

网络出版时间:2017-06-06 13:46

DOI:10.13207/j.cnki.jnwfufu.2017.07.004

网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20170606.1346.008.html

霜霉威在花椰菜上的消解动态及最终残留研究

于福利,王玉萍,雷 琪,王 旭

(陕西省农药管理检定所,陕西 西安 710003)

【摘 要】 【目的】研究霜霉威在花椰菜上的消解动态及最终残留量,评价其在花椰菜上使用的安全性,为霜霉威在花椰菜上的科学合理使用及限量标准研究提供依据。【方法】建立测定花椰菜中霜霉威残留量的色谱-质谱法;按照农药残留试验准则,于 2013 和 2014 年在河北保定、陕西西安、四川广元进行霜霉威在花椰菜上残留的田间试验,采集样品并经乙酸乙酯匀浆提取和液-液萃取净化,减压浓缩定容后,采用液相色谱-质谱法进行霜霉威残留量检测。【结果】霜霉威在花椰菜植株及可食用部分中的添加回收率分别为 85.9%~104.5%,87.5%~101.5%,其在花椰菜植株及可食用部分中的最低检出含量均为 0.05 mg/kg,最低检出量均为 0.25 ng。2013 和 2014 年,霜霉威在花椰菜植株中的原始残留量分别为 4.68 和 1.36 mg/kg,半衰期分别为 6.0 和 5.3 d,属于易降解农药。2013 和 2014 年最终残留试验结果表明,于最后一次施药后的 5.7 和 10 d,霜霉威在花椰菜可食用部分中的最终残留量最大值分别为 0.94 和 0.76,0.62 和 0.55,0.52 和 0.36 mg/kg。【结论】成功建立了检测农产品中残留的霜霉威的液相色谱-质谱法;霜霉威在花椰菜上的最大残留量均低于欧盟的标准,属于易降解农药,在花椰菜上使用安全。

【关键词】 霜霉威;花椰菜;消解动态;最终残留

【中图分类号】 S482.2

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2017)07-0024-05

Degradation dynamics and final residues of propamocarb in cauliflower

YU Fuli, WANG Yuping, LEI qi, WANG Xu

(Institute for the Control of Agrochemicals of Shaanxi Province, Xi'an, Shaanxi 710003, China)

Abstract: 【Objective】 The degradation and final residues of propamocarb in cauliflower were investigated to evaluate its application safety. 【Method】 The method of LC-MS/MS was established for determination of propamocarb residues in cauliflower. Field experiments at Baoding of Hebei, Xi'an of Shaanxi, and Guangyuan of Sichuan were conducted in two years, and the plant samples were collected at different dates. Propamocarb was extracted with ethylacetate and cleaned by liquid-liquid extraction. After the solvent was evaporated in vacuum, the residue pesticide was dissolved and detected by LC-MS/MS. 【Result】 The recoveries of propamocarb were 85.9%—104.5% and 87.5%—101.5% in plants and cauliflowers, respectively. LOQ and LOD of propamocarb were 0.05 mg/kg and 0.25 ng in leaves and cauliflowers, respectively. Propamocarb can be rapidly degraded in cauliflower, and the original deposit amounts were 4.68 and 1.36 mg/kg in 2013 and 2014. The half-life ($t_{1/2}$) in leaves were 6.0 and 5.3 d at 2013 and 2014, respectively. Final residues of propamocarb in cauliflower 5.7 and 10 d after the last spraying were 0.94 and 0.76, 0.62 and 0.55 mg/kg, 0.52 and 0.36 mg/kg, respectively. 【Conclusion】 The LC-MS/MS method was successful established for determination of propamocarb residues in agricultural products. The propamocarb residual

【收稿日期】 2016-06-12

【基金项目】 农业部蔬菜联合试验项目(071-2013 蔬菜联合试验-1405)

【作者简介】 于福利(1971—),女,陕西西安人,高级农艺师,主要从事农药产品中农药残留检测与农产品质量安全管理研究。

E-mail:511730646@qq.com

in cauliflower was below the EU standards, and it is degradable and safe to be used for cauliflowers.

Key words: propamocarb; cauliflower; degradation dynamics; final residue

霜霉威是一种具有局部内吸作用的氨基甲酸酯类杀菌剂,具有高效、广谱、安全的特点,其作用机理是抑制病菌细胞膜成分磷酸和脂肪酸的合成,抑制菌丝生长蔓延、孢子囊的形成及孢子萌发。霜霉威的制剂为霜霉威盐酸盐水剂,既可叶面喷雾,又可土壤处理,与其他杀菌剂无交互抗性,不易产生抗药性,对作物安全,能促进作物生长,增产效果明显,对防治黄瓜、甜椒、烟草等作物的猝倒病、霜霉病、疫病、黑胫病等有特效^[1]。目前国内外文文献中已报道的霜霉威测定方法包括高效液相色谱法^[2]、气相色谱法^[3-5]、高效液相色谱-离子阱电喷雾质谱法^[6]、液相色谱-串联质谱法^[7-8]、超高效液相色谱-串联质谱法等^[9]。本研究用建立的检测农产品中霜霉威残留的液相色谱-质谱法,于 2013 和 2014 年分别在河北、陕西、四川进行田间试验,研究了霜霉威在花椰菜中的消解规律及其最终残留量,以期为该药在花椰菜上的科学合理使用及限量标准研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 供试试剂 霜霉威标准品,98.2%,国家农药质量监督检验测试中心(北京);722 g/L 霜霉威盐酸盐水剂,陕西标正作物科学有限公司;甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯,均为色谱纯;氯化钠、碳酸氢钠,均为分析纯,使用前在 150 °C 烘箱中干燥 4 h。

1.1.2 供试花椰菜品种 河北、陕西、四川田间试验中所用花椰菜品种分别为玛瑞亚、雪岭 1 号、东方明珠。

1.1.3 供试仪器 液相色谱-质谱联用仪、3200 Q-Trap,美国 AB 公司;高速匀浆机、旋转蒸发仪,美国 IKA 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 消解动态田间试验 分别于 2013 年(露地)和 2014 年(保护地),在河北保定进行了霜霉威在花椰菜上的消解动态田间试验。按照《农药残留试验准则》要求布设试验小区^[10-11],小区面积 30 m²,每处理重复 3 次,施药时期为花椰菜霜霉病发病初期,用手动喷雾器均匀喷洒植株全株至药液开始从植株叶片滴落为止。施药剂量为 1 624 g/hm²,于施药后 2 h 以及 1,3,5,7,14,21,30 d 分别采样,每处理重复 3 次,另设喷清水空白对照。

1.2.2 最终残留田间试验 分别于 2013 和 2014 年,在河北保定、陕西西安、四川广元进行了霜霉威在花椰菜上(露地)的最终残留田间试验,按照《农药残留试验准则》要求布设试验小区^[10-11],小区面积 30 m²,每处理重复 3 次,小区按照施药浓度由低到高排列,小区之间设保护行,并设喷清水空白对照。霜霉威施用剂量设 2 个水平,其中低剂量(推荐最高剂量)为 1 083 g/hm²(为有效剂量,下同),高剂量(推荐最高剂量的 1.5 倍)为 1 624 g/hm²。施药次数设 3 和 4 次 2 个水平,在花椰菜霜霉病发病初期开始第 1 次施药,施药间隔期为 7 d。于最后一次施药后的 5,7,10 d,采集花椰菜可食用部分样品备用。另设喷清水空白对照。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的提取与净化 准确称取植物样品 20.0 g,加入 100 mL 乙酸乙酯、10.0 g 氯化钠、10.0 g 碳酸氢钠,匀浆提取 30 min,将上清液抽滤至 500 mL 平底烧瓶,再分别用 200 mL 乙酸乙酯分 3 次清洗残渣,一并滤入平底烧瓶,在 40 °C 水浴中减压浓缩至约 10 mL。将该浓缩液转入 250 mL 分液漏斗,再加入 100 mL 饱和氯化钠溶液混合均匀,用二氯甲烷萃取 3 次,每次 50 mL,合并有机相,在 40 °C 水浴中减压浓缩至近干。用甲醇转移定容于 5 mL 刻度试管中,过 0.22 μm 滤膜待测。

1.3.2 色谱条件 色谱柱:Thermo Hypersil Gold C₁₈,2.1 mm×150 mm,5 μm;流动相:A 为乙腈,B 为 0.5 mol/L 乙酸铵水溶液,V(A):V(B)=85:15;流速:0.15 mL/min;柱温:室温;进样体积:5.0 μL;霜霉威的保留时间约 5.0 min。

1.3.3 质谱条件 电喷雾(ESI)电离,正离子模式;电离电压:5.4 kV;雾化器流速:400 L/h;辅助气流流速:50 L/h;毛细管温度:230 °C;扫描模式:选择反应监测(SIM);二级质谱碰撞能量:20%;二级质谱扫描离子带宽: m/z 2.0;定量监测离子: m/z 189→102。

1.3.4 标准曲线的绘制 准确称取 2.0 mg(准确至 0.02 mg)霜霉威标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,得标样母液。再分别用甲醇稀释配制成质量浓度为 0.05,0.1,0.5,1.0,2.0,4.0 μg/mL 的标准工作液,在 1.3.2 节条件下进行测定,以 4.0 μg/mL 标准液为例,色谱图见图 1。以霜

霉威标准溶液质量浓度(x)为横坐标,峰面积(y)为纵坐标制作标准曲线,得霜霉威线性方程为: $y=56\,370\,643x-3\,285\,663$,相关系数 $R^2=0.998\,0$;

霜霉威质量浓度在 $0.05\sim4.0\,\mu\text{g/mL}$ 时与峰面积呈较好的线性关系(图 2)。

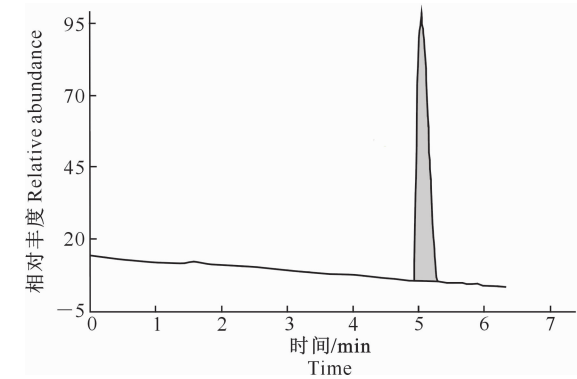


图 1 霜霉威标样的色谱图($4.0\,\mu\text{g/mL}$)
Fig. 1 Standard chromatogram of propamocarb

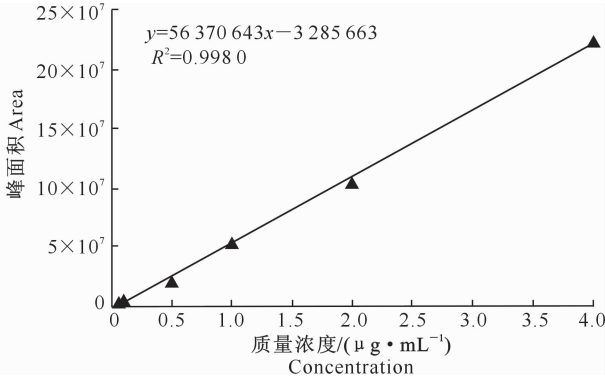


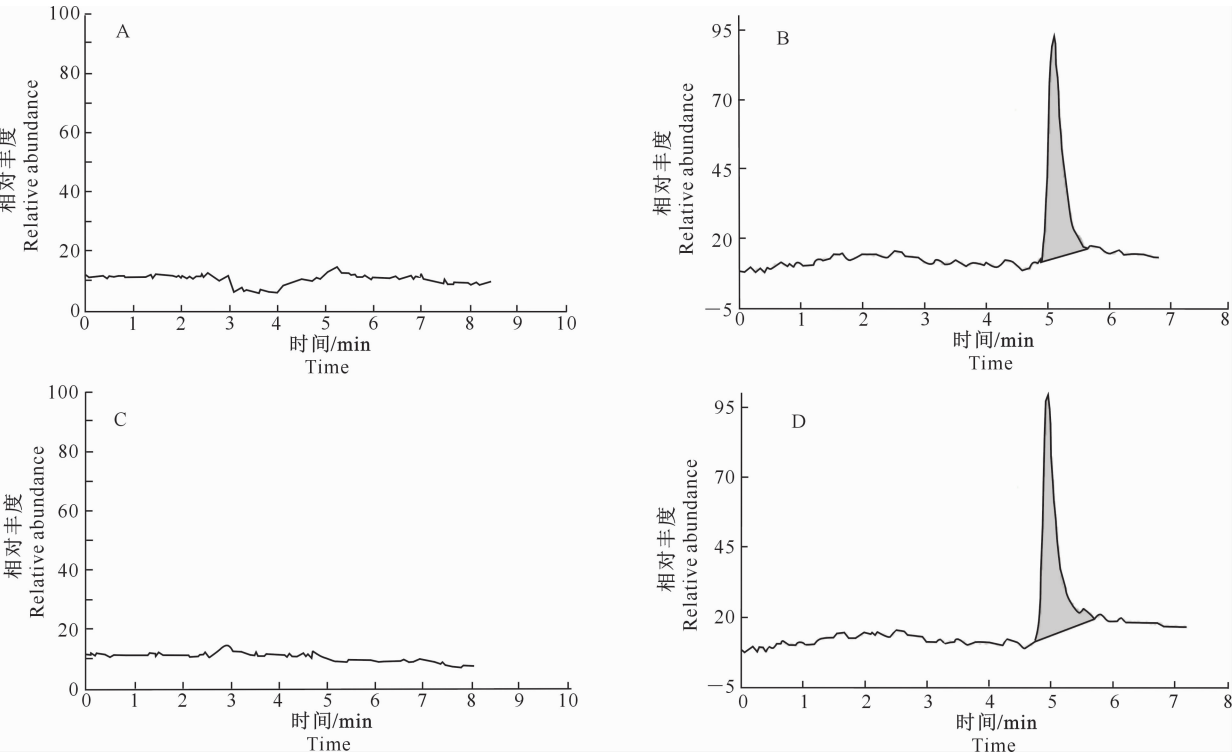
图 2 霜霉威的标准曲线
Fig. 2 Standard curve of propamocarb

2 结果与分析

2.1 霜霉威的回收率、精密度和最低检出含量

在空白的花椰菜植株及可食用部分中,分别添

加 $0.05, 0.15, 1.50\,\text{mg/kg}$ 霜霉威,每个含量下 5 个重复,然后按 1.3 节方法进行提取净化并检测,以 $0.15\,\text{mg/kg}$ 霜霉威处理为例,其色谱图见图 3,霜霉威在花椰菜和植株中的添加回收率见表 1。



A. 空白对照植株;B. 添加 $0.15\,\text{mg/kg}$ 霜霉威的植株;C. 空白对照的可食用部分;D. 添加 $0.15\,\text{mg/kg}$ 霜霉威的可食用部分
A. Plant blank;B. Add $0.15\,\text{mg/kg}$ propamocarb in plant;C. Edible part blank;D. Add $0.15\,\text{mg/kg}$ propamocarb in edible part

图 3 花椰菜植株及可食用部分空白对照及添加霜霉威的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of blank and propamocarb in plant and cauliflower

由表 1 可知,霜霉威在花椰菜植株中的添加回收率为 $85.9\%\sim104.5\%$,相对标准偏差为 $6.3\%\sim8.2\%$;在花椰菜可食用部分中的添加回收率为

$87.5\%\sim101.5\%$,相对标准偏差为 $1.2\%\sim5.6\%$ 。在上述色谱条件下,霜霉威在花椰菜植株及可食用部分中的最低检出含量均为 $0.05\,\text{mg/kg}$,霜霉威的

最低检出量均为 0.25 ng。

表 1 霜霉威在花椰菜植株及可食用部分中的添加回收率

Table 1 Recoveries of propamocarb in plants and cauliflower

花椰菜样品 Cauliflower Sample	添加含量/ (mg · kg ⁻¹) Add concentration	不同重复回收率 Recovery					相对标准偏差 RSD	
		1	2	3	4	5		平均值 Average
植株 Plant	0.05	98.7	101.4	87.9	104.5	95.4	97.6	6.7
	0.15	89.0	88.5	94.2	101.2	87.5	92.1	6.3
	1.50	98.4	103.2	101.9	88.7	85.9	95.6	8.2
可食用部分 Edible part	0.05	88.7	87.5	89.2	90.7	89.1	89.0	1.2
	0.15	88.8	90.5	95.4	89.7	94.8	91.8	3.6
	1.50	90.8	98.1	95.5	89.7	101.5	95.1	5.6

2.2 霜霉威在花椰菜植株中的消解动态

2013 和 2014 年霜霉威在花椰菜植株中的消解动态试验结果表明,霜霉威在花椰菜植株中原始残留量分别为 4.68 和 1.36 mg/kg。2013 年霜霉威在花椰菜植株上的残留消解曲线方程为: $C = 4.230\,0e^{-0.116\,1T}$,其中 C 为残留量, T 为时间;半衰期 $T_{(1/2)} = 6.0\,d$, $R^2 = 0.987\,6$, 30 d 后消解 96.8%。2014 年霜霉威在花椰菜植株上的残留消解曲线方程为: $C = 1.011\,2e^{-0.129\,9T}$,半衰期 $T_{(1/2)} = 5.3\,d$, $R^2 = 0.895\,2$, 21 d 后消解 93.4%(图 4)。表明霜霉威在花椰菜植株上降解速度较快,7 d 时降解约 50%以上,半衰期为 5.3~6.0 d,可知霜霉威在花椰菜植株上属于比较易降解的农药。

2.3 霜霉威在花椰菜可食用部分中的最终残留

2013 年最终残留试验结果(表 2)表明,于最后一次施药后的 5、7 和 10 d,霜霉威在花椰菜可食用部分中的最终残留量最大值分别为 0.94、0.62 和

0.52 mg/kg。2014 年最终残留试验结果(表 2)表明,于最后一次施药后的 5、7 和 10 d,霜霉威在花椰菜可食用部分中的最终残留量最大值分别为 0.76、0.55 和 0.36 mg/kg。

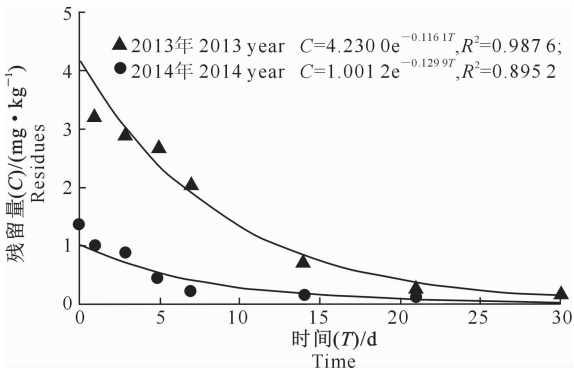


图 4 霜霉威在花椰菜植株中的残留消解动态曲线
Fig. 4 Digestion dynamics of propamocarb in cauliflower plant

表 2 霜霉威在不同产地花椰菜可食用部分中的最终残留量

Table 2 Final residues of propamocarb in cauliflower edible part

地点 Position	施药剂量/(g·hm ⁻²) Dose administration	施药次数 Spraying times	2013 最终残留量/(mg·kg ⁻¹) Final residues			2014 最终残留量/(mg·kg ⁻¹) Final residues		
			5 d	7 d	10 d	5 d	7 d	10 d
河北保定 Baoding, Hebei	1 083	3	0.17	0.11	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
		4	0.22	0.20	0.08	0.20	0.14	<0.05
	1 624	3	0.36	0.26	0.15	0.40	0.23	0.10
		4	0.94	0.62	0.52	0.76	0.55	0.36
陕西西安 Xi'an, Shaanxi	1 083	3	0.12	<0.05	<0.05	0.12	<0.05	<0.05
		4	0.21	0.08	<0.05	0.15	<0.05	<0.05
	1 624	3	0.51	0.24	0.17	0.13	<0.05	<0.05
		4	0.60	0.28	0.15	0.27	0.15	<0.05
四川广元 Guangyuan, Sichuan	1 083	3	<0.05	<0.05	<0.05	—	—	—
		4	0.29	0.23	0.08	—	—	—
	1 624	3	0.49	0.30	0.21	—	—	—
		4	0.48	0.47	0.32	—	—	—

注:“—”表示 2014 年未实施。

Note: “—” means not applied in 2014.

从消解动态试验(图 4)和最终残留试验结果(表 2)来看,霜霉威在花椰菜植株上的原始残留量

较大,而可食用部分的最终残留量较小,这与检测的部位有很大关系,因检测最终残留时采集的可食用

部分裸露在外表面,能接触到农药,其余的部分因包裹在内不能接触农药,只靠内吸作用吸收很少的农药。霜霉威最终残留量与施药剂量、次数、间隔期呈明显的相关性,最终残留量随施药剂量及施药次数的增加而增大,随间隔期的延长而减小。露地与保护地、2013 与 2014 年的最终残留结果有一定差异,但无一定的相关性,这与试验期间的温度、降雨量及不同的气候类型有很大关系;此外,不同试验人员施药时速度的掌握、采样时所取部位的差异对检测结果也有一定影响。

3 结 论

本研究中,霜霉威在花椰菜植株上的半衰期为 5.3~6.0 d,降解速度较快,属于比较容易降解的农药。当霜霉威施用剂量为 1 083~1 624 g/hm²,间隔 7 d 施药,施药 3~4 次后,霜霉威在花椰菜可食用部分的最终残留量最大值为 0.94 mg/kg。霜霉威已在我国取得登记,主要用于防治番茄、甜椒、茄子、葡萄等的霜霉病和晚疫病,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 mg/kg^[12-13]。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^[14-15]。我国暂未制定霜霉威在花椰菜上的最高残留限量标准^[16],欧盟为 10 mg/kg,日本为 0.2 mg/kg。由于霜霉威毒性很低,故推荐以欧盟的 10 mg/kg 为评价标准。无论低剂量还是高剂量,施药 3~4 次,间隔 7 d 后,霜霉威在花椰菜上的残留量均低于欧盟的标准,故霜霉威在花椰菜上使用是安全的。

[参考文献]

[1] 简 秋,朱光艳,郑尊涛.霜霉威在烟草中的残留分析方法及消解动态[J].农药,2015,54(2):112-114.
Jian Q,Zhu G Y,Zheng Z T. Residue analysis and degradation dynamics of propamocarb in tobacco[J]. Agrochemicals,2015,54(2):112-114.

[2] 李智文,于福利.高效液相色谱分析霜霉威原药[J].农药科学与管理,1998(S1):33,35.
Li Z W,Yu F L. Analysis propamocarb hydrochloride high performance liquid chromatography[J]. Pesticide Science and Administration,1998(S1):33,35.

[3] 李飞飞,黄荣茂,胡德禹,等.气相色谱测定土壤中的霜霉威的残留[J].农药,2010,49(2):131-132.
Li F F,Huang R M,Hu D Y,et al. Determination of propamocarb residue in soil by GC[J]. Agrochemicals,2010,49(2):131-132.

[4] 相 艳,朱伟军.气相色谱内标法测定霜霉威原药含量[J].农药,2013,52(7):503-504.
Xiang Y,Zhu W J. Determination of propamocarb technical by GC with internal standard analysis method[J]. Agrochemicals,2013,52(7):503-504.

[5] 马佰慧,秦志伟,谭行之.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.
Ma B H,Qin Z W,Tan X Z. Determinate of propamocarb pesticide residue in cucumber fruits using gas chromatography[J]. Journal of Changjiang Vegetables,2010(20):51-53.

[6] Maurice H,Andre D K. Determination of propamocarb in vegetables using polymer-based high-performance liquid chromatography coupled with electrospray mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,2002,972(1):231-239.

[7] 刘 磊,李 辉,张玉婷,等.土壤和黄瓜中霜霉威盐酸盐残留量的测定[J].天津农业科学,2015,21(1):92-95.
Liu L,Li H,Zhang Y T,et al. Detection of propamocarb hydrochloride residue in soil and cucumber[J]. Tianjin Agricultural Sciences,2015,21(1):92-95.

[8] 潘艳坤,韦英亮.液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中霜霉威残留[J].理化检验(化学分册),2012,48(6):646-648.
Pan Y K,Wei Y L. LC-MS determination of residual amount of propamocarb in cucumber[J]. PTCA (Part B:Chemical Analysis),2012,48(6):646-648.

[9] 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 Y N,Li M M,Fan B,et al. Residues and dissipation of propamocarb in tomatoes and soil using UPLC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry,2015,34(6):1072-1077.

[10] 农业部. NY/T 788—2004 农药残留试验准则[S].北京:中国农业出版社,2004.
Control of Agrochemicals. NY/T 788—2004 Criterion of pesticide residues test[S]. Beijing:China Agriculture Publish House,2004.

[11] 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,2007:43-47.
Institute for the Control of Agrochemicals. Standard operating procedures on pesticide registration residue field trials[M]. Beijing:Standards Press of China,2007:43-47.

[12] Samoucha Y,Cohen Y. Toxicity of propamocarb to the late blight fungus on potato[J]. Phytoparasitica,1990,18(1):27-40.

[13] 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.

[14] 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.

Ren Q S, Yang X L, Cui G F. Smith fir population structure and dynamics in the timberline ectone of the Sejila Mountain, Tibet, China [J]. Acta Ecologica Sinica, 2007, 27 (7): 2670-2677.

[12] 杨春玉, 杨汉远, 袁茂琴, 等. 喀斯特区白云质砂石山天然次生灌木林植物多样性研究 [J]. 陕西林业科技, 2012(5): 91-94. Yang C Y, Yang H Y, Yuan M Q, et al. Plant diversity of natural secondary shrub in Dolomitic Gravel Mountain of Karst area [J]. Shaanxi Forest Science and Technology, 2012(5): 91-94.

[13] 李俊峰, 刘 璞, 董国华. 陕西米仓山自然保护区铁杉天然林群落结构及植物组成 [J]. 陕西林业科技, 2014(3): 35-38. Li J F, Liu P, Dong G H. Community structure and species composition of *Tsuga chinensis* natural forests in Micangshan Nature Reserve of Shaanxi [J]. Shaanxi Forest Science and Technology, 2014(3): 35-38.

[14] 朱小龙, 冯大兰. 长苞铁杉天然更新研究: II. 不同群落的幼苗建立及其环境影响 [J]. 福建林学院学报, 2011, 31(4): 315-319. Zhu X L, Feng D L. Research of long bract hemlock natural regeneration: II. seedling establishment of different community and its environmental impact [J]. Journal of Fujian Forestry College, 2011, 31 (4): 315-319.

[15] 杜焰玲, 张 莹, 董国华, 等. 秦岭山地秦岭剑竹群落物种多样性研究 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(10): 59-66. Du Y L, Zhang Y, Dong G H, et al. Species diversity of *Fargesia qinlingensis* community in Qinling Mountain [J]. Journal of Northwest A&F University (Nat Sci Ed), 2013, 41(10): 59-66.

[16] Mcnaughton S J. Diversity and stability of ecological communities: a comment on the role of empiricism in ecology [J]. American Naturalist, 1997, 111: 515-525.

[17] 岳 明. 秦岭及陕北黄土区辽东栎林群落物种多样性特征 [J]. 西北植物学报, 1998, 19(1): 127-134. Yue M. Species diversity of Liaodong oak forest community in Qinling Mountains and loess area of Shaanxi [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 1998, 19(1): 127-134.

[18] 宋小帅, 康峰峰, 韩海荣. 太岳山不同郁闭度油松人工林枯落物及土壤水文效应 [J]. 水土保持通报, 2014, 34(3): 102-108. Song X S, Kang F F, Han H R. Hydrological effects of forest litters and soil in *Pinus tabulaeformis* plantation under different degrees of canopy coverage in Taiyue Mountains [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2014, 34(3): 102-108.

[19] 崔同祥, 赵 娜, 曹运强, 等. 燕山山脉天然次生油松林群落物种多样性及生态位分析 [J]. 河北林果研究, 2010, 25(1): 7-12. Cui T X, Zhao N, Cao Y Q, et al. Analysis of species diversity and ecological niche on natural secondary community slightly community in Yanshan Mountains [J]. Hebei Fruit Research, 2010, 25(1): 7-12.

[20] Prévosto B, Ripert C. Regeneration of *Pinus halepensis* stands after partial cutting in southern France: impacts of different ground vegetation, soil and logging slash treatments [J]. Forest Ecology and Management, 2008, 256: 2058-2064.

(上接第 28 页)

[15] 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.

[16] 农业部. GB 2763—2014 食品安全国家标准: 食品中农药最大残留限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014. Control of Agrochemicals, GB 2763—2014 National food safety standard: maxium residue limits for pesticides in food [S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.