

气相色谱串联质谱法测定精甲霜灵 在黄瓜和土壤中的残留行为

何宗桃¹, 肖成忠¹, 邓义才², 邓 军¹

(1. 张家界市农产品质量安全检验检测中心, 湖南张家界 427000;

2. 广东省农业科学院农产品公共监测中心, 广东广州 510640)

摘要: 提出了精甲霜灵在黄瓜和土壤中的气相色谱串联质谱的残留分析方法, 并于广东、山东和湖南三地进行了15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂在黄瓜上残留的田间试验, 研究了精甲霜灵在黄瓜和土壤中的消解动态和最终残留量。黄瓜和土壤通过乙腈提取、盐析和离心净化, 采用气质联用仪(GC-MSMA)检测。在0.05、0.1和1mg/kg等三个添加水平下, 精甲霜灵在黄瓜和土壤中的平均添加回收率分别为94.58%-105.52%和82.55%-100.97%, 相对标准偏差(RSD)在5.1%-8.6%和4.2%-6.4%, 最小检出量为0.05 μg, 最低检测浓度均为0.05mg/kg。田间试验结果表明: 精甲霜灵在黄瓜和土壤中的半衰期分别为4.8-10.5d和7.5-19.2d。最终残留量检测结果显示15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂用于防治黄瓜霜霉病, 施药剂量不超过225g a.i/hm², 最多施药3次, 安全间隔期为5天。

关键词: 精甲霜灵; 黄瓜; 土壤; 残留; 气相色谱串联质谱法

精甲霜灵(metalaxyl-M)是甲霜灵两个异构体中的一个, 是甲霜灵的高效体, 化学名称为N-(2-甲氧基乙酰基)-N-(2,6-二甲苯基)-D-丙氨酸甲酯。精甲霜灵是一种低毒广谱的氨基甲酸酯类杀菌剂, 具有药效高、内吸性强、双向传、残效期长等特点, 在同等防病效果的情况下, 只需甲霜灵用量的一半。在土壤中降解速度比较快, 提高了对使用者和环境的安全性, 对果蔬、烟草、粮油等作物上由霜霉菌、疫霉菌、腐霉菌所致的病害具有高效较好的防治效果, 毒性急、效果快, 但容易产生抗药性, 常与其他药剂混配使用, 如精甲霜灵氟吗啉、精甲霜灵恶霉灵、精甲霜灵锰锌等^[1-4]。

目前, 文献中已有精甲霜灵在烟叶、西瓜、马铃薯、西红柿、黄瓜等作物的残留动态研究报道, 未见精甲霜灵在黄瓜及土壤上的残留行为的相关报道。对精甲霜灵残留量的测定方法较多, 有液相色谱-串联质谱法、高效液相色谱法和气相色谱-质谱法。本试验提出了一种操作简单, 准确度和精密度均符合残留分析要求的精甲霜灵气相色谱串联质谱分析方法, 分析了精甲霜灵在黄瓜和土壤中的残留行为, 以期为黄瓜中精甲霜灵残留检测提供技术参考, 为甲霜灵在黄瓜上的安全使用提供依据。

基金项目: 农药登记残留试验项目(062-2014F292-1601)

作者简介: 何宗桃, 硕士, 农艺师, 主要从事农药残留检测、农产品质量安全及农药监管等工作。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

精甲霜灵标准品(某企业提供); 乙腈: 色谱纯; 丙酮: 色谱纯; 无水MgSO₄: 分析纯; NaCl: 分析纯。

气相色谱串联质谱仪(气相系统: 安捷伦7890B; 质谱系统: 安捷伦5977); 捣碎机; 电子天平; 精密移液枪; 高速离心机、氮吹仪以及其他实验室常用仪器设备。

1.2 田间试验设计

试验于2014—2015年在广东省广州市、山东省济南市、湖南省张家界市三地露天试验地进行。供试农药为15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂。按农药残留试验准则要求设计试验小区, 每小区面积20m², 各小区之间设隔离带保护行, 重复3次, 另设不施药对照区, 用来采集空白对照样品, 采用手动喷雾器喷雾施药, 整个试验阶段禁用与精甲霜灵类似的农药。

1.2.1 消解动态试验

黄瓜消解动态: 采用1次施药多次采样方法进行, 并做标记, 施药剂量为225 g a.i / hm²。在黄瓜生长到成熟个体一半大小时施药, 施药后2h、1、3、5、7、10、14、21、28d用随机方法在试验小区内不同位置采集确已着药、生长正常、无病害的黄瓜果实(2kg以上)。

土壤消解动态: 选一20m²无作物空白平整无植

被土地,以225g a.i / hm²施药浓度,按照当地黄瓜园的每亩喷药用水量换算出该小区的用药量和用水量,进行均匀喷雾。土壤取样时间同黄瓜动态样品,样品采集12点,取土深度为0~10cm,取样量不少于1kg。

1.2.2 最终残留试验

设两个施药剂量,分别为低剂量(150g a.i / hm²)和高剂量(225g a.i / hm²),施药次数为2次和3次,施药时间为黄瓜生长到成熟个体一半大小时,施药间隔期7d,每个处理重复3次,并做标记。于末次施药后1、2、3、5d采集黄瓜和土壤样品(取土深度为0~15cm)。

1.2.3 黄瓜果实和土壤样品预处理

黄瓜样品:将黄瓜取出果柄,切碎、混匀,四分法留样250g,于-20℃保存备用。土壤样品:去除石块、杂草及根茎等,过1mm孔径分样筛,混匀,四分法留样250g,于-20℃保存备用。

1.3 测定方法

1.3.1 黄瓜样品前处理

准确称取均质后的样本10g于离心管中,加入乙腈10ml,涡旋震荡1min,然后加入1.0g NaCl和4.0g无水MgSO₄涡旋1min,3800r/min离心5min,取上层清液1ml于5ml离心管中,氮吹仪吹干,用丙酮定容至1ml,过0.22 μm滤膜到自动进样瓶中,待测。

1.3.2 土壤样品前处理

准确称取捣碎的土壤样本5g于离心管中,加入乙腈10ml,涡旋震荡1min,然后加入1g NaCl和2g MgSO₄

涡旋1min,3800r/min离心5min。取上层清液1ml于5ml离心管中,氮吹仪吹干,用丙酮定容至1ml,过0.22 μm滤膜到自动进样瓶中,待测。

1.4 分析测定

色谱条件:色谱柱:HP-5MS石英毛细管色谱柱(30 m×0.250mm×0.25 μm);载气:高纯氮气(纯度不小于99.999%),恒流模式,流速1ml/min;进样口温度230℃;进样量1 μl;进样方式:不分流进样。柱温升温程序:柱初始温度120℃,保持1min,以30℃/min升至210℃,以5℃/min升至240℃,保持2min。后运行280℃,1 min。质谱条件:电子轰击离子源(EI);离子源温度230℃;四极杆温度150℃;传输线温度280℃;采集模式:全扫描和选择离子检测;溶剂延迟4min;全扫描范围m/z 50~500;选择定量离子m/z 160,选择定性离子m/z 160、234、249;进样量:1 μl。

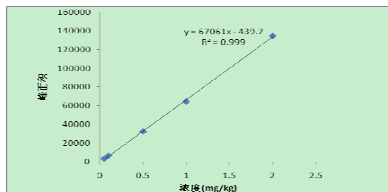
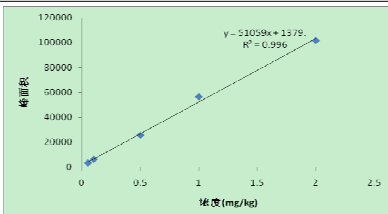
1.5 标准溶液的配制和标准曲线的配置

准确称取精甲霜灵标准品,用丙酮溶解配置成1000mg/L的标准储备液,分别用空白黄瓜提取液和空白土壤提取液准确配成0.05,0.10,0.50,1,2mg/L系列的黄瓜和土壤基质标准溶液,在上述色谱/质谱条件下进样测定,以精甲霜灵基质标准液浓度(x)与监测离子峰面积(y)制作标准曲线。

1.6 添加回收率试验

取未施用过精甲霜灵的黄瓜和土壤进行添加回收率试验,添加水平为0.05、0.50、1.00mg/kg,每档

表1 精甲霜灵的基质标准曲线

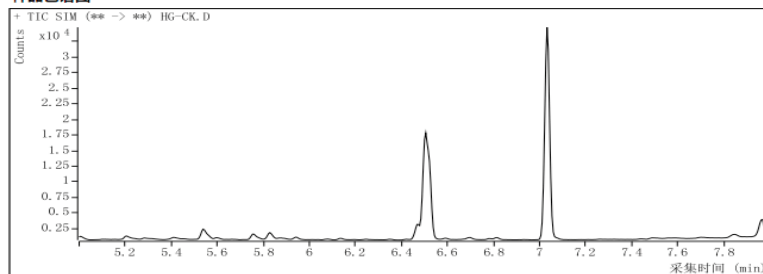
空白 基质	浓度 mg/kg	峰面积或峰高				曲线与方程	
		1	2	3	平均值	黄瓜基质: Y=67061x-439.7 R ² =0.999 土壤基质: Y=51059x+1379 R ² =0.996	
黄瓜	0.05	3 405	3 797	3 732	3 645		
	0.10	6 592	7 265	6 890	6 916		
	0.50	33 148	30 569	34 289	32 669		
	1.00	68 481	58 910	66 381	64 591		
	2.00	142 096	130925	131 233	134 751		
土壤	0.05	3 093	3 078	3 297	3 156		
	0.10	6 088	6 401	6 047	6 179		
	0.50	26 183	26 366	24 221	25 590		
	1.00	57 627	59 041	52 865	56 511		
	2.00	99 130	107356	98989	101825		

分析信息

采集时间 2014-11-18 08:54
位置 1
稀释因子 1
进样体积 1.00
样品类型 Blank

数据文件 HG-CK.D
样品名称 HG-CK
样品信息
采集方法文件 精甲霜灵-SIM-1
注释

样品色谱图



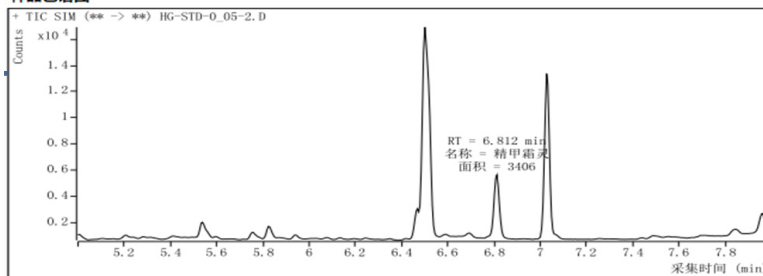
黄瓜添加CK

分析信息

采集时间 2014-11-18 09:29
位置 2
稀释因子 1
进样体积 1.00
样品类型 Calibration

数据文件 HG-STD-0_05-2.D
样品名称 HG-STD-0.05
样品信息
采集方法文件 精甲霜灵-SIM-1
注释

样品色谱图



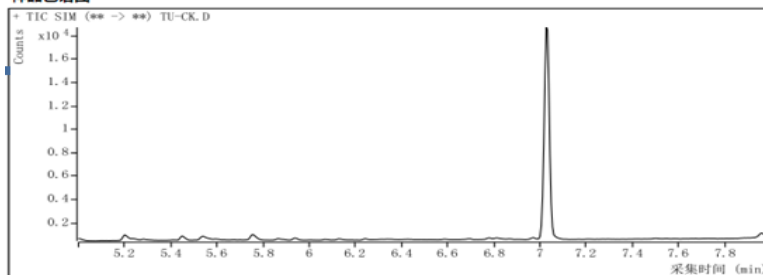
黄瓜添加0.05mg/kg

分析信息

采集时间 2014-11-14 10:26
位置 1
稀释因子 1
进样体积 1.00
样品类型 Blank

数据文件 TU-CK.D
样品名称 TU-CK
样品信息
采集方法文件 精甲霜灵-SIM-1
注释

样品色谱图



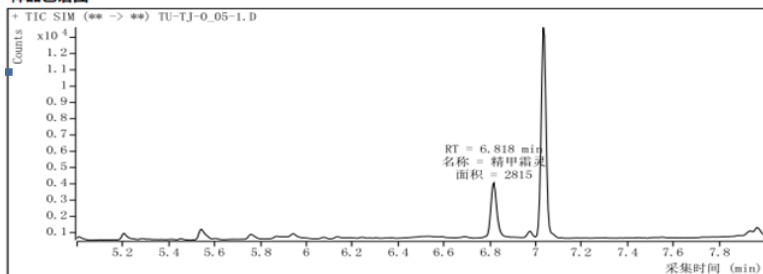
土壤添加CK

分析信息

采集时间 2014-11-13 17:09
位置 2
稀释因子 1
进样体积 1.00
样品类型 Sample

数据文件 TU-TJ-0_05-1.D
样品名称 TU-TJ-0_05-1
样品信息
采集方法文件 精甲霜灵-SIM-1
注释

样品色谱图



土壤添加0.05mg/kg

图1 精甲霜灵在黄瓜及土壤中的添加色谱图

表2 精甲霜灵在黄瓜及土壤中的添加回收率和相对标准偏差数据 (n=5)

样品 基质	检测限 (mg/kg)	添加浓度 (mg/kg)	回收率%					RSD (%)	
			1	2	3	4	5		平均值
黄瓜	0.05	0.05	107.25	102.52	101.30	91.08	99.63	100.35	5.9
		0.5	91.03	85.52	90.08	102.90	103.38	94.58	8.6
		1	105.77	108.30	104.31	111.81	97.39	105.52	5.1
土壤	0.05	0.05	87.68	91.92	81.10	93.34	87.32	88.27	5.4
		0.5	111.48	100.13	98.86	93.65	100.73	100.97	6.4
		1	77.95	85.92	79.72	84.36	84.80	82.55	4.2

表3 黄瓜中精甲霜灵的消解动态

时间 (d)	2014年						2015年					
	广州		济南		张家界		广州		济南		张家界	
	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%
0	<LOQ	-	0.15	-	0.13	-	0.10	-	0.082	-	0.098	-
1	<LOQ	-	0.12	20.0	<LOQ	-	0.027	73.70	0.065	20.66	0.072	25.92
3	<LOQ	-	0.17	-	<LOQ	-	0.040	60.01	0.064	21.57	0.042	56.81
5	<LOQ	-	0.050	66.7	0.060	-	0.020	79.79	0.063	23.21	0.046	53.33
7	<LOQ	-	0.065	56.7	<LOQ	-	-	-	0.043	47.33	0.033	65.78
10	<LOQ	-	<LOQ	-	0.080	-	0.013	87.03	0.055	33.19	0.022	77.56
14	<LOQ	-	<LOQ	-	0.052	-	0.017	83.26	0.027	67.15	0.024	75.59
21	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	0.011	89.09	0.016	80.30	0.021	78.79
28	<LOQ	-	-	-	<LOQ	-	0.004	95.89	0.006	92.24	0.011	89.15
方程	-	-	$y = 0.159e^{-0.144x}$		-	-	$y = 0.046e^{-0.083x}$		$y = 0.087e^{-0.086x}$		$y = 0.065e^{-0.066x}$	
R	-	-	0.766		-	-	0.886		0.974		0.924	
$T_{1/2}$	-	-	4.8		-	-	8.3		8.0		10.5	

表4 土壤中精甲霜灵的消解动态

时间 (d)	2014年						2015年					
	广州		济南		张家界		广州		济南		张家界	
	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%	残留量 mg/kg	消解率%
0	<LOQ	-	0.37	-	0.51	-	0.519	-	0.178	-	0.062	-
1	<LOQ	-	0.33	10.8	0.43	15.7	-	-	-	40.33	0.044	28.27
3	<LOQ	-	-	-	0.18	64.7	0.274	47.13	0.201	-	-	-
5	<LOQ	-	-	-	0.18	64.7	0.152	70.73	-	-	-	-
7	<LOQ	-	0.24	35.1	0.23	54.9	-	-	0.109	38.50	0.024	61.05
10	<LOQ	-	0.23	37.8	0.21	58.8	0.031	94.06	0.116	34.85	0.022	63.92
14	<LOQ	-	-	-	0.090	82.4	0.160	69.13	0.105	40.79	0.021	65.69
21	<LOQ	-	0.16	56.8	<LOQ	-	-	-	-	-	0.020	68.34
28	<LOQ	-	0.13	64.9	<LOQ	-	0.027	94.82	-	-	0.013	79.11
方程	-	-	$y = 0.337e^{-0.036x}$		$y = 0.396e^{-0.097x}$		$y = 0.3004e^{-0.092x}$		$y = 0.1877e^{-0.047x}$		$y = 0.0447e^{-0.047x}$	
R	-	-	0.986		0.838		0.786		0.855		0.912	
$T_{1/2}$	-	-	19.2		7.1		7.5		14.7		14.7	

表5 黄瓜中精甲霜灵的最终残留量

地点	剂量 ga. i/hm ²	次数	采收间 隔期	14年残留量				15年残留量			
				1	2	3	平均	1	2	3	平均
广州	150	2	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.073	0.08	<LOQ	—
			2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.058	0.055	—
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.058	0.052	—
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	225	2	1	<LOQ	0.05	0.06	—	0.062	<LOQ	0.075	—
			2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.11	0.056	0.053	0.073
			3	<LOQ	0.06	0.05	—	0.075	0.057	0.057	0.063
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.08	—
		3	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.056	0.05	<LOQ	—
			2	0.1	0.09	0.1	0.1	0.066	<LOQ	<LOQ	—
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.061	0.061	—
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
济南	150	2	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.073	0.075	0.12	0.09
			2	<LOQ	0.06	<LOQ	—	0.065	0.099	0.14	0.1
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.075	0.087	0.11	0.091
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.12	0.11	0.11	0.11
		3	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.054	<LOQ	0.054	—
			2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.069	<LOQ	0.05	—
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.073	0.058	0.11	0.079
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.05	0.085	0.1	0.079
	225	2	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.055	0.054	0.095	0.068
			2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.077	0.089	0.077	0.081
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.091	0.1	0.11	0.1
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.084	0.1	0.14	0.11
		3	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.08	0.083	0.08	0.081
			2	<LOQ	0.06	<LOQ	—	<LOQ	0.076	<LOQ	—
			3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.074	0.12	0.07	0.087
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.11	0.082	0.092	0.094
张家界	150	2	1	0.1	0.14	0.15	0.13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			2	0.11	0.14	0.1	0.12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			3	0.1	0.08	0.12	0.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			5	0.08	0.06	0.09	0.08	0.051	0.05	0.05	0.05
		3	1	0.13	0.11	0.15	0.13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			2	0.1	0.17	0.17	0.15	0.057	0.059	0.056	0.058
			3	0.11	0.13	0.13	0.12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			5	0.06	0.07	0.06	0.06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	225	2	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.068	0.068	0.069	0.068
			2	0.11	0.1	0.07	0.09	0.06	0.058	0.063	0.06
			3	0.08	0.07	0.07	0.07	0.057	0.054	0.054	0.055
			5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.087	0.085	0.089	0.087
		3	1	0.07	0.05	0.06	0.06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			2	0.09	0.08	0.09	0.09	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
			3	0.15	0.14	0.16	0.15	0.065	0.065	0.064	0.065
			5	0.14	0.1	0.15	0.13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

重复5次。

2 结果与分析

2.1 方法的线性范围、回收率、精密度及检出限

结果表明：在0.05~2mg/L范围内，精甲霜灵基质标准溶液浓度和测得的相应峰面积呈良好的线性关系（见表1），其黄瓜基质标准曲线方程为： $Y=67061x-439.7$ ，相关系数为： $R^2=0.999$ ；土壤基质标准曲线方程为： $Y=51059x+1379$ ，相关系数为： $R^2=0.996$ 。在0.05~1.00mg/kg添加水平下，精甲霜灵在黄瓜和土壤中的平均添加回收率分别为94.58%~105.52%和82.55%~100.97%，相对标准偏差（RSD）在5.1~8.6和4.2~6.4（见表2和图1）。精甲霜灵在上述仪器条件下的保留时间为6.81min，在黄瓜和土壤中的最小检出量均为0.05 μg，最低检测浓度均为0.05mg/kg，灵敏度和准确度符合农药残留准则的要求。

2.2 精甲霜灵在黄瓜上的消解动态

2014—2015年，在广东省广州市、山东省济南市、湖南省张家界市两年三地的消解试验结果（见表3）显示：2014年，施药2h后，精甲霜灵在三地黄瓜上的原始沉积量分别为<LOQ、0.15、0.13mg/kg；消解动态方程及半衰期分别为： $y=0.159e^{-0.144x}$ （济南，2014），在济南的半衰期为4.8天，2014年在广州和张家界无法拟合消解方程。2015年，施药2h后，精甲霜灵在三地的原始沉积量分别为0.10、0.082、0.098mg/kg；消解方程及半衰期分别为： $y=0.046e^{-0.083x}$ ，半衰期为8.3天（广州，2015年）， $y=0.0871e^{-0.086x}$ ，半衰期为8.0天（济南，2015年）， $y=0.0646e^{-0.066x}$ ，半衰期为10.5天（张家界，2015年）。

2.3 精甲霜灵在土壤上的消解动态

2014—2015年，在广东省广州市、山东省济南市、湖南省张家界市两年三地土壤上的消解试验结果（见表4）显示：2014年，施药2h后，精甲霜灵在三地土壤上的原始沉积量分别为<LOQ、0.37、0.51mg/kg；消解动态方程及半衰期分别为： $y=0.337e^{-0.036x}$ （济南，2014），半衰期为19.2天、 $y=0.396e^{-0.097x}$ ，半衰期为7.1天，2014年在广州拟合消解方程。2015年，施药2h后，精甲霜灵在三地的原始沉积量分别为0.519、0.178、0.062mg/kg；消解方程及半衰期分别为： $y=0.3004e^{-0.092x}$ ，半衰期为7.5天（广州，2015年）， $y=0.1877e^{-0.047x}$ ，半衰期为14.7天（济南，

2015年）， $y=0.0646e^{-0.066x}$ ，半衰期为14.7天（张家界，2015年）。

2.4 精甲霜灵在黄瓜和土壤中的最终残留量

2014—2015年，在广东省广州市、山东省济南市、湖南省张家界市两年三地的黄瓜和土壤上的最终残留检测结果（见表4）表明：15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂以低剂量（150 g a.i / hm²）和高剂量（225g a.i / hm²）施药2次和3次，精甲霜灵的残留量与施药浓度、施药次数基本上呈正相关，施药浓度越高、次数越多，残留量越高；精甲霜灵的残留量与采收间隔期呈负相关，采收时间距最后一次施药时间越长，残留量越低（见表5）。

3 结论

本研究采用精甲霜灵在黄瓜和土壤中残留量的前处理和气相色谱串联质谱上的检测方法，并进行了15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂在黄瓜和土壤中的消解动态和最终残留试验。消解动态结果表明：精甲霜灵在黄瓜和土壤中的半衰期分别为4.8~10.5d和7.5~19.2d。最终残留量检测结果显示：15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂用于防治黄瓜霜霉病，施药剂量不超过225g a.i / hm²，最多施药3次，安全间隔期为5天，收获的黄瓜中精甲霜灵的最大残留量为0.17mg/kg，符合我国制定精甲霜灵在黄瓜上的最大残留限量值为0.5mg/kg（GB 2763-2016）。合理使用建议：15%精甲霜灵氟吗啉可湿性粉剂防治黄瓜霜霉病，按照推荐剂量150~225 g a.i/hm²，施药2次，施药间隔7d，最后一次施药距采收间隔期为5d。

参考文献

- [1] 王文桥,王丽,韩秀英,等. 北方五省(区)马铃薯晚疫病病菌对甲霜灵和精甲霜灵的敏感性检测[J]. 植物保护, 2012, 38 (3):116-121.
- [2] 张蕊蕊,胡伟群,朱卫刚. 精甲霜灵与代森锰锌混配防治烟草黑胫病的增效作用[J]. 浙江农业科学, 2017, 58 (5):823-825.
- [3] 蒋梦云,巩文雯,刘庆菊,等. 辣椒及土壤中咯菌腈、精甲霜灵和溴氰虫酰胺的残留及消解动态研究[J]. 广东农业科学, 2018, 45 (11):60-67.
- [4] 李义强,曹爱华,马强,等. 精甲霜灵在烟叶和土壤中的残留量和降解规律[J]. 烟草科技, 2008 (6): 56-59.