

百菌清及其代谢产物(4-羟基百菌清)在油麦菜及土壤中的残留降解研究

姚芳, 陈小微, 梁赤周, 张寒, 虞淼*

(浙江省农药检定管理所, 杭州 310020)

摘要: **目的** 建立气相色谱法 (gas chromatography, GC) 和液相色谱-串联质谱法 (liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS) 测定油麦菜及土壤中百菌清及 4-羟基百菌清残留的方法, 同时研究油麦菜及土壤中百菌清及 4-羟基百菌清的残留降解规律。**方法** 油麦菜和土壤中的百菌清分别采用乙腈溶液匀浆提取和振荡提取, 使用固相萃取柱净化, 气相色谱法带电子捕获检测器测定; 油麦菜和土壤中的 4-羟基百菌清分别采用乙腈溶液匀浆提取和振荡提取, 氮吹至近干用甲醇复溶后过 0.2 μm 滤膜净化, 进 LC-MS/MS 测定分析。**结果** 在 0.01~5 mg/L 范围内, 百菌清及 4-羟基百菌清均线性良好; 在添加量均为 0.01~1 mg/kg 时, 百菌清在油麦菜和土中的添加平均回收率分别为 78.5%~79.8%、79.2%~82.4%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 分别为 3.01%~7.21%、5.06%~5.95%。4-羟基百菌清在油麦菜和土中的添加平均回收率分别为 96.2%~116.7%、102.1%~113.9%, RSD 分别为 4.57%~6.22%、2.99%~4.57%。百菌清及 4-羟基百菌清在油麦菜及土壤中的降解动态均符合方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$; 百菌清在油麦菜中的半衰期为 1.7 d, 在土壤后半衰期为 7.5 d, 4-羟基百菌清在油麦菜中的半衰期为 2.0 d, 在土壤后半衰期为 7.5 d。**结论** 该方法简单快速, 可同时测定百菌清及其代谢物, 上述结果可为今后安全、合理、高效使用百菌清提供一定的参考价值。

关键词: 百菌清; 4-羟基百菌清; 液相色谱-串联质谱法; 气相色谱法; 残留降解

Research on the residue and degradation dynamic of chlorothalonil and its metabolite (4-hydroxy chlorothalonil) in *Lactuca sativa* and soil

YAO Fang, CHEN Xiao-Wei, LIANG Chi-Zhou, ZHANG Han, YU Miao*

(Zhejiang Provincial Institute for the Control of Agrochemicals, Hangzhou 310020, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of chlorothalonil and 4-hydroxy chlorothalonil in *Lactuca sativa* and soils by gas chromatography (GC) and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), and investigate the degradation dynamic on residue of chlorothalonil and 4-hydroxy chlorothalonil. **Methods** Pesticide residues were extracted by acetonitrile, and then there were two steps, one for chlorothalonil and the other for 4-hydroxy chlorothalonil. Chlorothalonil was purified by solid phase extraction, and determined by gas chromatography-electronic capture detector (GC-ECD); 4-hydroxy chlorothalonil was redissolved with methanol, filtered before determination by LC-MS/MS. **Results** There were good linear relationship for chlorothalonil and 4-hydroxy chlorothalonil in the range of 0.01~5 mg/L. The recoveries of chlorothalonil were 78.5%~79.8% in

*通讯作者: 虞淼, 硕士, 农艺师, 从事农产品中农药残留分析、农产品质量安全工作。E-mail: yumiao2020@sina.com

*Corresponding author: YU Miao, Agronomist, Zhejiang Provincial Institute for the Control of Agrochemicals, Hangzhou 310020, China. E-mail: yumiao2020@sina.com

Lactuca sativa (RSD=3.01%~7.21%) and 79.2%~82.4% in soils (RSD=5.06%~5.95%) at the 3 spiked levels of 0.01, 0.1, 1 mg/kg. The recoveries of 4-hydroxy chlorothalonil were 96.2%~116.7% in *Lactuca sativa* (RSD=4.57%~6.22%), and 102.1%~113.9% in soils (RSD=99%~4.57%), respectively. The results indicated that the degradation of chlorothalonil and 4-hydroxy chlorothalonil in *Lactuca sativa* and soil could be described with equation: $C_t = C_0 e^{-kt}$. The half-life of chlorothalonil was 1.7 d in *Lactuca sativa* and 7.5 d in soil, respectively. The half-life of 4-hydroxy chlorothalonil was 2.0 d in *Lactuca sativa* and 7.5 d in soil, respectively. **Conclusion** This simple method can be used to determine chlorothalonil and its metabolite simultaneously. It also can provide certain reference value for safely, reasonably and efficiently use of chlorothalonil.

KEY WORDS: chlorothalonil; 4-hydroxy chlorothalonil; gas chromatography; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; residue degradation

1 引言

百菌清(chlorothalonil, CHT)是一种具有保护和治疗作用的杀菌剂,主要用于蔬菜、果树和多种作物的霜霉病、白斑病、黑斑病和软腐病的防治等,是目前国内外在农业生产上使用最为广泛的一种杀菌剂^[1-3]。百菌清对植物体具有良好的黏着性和使用的广泛性,因此百菌清及其代谢产物在果蔬、土壤及水中均有较大的残留。4-羟基百菌清是百菌清在土壤与水环境中的主要降解产物,与百菌清相比,4-羟基百菌清的毒性更强,土壤等对其吸附能力更强,半衰期更长,在水中具有良好的溶解性,因此其对环境 and 人类健康会造成更为严重的影响^[4-6]。

目前,对百菌清的检测已有大量的文献报道,检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[1,7,8]、液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[2,3,9-12]、酶联免疫法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)^[13]等,而对于其代谢产物的研究则相对较少。史秀珍等^[14]利用苍白杆菌对百菌清进行了微生物降解研究,推测出2种可能的降解产物;纪淑娟等^[3]建立了同时检测蔬菜中百菌清及其代谢产物(4-羟基百菌清)残留的HPLC分析方法;吴成等^[15]建立了液相色谱串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定甘蓝中4-羟基百菌清残留的方法;Doorn等^[6]应用气相色谱法对水样中的百菌清及4-羟基百菌清进行了检测分析。

本研究分别采用GC和LC-MS/MS对油麦菜基质及土壤中的百菌清及其代谢产物(4-羟基百菌清)进行测定,并对其消解规律进行研究,为百菌清用药安全提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Xevo TQ MS型液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公

司); 7890型气相色谱仪(美国 Agilent 公司); HY-2型调速多用振荡器(国华电器有限公司); IKA-WERKE T25 basic型高速分散匀浆机(德国 IKA 公司); H.H.S-8型电热恒温水浴锅(上海浦东荣丰科技仪器有限公司); N-EVAP 112型水浴氮吹仪(美国 Organomation 公司); IKA MS3 basic型旋涡混匀器(德国 IKA 公司); PL202-L型电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

4-羟基百菌清标准品(纯度为98.5%, 湖南化工研究院); 百菌清标准溶液(1000.0 mg/L, 农业部环境质量监督检验测试中心(天津)); 乙腈、正己烷、丙酮(色谱级, 美国 Tedia 公司); 甲醇(色谱级, 德国 Merck 公司); 氯化钠(分析纯, 国药试剂公司); 70%百菌清可湿性粉剂(浙江威尔达化工有限公司); 实验用水为超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

2.2 标准溶液配制

将1000 mg/L的百菌清标准溶液用正己烷稀释成5个浓度梯度(0.01、0.1、1、2、5 mg/L), 进气相色谱法带电子捕获检测器(gas chromatography-electronic capture detector, GC-ECD)进行分析, 以峰面积为Y轴, 进样浓度为X轴作标准曲线。

准确称取4-羟基百菌清标准品配制成1000 mg/L的4-羟基百菌清甲醇标准溶液, 并将其稀释成5个浓度梯度(0.01、0.1、1、2、5 mg/L), 进LC-MS/MS分析, 以峰面积为Y轴, 进样浓度为X轴作标准曲线。

2.3 消解动态处理设计

70%百菌清可湿性粉剂, 推荐使用剂量为1275~1725 mg/kg。试验地点位于浙江杭嘉湖平原地区, 土壤类型为潮土类土壤, 土层深厚, 水源丰富, 土质肥沃, 供试作物为油麦菜。

每个小区面积30 m², 设3个重复和1个空白对照。以推荐使用剂量1725 mg/kg施药, 选择油麦菜成熟一半大小小时喷药1次, 并于施药后2 h、1、2、3、5、7、14、21 d采集油麦菜样品和土壤样品。

2.4 样品前处理

2.4.1 土壤样品提取与净化

称取 25.0 g 土于烧杯中,加 20 mL 水混匀,加 50 mL 乙腈进行振荡提取 30 min,提取完毕后用滤纸过滤,滤液收集到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,收集滤液 40~50 mL,盖上盖子,剧烈振荡 1 min,在室温下静置 30 min,使乙腈相和水相分离。接下来分(a)、(b)两步:

(a)从量筒中吸取 10 mL 乙腈溶液,放入 50 mL 烧杯中,将烧杯放在 80 ℃水浴锅上加热,杯内缓缓通入氮气流,使其蒸发近干,加入 2 mL 正己烷,盖上铝箔,待净化。将弗罗里硅土柱用 5 mL 正己烷-丙酮(*V*:*V*=9:1)预淋洗 1 次,5 mL 正己烷预淋洗 1 次进行活化,当溶剂液面到达吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液,用 10 mL 刻度试管接收洗脱液,用 5 mL 正己烷-丙酮(*V*:*V*=9:1)冲洗烧杯后淋洗弗罗里硅土柱,并重复 1 次。将盛有淋洗液的试管置于氮吹仪上,在水浴温度 50 ℃条件下,氮吹蒸发至小于 5 mL,用正己烷定容至 5.0 mL,在涡旋混合器上混匀,静置后移入自动进样器样品瓶中,进 GC-ECD 分析。

(b)从量筒中吸取 10 mL 乙腈溶液,放入 50 mL 烧杯中,将烧杯放在 80 ℃水浴锅上加热,杯内缓缓通入氮气流,使其蒸发近干,加入 2 mL 甲醇,盖上铝箔,备用。将上述备用液完全转移至 5 mL 试管中,再用约 3 mL 甲醇分 2 次冲洗烧杯,并转移至试管中,最后用甲醇定容至 5.0 mL,在涡旋混合器上混匀,过 0.2 μm 滤膜后进 LC-MS/MS 测定。

2.4.2 油麦菜样品提取与净化

称取 25.0 g 样品于烧杯中,加 50 mL 乙腈,在匀浆机中高速匀浆提取 2 min,提取完毕后用滤纸过滤,滤液收集到装有 5~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中,收集滤液 40~50 mL,盖上盖子,剧烈振荡 1 min,在室温下静置 30 min,使乙腈相和水相分离。

净化步骤同土壤净化步骤。

2.5 仪器条件

2.5.1 GC 条件

色谱柱为 DB-17(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度 220 ℃;不分流进样;检测器温度 320 ℃;载气为 N₂, 2.0 mL/min;尾吹气为 N₂, 60.0 mL/min;进样体积 1.0 μL;外标法定量;程序升温:初始温度 150 ℃,保持 2 min,然后以 6 ℃/min 升至 270 ℃,保持 20 min。

2.5.2 LC-MS/MS 条件

色谱柱为 Phenomenex XB-C₁₈(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm);流动相为甲醇(A)和 5 mmol 乙酸铵-0.1%乙酸缓冲溶液(B);流速恒定 0.2 mL/min;进样量为 5 μL;柱温控制为 35 ℃;梯度洗脱条件如表 1。

电离方式为 ESI⁺;电喷雾离子源温度 150 ℃;毛细管电压: 3.0 kV;脱溶剂气温度: 500 ℃;脱溶剂气流速: 800 L/h;锥孔反吹气流速: 40 L/h;碰撞气流速: 0.15 mL/min;定量方式: 外标法;检测方式: 多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM),参数如表 2。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化

本研究分别采用 ESI⁺和 ESI⁻模式对 4-羟基百菌清母离子进行扫描,扫描结果显示在负离子模式下的信号强度要高于正离子模式下的信号强度,且质荷比(*m/z*)为 246.6 的碎片离子响应较强且稳定,将其选作母离子。并对子离子、锥孔电压、碰撞能量等参数进行优化,优化的 MRM 参数见表 2。

3.2 净化方法的选择

本研究对油麦菜及土壤样品中 4-羟基百菌清的净化方法进行了优化。分别用弗罗里硅土柱和 NH₂ 柱进行固相萃取,CH₂Cl₂/CH₃OH=9:1(*V*:*V*)进行洗脱,结果表明采用固

表 1 LC-MS/MS 流动相梯度
Table 1 Parameters of gradient elution

时间(min)	甲醇(%)	5 mmol 乙酸铵-0.1%乙酸缓冲溶液(%)
0~2	10	90
2~6.5	90	10
6.5~6.6	90	10
6.6~7.5	10	90

表 2 多反应监测参数
Table 2 Parameters of MRM

名称	定性离子对 (<i>m/z</i>)	定量离子对 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)	保留时间 (min)
4-羟基百菌清	246.6/174.9	246.6/174.9	56	28	3.03
	246.6/183.8		56	36	

相萃取的方法不仅效率低,操作繁琐,且 4-羟基百菌清不易洗脱,造成最终所得回收率不理想。在复溶试剂的选择上比较了乙腈与甲醇 2 种有机溶剂,考虑到本研究所使用的有机流动相为甲醇,因此本文采取乙腈提取、氮吹至干、甲醇复溶和过有机滤膜的方法对 4-羟基百菌清进行提取净化。

3.3 标准曲线与检出限

百菌清在 0.01~5 mg/L 质量浓度范围内的标准曲线方程为 $Y=209467X-11210$, $r^2=0.9987$, 分别以 3 倍信噪比($S/N=3$)和 10 倍信噪比($S/N=10$)计算定性检出限(limit of detection, LOD)为 0.001 mg/L 和定量限(limit of quantification, LOQ)为 0.003 mg/L。

4-羟基百菌清在 0.01~5 mg/L 质量浓度范围内的标准曲线方程为: $Y=9510.8X+651.8$, $r^2=0.9989$, 分别以 3 倍信噪比($S/N=3$)和 10 倍信噪比($S/N=10$)计算 LOD 为 0.0005 mg/L 和 LOQ 为 0.002 mg/L。

3.4 方法的回收率与精密度

在油麦菜和土壤的空白样品中,分别添加浓度为 0.01、0.1 和 1 mg/kg 的百菌清标准液和 4-羟基百菌清标准液,进行提取、净化,平行测定 3 次,得到相应的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),结果见表 3。百菌清在油麦菜和土壤中的加标平均回收率分别为 78.5%~79.8%(RSD 为 3.01%~7.21%)、79.2%~82.4%(RSD

为 5.06%~5.95%), 4-羟基百菌清在油麦菜和土中的加标平均回收率分别为 96.2%~116.7%(RSD 为 4.57%~6.22%)、102.1%~113.9%(RSD 为 2.99%~4.57%)。结果表明,百菌清回收率相对偏低,而 4-羟基百菌清回收率相对较高,原因可能是因为在样品处理过程中有部分百菌清降解转为 4-羟基百菌清。

3.5 油麦菜和土壤中百菌清和 4-羟基百菌清的消解趋势

百菌清在油麦菜和土壤中的消解均遵循一级动力学规律。百菌清在油麦菜和土中的降解曲线见图 1~2,其中百菌清在油麦菜和土壤中的降解方程分别为 $C=110.57e^{-0.402t}$ ($r^2=0.9487$), $C=4.3924e^{-0.092t}$ ($r^2=0.8690$), 半衰期分别为 1.7 d 和 7.5 d。可见百菌清在油麦菜中消解较快,而在土壤中相对较慢,但就推荐剂量 1725 mg/kg 来说,用药 5 d 后油麦菜中百菌清残留量仍然有 12.85 mg/kg,已远远超过国家标准的限量值 5 mg/kg^[16],用药 7 d 后残留量为 3.75 mg/kg,小于限量值。

4-羟基百菌清在油麦菜和土壤中的消解均遵循一级动力学规律。4-羟基百菌清在油麦菜和土中的降解曲线见图 3、图 4,其中 4-羟基百菌清在油麦菜和土中的降解方程分别为 $C=0.456e^{-0.35t}$ ($r^2=0.9496$), $C=0.0828e^{-0.093t}$ ($r^2=0.9864$), 半衰期分别为 2.0 d 和 7.5 d。结果表明,百菌清转化为 4-羟基百菌清的速度较快,因而一开始便有较高浓度的 4-羟基百菌清检出。

表 3 百菌清和 4-羟基百菌清在土壤与油麦菜中的精密度和回收率试验结果($n=3$)
Table 3 Recoveries and RSDs of chlorothalonil and 4-hydroxy chlorothalonil in *Lactuca sativa* and soils ($n=3$)

基质	农药名称	加标浓度 (mg/kg)	回收率(%)				RSD(%)
			回收率 1	回收率 2	回收率 3	平均值	
土壤	百菌清	0.01	78.5	75.4	83.7	79.2	5.30
		0.1	77.8	83.6	85.9	82.4	5.06
		1	85.2	81.8	75.7	80.9	5.95
	4-羟基百菌清	0.01	113.6	108.9	119.3	113.9	4.57
		0.1	105.7	102.5	111.6	106.6	4.33
		1	101.9	99.2	105.3	102.1	2.99
油麦菜	百菌清	0.01	78.5	82.4	74.6	78.5	4.97
		0.1	85.8	77.8	74.7	79.4	7.21
		1	80.8	77.1	81.6	79.8	3.01
	4-羟基百菌清	0.01	115	110.5	124.7	116.7	6.22
		0.1	100.6	96.3	91.8	96.2	4.57
		1	97.7	107.6	103.7	103.0	4.84

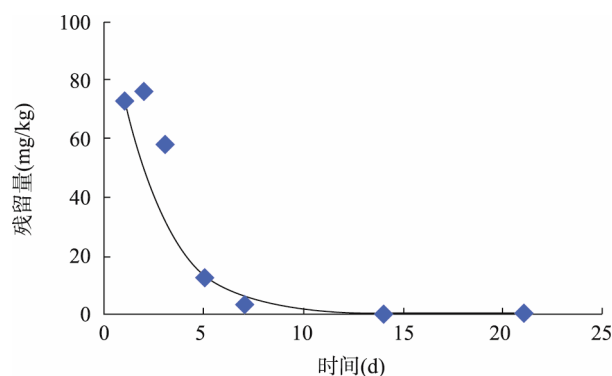


图 1 百菌清在油麦菜中消解曲线

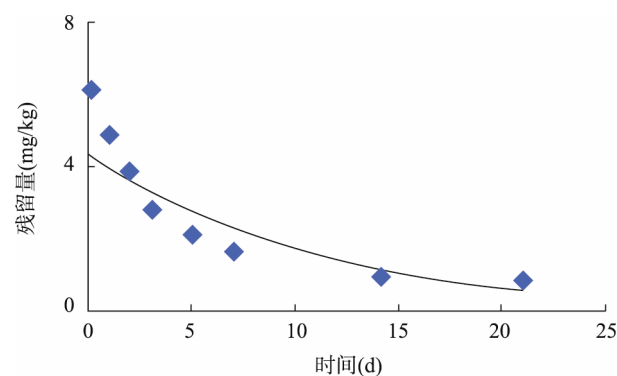
Fig. 1 Degradation curve of chlorothalonil in *Lactuca sativa*

图 2 百菌清在土壤中消解曲线

Fig. 2 Degradation curve of chlorothalonil in soil

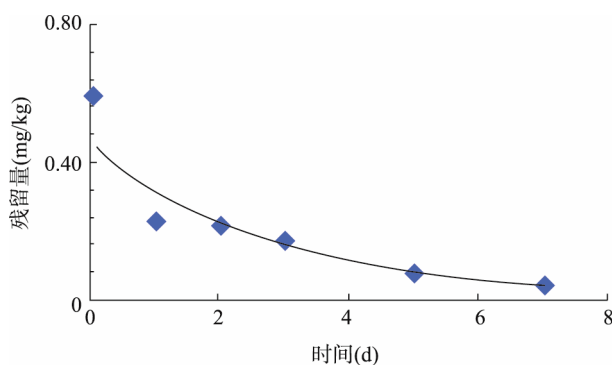


图 3 4-羟基百菌清在油麦菜中消解曲线

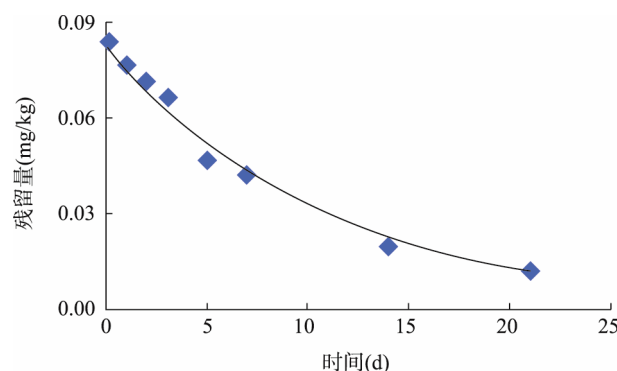
Fig. 3 Degradation curve of 4-hydroxy chlorothalonil in *Lactuca sativa*

图 4 4-羟基百菌清在土壤中消解曲线

Fig. 4 Degradation curve of 4-hydroxy chlorothalonil in soil

4 结 论

本文建立了 GC 和 LC-MS/MS 分别测定油麦菜基质及土壤中的百菌清及其代谢产物(4-羟基百菌清), 并对其消解规律进行了研究, 结果显示百菌清及其代谢产物在油麦菜及土中的消解均符合一级动力学方程, 且百菌清及 4-羟基百菌清在油麦菜中的降解速率较快, 半衰期为 1.7~2 d, 而在土壤中则相对较慢, 半衰期为 7.5 d。为今后安全、合理、高效使用百菌清提供一定的参考价值。

参考文献

- [1] 张玉婷, 郭永泽, 刘磊, 等. 番茄及土壤中百菌清残留量的动态研究 [J]. 天津农学院学报, 2008, 15(1): 29-31.
Zhang YT, Guo YZ, Liu L, *et al.* Dynamic research on residue of chlorothalonil in tomatoes and soils [J]. J Tianjin Agric Univ, 2008, 15(1): 29-31.
- [2] 陈莉, 朱晓丹, 贾春虹, 等. 精甲霜灵与百菌清在黄瓜和土壤中的残留降解规律研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(27): 16626-16628, 16647.
Chen L, Zhu XD, Jia CH, *et al.* Residue and degradation of mefenoxam and chlorothalonil in cucumber and soil [J]. J Anhui Agric Sci, 2011, 39(27): 16626-16628, 16647.

- [3] 纪淑娟, 郭乃菲, 齐小辉, 等. 高效液相色谱法检测蔬菜中百菌清及其代谢产物的方法研究 [J]. 食品工业科技, 2011, 7(32): 397-399, 402.
Ji SJ, Guo NF, Qi XH, *et al.* Determination of chlorothalonil and its metabolite residues in vegetables by HPLC [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(7): 397-399, 402.
- [4] Kwon JW, Armbrust KL. Degradation of chlorothalonil in irradiated water/sediment systems [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(10): 3651-3657.
- [5] Gamble DS, Lindsay E, Brucoleri AG, *et al.* Chlorothalonil and its 4-hydroxy derivative in simple quartz sand soils: A comparison of sorption processes [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(11): 2375-2380.
- [6] Doorn C, Vink M, and Poll JM. Gas chromatographic determination of chlorothalonil and its metabolite 4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile (HTI) in water [J]. Chromatographia, 1995, 40(7): 458-462.
- [7] 周欣, 臧晓欢, 王东跃, 等. 分散液相微萃取-气相色谱联用测定葡萄中百菌清、克菌丹和灭菌丹残留 [J]. 分析化学, 2009, 37(1): 41-45.
Zhou X, Zang XH, Wang DY, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction method coupled with gas chromatography for determination of chlorothalonil, captan and folpet residues in grape samples [J]. Chin J Anal Chem, 2009, 37(1): 41-45.
- [8] 于安芬, 车宗贤, 王东辉, 等. 百菌清在番茄上的自然消解动态及健康风险研究 [J]. 西北农业学报, 2016, 25(10): 1508-1514.
Yu AF, Che ZX, Wang DH, *et al.* Study on natural dynamic degradation of

- chlorothalonil in tomato and its health risks [J]. *Acta Agric Boreali-Occidentalis Sin*, 2016, 25(10): 1508-1514.
- [9] 余彦海, 钟新林, 陈军. 在线固相萃取-双梯度高效液相色谱测定环境水体中痕量甲萘威和百菌清 [J]. *中国环境监测*, 2013, 29(4): 138-141.
Yu YH, Zhong XL, Chen J. Determination of carbaryl and chlorothalonil in environmental water using on-line SPE and HPLC [J]. *Environ Monitor China*, 2013, 29(4): 138-141.
- [10] Tadesse B, Teju E, Gure A, *et al*. Ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of multiclass pesticide residues in water samples [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38: 829-835.
- [11] Yang MY, Xi XF, Wu XL, *et al*. Vortex-assisted magnetic β -cyclodextrin/attapulgitite-linked ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the fast determination of four fungicides in water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1381: 37-47.
- [12] Made M, Tan ZQ, Liu R, *et al*. Nanofluid of zinc oxide nanoparticles in ionic liquid for single drop liquid microextraction of fungicides in environmental waters prior to high performance liquid chromatographic analysis [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1395: 7-15.
- [13] 郭乃菲, 纪淑娟, 周艳明, 等. 蔬菜中百菌清及其代谢产物残留的 ELISA 检测方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9): 883-887.
Guo NF, Ji SJ, Zhou YM, *et al*. Study of ELISA analysis on residues of chlorothalonil and its metabolites in vegetable [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(9): 883-887.
- [14] 史秀珍, 李世东, 郭荣君, 等. *Ochrobactrum lupine* TP-D1 降解百菌清产物的研究 [J]. *北京化工大学学报*, 2007, 34: 118-121.
- Shi XZ, Li SD, Guo RJ, *et al*. Detection of the biodegradation products of chlorothalonil by *Ochrobactrum lupine* TP-D1 [J]. *J Beijing Univ Chem Technol*, 2007, 34: 118-121.
- [15] 吴成, 任海雷, 赵志强, 等. 液相色谱-串联质谱法测定甘蓝中 4-羟基百菌清的残留量 [J]. *化学分析计量*, 2016, 25(6): 71-74.
Wu C, Ren HL, Zhao ZQ, *et al*. Determination of 4-hydroxy chlorothalonil residues in cabbage by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meterage*, 2016, 25(6): 71-74.
- [16] GB 2763-2016 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763-2016 Food safety national standard-Maximum pesticide residue limits in food [S].

(责任编辑: 姜 珊)

作者简介



姚 芳, 硕士, 主要研究方向为农产品中农药残留分析、农产品质量安全。
E-mail: 757602658@qq.com



虞 淼, 硕士, 农艺师, 主要研究方向为农产品中农药残留分析、农产品质量安全。
E-mail: yumiao2020@sina.com