农药学学报 2010, 12(2): 195-200
Chinese Journal of Pesticide Science http://www.nyxxb.com.cn

• 研究论文 •

嘧霉胺和乙霉威在大葱中的残留消解动态

崔淑华[1,2], 王开运*[1], 钱家亮[2], 张立东[2], 刘金峰[2], 许美玲[2]

(1. 山东农业大学 植物保护学院, 山东 泰安 271018;
2. 临沂出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 山东 临沂 276034)

摘 要: 建立了大葱中嘧霉胺和乙霉威残留的检测方法, 并测定了嘧霉胺和乙霉威在春季大葱中的残留消解动态和最终残留量。大葱样品经乙腈提取, SAX/PSA 固相萃取柱净化, 气相色谱-质谱选择离子(GC/MS/SIM)检测。结果表明, 建立的大葱中嘧霉胺和乙霉威残留量检测方法在 0.001~0.1 mg/kg和 0.01~0.1 mg/kg水平的平均添加回收率为 97.8%~107.2%, 相对标准偏差为 2.7%~7.4%, 嘧霉胺和乙霉威的检出限分别为 0.000 3和 0.003 mg/kg, 方法的定量限分别为 0.001和 0.01 mg/kg。田间残留试验结果表明, 嘧霉胺和乙霉威在大葱中消解较快, 半衰期分别为 4.1和 3.1 d, 药后 14 d消解率均达 90%以上; 26% 嘧霉·乙霉威可湿性粉剂(嘧霉胺和乙霉威质量比为 10∶16)按推荐高剂量 1 800 g/hm^2 (嘧霉胺有效成分 180 g/hm^2, 乙霉威有效成分 288 g/hm^2)和 2倍剂量 3 600 g/hm^{2}对水喷雾 2~3次, 末次施药后 7, 14, 21 d, 嘧霉胺在大葱中的最终残留量为 0.007~0.560 mg/kg, 乙霉威在大葱中的最终残留量为 ND~0.394 mg/kg, 均低于日本规定的最大残留限量(MRL) 2.0和 5.0 mg/kg。

关键词: 嘧霉胺; 乙霉威; 大葱; 残留; 消解
DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.02.14
中图分类号: O657.63; TQ450.263 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2010)02-0195-06

Field residue decline study of pyrimethanil and diethofencarb in welsh onion

CUI Shu-hua[1,2], WANG Kai-yun*[1], QIAN Jia-liang[2], ZHANG Li-dong[2], LIU Jin-feng[2], XU Mei-ling[2]

(1. College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong Province, China;
2. Inspection and Quarantine Technology Center of Linyi Exit/Entry Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, Shandong Province, China)

Abstract The field residue decline study and final residue trials of pyrimethanil and diethofencarb in spring welsh onion in Shandong Province, China, were designed. Welsh onion samples were extracted with acetonitrile and the extracts were cleaned up by SPE column filled with mixed type SAX-PSA, followed by determination with GC-MS at selected ion monitor mode (SIM). The fortified recovery at level of 0.001 to 0.1 mg/kg and 0.01 to 0.1 mg/kg ranged from 97.8% to 107.2%, with relative

收稿日期: 2009-12-09; 修回日期: 2010-04-20
作者简介: 崔淑华(1980-), 女, 山东济南人, 在读博士, 工程师, 主要从事农药残留检测及环境毒理研究, E-mail: cuishuh@163.com; * 通讯作者(Author for correspondence): 王开运(1954-), 男, 山东枣庄人, 教授, 博士生导师, 从事病害虫抗药性及环境毒理研究, 电话: 0538-8242345, E-mail: kywang@sdau.edu.cn
基金项目: 山东出入境检验检疫系统科研项目(SK200824).
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

standard deviation of 2 7% to 7. 4%. The limit of detection for pyrimethanil and diethofencarb in Welsh onion were 0. 000 3 and 0. 003 mg/kg, and the limit of quantification Welsh onion was 0. 001 and 0. 01 mg/kg, respectively. The field residue dynamics study showed that the half-lives of pyrimethanil and diethofencarb in Welsh onion was 4. 1 d and 3. 1 d, respectively. When it was sprayed for 2 to 3 successive times at application dose [pyrimethanil 180 g (a. i.) /ha, diethofencarb 288 g(a. i.) /ha] and at double dose[pyrimethanil 360 g(a. i.) /ha, diethofencarb 576 g(a. i.) /ha], at 7 th, 14 th and 21 th day after the last application, the final residues of pyrimethanil and diethofencarb in Welsh onion were between 0. 007 to 0. 560 mg/kg and ND to 0. 394 mg/kg, respectively, which were below the MRLs of Japan.

Key words pyrimethanil; diethofencarb; welsh onion; residue; field decline

大葱属百合科葱属两年生蔬菜, 是我国重要的出口农产品。近几年来, 随着大葱种植面积的不断扩大和复种指数的提高, 土壤病原菌逐年增多, 大葱病害的发生和危害程度也逐年加重[1]。大葱灰霉病是大葱生产上的一种重要病害, 一经发病, 危害严重, 不仅影响葱的产量和品质, 严重时还可导致大葱完全丧失食用价值。

目前, 用于防治灰霉病的药剂主要有苯并咪唑类 (包括多菌灵和甲基硫菌灵等)、二甲酰亚胺类 (包括腐霉利和异菌脲等)、N-苯氨基甲酸酯类 (主要为乙霉威)。有研究报道, 灰霉病菌已经对上述药剂产生了不同程度的抗性[2]。因乙霉威与苯并咪唑类杀菌剂间具有负交互抗性现象, 所以乙霉威仍是目前防治灰霉病菌的主要药剂。嘧霉胺是20世纪末才投入使用的一种苯氨基嘧啶类新型内吸性杀菌剂, 其作用机理独特, 主要通过抑制病原菌蛋白酶的分泌而阻止病菌的侵染, 具有叶片穿透和根部内吸活性, 对大葱等作物的灰霉病有优异防效[3]。由于嘧霉胺和乙霉威的作用机制不同, 混用或轮换使用这两种药剂将有利于延缓病菌抗药性的发展, 提高防治效果。

国内外对乙霉威、嘧霉胺在食品中的残留检测方法已有一些报道[4-7], 但对其在大葱中的残留消解动态尚无报道。作者采用改进的气相色谱-质谱法研究了 26% 嘧霉·乙霉威可湿性粉剂在大葱中的残留消解动态以及最终残留状况, 简化了样品的提取和净化步骤, 节省了溶剂和处理时间, 提高了检测的准确性和灵敏度。

1 材料与方法

试验在山东省临沂市河东区太平大葱基地进行。于 2009年 3月 9日插葱栽培, 适时中耕、浇水、施肥。农药残留消解动态与最终残留试验的第 1次施药时间均为 2009年 4月 12日。药剂为 26% 嘧霉·乙霉威 [嘧霉胺 (pyrimethanil) 和乙霉威 (diethofencarb) 质量比为 10∶16] 可湿性粉剂 (青岛瀚生生物科技股份有限公司), 用卫士 WS-16型背负式手动喷雾器 (喷头内径为 0. 9 mm) 将药剂喷施于大葱表面。试验期间 4月份平均气温为 15. 1 ℃, 光照时数 230 h, 平均降水量为 17. 8 mm; 5月份平均气温为 21. 0℃, 光照时数 235 h, 平均降水量为 108. 5 mm。

1.1 田间试验方法

1.1.1 残留消解动态试验 试验为 1次施药, 多次取样。用 26% 嘧霉·乙霉威可湿性粉剂防治大葱灰霉病的推荐剂量为 1 125~ 1 800 g/hm^2 (嘧霉胺有效成分 180 g/hm^2, 乙霉威有效成分 288 g/hm^2), 试验时按照最高推荐剂量的 2倍, 即 3 600 g/hm^2 (嘧霉胺有效成分 360 g/hm^2, 乙霉威有效成分 576 g/hm^2) 的剂量施药 1次, 设 3个重复小区, 同时设空白对照区, 共 4个试验小区, 每小区面积为 30 m^2。采用背负式手动喷雾器均匀喷洒叶面。分别于施药后 1 h和 1, 3, 5, 7, 14, 21, 35 d通过 5点取样后按四分法处理, 切碎, 混匀, 立即于 - 18℃冰箱中保存待测。

1.1.2 最终残留试验 施药剂量为推荐高剂量和加倍剂量, 每个剂量设施药 2次和施药 3次 2个处理, 每个处理重复 3次, 加空白对照, 共 15个小区。施药区整个植株均匀喷雾, 施药间隔期均为 7 d。分别于末次施药后 7, 14, 21 d取大葱样品, 取样方法同消解动态试验。

1.2 分析方法

1.2.1 仪器与试剂 Agilent 7890A /5975C气相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦公司); KS型小型家用粉碎机; 调速多用振荡器 (江苏金坛金城仪器厂); SK 8200H型超声波清洗仪 (上海科导仪器公司);

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

MS 3基本型旋涡混合器 (德国 IKA公司); RV 05-ST型旋转蒸发仪 (德国 IKA公司); 24位固相萃取装置 (Agela Technologies公司); KL512型氮吹仪 (北京康林科技公司); GL-12B型高速冷冻离心机 (上海安亭科学仪器厂)。

PSA/SAX固相萃取柱 (容积 6 mL, 填充物 500 mg/500 mg, VARIAN公司); 嘧霉胺和乙霉威标准品均购自德国 Dr Ehrenstorfer GmbH公司, 用正己烷-丙酮 (7∶3, 体积比) 将其稀释至 500 mg/L, 储存于 -18 ℃冰箱中, 临用时再将其稀释至适当浓度, 配制成混合标准工作液。氯化钠为分析纯, 其余试剂为色谱纯。

1.2.2　样品前处理

提取: 准确称取 10.0 g粉碎样品于 50 mL具塞离心管中, 加入 20 mL乙腈, 振荡提取 30 min, 超声提取 15 min。在离心管中加入 7~8 g氯化钠、5 mL蒸馏水, 加盖后剧烈振荡 1 min, 以 5 000 r/min离心 10 min。吸取 10 mL乙腈相提取液于 100 mL鸡心瓶内, 35 ℃真空旋转蒸发浓缩至干, 加入 2 mL正己烷-丙酮 (7∶3, 体积比) 溶解残渣。

净化: 用 5 mL正己烷-丙酮 (7∶3, 体积比) 预洗 PSA/SAX固相萃取柱, 当液面到达吸附剂顶部时, 将上述溶液转入萃取柱中。再每次用 3.0 mL正己烷-丙酮 (7∶3) 洗涤 3次, 将洗涤液移入萃取柱中。收集所有流出物于 10 mL具塞试管中, 氮气吹干。定量加入 1 mL正己烷-丙酮 (7∶3, 体积比), 混匀, 用于气相色谱-质谱测定。

1.2.3　气相色谱-质谱测定条件　色谱柱为 HP-5 ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 毛细管柱, 升温程序为 70 ℃保持 1 min, 然后以 25 ℃/min程序升至 150 ℃, 再以 3 ℃/min升至 200 ℃, 最后以 8 ℃/min升至 280 ℃, 保持 5 min。载气为氦气, 纯度 ≥ 99.999%, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 250 ℃, 脉冲不分流进样, 进样量 2 μL; 电子轰击源电压为 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 四级杆温度 150 ℃, GC-MS接口温度 280 ℃; 选择离子检测 (SIM), 嘧霉胺和乙霉威分别选择 198, 267作为定量离子, 199, 200和 225, 196作为定性离子。

1.2.4　定性、定量方法　采用保留时间和离子丰度比定性, 外标法、单离子峰面积定量, 为减少基质的影响, 定量用标准溶液应采用基质标准工作液[8]。

1.2.5　方法的准确度和精密度　准确添加嘧霉胺和乙霉威标准溶液于阴性大葱中, 分别设 3个添加水平, 每个水平设 6个重复, 混合平衡 30 min后, 按上述方法测定, 求出平均回收率和相对标准偏差 (RSD)。

1.2.6　方法的检出限和定量限　以符合检测要求的最低添加浓度作为检测方法的定量限。对定量限添加浓度的样品提取净化液进样分析, 使用工作站软件以峰对峰方法 (Pk-Pk) 自动计算此浓度下的信噪比, 以 3倍信噪比估算检出限。

2　结果与分析

2.1　固相萃取柱洗脱溶剂和洗脱曲线

以 PSA/SAX柱为吸附剂, 试验了正己烷和含不同量丙酮的正己烷混合溶液的洗脱效果。结果表明, 含体积分数为 30%丙酮的正己烷混合溶液, 能够将 90%以上嘧霉胺和乙霉威洗脱, 且净化效果最好, 故选择正己烷-丙酮 (7∶3, 体积比) 作为洗脱剂。

为优化正己烷-丙酮 (7∶3, 体积比) 的洗脱效率, 分别在 2.0, 2.0, 2.0, 4.0, 5.0和 5.0 mL收集洗脱液, 对应的洗脱液总体积 2.0, 4.0, 6.0, 10.0, 15.0和 20.0 mL的洗脱曲线见图 1。可见, 当洗脱溶液体积为 8.0~10.0 mL时, 嘧霉胺和乙霉威的回收率达到 98%以上, 故选择洗脱液用量为 10 mL。

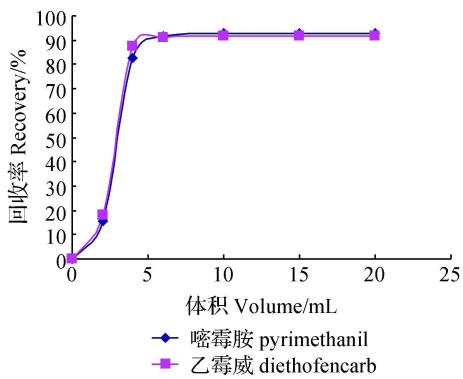

图 1　嘧霉胺和乙霉威的洗脱曲线

Fig. 1　Eluent curve of pyrimethanil and diethofencarb

2.2　方法的准确度和精密度

在 0.001~0.1 mg/kg添加水平下, 大葱中嘧霉胺的平均添加回收率为 97.8%~104.0%, RSD为 2.7%~7.4%; 在 0.01~0.1 mg/kg添加水平下, 乙霉威的平均添加回收率为 98.2%~107.2%, RSD为 3.5%~4.8% (见表 1), 均在允许范围内, 符合农药残留分析的要求。嘧霉胺、乙霉威气相色谱-质谱全扫描总离子流图和选择离子扫描流图分别见图 2和

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

图 3,嘧霉胺保留时间为 16.66 min,乙霉威保留时间为 21.52 min。

表 1 嘧霉胺和乙霉威检测方法的准确度和精密度(n = 6)

Table 1 The accuracy and precision of pyrimethanil and diethofencarb in welsh onion at three fortified levels(n = 6)

农药 Pesticide	添加量 Fortified level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
嘧霉威 pyrimethanil	0.001	103.0	6.5
	0.01	97.8	7.4
	0.1	101.3	2.7
乙霉威 diethofencarb	0.01	98.2	4.8
	0.05	107.2	3.7
	0.1	98.4	3.5

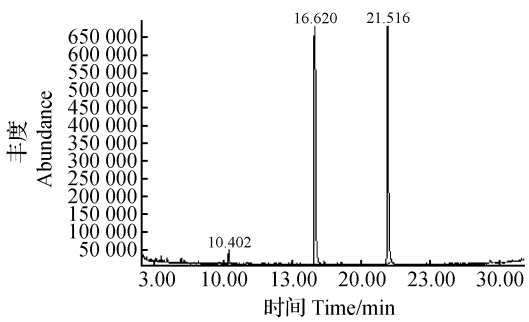

图 2 0.5 mg/L嘧霉胺和 5.0 mg/L乙霉威的气相色谱-质谱总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatography of 0.5 mg/L pyrimethanil and 5.0 mg/L diethofencarb in scan

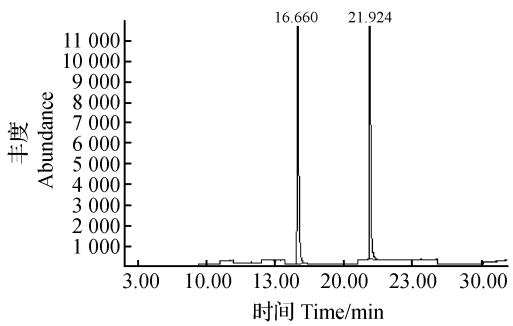

图 3 0.01 mg/L嘧霉胺和 0.1 mg/L乙霉威的气相色谱-质谱选择离子流图

Fig. 3 The SIM chromatography of 0.01 mg/L pyrimethanil and 0.1 mg/L diethofencarb

2.3 方法的检出限和定量限

样品中嘧霉胺和乙霉威的添加回收率和相对标准偏差均能满足检测要求的最低添加浓度,即方法的定量限分别为 0.001和 0.01 mg/kg。经在该添加水平下的信噪比估算,嘧霉胺和乙霉威的检出限分别为 0.000 3和 0.003 mg/kg。

2.4 嘧霉胺和乙霉威在大葱中的残留消解动态

26%嘧霉·乙霉威可湿性粉剂施用于大葱后,嘧霉胺的原始沉积量为 2.648 mg/kg,乙霉威的原始沉积量为 3.402 mg/kg(见表 2和图 4),随着时间的延长,嘧霉胺和乙霉威在大葱中的残留量逐渐降低,消解动态符合一级动力学方程 $c_t = c_0 e^{-kt}$,式中: c_t 为施药后间隔 t时间的农药残留量, c_0 为施药后的原始沉积量, k为消解速率常数, t为施药后采样间隔期。

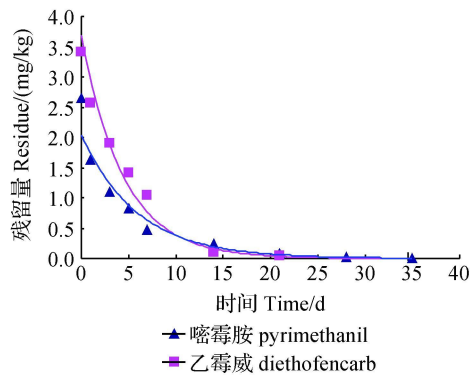

图 4 嘧霉胺和乙霉威在大葱中的残留消解动态

Fig. 4 The residue dynamics curves of pyrimethanil and diethofencarb in welsh onion

经 SPSS软件统计,得到药剂消解动态方程如下: ①嘧霉胺消解动态方程: $c_t = 2.049\,5e^{-0.169\,3t}$, $r = 0.991\,6$; ②乙霉威消解动态方程: $c_t = 3.704\,3e^{-0.225\,9t}$, $r = 0.980\,9$。根据消解动态方程可知,嘧霉胺在大葱中的消解半衰期为 4.1 d,乙霉威的消解半衰期为 3.1 d。14 d后嘧霉胺和乙霉威的消解率均达 90%以上。

2.5 嘧霉胺和乙霉威在大葱中的最终残留

在灰霉病发生季节,将 26%嘧霉·乙霉威可湿性粉剂按推荐高剂量 1 800 g/hm^{2}和 2倍剂量 3 600 g/hm^{2}施药,施药次数最多 3次,每次间隔 7 d,于末次施药后 7,14,21 d采集大葱测定嘧霉胺和乙霉威的残留量,结果见表 3。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 嘧霉胺和乙霉威在大葱中的消解动态

Table 2 Residue and field decline study of pyrimethanil and diethofencarb in welsh onion

施药后采样间隔期 Interval of sampling after spraying/d	嘧霉胺 Pyrimethanil		乙霉威 Diethofencarb	
	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate/%	残留量 Residues/(mg/kg)	消解率 Decline rate/%
0	2.648	–	3.402	–
1	1.626	38.60	2.577	24.25
3	1.093	58.72	1.902	44.09
5	0.827	68.77	1.407	58.64
7	0.473	82.14	1.047	69.22
14	0.233	91.20	0.103	96.97
21	0.076	97.13	0.037	98.91
28	0.015	99.43	ND	–
35	0.005 4	99.80	ND	–

注: ND 表示样品中的残留量低于检测限值 (< LOQ)。Note: ND means not detectable(< LOQ).

表 3 26% 嘧霉·乙霉威可湿性粉剂在大葱中的最终残留量

Table 3 Final residues of pyrimethanil·diethofencarb 260 WP in welsh onion

农药 Pesticide	有效施药剂量 Dose(a.i.)/(g/hm^2)	施药次数 The number of application	间隔末次施药天数 The interval between the last spraying and harvest/d	最终残留量 Residue/(mg/kg)
嘧霉胺 pyrimethanil	180	2	7	0.214
			14	0.021
			21	0.007
		3	7	0.348
			14	0.048
			21	0.015
	360	2	7	0.446
			14	0.083
			21	0.024
		3	7	0.560
			14	0.126
			21	0.034
乙霉威 diethofencarb	288	2	7	0.112
			14	0.006
			21	ND
		3	7	0.152
			14	0.011
			21	ND
	578	2	7	0.258
			14	0.021
			21	ND
		3	7	0.394
			14	0.032
			21	0.011

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

使用推荐高剂量施药 2~ 3次, 大葱中嘧霉胺的残留量为 0 007~ 0 348 mg/kg, 乙霉威的残留量为 ND~ 0 152 mg/kg。其中 21 d后(大葱收获时)大葱中嘧霉胺的残留量为 0 007~ 0 015 mg/kg, 乙霉威残留量为 ND。使用 2倍剂量施药 2~ 3次, 大葱中嘧霉胺残留量为 0 024~ 0 560 mg/kg, 乙霉威残留量为 ND ~ 0 394 mg/kg。收获时大葱中嘧霉胺的残留量为 0 024~ 0 034 mg/kg, 乙霉威残留量为 ND ~ 0 011 mg/kg。

3 结论与讨论

本研究采用乙腈振荡超声提取, 盐析离心后, 取部分上清液浓缩至干, 以正己烷-丙酮溶解后, 经固相萃取柱净化, 用正己烷-丙酮 (体积比 7:3)洗脱, 浓缩定容后, 用气相色谱-质谱检测, 方法简便快速, 灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留分析要求。

26%嘧霉·乙霉威可湿性粉剂按 2倍推荐高剂量 3 600 g/hm^2 对水喷雾, 在大葱中的消解半衰期, 嘧霉胺为 4 1 d, 乙霉威为 3. 1 d, 14 d后嘧霉胺和乙霉威均降解 90%以上。表明嘧霉胺和乙霉威均属于易降解农药 ($t_{1/2}$ < 30 d)。徐浩等[9]研究表明, 嘧霉胺在黄瓜上的半衰期为 5. 11 d, 张玉亭等[10]报道, 嘧霉胺在葡萄叶片中的半衰期为 3~ 4 d, 本试验结果与上述研究结果相一致。

我国目前尚未制定嘧霉胺和乙霉威在大葱中的最大允许残留限量 (MRL), 日本规定嘧霉胺在大葱中的MRL为 2 0 mg/kg, 乙霉威为 5 0 mg/kg。大葱灰霉病在低温、高湿条件下容易暴发、流行, 发生季节与收获季节间隔较长。本研究最终残留试验结果表明, 26%嘧霉·乙霉威可湿性粉剂按推荐高剂量 1 800 g/hm^2 和 2倍剂量 3 600 g/hm^2 对水喷雾 2~ 3次, 末次施药后 7, 14, 21 d大葱中嘧霉胺残留量为 0 007~ 0 560 mg/kg, 乙霉威残留量为 ND ~ 0 394 mg/kg。即按推荐剂量在大葱上使用嘧霉胺和乙霉威防治大葱灰霉病, 收获时大葱中嘧霉胺和乙霉威残留量低于日本出口国残留限量要求。

参考文献:

[1] HUANG Zheng(黄征). 葱蒜类蔬菜真菌病害调查及其病原鉴定[J]. Chin Agric Sci Bull (中国农学通报), 2007, 5(23): 326- 329.

[2] ZHANG Chuan-qing(张传清), ZHANG Ya(张雅), WEI Fang-lin(魏方林). 设施蔬菜灰霉病菌对不同类型杀菌剂的抗性检测[J]. Chin J Pestic Sci(农药学学报), 2006, 8(3): 245- 249.

[3] CANG Tao(苍涛), ZHAO Xue-ping(赵学平), WU Chang-xing(吴长兴), et al. 嘧霉胺对环境生物毒性及安全评价[J]. Acta Agric Jiangxi(江西农业学报), 2009, 21(4): 119- 121.

[4] LIU Ai-jie(刘爱洁). 气相色谱法测定粮谷中乙霉威残留量[J]. Fine Chem Intermediats(精细化工中间体), 2001, 2(31): 51- 53.

[5] PAN Shou-qi(潘守奇), SUN Jun(孙军), DONG Jing(董静), et al. 气相色谱法测定水果和蔬菜中异丙威、嘧霉胺、抑霉唑残留量[J]. Food Sci(食品科学), 2008, 12(29): 516- 518.

[6] JEONG H C, ABD ELA A M, YOUNG S P, et al. The assessment of carbendazim, cyazofamid, diethofencarb and pyrimethanil residue levels in P. ginseng (C. A. Meyer) by HPLC[J]. Bull Korean Chem Soc, 2007, 28(3): 369- 372.

[7] YANG X M, WANG Q, WANG M Z, et al. Determination of metolcarb and diethofencarb in apples and apple juice by solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography[J]. Chromatogr Sci, 2008, 46(8): 751- 756.

[8] PANG Guo-fang(庞国芳), LIU Yong-lin(刘永林), FANG Chun-lin(范春林), et al. GB/T 19648—2006, Method of determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables—GC-MS(水果和蔬菜中 500种农药及相关化学品残留的测定气相色谱-质谱法)[S]. Beijing(北京): China Standard Press(中国标准出版社), 2007.

[9] XU Hao(徐浩), LI Zhen(李振). 嘧霉胺在黄瓜及土壤中的残留降解动态[J]. Acta Agric Zhejiangensis(浙江农业学报), 2005, 17(6): 380- 383.

[10] ZHANG Yu-ting(张玉婷), GUO Yong-ze(郭永泽), LIU Lei(刘磊), et al. 施佳乐 40%悬浮剂在葡萄上残留动态研究[J]. Tianjin Agric Sci(天津农业科学), 2007, 13(1): 43- 45.

(责任编辑: 金淑惠)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net