

# 农药残留储存稳定性的研究进展

卞艳丽, 刘丰茂\*

(中国农业大学理学院, 北京 100193)

**摘要:** 农药残留检测对农产品安全、食品卫生有十分重要的意义。残留试验样品运送到实验室后, 需要根据农药的性质以及样品类型确定储存条件和储存时间, 保证在储存期内待测物的性质和含量不发生变化, 确保分析结果的可靠性和科学性。国内关于农药残留储存稳定性研究的规定和储存稳定性影响机制的研究较少, 而国外相关机构均对农药残留储存稳定性做了详细的规定和要求。本文综述了美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, EPA)、经济合作与发展组织(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)及联合国粮食及农业组织(Food and Agriculture Organization, FAO)等机构对农药残留储存稳定性操作指南、不同样品基质中农药残留储存稳定性研究进展和农药残留储存稳定性的影响因素, 并对分析样品的储存提出了建议, 以期对农药残留储存稳定性的深入研究提供参考和借鉴。

**关键词:** 农药残留; 储存稳定性; 操作指南; 影响因素

## Research progress on storage stability of pesticide residues

BIAN Yan-Li, LIU Feng-Mao\*

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

**ABSTRACT:** Pesticide residue analysis has great significance for agricultural products' safety and hygiene. Experimenters should determine storage conditions according to the nature of the pesticides and the type of samples, so as to ensure that the content of analytes do not change during the storage period and the results are reliable and scientific. The domestic provisions seldom conduct the research on storage stability of pesticide residues and its influence mechanism, while abroad institutions have regulations and requirements for storage stability in detail. This review summarized the operation guide for storage stability, research progress of different samples storage stability and factors which influenced the storage stability of the United States Environmental Protection Agency (EPA), Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) and Food and Agriculture Organization (FAO), meanwhile how to store the samples was suggested, in order to provide references for in-depth researches.

**KEY WORDS:** pesticide residue; storage stability; operational guidance; influencing factors

## 1 引言

农药残留是影响农产品安全、食品安全以及环境安全的重要因素, 农药残留的检测分析对于提高农产品、食品

和环境安全有重要意义<sup>[1]</sup>。通常情况下, 农药残留涉及到的农药和基质种类繁多, 而针对每个农药-基质组合需进行分析方法的开发。大多数情况下, 农药残留试验样品从田间取样后都要经过一段时间的储藏后才会被检测。在规

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177155)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (21177155)

\*通讯作者: 刘丰茂, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农药残留与农产品安全。E-mail: lfm2000@cau.edu.cn

\*Corresponding author: LIU Feng-Mao, Professor, Doctoral Supervisor, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China. E-mail: lfm2000@cau.edu.cn

范化实验室中,复检样本还需要储存更长的时间<sup>[2]</sup>。

农药残留储存稳定性不仅受农药理化性质的影响,还受储存条件和基质性质(含水量、pH 和微生物)影响。在储存期间,农药母体及其代谢物由于自身性质和环境的影响会发生不同程度的损失,直接影响实验数据的可靠性,进而影响农药登记和农药最大残留限量的建立等安全性评估工作。农药残留储存稳定性数据在农药登记残留试验中占有非常重要的地位,因此,样品储藏期间农药残留在样品中的稳定性研究对农药残留检测结果判定具有重要意义<sup>[2]</sup>。我国一直缺少此方面的规定,导致农药残留基础研究数据缺乏<sup>[3]</sup>。

本文对农药残留储存稳定性相关操作指南、不同基质中的稳定性及其影响因素和相关建议以及对农药残留储存稳定性的研究进展和发展趋势进行概述,以期为农药残留储存稳定性的深入研究提供参考和借鉴。

## 2 农药残留储存稳定性操作指南

我国关于农药残留储存稳定性试验的相关规定较少,美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, EPA)、经济合作与发展组织(Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)及联合国粮食及农业组织(Food and Agriculture Organization, FAO)等对农药残留储存稳定性试验做了详细规定和要求<sup>[3]</sup>。根据我国实际情况,农业部农药检定所出台的农药贮藏稳定性试验准则,结合其他国家机构相关规定进行总结和概述。

### 2.1 一般原则

为了确保残留试验样品进行分析处理时待测物含量和性质不发生变化,需要确定样品中的待测物在储存过程中是否发生了损失以及损失的程度。OECD、EPA 和 FAO 准则均规定<sup>[3]</sup>,有储存稳定性数据证明该农药残留是稳定的,可以不进行储存稳定性试验;没有储存稳定性数据且有可能会因为挥发等因素造成损失的农药应该开展储存稳定性试验<sup>[4,5]</sup>。

### 2.2 分析方法

#### 2.2.1 判定依据

OECD<sup>[4]</sup>中指出,根据实际经验,降解率达到 30%时认为该农药残留在目标基质中不稳定。OECD 和 EPA 准则中规定,稳定性结果需要用空白样品的添加回收率进行修正。每次进行储存稳定性试验应该对每个点进行添加回收试验,确保添加回收率和相对标准偏差在合适范围内。

#### 2.2.2 分析物质

OECD、FAO 和 EPA 均允许使用田间样品或实验室添加样品进行储存稳定性试验。OECD 准则中明确指出<sup>[4]</sup>,对已知或怀疑是不稳定或易挥发的农药,应考虑在研究样品前对残留物定义中所有化合物进行储存稳定性研究。OECD 和 FAO 不建议使用混合标准溶液进行添加,一旦代

谢物对母体化合物的分析造成干扰,则可能掩盖化合物之间的转化关系。而 EPA 则做出了详细的要求,当分析方法是把所有的有毒物质转化成一种代谢物,不建议使用混合标样;若分析方法是每个组分进行测定,可以使用混合标样。Uygun 等<sup>[6]</sup>对大麦储存过程中马拉硫磷及其代谢物的残留水平进行了研究,大麦在室温下储存 5 个月后,马拉硫磷和异马拉硫磷降解率在 65%~72%,马拉氧磷降解率为 85%。可见,马拉硫磷及其代谢物的降解率是不同的。化合物之间产生干扰时,进行储存稳定性试验前需要对待测物的代谢物进行确定。

#### 2.2.3 添加水平

EPA 规定,储存稳定性试验中的添加水平使用分析方法的 10 倍定量限,且最小为 0.1 mg/kg。如果最终检测到的残留量比添加水平高很多,为防止添加水平变异引起的不确定性,可以适当提高添加水平。

### 2.3 样品储存状态

样品的储藏状态有整存、粗切、匀浆和样品基质提取液。OECD、FAO 和 EPA 均要求储存稳定性样品的状态应与残留试验样品的状态保持一致。具体采用哪种储存状态取决于具体的实验操作。另外 OECD 和 EPA 指出,如果待测物在匀浆状态下稳定,则可以认为相同条件下农药残留量是不变的。

### 2.4 采样频率

OECD、FAO 和 EPA 均未对采样频率做严格的要求,可以根据相关规定考虑设计采样频率和时间间隔。FAO<sup>[7]</sup>建议残留降解较快,时间间隔要短;残留降解较慢,则设置较长的时间间隔,如 0、1、3、6、12 个月,且无论怎么设置,都应该加入 0 点的采样。

### 2.5 储存条件

OECD 和 EPA 建议,稳定性试验条件应与残留试验条件保持一致,包括温度、湿度和光照等。EPA 建议试验可以在两个温度下进行(例如, -5 °C 和 -20 °C),如果待测物在高温下稳定,则低温就不需进行分析。OECD 建议一定要详细记录和监测储存条件的变化。Eagleet 等<sup>[8]</sup>建议如果没有农药的相关储存稳定性数据,就必须将含有农药残留样品储存在 -20 °C 条件下,并且储存不超过 1 到 2 个月。Afridia 等<sup>[9]</sup>研究发现,在湿度为 13%,温度为 40 °C 条件下,小麦中甲基毒死蜱、甲基嘧啶磷和苄氯菊酯 3 种农药降解最快,证明了温度和湿度对储存稳定性的直接影响。

## 3 农药残留不同样本基质中储存稳定性及其影响因素研究

### 3.1 纯溶剂中农药残留储存稳定性研究

Maštovská 等<sup>[10]</sup>对 6 种常用溶剂中的农药稳定性进行

研究, 发现几组极不稳定的组合, 包括三氯杀螨醇在甲醇或乙腈中, 百菌清在乙腈中, 乙拌磷在乙酸乙酯中, 双甲醚在甲醇中。姜乃文<sup>[11]</sup>研究了甲拌磷、乙拌磷和倍硫磷三种有机磷农药在乙酸乙酯、正己烷和丙酮中的储存稳定性。在 25 °C 下 12 h 内, 在乙酸乙酯中的 3 种农药的降解率高达 70% 以上; 在丙酮与正己烷中, 降解率低于 30%, 相对稳定。因此, 不同的提取溶剂对农药残留的稳定性影响差异显著, 在使用溶剂配制标准溶液时应该注意该溶剂对待测物标样的影响。

### 3.2 样本中农药残留储存稳定性研究

#### 3.2.1 土壤样本中农药残留储存稳定性研究

Puchalski 等<sup>[12]</sup>研究了砂壤土、黏壤土和粘土中氟乐灵等 8 种除草剂的储存稳定性, 在 -15 °C 条件下储存 450 d, 结果表明氟乐灵在粘壤土中降解 40%, 在粘土中降解 66%, 在砂壤土中降解 50%, 说明了农药的稳定性与土壤类型和有机质含量相关。杨艳梅等<sup>[13]</sup>对土壤中精甲霜灵在土壤中的降解进行了研究, 结果表明, 红壤中精甲霜灵残留受土壤中微生物含量的影响。因此, 土壤样品中农药残留降解率不仅受土壤类型的影响, 土壤中微生物的含量也会影响其储存稳定性数据。Helmut 等<sup>[14]</sup>对多环芳烃类药物进行了 6 周的黑暗储存试验, 结果表明, 在 -20 °C 条件下除了极易发生生物降解的威杀磷发生了降解, 其他药物都没有发生降解。该研究体现了微生物活动对农药残留储存稳定性的影响, 由于低温可以抑制微生物的生长, 冷冻储藏则是一种比较合适的储藏方式。因此, 土壤样本在运输过程中要保持低温冷冻状态运送到实验室尽快进行分析检测。

#### 3.2.2 水样基质中农药残留的储存稳定性研究

目前, 对水样中农药残留储存稳定性研究相对较多, 水样基质中的农药残留降解途径主要是水解、氧化、光解、生物降解等, 在水样的运输和储存过程中, 农药残留的性质和含量可能会发生变化。欧盟法规规定饮用水中农药浓度不能超过 0.1 μg/L, 农药残留在如此低浓度条件下很容易发生降解<sup>[15]</sup>, 因此农药残留在水样品的运输和储存稳定性研究十分重要。罗香文等<sup>[16]</sup>对水中啶氧菌酯的环境行为进行研究, 发现啶氧菌酯如苯醚甲环唑在水中极易发生光解<sup>[17]</sup>, 因此对于易光解、易挥发等农药在水中的运输和储存就显得更加重要。目前, 用于解决水样运输和储存问题的固相萃取小柱和固相萃取膜的应用越来越广泛, 该技术在很大程度上解决了水样运输的困难, 能够将样品快速转移至实验室并进行储存<sup>[18]</sup>。Patsias 等<sup>[19]</sup>用 Hysphere-GP 和 Hysphere-SH 2 种规格的固相萃取柱对水样中苯胺类和酚类药物在 3 个温度 (-24 °C、4 °C 和室温) 条件下的储存稳定性进行研究, 3 个月后酚类药物在室温时非常稳定, 而苯胺类药物在室温下一周就发生了降解, -24 °C 时 2 个药物均未发生降解。储存温度对于样品中农药残留的储存稳定性具有决定性作用<sup>[20]</sup>。而且极性农药储存于高聚物吸附固相萃

取柱中的稳定性受水样酸性或碱性的影响较大<sup>[21,22]</sup>。因此, 选择固相萃取柱时还需要注意农药的理化性质。Chee 等<sup>[23]</sup>研究了用固相萃取小膜储存含有 17 种有机氯农药的去离子水, 在 4 °C 温度下储存 2 周后均没有发生分解。Lyytikainen 等<sup>[24]</sup>用 C<sub>18</sub> 固相萃取的方法提取目标农药并将萃取柱中样品冷冻储存。结果表明, 水样中农药很稳定, 储存 6 周末发生降解, 对比普通运输中水样基质中的农药残留, 储存在固相萃取膜和固相萃取柱中的农药在相同条件下相对更稳定。只是在选择固相萃取柱时除了考虑农药本身的理化性质如饱和蒸汽压和水溶性等, 还要注意水样基质和储存温度的影响。

#### 3.2.3 果蔬和粮食作物样本中农药残留储存稳定性研究

Cengiz 等<sup>[25]</sup>对黄瓜中的敌敌畏和二嗪磷两种有机磷杀虫剂进行了研究, 发现在 4 °C 条件下储存 3 d, 敌敌畏和二嗪磷降解率分别是 48% 和 36%, 储存 6 d 后降解率分别是 71% 和 65%。OECD 规定中指出, 根据实验经验一般以损失 30% 作为稳定与否的判定依据<sup>[26]</sup>。因此, 敌敌畏和二嗪磷在黄瓜中储存稳定期小于 3 d, 属于不稳定性农药-基质组合, 应注意对该组合残留样本的处理。Uygun 等<sup>[27]</sup>对大麦中马拉硫磷及其代谢物、杀螟硫磷及其代谢物进行储存稳定性研究。在温度为 (30±5) °C 条件下储存 2 个月, 马拉硫磷和异马拉硫磷降解约 65%~72%; 马拉氧磷降解约 85%; 杀螟硫磷及其代谢物降解约 80%, 母体产生的不同代谢物的降解率有一定差距, 说明稳定性研究需要考虑相关的代谢物。Kobayashi 等<sup>[28]</sup>对含有乙撑硫脲的作物样本储存于 -20 °C 条件下, 研究显示乙撑硫脲在黄瓜、日本香梨、马铃薯这 3 种基质中的储存稳定性比在其他作物(桔子、花生和瓜)中要差, 在样品中加入半胱氨酸调理剂发现乙撑硫脲的降解率降低, 说明农药在农作物中的稳定性可以通过添加抑制剂或者调节剂得到提高。

### 3.3 基质提取液中农药残留储存稳定性研究

通常情况下, 农药残留样本会被匀浆后进行储存, 有时也以提取液的形式储存。另外, 样本数量较多时, 样品溶液在色谱仪器自动进样器中也会放置较长时间。农药在样品提取液中是否稳定, 对于试验数据的可靠性有很大的影响。

Vladimir 等<sup>[29]</sup>对小麦、甘蓝和橙子基质在乙酸乙酯中的农药残留降解情况进行了研究。研究发现 20 °C 储存 40 d 后, 在甘蓝基质提取液中百菌清与异菌脲降解较快, 拟除虫菊酯类农药相对稳定。农药残留在小麦基质溶液中的稳定性要远远大于在甘蓝及橙子基质溶液中的稳定性。农药残留在基质提取液中的稳定性受基质性质的影响较明显, 即使同一作物分类中的作物, 也要考虑目标农药残留与基质的稳定性差异<sup>[30]</sup>。在以提取液形式储存之前需要了解该农药的稳定性, 否则将有可能影响残留试验数据的准确性。

## 4 了解农药残留的稳定性

### 4.1 查询资料

农药残留储存稳定性受多种因素综合影响,与农药理化性质、贮存温度、湿度、提取溶剂、样品基质等因素有关<sup>[31-33]</sup>。农药的理化性质如饱和蒸汽压和水溶性等直接影响农药残留的储存稳定性<sup>[34,35]</sup>。因此,在样品分析前可以通过查询农药残留联席会议报告(Joint Meeting On Pesticide Residues, JMPR)或其他资料来了解数据的稳定性。例如,2002年JMPR报告中明确指出溴氰菊酯在冷冻条件下因基质不同呈现不同的稳定性,在啤酒花和啤酒中可稳定储存5.5个月,生菜中可储存16个月,棉籽产品中可储存13~38个月,甘蓝和番茄中可储存24个月<sup>[36]</sup>。

### 4.2 类推

根据OECD<sup>[4]</sup>、FAO<sup>[5]</sup>和EPA<sup>[7]</sup>采用的作物分组法对相似结构和性质的农药进行同作物组间稳定性类推。OECD指出,每组作物需要进行稳定性试验的作物种类数,即高水含量作物组需3种,高酸含量作物组、高油含量作物组和高淀粉含量作物组需2种代表性作物,高蛋白质含量作物组只需1种。若农药在两组或两组以上作物上使用,但在所有作物组上都有稳定性的数据时,代表性作物的相关数据应取决于每组作物中有多少种作物上有该类农药的使用,实验人员应自己判断使用哪种作物来进行储存稳定性试验。因此,了解该类作物的稳定性数据可类推目标农药在该组作物中的储存稳定性。

表1 OECD和FAO采用的作物分组方法  
Table 1 Categories of crop commodities used by OECD and EPA

作物组	各组所包含的作物	典型代表作物
高水含量作物组	仁果类水果	苹果、梨 杏、樱桃、桃 洋葱 番茄、辣椒、黄瓜、瓜类 花椰菜、抱子甘蓝、甘蓝 生菜、菠菜 韭菜、芹菜、芦笋 小麦和大麦的秸秆、苜蓿 鲜食的带荚豆类、幼山芋、荷兰豆、蚕豆、 红花菜豆、矮四季豆 甜菜和饲料甜菜的顶叶部分
	核果类水果	
	鳞茎类蔬菜	
	果菜类/葫芦	
	芸薹属蔬菜	
	叶类蔬菜和鲜食香草	
	茎类蔬菜	
	草料/饲料作物	
	鲜食豆类蔬菜	
	根茎类蔬菜的叶	
高油含量作物组	甘蔗	核桃、榛子栗子 油菜籽、向日葵、棉花、大豆、花生
	鲜食绿茶	
	食用菌类	
	木本坚果	
	含油种子	
	橄榄	
	鳄梨	
高蛋白含量作物	啤酒花	干豆类、干蚕豆、干扁豆(黄色、白色/藏青色、棕色、有斑的)
	可可豆	
	咖啡豆	
	香料	
高淀粉含量作物	干豆类蔬菜/干豆	小麦、黑麦、大麦、燕麦粒 甜菜和饲料甜菜、胡萝卜 马铃薯、甘薯
	谷物类	
	根茎类蔬菜的根 淀粉块根作物	
高酸含量作物	柑橘类水果	柠檬、宽皮柑桔、柑橘、橙子 草莓、蓝莓、覆盆子 黑醋栗、红醋栗、白醋栗
	浆果类	
	醋栗类	
	葡萄	
	猕猴桃	
	菠萝	
大黄		

### 4.3 实际测定

通过以上方式无法确定农药储存稳定性时,可参照操作指南进行实际测定。OECD<sup>[4]</sup>、FAO<sup>[5]</sup>和 EPA<sup>[7]</sup>均对储存稳定性试验做了具体操作要求。

## 5 如何提高农药残留储藏稳定性

### 5.1 低温冷冻储存

样品运送到实验室后应尽快对样品进行分析处理,样品储存在-20℃条件下不超过 30 d;美国环保署建议土壤样品在 4℃条件下贮存不能超过 7 d, -20℃条件下贮存不超过 1~2 月,除非有数据表明农药在更长贮存期内不会发生降解<sup>[37]</sup>。Sabik<sup>[38]</sup>和 Crescenzi<sup>[39]</sup>等分别对 18 种除草剂和 34 种农药在石墨碳黑(GCB)萃取柱上的储存稳定性进行了研究,储存在-20℃条件下比在 4℃和 20℃水中加生物抑制剂(HgCl<sub>2</sub>)更稳定。因此,温度对于残留试验样品的储存稳定性起到至关重要的作用,收到样品后应尽快进行低温冷冻储存。

### 5.2 调节 pH

Maštovská 等<sup>[10]</sup>研究了加入乙酸对农药稳定性的影响,对于在乙腈中不稳定的三氯杀螨醇、百菌清、克菌丹、灭菌丹和抑菌灵,随着加入乙酸浓度的增大,其稳定性也逐渐加强。常立群等<sup>[40,41]</sup>研究了丁硫克百威在不同基质中的稳定性,发现丁硫克百威在酸性基质中降解速率明显高于中性基质。因此,可以根据农药的理化性质,将基质酸碱性调节到适合目标农药存在的环境以提高储存稳定性。

### 5.3 加入抑制剂

一类是直接抑制农药的自身降解,例如,加入半胱氨酸抑制乙二胺二硫代氨基甲酸酯转化为乙撑硫脲<sup>[28]</sup>;另一类是抑制酶的活性而降低降解速率,如向水样本中加入三氯甲烷<sup>[42]</sup>、甲醇<sup>[43]</sup>,向土壤样本中加入叠氮化钠<sup>[14]</sup>等,另外还有关于加入重金属离子来抑制农药降解的研究<sup>[44-47]</sup>。

### 5.4 改变储存状态

样品的储存状态会影响储存稳定性,可通过稳定性试验确定适合目标农药储存的基质状态。刘聪云<sup>[48]</sup>比较了葡萄样本中 7 种杀菌剂在原状态、匀浆状态和果汁状态下于 4℃条件下的储存稳定性。结果表明,农药在果汁状态的稳定性均低于原状态和匀浆状态。

### 5.5 微波处理

对于特定的农作物,如鳞茎类蔬菜(洋葱、大蒜、韭菜等),也可以通过微波高温处理的方式提高目标农药稳定性,主要原理是破坏了基质中的活性酶,达到抑制农药降解的目的<sup>[49-52]</sup>。

## 6 总 结

目前,对农药残留储存稳定性已经开展了大量的研究工作,取得了较好的研究成果。但是有关农药残留储存稳定性影响机制方面的研究仍然较少,成为研究农药残留储存稳定性的薄弱环节。由于影响农药残留储存稳定性的因素较多,使得残留试验样品的储存稳定性存在很大的问题。因此,有必要对影响农药残留储存稳定性的因素进行深入研究,加大对农药残留贮存稳定性影响因素的研究力度,为残留试验样品的储存提供合理依据。

### 参考文献

- [1] 董见南. 10 种有机磷杀虫剂和 8 种杀菌剂残留在代表性水果蔬菜中的储存稳定性[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.  
Dong JN. Storage stability of 10 kinds of organophosphorus pesticides and 8 fungicides residues in the representative of fruits and vegetables. [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014
- [2] Aboulfadl K, De Potter C, Prévost M, *et al.* Time-dependent integrity during storage of natural surface water samples for the trace analysis of pharmaceutical products, feminizing hormones and pesticides [J]. *Chem Central J*, 2010, 4(1): 1-8.
- [3] 朱广艳, 张志勇. 美国 EPA 农药登记残留试验中样品储藏稳定性试验[J]. *农药科学与管理*, 2014, 35(12): 30-37.  
Zhu GY, Zhang ZY. The US EPA storage stability of pesticide residue trial samples in test registration [J]. *Pest Sci Admin*, 2014, 35(12): 30-37.
- [4] OECD 506. Stability of pesticide residues in stored commodities [S].
- [5] EPA 712-C-95-177. Residue chemistry test guidelines OPPTS 860.1380 Storage stability data[S].
- [6] Uygun U, Özkara R, Özbey A, *et al.* Residue levels of malathion and fenitrothion and their metabolites in postharvest treated barley during storage and malting [J]. *Food Chem*, 2007, 100(3): 1165-1169.
- [7] Food and agriculture organization of the United Nations. FAO manual on the submission and evaluation of pesticide residues data [S].
- [8] Eagle DJ, Jones JLO, Jewell EJ. Determination of pesticides by gas chromatography and high pressure liquid chromatography. Soil analysis-instrumental techniques and related procedures [M]. New York: Marcel Dekker, 1983.
- [9] Afridia IAK, Parveen Z, Masud SZ. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage [J]. *J Stored Prod Res*, 2001, 1(39): 199-204.
- [10] Maštovská K, Lehotay SJ. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1040(2): 259-272.
- [11] 姜乃文. 样品基质溶液中农药残留的储存稳定性探索[D]. 北京: 中国农业大学, 2013.  
Jiang NW. The storage stability of pesticide residues in the sample matrix solution [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013.
- [12] Puchalski M, Horvath G, Loughran M, *et al.* Pesticide-contaminated soil sample during frozen storage [J]. *J Environ Qual*, 1999, 28(2): 726-729.
- [13] 杨艳梅, 郑毅, 范茂攀, 等. 氮对土壤中精甲霜灵残留量及其微生物的影响[J]. *西南林业大学学报*, 2016, 36(2): 36-41.

- Yang YM, Zheng Yi, Fan MT, *et al.* Influence of nitrogen for residues of metalaxyl-M and its microbes in soil [J]. *J Southwest Forestry Coll*, 2016, 36(2): 36–41.
- [14] Helmut R, Andreas PL, Marion H, *et al.* Behavior of PAHs during cold storage of historically contaminated soil samples [J]. *Chemosphere*, 2002, 49: 1239–1246.
- [15] 王素利, 陈振山, 江树人, 等. 农药残留样本贮存稳定性概述[C]. 农药与环境安全国际会议论文集, 2005: 297–302  
Wang SL, Chen ZS, Jiang SR, *et al.* Overview of storage stability of pesticide residue in test samples [C]. *International conference on pesticide and environment safety*, 2005: 297–302.
- [16] 罗香文, 严清平, 陈武瑛, 等. 土壤和水中啮氧菌酯的环境行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 926–930.  
Luo XW, Yan QP, Chen WY, *et al.* Environment behavior research about picoxystrobin in soil and water [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2016, 35(5): 926–930.
- [17] Feng XL, Ji R, Cao WL. Gas chromatography determination of the residues of difenoconazole in water and soil [J]. *Chem Environ Protect*, 2007, 27(1): 93–96.
- [18] 王素利. 农药残留样本储存与稳定性关系研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.  
Wang SL. Stability of stored pesticide residues in different matrix [D]. Beijing: China Agricultural University, 2007
- [19] Patsias J, Papadopoulou ME. Development of an automated on-line solid-phase extraction-high performance liquid chromatographic method for the analysis of aniline, phenol, caffeine and various selected substituted aniline and phenol compounds in aqueous matrices [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 904(2): 171–188.
- [20] Deplagne J, Vial J, Pichon V, *et al.* Feasibility study of a reference material for water chemistry: Long term stability of triazine and phenylurea residues stored in vials or polymeric sorbents [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1(1123): 31–37.
- [21] Liska I, Bilikova K. Stability of polar pesticides on disposable solid-phase extraction precolumns [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 795: 61–69.
- [22] Guilar C, Ferrer I, Borrull F, *et al.* Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 1999, 386: 237–248.
- [23] Chee KK, Wong MK, Lee HK. Determination of organochlorine pesticide in water by membranous solid-phase extraction, and in sediment by microwave-assisted solvent extraction with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 736: 211–218.
- [24] Lyytikainen M, Kukkonen JVK, Lydy MJ. Analysis of pesticides in water and sediment under different storage conditions using gas chromatography [J]. *Archives Environ Contam Toxicol*, 2003, 44 (4): 437–444.
- [25] Cengiz MF, Certel M, Göcmen H. Residue contents of DDVP (Dichlorvos) and diazinon applied on cucumbers grown in greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications [J]. *Food Chem*, 2006, 98(1): 127–135.
- [26] Athanasopoulos PE, Pappas C, Kyriakidis NV, *et al.* Degradation of methamidophos on soultanina grapes on the vines and during refrigerated storage [J]. *Food Chem*, 2005, 91(2): 235–240.
- [27] Uygun U, Özkara R, Özbey A, *et al.* Residue levels of malathion and fenitrothion and their metabolites in postharvest treated barley during storage and malting [J]. *Food Chem*, 2007, 100(3): 1165–1169.
- [28] Kobayashi H, Nishida M, Matano O, *et al.* Effect of cysteine on the stability of ethylenethiourea and ethylenebis (dithiocarbamate) in crops during storage and/or analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 1992, 40: 76–80.
- [29] Vladimir K, Jan Poustka. Stability of pesticides in plant extracts used as calibrants in the gas chromatographic analysis of residues [J]. *J Chromatogr A*, 1998, (800): 297–304.
- [30] Kobayashi, Jimbo H, Matano Y, *et al.* Stability of triflumizole and its metabolites in extracts from crops [J]. *J Pest Sci*, 1991, 16(3): 405–411.
- [31] 黄宝勇, 肖志勇, 欧阳喜辉, 等. 不同贮存条件对蔬菜基质中 13 种农药残留稳定性的影响[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(2): 29–34.  
Huang BY, Xiao ZY, Ouyang XH. The stability of 13 kinds of pesticide residues in vegetable under different storage conditions [J]. *Pest Sci Admin*, 2013, 34(2): 29–34.
- [32] Sabik H, Jeannot R. Stability of organophosphorus insecticides on graphitized carbon black extraction cartridges used for large volumes of surface water [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 879: 73–82.
- [33] IAKAfridi, ZParveen, SZMasud. Stability of organophospho-phate and pyrethroid pesticides on wheat in storage [J]. *J Stored Prod Res*, 2001, 37: 199–204.
- [34] Aboulfadl K, De Potter C, Prévost M, *et al.* Time-dependent integrity during storage of natural surface water samples for the trace analysis of pharmaceutical products, feminizing hormones and pesticides [J]. *Chem Central J*, 2010, 4(1): 1–8.
- [35] Athanasopoulos P, Kyriakidis NB, Georgitsanakou I. Effect of storage temperature on the degradation of dimethoate in fortified orange and peach Juices [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(10): 4896–4899.
- [36] Food and Agriculture Organization of the United Nations.[EB/OL] [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Report-2002/Deltamethrin.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report-2002/Deltamethrin.pdf).2016-7-10.
- [37] M Puchalski, G Horvath, M Loughran. Pesticide-contaminated soil sample stability during frozen storage [J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 726–729.
- [38] Sabik H, Jeannot R, Sauvard E. Stability of herbicides and their degradation products on graphitized carbon black extraction cartridges used for large volumes of surface water [J]. *Analisis*, 2000, 28(9): 835–843.
- [39] Crescenzi C, Corcia A, Madbouly MD, *et al.* Pesticide stability studies upon storage in a graphitized carbon black extraction cartridge [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(9): 2185–2190.
- [40] 常立群, 李素棉. 丁硫克百威在样品贮存中的稳定性研究[J]. 宁夏农林科技, 2015, 56(02): 33–34.  
Chang LQ, Li SM. Storage stability carbosulfan in test samples [J]. *Ningxia Agric Forest Sci Technol*, 2015, 56(02): 33–34.
- [41] 徐应明, 李军幸, 李卫国, 等. 丁硫克百威在韭菜和土壤中的残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(4): 484–487.  
Xu YM, Li JX, Li WG, *et al.* Research on sulfur, budweiser in leek and residues in the soil dynamic [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2003, 22(4): 484–487.
- [42] Bourne S. Preservation of organophosphorous pesticides in water samples [J]. *J Environ Sci Health Part B*, 1978, 13(2): 75–86.

- [43] Liska I, Brouwer ER, Ostheimer A, *et al.* Rapid screening of a large group of polar pesticides in river water by on-line trace enrichment and column liquid chromatography [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1992, 47(4): 267–291.
- [44] 邓家军, 张宇斌, 胡继伟, 等. 重金属离子对烟叶 SOD 活性的影响[J]. *湖北农业科学*, 2009, 48(5): 1171–1175.  
Deng JJ, Zhang YB, Hu JW, *et al.* The influence of heavy metal ions for activity of SOD in tobacco leaf [J]. *Hubei Agric Sci*, 2009, 48(5): 1171–1175.
- [45] 葛才林, 杨小勇, 朱红霞, 等. 重金属胁迫对水稻叶片过氧化氢酶活性和同功酶表达的影响[J]. *核农学报*, 2002, 16(4): 197–202.  
Xia CL, Yang XY, Zhu HX, *et al.* The influence of heavy metal stress on catalase activity and isoenzyme express in rice leaf [J]. *J Nuclear Agric Sci*, 2002, 16(4): 197–202.
- [46] 涂楚桥, 梁宏, 王光辉. Hg<sup>2+</sup> 离子与漆树漆酶相互作用的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(4): 572–574.  
Tu CQ, Liang H, Wang GH. Research about interaction of Hg<sup>2+</sup> and sumac laccase [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2000, 20(4): 572–574
- [47] Mouvet C, Jeannot R, Riolland H, *et al.* Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions [J]. *Chemosphere*, 1997, 5(35): 1083–1097.
- [48] 刘聪云. 农药残留在样本制备、食品加工及储存过程中的变化规律[D]. 北京: 中国农业大学, 2011.  
Liu CY. Studies on behavior of pesticide residue during sample preparation, food processing and storage [D]. Beijing: China Agricultural University, 2011
- [49] Zhang H, Chen Z, Yang G, *et al.* Microwave pretreatment and gas chromatography-mass spectrometry determination of herbicide residues in onion [J]. *Food Chem*, 2008, 108(1): 322–328
- [50] Jiang J, Li A, Li HY, *et al.* Microwave purification - gas chromatographic determination of 25 kinds of organophosphorus pesticide residues in green Chinese onion [J]. *Chromatography*, 2007, 25(3): 395–398.
- [51] 王建华, 张艺兵, 汤志旭, 等. 微波处理-气相色谱法测定含硫蔬菜中的多类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2005, 25(1): 100–102.  
Wang JH, Zhang YB, Tang ZX, *et al.* Microwave processing-gas chromatography determination of kinds of pesticide residues in sulfur-containing vegetables [J]. *J Instrum Anal*, 2005, 25(1): 100–102.
- [52] Hill A, Harris CA, Warburton AG. Effects of sample processing on pesticide residues in fruit and vegetables [J]. *Special Public Royal Society Chem*, 2000, 256: 41–58.

(责任编辑: 姚菲)

### 作者简介



卞艳丽, 硕士, 主要研究方向为农药残留与农产品安全。  
E-mail: bianyanli1@sina.com



刘丰茂, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留与农产品安全。  
E-mail: lfm2000@cau.edu.cn