4 试验区土壤理化性质
Table 4 Chemical properties of soils

地点	pH	有机质/ (g·kg ⁻¹)	阳离子交换量/ (cmol·kg ⁻¹)	机械组成			
				0.2<X<2 mm	0.02<X<0.2 mm	0.002<X<0.02mm	<0.002 mm
浙江杭州	5.07	21.2	16.5	9.58	16.90	73.48	0.04
河南商丘	7.53	15.0	13.9	6.32	13.60	80.06	0.02
山东潍坊	6.81	10.0	15.3	11.75	14.44	73.78	0.03

按我国食品中农药最大残留限量 GB 2763—2014 规定的对番茄霜霉威的最大残留限量为 2.0 mg·kg⁻¹的要求,对于霜霉威,即使按最大推荐用量 1.5 倍喷施,其喷施 2 h 后的残留量仅为 1.5 mg·kg⁻¹,施药 5 d 后的残留量均小于为 0.5 mg·kg⁻¹,远远低于 2.0 mg·kg⁻¹,霜霉威在番茄和土壤中的残留量符合残留要求,可以安全使用.

2.3 实际样品检测

按照上述残留分析方法,对 3 家超市和 1 个市场购买的 40 个番茄实际样品进行分析检测,测定结果显示残留量均低于 LOQ.

3 结论

本文建立了分散固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法快速测定番茄和土壤中霜霉威的残留方法,并对方法进行了优化以提高霜霉威检测分析的灵敏度.基于检测方法开展 2011 年和 2012 年河南、浙江、山东两年三地霜霉威降解行为研究,并对实际样品抽查检测.霜霉威在番茄及土壤中的降解动态符合一级动力学模型,霜霉威在番茄半衰期为 2.4—4.7 d,在土壤中降解半衰期 1.1—1.5 d.在喷施 72.2%

霜霉威水剂能够起到防治番茄晚疫病的情况下,按照推荐剂量 1.5 倍叶面喷施番茄一次,施药 2 h 后的残留量小于最大残留限量,番茄的安全间隔期大大缩短,保持 2 h 以上都是安全的。

参 考 文 献

- [1] 李东.新型杀菌剂-霜霉威[J]. 农业知识(致富与农资), 2010, (2):59-60
- [2] 冯大军.霜霉威—霜霉病防治首选药[J]. 果农之友, 2011, (3):32-33
- [3] 吴鹏.黄瓜低霜霉威残留性的生理生化及分子基础研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学博士学位论文, 2013
- [4] Wu P. Propamocarb effects on antioxidant parameters and osmolyte levels of cucumber fruit differing in propamocarb residual capacity[J]. Research Journal of Biotechnology, 2014, 9(6): 99-104
- [5] 2014 中华人民共和国国家标准 GB/T 2763-2014. 食品中农药最大残留限量[S].
- [6] Sahoo S K, Mandal K, Kumar R, et al. Analysis of fluopicolide and propamocarb residues on tomato and soil using QuEChERS sample preparation method in combination with GLC and GCMS[J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(5): 1032-1042
- [7] Samoucha Y, Cohen Y. Toxicity of propamocarb to the late blight fungus on potato[J]. Phytoparasitica, 1990, 18(1): 27-40
- [8] Moorman G W, Kim S H. Species of pythium from greenhouses in pennsylvania exhibit resistance to propamocarb and mefenoxam[J]. Plant Disease, 2004, 88(6): 630-632
- [9] Schmuck G, Mihail F. Effects of the carbamates fenoxycarb, propamocarb and propoxur on energy supply, glucose utilization and SH-groups in neurons[J]. Archives of toxicology, 2004, 78(6): 330-337
- [10] Diwan K, Patel A R, Vaghela K M, et al. Dissipation of fluopicolide and propamocarb hydrochloride as combination product in/on tomato (*Lycopersicon esculentum*) [J]. Pesticide Research Journal, 2013, 25(1): 55-59
- [11] Xiang Y, Zhu W. Determination of propamocarb technical by GC with internal standard analysis method[J]. Agrochemicals, 2013, 7: 10-11
- [12] 马佰慧,秦志伟,谭行之,等.利用气相色谱检测黄瓜果实中霜霉威的残留量[J].长江蔬菜, 2010, (20):51-53
- [13] 李飞飞,黄荣茂,胡德禹,等.气相色谱测定土壤中霜霉威的残留[J].农药, 2010, 49(2):131-132
- [14] Abd-Alrahman S H, Almaz M M. Degradation of propamocarb-hydrochloride in tomatoes, potatoes and cucumber using HPLC-DAD and QuEChERS methodology[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 89(2): 302-305.
- [15] 刘润珠,张靖坤,崔淑华,等.气相色谱-质谱法测定大葱基中霜霉威残留量[J]. 分析测试学报, 2012, 31(z1):34-36
- [16] 李敏敏,刘新刚,董丰收,等. 80%胺鲜酯·甲哌鎗在棉花和土壤中的残留及消解动态[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 289-294
- [17] Hiemstra M, de Kok A. Determination of propamocarb in vegetables using polymer-based high-performance liquid chromatography coupled with electrospray mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 972(2): 231-239
- [18] Sahoo S K, Battu R S, Singh B. Development and validation of QuEChERS method for estimation of propamocarb residues in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) and soil[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2011, 2(8): 26-31.
- [19] 杜鹏强,顾晓军,刘新刚,等. 气相色谱-电子捕获检测器同时测定食用菌及其拌料中百菌清和高效氯氰菊酯[J]. 环境化学, 2014, 33(3): 459-463
- [20] Lauren Mullin, Michael Young, Jennifer Burgess. 超高效液相色谱/三重四极杆质谱联用(ACQUITY UPLC/Xevo TQ-S)检测蜂花粉中吡虫啉残留量[J]. 环境化学, 2014, 33(6): 1054-1055
- [21] Anastassiades M, Lehotay S J, Štajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431
- [22] 张学杰,付萌,郭科,等.霜霉威吡虫啉腐霉利在结球生菜上的消解动态及相关因子的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(1): 180-184
- [23] Wang C, Wang Y, Gao J, et al. Dissipation and residues determination of propamocarb in ginseng and soil by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014: 1-10
- [24] Sahoo S K, Battu R S, Singh B. Development and validation of QuEChERS method for estimation of propamocarb residues in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) and soil[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2011, 2: 26
- [25] Al-Rahman S H A, Almaz M M, Ahmed N S. Dissipation of fungicides, insecticides, and acaricide in tomato using HPLC-DAD and QuEChERS methodology[J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(3): 564-570