

丙炔氟草胺在大豆和土壤中的残留及消解动态

张 双, 刘 娜, 程 功, 杨庆喜, 纪明山*

(沈阳农业大学 植物保护学院, 沈阳 110866)

摘要: 通过在山东德州、黑龙江哈尔滨和辽宁海城 2 年 3 地的田间试验, 采用 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱 (QuEChERS-HPLC-MS/MS) 法, 研究了丙炔氟草胺在大豆和土壤中的残留及消解动态。结果表明: 在 0.000 3、0.01 和 0.1 mg/kg 添加水平下, 丙炔氟草胺在大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的日内平均添加回收率为 89%~112%, 日内相对标准偏差 (RSD) ($n = 5$) 为 1.3%~5.3%; 日间平均添加回收率为 85%~110%, 日间 RSD ($n = 15$) 为 0.40%~4.8%。丙炔氟草胺在大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的定量限 (LOQ) 均为 0.000 3 mg/kg, 能够满足农药残留限量标准的要求。丙炔氟草胺在大豆植株和土壤中的消解动态均符合一级反应动力学方程, 在大豆植株和土壤中的消解半衰期分别为 5.8~11.8 d 和 15.8~24.8 d。采用 480 g/L 丙炔氟草胺悬浮剂按推荐高剂量 (有效成分 60 g/hm²) 及其 1.5 倍推荐剂量 (有效成分 90 g/hm²) 于播后苗前施药 1 次, 收获期采样时, 丙炔氟草胺在大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的最终残留量均低于中国国家标准中规定的丙炔氟草胺在大豆上的最大残留限量 (0.02 mg/kg)。

关键词: 丙炔氟草胺; 大豆; 土壤; 残留; 消解

中图分类号: S482.4; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2018)04-0487-08

Residues and dissipation dynamics of flumioxazin in soybean and soil samples

ZHANG Shuang, LIU Na, CHENG Gong, YANG Qingxi, JI Mingshan*

(Plant Protection College, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The residue and dissipation dynamics of flumioxazin in soybean and soil were investigated by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (QuEChERS-HPLC-MS/MS) method. This study was conducted in three fields including Dezhou in Shandong, Harbin in Heilongjiang and Haicheng in Liaoning for two years. The intra-day average recoveries of flumioxazin in spiked samples with fortified level of 0.000 3, 0.01 and 0.1 mg/kg were between 89% to 112% and the relative standard deviation ranged from 1.3% to 5.3% ($n = 5$). The inter-day average recoveries ranged from 85% to 110% and the relative standard deviation ranged from 0.4% to 4.8% ($n = 15$). The quantitative limits (LOQ) for soybean plant, green soybean, soybean and soil samples were 0.000 3 mg/kg which can meet the requirement of max residue limits of flumioxazin. The dissipation dynamics of flumioxazin in soybean plant and soil fitted the first order kinetics equations, and the dissipation half-lives in the soybean plant and soil were 5.8-11.8 d and 15.8-24.8 d, respectively. When flumioxazin was

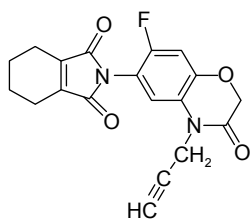
收稿日期: 2018-03-19; 录用日期: 2018-05-23.

作者简介: 张双, 女, 硕士研究生, E-mail: zhangshuang9339@163.com; *纪明山, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 博士, 主要从事生物农药及农药毒理学研究, E-mail: jimingshan@163.com

sprayed to soil once with the application rate of 60 and 90 g (a.i.)/hm², the final residue of flumioxazin in the soybean plant, green soybean, soybean and soil was, at harvest time, lower than the maximum residue limit of flumioxazin in soybean of China National Standard (0.02 mg/kg).

Keywords: flumioxazin; soybean; soil; residue; dissipation

丙炔氟草胺 (flumioxazin, 图式 1) 是由日本住友公司研发的含 *N*-苯基邻氨甲酰亚胺类触杀选择型除草剂, 能有效去除大豆、花生等农作物田间一年生阔叶杂草及禾本科杂草^[1]。其主要是抑制植物叶绿素合成中重要的原卟啉原氧化酶 (PPO), 阻断植物体内叶绿素的合成, 导致原卟啉积累, 使脂膜发生过氧化反应, 细胞膜损伤, 从而导致植株的死亡^[2-6]。丙炔氟草胺的处理方式主要是土壤和茎叶 2 种处理, 对水生植物和藻类具有高毒性, 但对土壤微生物的毒性暂不明确^[7]。鉴于此, 研究丙炔氟草胺在植株和土壤中的残留及消解动态至关重要。



图式 1 丙炔氟草胺结构式

Scheme 1 Structural formula of flumioxazin

目前, 关于丙炔氟草胺残留的检测方法主要有气相色谱法 (GC)^[8]、气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS)^[9-11] 和高效液相色谱法 (HPLC-UV)^[12] 等, 但这些方法均具有前处理过程复杂, 耗时较长, 极易导致目标化合物损失回收率低等不足。鉴于 QuEChERS-HPLC-MS/MS 法具有回收率高、样品处理时间短和有机溶剂用量少等优点^[13], 本研究于 2016 年—2017 年在山东德州、黑龙江哈尔滨和辽宁海城进行了丙炔氟草胺 2 年 3 地的田间试验, 采用 QuEChERS-HPLC-MS/MS 法研究了丙炔氟草胺在大豆和土壤中的残留及消解动态。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

安捷伦 1290 型高效液相串联 6460 型三重四极杆质谱仪和 MassHunter 工作站软件 (美国安捷伦公司); IQ7000 超纯水仪 (美国 Millipore 公

司); BSA224S 万分之一天平 (德国 Sartorius 公司); CT15RE 高速冷冻离心机 (日本 HITACHI 公司); G560E 涡旋振荡器 (美国 Scientific Industries 公司)。

99.4% 丙炔氟草胺 (flumioxazin) 标准品 (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 480 g/L 丙炔氟草胺悬浮剂 (一帆生物科技集团有限公司); 乙腈和甲醇 (色谱纯, Thermo Fisher 公司); 甲酸 (色谱纯, 上海阿拉丁公司); C₁₈、GCB 和 PSA (天津博纳艾杰尔公司); 乙腈、氯化钠和无水硫酸镁 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 田间试验

1.2.1 消解动态试验 试验于 2016 年—2017 年分别在山东德州、黑龙江哈尔滨和辽宁海城进行, 试验地环境条件及土壤理化性质见表 1^[14-16] 和表 2^[17-19]。

表 1 试验地环境条件

Table 1 Environmental conditions of experimental sites

试验点 Site	平均日照时间 Average sunshine time/h	平均气温 Average temperature/°C	平均降水量 Average precipitation/mm
山东德州 Dezhou, Shandong	2 074~2 784	13	22
黑龙江哈尔滨 Harbin, Heilongjiang	2 400~2 800	8	15
辽宁海城 Haicheng, Liaoning	2 500	10	26

选择未施用过丙炔氟草胺的大豆田, 小区面积 30 m², 重复 3 次, 小区间设隔离带。供试药剂为 480 g/L 丙炔氟草胺悬浮剂, 按 1.5 倍推荐高剂量 (有效成分 90 g/hm²) 施药 1 次, 于大豆播后苗前采用土壤喷雾法, 均匀喷洒在土壤表面。同时设空白对照小区。分别于施药后 2 h 及 1、3、7、14、20、30、45、60 d, 随机取 0~10 cm 深土样 1 kg 以上, 四分法留样 2 份, 每份 200 g, 混匀, 过 380 μm 网筛, 于 -20 °C 保存, 备用。

待大豆植株生长至 15 cm 高时开始采集大豆植株样品, 分别按照 0、1、3、7、14、20、30、45 和 60 d 采样, 粉碎, 混匀, 于 -20 °C 保存, 待测。

1.2.2 最终残留试验 试验设计同 1.2.1 节, 但对试验小区分别设高、低 2 个施药剂量。高剂量为

表 2 试验地土壤理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of soil from experimental sites

试验点 Site	土壤类型 Soil type	pH	全氮含量 Total nitrogen/(g/kg)	碱解氮含量 Alkali hydrolysable nitrogen/(mg/kg)	全磷含量 Total phosphorus/(g/kg)	有效磷含量 Effective phosphorus/(mg/kg)	有机质含量 Organic content/(g/kg)
山东德州 Dezhou, Shandong	潮土 Moisture soil	8.90	0.80	97	0.99	64.0	8.40
黑龙江哈尔滨 Harbin, Heilongjiang	黑土 Black soil	6.48	0.22	182	0.19	12.0	3.41
辽宁海城 Haicheng, Liaoning	棕壤土 Brunisolic soil	5.90	0.98	109	0.37	26.7	17.20

有效成分 90 g/hm² (1.5 倍推荐高剂量), 低剂量为有效成分 60 g/hm² (推荐高剂量), 于大豆播后苗前土壤喷雾施药 1 次, 每处理重复 3 次。于大豆近乳熟期采集青大豆样品不少于 1 kg, 大豆收获期分别采集大豆植株、大豆籽粒和土壤样品各不少于 1 kg, 于 -20 °C 保存, 备用。另设不施药空白对照区。

1.3 样品前处理

参考文献[20]并略有改进: 分别称取 200 g 未处理的样品 (大豆植株、青大豆和大豆籽粒), 用粉碎机粉碎。分别取 10 g 样品 (大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤) 放入 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 3 min, 混匀; 加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁 (土壤加 2 g 氯化钠和 3 g 无水硫酸镁), 涡旋 3 min, 于 4 000 r/min 下离心 5 min。取 1.5 mL 上清液, 加入含有净化剂 (大豆植株: 50 mg PSA、50 mg C₁₈ 和 20 mg GCB; 青大豆: 50 mg PSA 和 30 mg C₁₈; 大豆籽粒: 50 mg PSA 和 30 mg C₁₈; 土壤: 50 mg C₁₈) 和 150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中, 涡旋 1 min, 于 5 000 r/min 下离心 5 min; 取上清液, 过 0.22 μm 有机滤膜, 待 HPLC-MS/MS 检测。

1.4 HPLC-MS/MS 检测条件

色谱条件: 流动相 A 相为甲醇, B 相为体积分数 0.2% 的甲酸水溶液。梯度洗脱程序: 0 min, 10%A; 1 min, 50%A; 3 min, 20%A; 5 min, 10%A。流速 0.4 mL/min; 柱温 40 °C; 进样体积 3.0 μL。

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI), 碰撞气和干燥气均为氮气。正离子扫描, 多反应监测模式 (MRM), 定量离子对为 355.0 > 327.0, 定性离子对为 355.0 > 204.0, 驻留时间为 300 ms, 裂解电压为 100 V, 碰撞能为 25 V。干燥气温度 325 °C, 流速 8.0 L/min; 鞘气温度 350 °C, 流速 10.0 L/min; 毛细管电压为 4 500 V; 喷嘴电压为 500 V。

1.5 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

准确称取 0.01 g (精确至 0.000 1 g) 丙炔氟草胺标准品, 用乙腈溶解并定容至 100 mL, 配制成 100 mg/L 的丙炔氟草胺母液。再用乙腈逐级稀释成质量浓度为 0.000 1、0.000 5、0.001、0.005、0.01 和 0.05 mg/L 的标准溶液。按 1.4 节的条件测定, 以质量浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到线性回归方程。

1.6 添加回收试验

在未施药的大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中, 添加一定量丙炔氟草胺标准溶液, 添加水平分别为 0.000 3、0.01 和 0.1 mg/kg, 每个水平重复 5 次, 按照本研究方法进行样品前处理及 HPLC-MS/MS 测定, 计算日内平均回收率、日内相对标准偏差 (RSD) 和日间平均回收率、日间 RSD。

1.7 数据处理

试验数据采用 DPS 数据处理系统进行单因素试验统计方差分析, 邓肯氏 (Duncan) 新复极差法进行处理之间的差异性比较。

2 结果与分析

2.1 方法的准确度和精密度

在 0.000 1~0.05 mg/L 线性范围内, 丙炔氟草胺标准溶液的质量浓度与其峰面积间呈良好的线性关系, 其回归方程为 $y = 1\,599.1x + 33.379$, $R^2 = 0.999\,9$ 。不同基质标准曲线分别为: $y = 1\,663.72x - 127.42$, $R^2 = 0.997\,8$ (大豆植株); $y = 1\,461.6x + 52.999$, $R^2 = 0.999\,6$ (青大豆); $y = 1\,096.47x + 50.179$, $R^2 = 0.999\,2$ (大豆籽粒); $y = 729.48x + 48.53$, $R^2 = 0.998\,2$ (土壤)。添加回收试验结果 (表 3) 表明: 在 0.000 3、0.01 和 0.1 mg/kg 3 个添加水平下, 丙炔氟草胺在大豆及土壤中的回收率均在 85%~112%, 相对标准偏差均小于 10%, 符合农药残留分析的要求^[21]。

表 3 丙炔氟草胺在大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的添加回收率及相对标准偏差

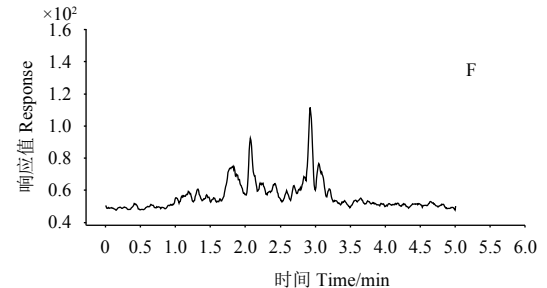
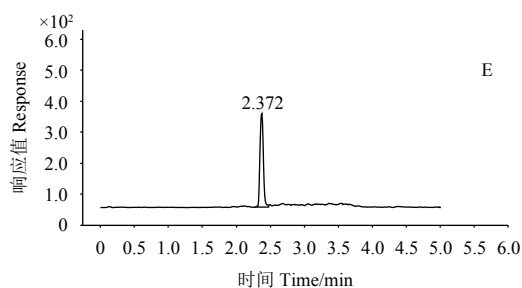
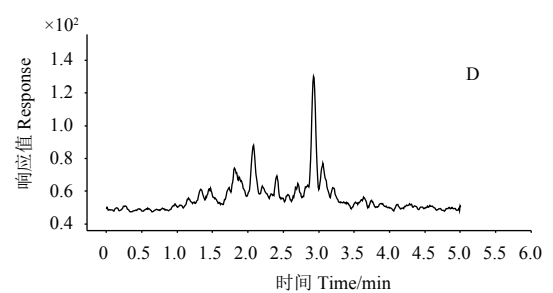
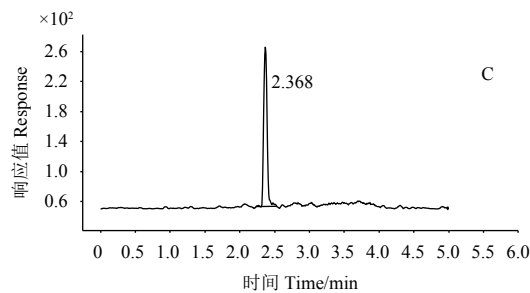
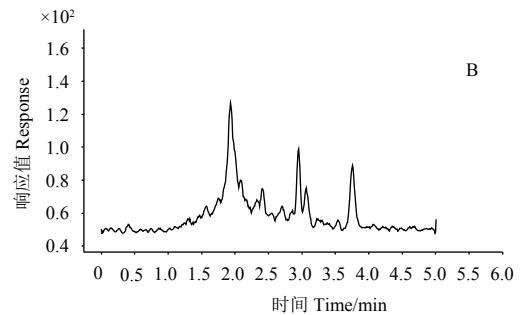
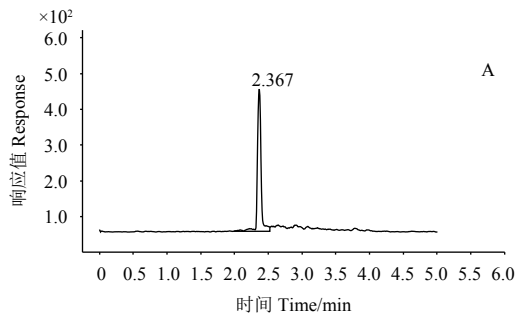
Table 3 Recoveries and RSDs of flumioxazin spiked in soybean plant, green soybean, soybean and soil

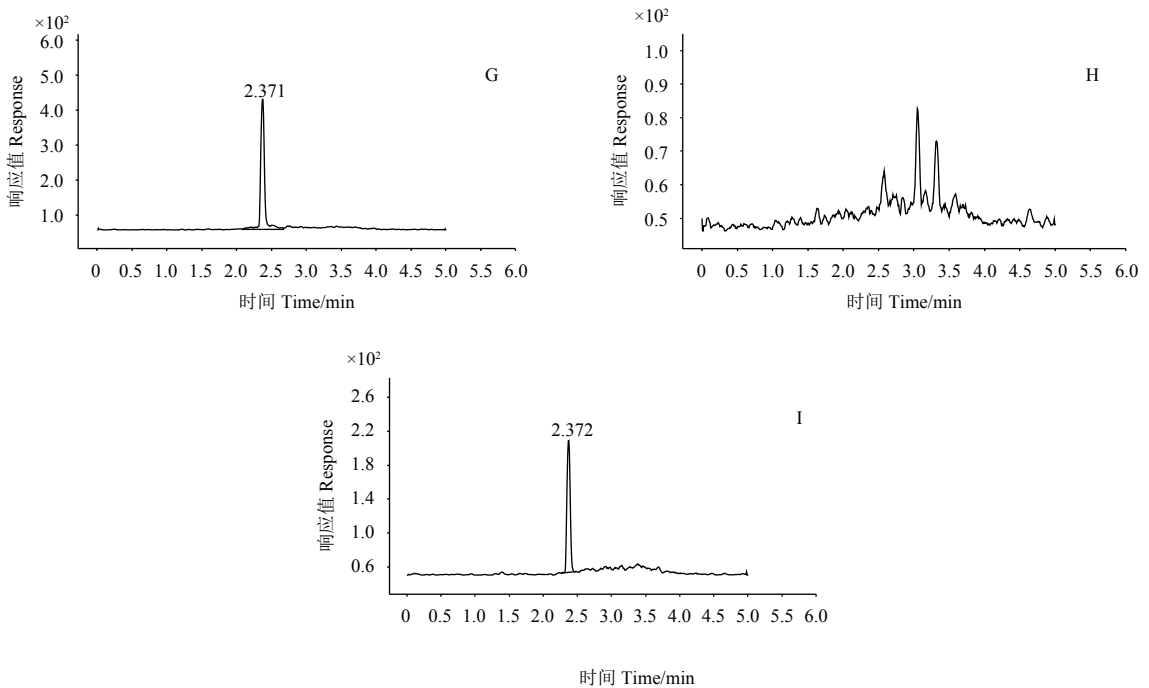
基质 Matrix	添加水平 Spiked level/(mg/kg)	日间 Intra-day						日内 Inter-day	
		Day 1		Day 2		Day 3		平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%
		平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%	平均回收率 Average recovery/%	相对标准 偏差 RSD/%		
大豆植株 Soybean plant	0.000 3	88	3.6	98	3.2	102	4.8	96	5.3
	0.01	108	2.8	105	3.1	110	3.7	112	4.8
	0.1	85	3.4	89	2.6	92	2.2	89	2.5
青大豆 Green soybean	0.000 3	94	1.7	98	1.4	90	2.8	95	1.5
	0.01	89	0.9	93	3.7	92	3.1	103	2.3
	0.1	102	3.1	106	3.2	104	1.7	100	1.9
大豆籽粒 Soybean	0.000 3	100	2.6	108	3.4	100	2.9	104	3.7
	0.01	95	0.8	97	1.4	92	1.2	94	2.2
	0.1	105	1.7	100	2.2	108	1.7	102	2.4
土壤 Soil	0.000 3	99	2.3	93	4.6	99	3.2	99	4.3
	0.01	95	0.4	99	0.9	101	1.8	98	1.3
	0.1	97	1.8	92	2.3	99	0.7	95	2.7

典型色谱图见图 1。根据最低添加浓度，丙炔氟草胺在大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的定量限 (LOQ) 均为 0.000 3 mg/kg。

2.2 基质效应

由于 QuEChERS-HPLC-MS/MS 易受基质共提物的影响，导致试验结果的准确度和精密度降





A. 丙炔氟草胺标准品 (0.01 mg/kg); B. 大豆植株空白样品; C. 大豆植株添加样品 (0.01 mg/kg); D. 青大豆空白样品; E. 青大豆添加样品 (0.01 mg/kg); F. 大豆籽粒空白样品; G. 大豆籽粒添加样品 (0.01 mg/kg); H. 土壤空白样品; I. 土壤添加样品 (0.01 mg/kg).

A. Standard of flumioxazin (0.01 mg/kg); B. Blank of soybean plant; C. Soybean plant sample fortified with 0.01 mg/kg flumioxazin; D. Blank of green soybean; E. Green soybean sample fortified with 0.01 mg/kg flumioxazin; F. Blank of soybean; G. Soybean sample fortified with 0.01 mg/kg flumioxazin; H. Blank of soil; I. Soil sample fortified with 0.01 mg/kg flumioxazin.

图 1 丙炔氟草胺标准品及其在不同大豆样品中添加的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of flumioxazin standard and different soybean samples spiked with flumioxazin

低^[22]。基质效应 (M_E)% = [(基质标准溶液曲线斜率 - 溶剂标准溶液曲线斜率)/溶剂标准溶液曲线斜率] × 100。当 $M_E = 0$ 时无基质效应, 当 $M_E < 0$ 时为基质减弱效应, 当 $M_E > 0$ 时为基质增强效应^[23]。本研究结果表明: 丙炔氟草胺在大豆植株中的 M_E 值为 4.0%, 表现为基质增强效应; 在青大豆中的 M_E 值为 -8.6%, 表现为基质减弱效应; 在大豆籽粒中的 M_E 值为 -31.4%, 表现为基质减弱效应; 在土壤中的 M_E 值为 -54.4%, 表现为基质减弱效应。为保证方法的通用性和适用性, 本研究采用外标法基质匹配标准曲线定量来消除基质效应造成的影响^[24]。

2.3 丙炔氟草胺在大豆植株和土壤中的消解动态

480 g/L 丙炔氟草胺悬浮剂以有效成分 90 g/hm² 剂量喷雾施药 2 h 后, 2016 年和 2017 年山东德州、黑龙江哈尔滨和辽宁海城 3 地丙炔氟草胺在大豆植株中的原始沉积量分别为 0.013 2、0.007 1、0.009 8 mg/kg 和 0.009 8、0.006 3、0.008 4 mg/kg, 在土壤中的原始沉积量分别为 0.016 3、0.018 4、0.374 2 mg/kg 和 0.024 7、0.026 3、0.287 2 mg/kg。丙炔氟草胺在大豆植株和土壤中的残留量均与施

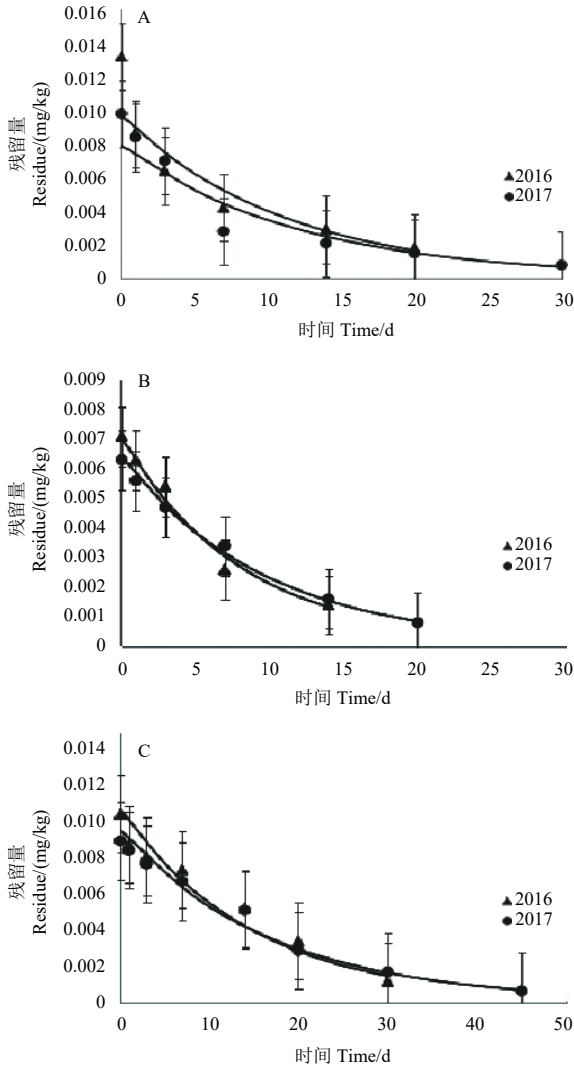
药后间隔时间呈指数关系, 消解曲线符合一级反应动力学方程。通过邓肯氏 (Duncan) 新复极差法对其消解动态进行差异显著性比较可知, 不同年份同一季节内大豆植株和土壤中丙炔氟草胺的消解不存在显著差异, 而同一年份不同试验点间的消解差异显著 ($P < 0.05$), 其消解速率为黑龙江哈尔滨 > 山东德州 > 辽宁海城 (图 2 和图 3)。相关消解动态方程及半衰期见表 4。

2.4 丙炔氟草胺的最终残留量

480 g/L 丙炔氟草胺悬浮剂按有效成分 60 g/hm² (推荐高剂量) 和 90 g/hm² (1.5 倍推荐高剂量) 分别于大豆播后苗前施药 1 次, 收获期采样。结果表明: 丙炔氟草胺在大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的最终残留量均低于 0.000 3 mg/kg, 远低于中国规定的丙炔氟草胺在大豆上的 MRL 值 (0.02 mg/kg)^[25]。

3 结论与讨论

本研究采用 QuEChERS-HPLC-MS/MS 法检测, 定量限 (LOQ) 为 0.000 3 mg/kg, 具有省时省力、重现性好和灵敏度高优势, 方法的准确度、



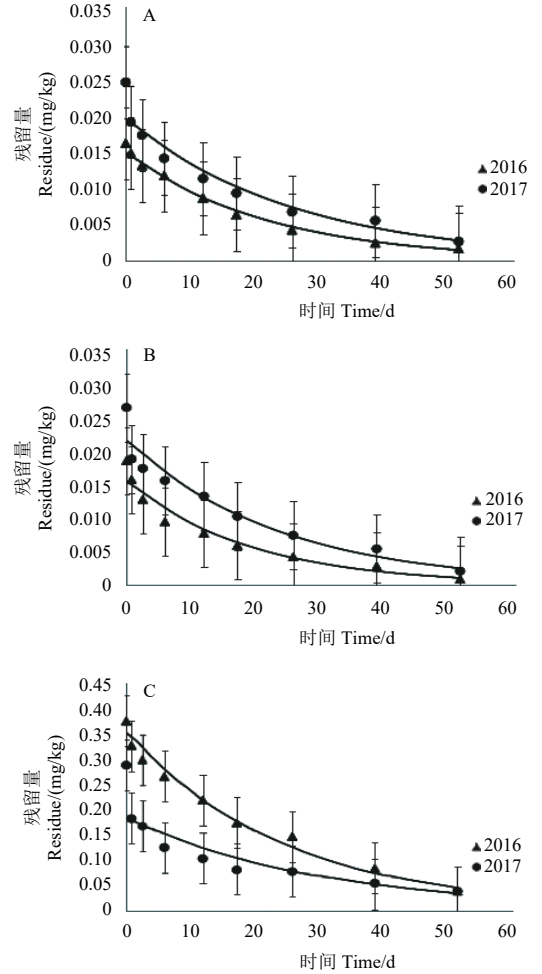
A: 山东德州; B: 黑龙江哈尔滨; C: 辽宁海城。
A: Dezhou, Shandong; B: Harbin, Heilongjiang; C: Haicheng, Liaoning.

图 2 丙炔氟草胺在大豆植株中的消解动态

Fig. 2 Dissipation dynamics of flumioxazin in soybean plant

精密度和灵敏度均符合农药残留检测的要求。

消解动态试验结果表明, 丙炔氟草胺在大豆



A: 山东德州; B: 黑龙江哈尔滨; C: 辽宁海城。
A: Dezhou, Shandong; B: Harbin, Heilongjiang; C: Haicheng, Liaoning.

图 3 丙炔氟草胺在土壤中的消解动态

Fig. 3 Dissipation dynamics of flumioxazin in soil

植株和土壤中的残留量均随施药后时间的延长而降低, 与程功等^[20]的研究结果一致。丙炔氟草胺在大豆植株和土壤中的消解动态规律均符合一级反应动力学方程。2016 和 2017 年在山东德州、黑

表 4 丙炔氟草胺在大豆植株和土壤中的消解动态方程、决定系数及消解半衰期

Table 4 The dissipation dynamics equations, coefficients and dissipation half-lives of flumioxazin in soybean plant and soil

试验年份 Experimental year	试验点 Site	大豆植株 soybean plant			土壤 Soil		
		消解动态方程 Dissipation dynamics equation	决定系数 R^2	半衰期 Half-life/d	消解动态方程 Dissipation dynamics equation	决定系数 R^2	半衰期 Half-life/d
2016	山东德州 Dezhou, Shandong	$C_t = 0.0098e^{-0.089t}$	0.933 1	7.8	$C_t = 0.015e^{-0.038t}$	0.991 3	18.2
	黑龙江哈尔滨 Harbin, Heilongjiang	$C_t = 0.0071e^{-0.12t}$	0.980 2	5.8	$C_t = 0.0154e^{-0.044t}$	0.972 3	15.8
	辽宁海城 Haicheng, Liaoning	$C_t = 0.0101e^{-0.066t}$	0.953 8	10.5	$C_t = 0.3531e^{-0.034t}$	0.983 4	20.4
2017	山东德州 Dezhou, Shandong	$C_t = 0.008e^{-0.083t}$	0.934 3	8.4	$C_t = 0.0197e^{-0.032t}$	0.966 3	21.7
	黑龙江哈尔滨 Harbin, Heilongjiang	$C_t = 0.0064e^{-0.102t}$	0.996 8	6.8	$C_t = 0.0215e^{-0.036t}$	0.967 5	19.3
	辽宁海城 Haicheng, Liaoning	$C_t = 0.009e^{-0.059t}$	0.990 5	11.8	$C_t = 0.1834e^{-0.028t}$	0.889 2	24.8

龙江哈尔滨和辽宁海城 2 年 3 地的试验结果表明, 丙炔氟草胺在大豆植株中的半衰期在 5.8~11.8 d 之间, 在土壤中的半衰期在 15.8~24.8 d 之间, 属易降解农药 ($t_{1/2} \leq 30$ d)^[26]。不同年份间大豆植株和土壤中丙炔氟草胺的消解速率不存在显著性差异 ($P > 0.05$), 而不同试验点间大豆植株和土壤中丙炔氟草胺的消解速率有显著性差异 ($P < 0.05$), 且在大豆植株和土壤中的消解速率均表现为黑龙江哈尔滨 > 山东德州 > 辽宁海城。推测丙炔氟草胺的消解动态可能与试验点的环境条件有关。山东德州平均气温 13 °C, 平均降水量 22 mm; 黑龙江哈尔滨平均气温 8 °C, 平均降水量 15 mm; 辽宁海城平均气温 10 °C, 平均降水量 26 mm。3 个试验点的平均气温和平均降水量间存在的差异可能是丙炔氟草胺消解速率不一的原因之一。丙炔氟草胺的消解动态还可能与试验点的土壤理化性质有关。黑龙江哈尔滨的黑土土壤中遗留的有机质得不到充分分解而以腐殖质的形态积累于土壤中, 从而形成深厚的腐殖质层^[27], 而腐殖质诱导的间接光解促进了农药的降解^[28], 因此丙炔氟草胺在黑龙江哈尔滨试验点的消解速率最快。而在辽宁海城试验点的消解速率最慢, 可能是由于该地的棕壤土呈酸性所致, 但结果仍需进一步证实。

最终残留试验结果表明, 采用 480 g/L 丙炔氟草胺悬浮剂按有效成分 60 g/hm² (推荐高剂量) 和 90 g/hm² (1.5 倍推荐高剂量), 施药 1 次, 收获期所有试验点的大豆植株、青大豆、大豆籽粒和土壤中的丙炔氟草胺残留量均小于中国规定的丙炔氟草胺在大豆中的最大残留限量 (0.02 mg/kg)。因此, 在大豆田中使用丙炔氟草胺, 按 1.5 倍推荐高剂量有效成分 90 g/hm² 施药 1 次的条件下, 不会造成其在大豆中残留量超标的风险。

参考文献 (Reference):

- [1] SCOTT G H, ASKEW S D, BENNETT A C, et al. Economic evaluation of computer T^M HADSS program for weed management in nontransgenic and transgenic cotton[J]. *Weed Sci*, 2001, 49(4): 549-557.
- [2] ASKEW S D, WILCUT J W, CRANMER J R. Cotton (*Gossypium hirsutum*) and weed response to flumioxazin applied preplant and postemergence directed[J]. *Weed Technol*, 2002, 16(1): 184-190.
- [3] TAYLOR-LOVELL S, WAX L M, BOLLERO G. Preemergence flumioxazin and pendimethalin and postemergence herbicide systems for soybean (*Glycine max*)[J]. *Weed Technol*, 2009, 16(3): 502-511.
- [4] 谭金妮, 李琦, 郭文磊, 等. 丙炔氟草胺除草活性及对棉花的安全性[J]. *农药学报*, 2017, 19(2): 189-194.
TAN J N, LI Q, GUO W L, et al. Evaluation of herbicidal activity and safety to cotton of flumioxazin[J]. *Chin J Pest Sci*, 2017, 19(2): 189-194.
- [5] EVERMAN W J, CLEWIS S B, YORK A C, et al. Weed control and yield with flumioxazin, fomesafen, and S-metolachlor systems for glufosinate-resistant cotton residual weed management[J]. *Weed Technol*, 2009, 23(3): 391-397.
- [6] NIEKAMP J W, JOHNSON W G. Weed management with sulfentrazone and flumioxazin in no-tillage soybean (*Glycine max*)[J]. *Crop Prot*, 2001, 20(3): 215-220.
- [7] PPDB: Pesticide Properties DataBase. Flumioxazin. Ecotoxicology for flumioxazin[EB/OL]. (2018-4-7)[2018-4-8] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/335.htm>.
- [8] 朱莉萍, 朱涛, 潘玉香, 等. 气相色谱法同时测定蔬菜及水果中多种农药残留量[J]. *分析化学*, 2008, 36(7): 999-1003.
ZHU L P, ZHU T, PAN Y X, et al. Determination of different kinds of pesticide residues in vegetable by gas-chromatography[J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(7): 999-1003.
- [9] FERRELL J A, VENCILL W K. Gas chromatographic/mass spectrometric determination of flumioxazin extracted from soil and water[J]. *J AOAC Int*, 2004, 87(1): 56-59.
- [10] 王连珠, 杨明智, 王瑞龙, 等. 气相色谱-质谱法测定生姜中丙炔氟草胺残留量[J]. *食品科学*, 2006, 27(10): 461-463.
WANG L Z, YANG M Z, WANG R L, et al. Determination of flumioxazin residue in ginger by GC-MS[J]. *Food Sci*, 2006, 27(10): 461-463.
- [11] 卢声宇, 徐敦明, 余孔捷, 等. 气相色谱/气质联用分析 5 种农产品中的苯醚甲环唑和丙炔氟草胺残留[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(5): 1827-1831.
LU S Y, XU D M, YU K J, et al. Determination of difenoconazole and flumioxazin in 5 agricultural products by gas chromatography (GC) with ECD and MS[J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, 26(5): 1827-1831.
- [12] SONDHIA S, DIXIT A. Persistence of flumioxazin residues in soybean (*Glycine max*) crop and soil[J]. *Indian J Agric Sci*, 2008, 78(8): 716-718.
- [13] XU R, WU J W, LIU Y G, et al. Analysis of pesticide residues using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in traditional Chinese medicine by gas chromatography with electron capture detection[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(7): 908-912.
- [14] 董旭光, 邱黎, 刘焕彬, 等. 山东省日照时数的气候变化特征及其影响因素[J]. *中国农业气象*, 2013, 34(2): 138-145.
DONG X G, QIU C, LIU H B, et al. Sunshine duration variation and its influence factors in Shandong Province[J]. *Chin J Agrometeorol*, 2013, 34(2): 138-145.

- [15] 邱海龙. 黑龙江省农业气象服务体系研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
QIU H L. Study on construction of agricultural meteorological service system in Heilongjiang Province[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [16] 高莉莉, 常君德, 胡明, 等. 辽宁省气候特点与玉米生产[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(19): 104.
GAO L L, CHANG J D, HU M, et al. Climate characteristics and maize production in Liaoning[J]. Anhui Agric Sci Bull, 2017, 23(19): 104.
- [17] 贾兴永. 土壤性质对外源磷化学有效性及吸附解吸的影响研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
JIA X Y. Study on effect of soil properties on phosphorus fertilizer availability and phosphate adsorption-desorption[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [18] 孟昭虹, 周嘉. 哈尔滨城市土壤理化性质研究[J]. 哈尔滨师范大学(自然科学学报), 2005, 21(4): 102-105.
MENG Z H, ZHOU J. Study of the soil physicochemistry properties of Harbin City[J]. Nat Sci J Harbin Norm Univ, 2005, 21(4): 102-105.
- [19] 邹怡娟, 宋和林, 高霞. 鞍山市耕地土壤地力调查与评价[J]. 农业科技与装备, 2008(3): 26-28.
ZOU Y J, SONG H L, GAO X. Investigation and evaluation of soil productivity in Anshan City[J]. Agric Sci Technol Equip, 2008(3): 26-28.
- [20] 程功, 刘娜, 田宏哲, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定丙炔氟草胺在食品和环境中的残留及土壤中的消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(1): 75-82.
CHENG G, LIU N, TIAN H Z, et al. Residue analysis of flumioxazin in food and environment by modified QuEChERS method using high performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry and the dissipation dynamics in soil[J]. Chin J Pest Sci, 2018, 20(1): 75-82.
- [21] 农药残留试验准则: NY/T 788—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [22] NGUYEN T D, LEE B S, LEE B R, et al. A multiresidue method for the determination of 109 pesticides in rice using the quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) sample preparation method and gas chromatography/mass spectrometry with temperature control and vacuum concentration[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21(18): 3115-3122.
- [23] 刘进玺, 秦珊珊, 冯书惠, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食用菌中农药多残留的基质效应[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 171-177.
LIU J X, QIN S S, FENG S H, et al. Matrix effects in the analysis of pesticides residues in edible fungi by HPLC-MS/MS[J]. Food Sci, 2016, 37(18): 171-177.
- [24] 徐国锋, 聂继云, 李静, 等. 气相色谱法同时测定水果中毒死蜱、苯醚甲环唑和吡蚜灵的残留[J]. 农药学报, 2014, 16(3): 307-312.
XU G F, NIE J Y, LI J, et al. Simultaneous determination for residues of chlorpyrifos, difenoconazole and pyridaben in fruits by gas chromatography with electron capture detector[J]. Chin J Pest Sci, 2014, 16(3): 307-312.
- [25] 农药最大残留限量数据库: 丙炔氟草胺最大残留限量[DB/OL]. (2017-11-20) [2018-3-15]. <http://202.127.42.84/tbt-sps/mrlsdb/queryMrlsdb.do>.
China Pesticide Information Network. Pesticide maximum residue limits data of flumioxazin [DB/OL]. (2017-11-20)[2018-3-15]. <http://202.127.42.84/tbt-sps/mrlsdb/queryMrlsdb.do>.
- [26] 化学农药环境安全评价试验准则第1部分: 土壤降解试验: GB/T31270.1—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
Test guidelines on environmental safety assessment for chemical pesticides—part 1: transformation in soils: GB/T 31270.1—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [27] 张中美. 黑龙江省黑土地保护对策研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2009.
ZHANG Z M. Research on countermeasures of Heilongjiang Province black-soil cropland protection[D]. Urumchi: Xinjiang Agricultural University, 2009.
- [28] 邹莎莎. 典型农业湿地腐殖质对两种杀菌农药光降解作用的研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2016.
ZOU S S. Studies on the photochemical degradation kinetics of two fungicides with humic substance obtained in agricultural wetland[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2016.

(责任编辑: 曲来娥)