

嘧草醚在水稻及其环境中的残留

贾浩然, 张月, 李卫, 李保同*, 石绪根, 汤丽梅

(江西农业大学 国土资源与环境学院, 南昌 330045)

摘要: 采用改良的 QuEChERS-高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS) 技术, 建立了嘧草醚在水稻及其环境中残留量的检测方法。样品经 $V(\text{乙腈}):V(\text{甲酸})=199:1$ 的混合溶液提取, 由十八烷基键合硅胶 (C_{18}) 或 C_{18} + 丙基乙二胺 (PSA) 吸附剂净化。以 $V(\text{乙腈}):V(0.1\% \text{甲酸水溶液})=70:30$ 的混合溶液为流动相, 经 ZORBAX Eclipse XDB- C_{18} 色谱柱分离, 采用电喷雾正离子 (ESI⁺) 模式扫描, HPLC-MS 检测, 外标法定量。结果表明: 在 0.01~1 mg/L 范围内嘧草醚的峰面积与其质量浓度间线性关系良好, 在乙腈、稻田水、土壤、稻株、糙米和稻壳中的相关系数均大于 0.99。嘧草醚在稻田水中的检出限 (LOD) 为 0.0015 mg/L, 定量限 (LOQ) 为 0.005 mg/L, 在土壤、糙米、稻壳和稻株中的 LOD 分别为 0.003、0.015、0.015 和 0.003 mg/kg, LOQ 分别为 0.01、0.05、0.05 和 0.01 mg/kg。在 0.005、0.01 和 0.1 mg/L (或 mg/kg) 添加水平下, 嘧草醚在稻田水、土壤和糙米中的平均回收率分别为 95~109%、92%~106% 和 89%~107%, 相对标准偏差 (RSD) 分别为 3.0%~5.0%、1.1%~2.9% 和 3.1%~3.7%; 在稻壳和稻株中的平均回收率分别为 95%~102% 和 93%~107%, RSD 分别为 1.1%~3.8% 和 3.5%~9.9%。该方法灵敏度、精密度和准确度均符合农药残留分析要求。

关键词: 嘧草醚; 水稻; 残留; QuEChERS; 高效液相色谱-质谱

中图分类号: S482.4; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)02-0250-05

Residue of pyriminobac-methyl in rice and environment

JIA Haoran, ZHANG Yue, LI Wei, LI Baotong*, SHI Xugen, TANG Limei

(College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: A method was developed for the determination of pyriminobac-methyl residues in rice and environment by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS) coupled with modified QuEChERS. The samples were extracted with a solvent mixture, $V(\text{acetonitrile}):V(\text{formic acid})=199:1$, and then purified by octadecylsilane bonded silica (C_{18}) or C_{18} + primary secondary amine (PSA) adsorbents. The analytes were separated on a ZORBAX SB C_{18} column using a solvent mixture, $V(\text{acetonitrile}):V(0.1\% \text{formic acid aqueous solution})=70:30$, as mobile phase. Pyriminobac-methyl was detected by HPLC-MS with an electrospray ionization source (ESI⁺) in positive mode. Quantization was performed using external standard method. The results showed good linear relationship between the peak area of pyriminobac-methyl and its mass concentration in the range

收稿日期: 2019-01-07; 录用日期: 2019-03-01.

基金项目: “十三五”国家重点研发计划 (2017YFD0301604); 江西省科技计划项目 (20161BAB214173).

作者简介: 贾浩然, 女, 硕士研究生, E-mail: JHR9501@163.com; *李保同, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农药学研究, E-mail: libt66@163.com

from 0.01 mg/L to 1 mg/L. And the correlation coefficients in acetonitrile, paddy water, soil, rice stalk, brown rice and rice husk were all above 0.99. The limit of detection (LOD) for pyriminobac-methyl was 0.0015 mg/L in paddy water, while the limit of quantification (LOQ) was 0.005 mg/L. The LOD were 0.003, 0.015, 0.015 and 0.003 mg/kg in soil, brown rice, rice hull and rice stalk, respectively, while the corresponding LOQ were 0.01, 0.05, 0.05 and 0.01 mg/kg, respectively. The average spiked recoveries of pyriminobac-methyl at three spiked levels of 0.005, 0.01 and 0.1 mg/L (or mg/kg) in paddy water, soil and brown rice were 95%-109%, 92%-106% and 89%-107%, respectively, with the relative standard deviation (RSD) of 3.0%-5.0%, 1.1%-2.9% and 3.1%-3.7%, respectively. The average spiked recoveries in rice hull and rice stalk were 95%-102% and 93%-107%, respectively, with the RSD of 1.1%-3.8% and 3.5%-9.9%, respectively. The sensitivity, precision and accuracy of the method meet the requirements of pesticide residue analysis.

Keywords: pyriminobac-methyl; rice; residue; QuEChERS; high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS)

杂草是制约水稻优质、高产和稳产的重要因素之一^[1-2]。近年来,随着中国耕作制度的改变,杂草的发生与危害日趋加重,对水稻生长和产量构成严重威胁^[3-4],目前仍主要采用化学农药防治稻田杂草^[5]。嘧草醚(pyriminobac-methyl)是由日本组合化学工业株式会社开发的一种选择性传导型水杨酸类除草剂,其作用机理是抑制植物体内乙酰乳酸合成酶活性,干扰支链氨基酸合成代谢而表现除草活性^[6],主要用于稻田稗草 *Echinochloa* spp. 和小龄千金子 *Leptochloa chinensis* (L.) Nees. 的防治,具有良好的应用前景^[7]。目前,对嘧草醚的研究主要集中于其应用技术开发与推广^[8-9],有关其分析方法报道较少。刘淑杰等^[10]介绍了嘧草醚原药的高效液相色谱检测方法,秦美玲等^[11]建立了稻米中嘧草醚的液相色谱-串联质谱检测方法,有关其在稻田稻株及其环境中的残留分析方法未见报道。

QuEChERS 法因操作简便、成本低廉和净化效率高等被广泛用于多种农药残留分析的前处理^[12-13],而 HPLC-MS 因灵敏度高、分离能力强和适应性广等已成农药残留分析的首选检测方法^[14]。因此,本研究中样品采用酸化的乙腈提取, C₁₈ 及其与 PSA 结合的分散固相萃取吸附剂净化, HPLC-MS 检测,建立了嘧草醚在稻田稻株及其环境中的残留分析方法,旨在为其使用后的环境行为及残留规律研究提供检测依据,为该农药在其他农作物中的残留分析方法开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪,配自动进样装置(美国 Agilent 公司); Agilent 6120 质谱仪,配单级四极杆液-质联用仪(美国 Agilent 公司); ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm) 色谱柱(美国 Agilent 公司); 分析天平(±0.1 mg, 梅特勒 ME 204); Eppendorf 5805GG769152 高速大容量冷冻离心机(德国艾本德股份有限公司); FW80 高速万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器厂); XH-C 旋涡混合器(常州越新仪器制造有限公司); Milli-Q Advantage AW 超纯水系统(美国 Millipore 公司); 过滤器(过滤膜孔径约 0.22 μm)。

99% (E)-嘧草醚(pyriminobac-methyl) 标准品(上海甄准生物科技有限公司); 10% 嘧草醚可湿性粉剂(北京新禾丰有限公司)。88% 甲酸(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙腈和甲醇(色谱纯)及其他分析纯试剂(西陇科学股份有限公司); C₁₈ 吸附剂和 PSA 吸附剂(Agela Technologies)。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品制备

稻田水:在试验稻田小区内随机 5 点取水样 1000 mL,混匀,过滤,待提取。

土壤:在试验小区内随机 5 点取土表 0~20 cm 深的稻田土壤约 1 kg,混匀后晾干,过 20 目筛(孔径 0.9 mm),四分法缩分留样 500 g,待提取。

稻株:在试验小区内随机 5 点取稻株约 1 kg,剪成 0.5 cm 左右小段,混匀后捣碎,四分法缩分

留样 500 g, 待提取。

糙米和稻壳: 水稻成熟后, 在试验小区内随机 5 点采集稻谷约 1 kg, 脱壳, 糙米和稻壳分别粉碎, 四分法缩分留样 500 g, 待提取。

1.2.2 样品提取 分别称取 5 g 土壤、糙米、稻壳或稻秆样品于 100 mL 离心管内, 加入适量超纯水(土壤和糙米 5 mL, 稻壳和稻秆 10 mL), 静置 30 min; 量取 5 mL 水样于 100 mL 离心管内。向以上 5 种基质内各加入 10 mL 0.5% (体积分数, 下同) 甲酸-乙腈混合溶液, 匀浆振荡 2 min; 加入 3 g 硫酸镁和 2 g 氯化钠匀浆振荡 1 min, 于 5 000 r/min 下离心 5.0 min, 待净化。

1.2.3 样品净化 取上清液 5 mL 置于 15 mL 离心管中, 水样、土壤和糙米各加入 150 mg C_{18} 和 0.5 g 硫酸镁吸附剂, 稻壳和稻秆各加入 150 mg C_{18} 、100 mg PSA 和 0.5 g 硫酸镁吸附剂, 匀浆振荡 1 min, 于 5 000 r/min 下离心 5.0 min; 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 待 HPLC-MS 测定。

1.3 检测条件

色谱条件: 流动相为 $V(\text{乙腈}):V(0.1\% \text{ 甲酸水溶液}) = 70:30$ 的混合溶液; 流速 0.8 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 10 μL 。

质谱条件: 电喷雾正离子扫描 (ESI⁺); SIM m/z 384.4; 毛细管电压 $\pm 3\ 000\ \text{V}$; 干燥气 (氮气) 流速 12.0 L/min; 雾化气压力 35~45 kPa; 干燥气温度 350 $^{\circ}\text{C}$; 碰撞诱导解离电压 152 V; 增益 10.00; 驻留 590; 相对驻留 100%。

1.4 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

准确称取啞草醚标准品 10.0 mg 于 10.0 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容至刻度, 配制成质量浓度为 1000.0 mg/L 的标准储备液, 密封, 于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。用 $V(\text{乙腈}):V(0.1\% \text{ 甲酸水溶液}) = 70:30$ 的混合溶液将其稀释成质量浓度为 0.01、0.06、0.1、0.3、0.6 和 1 mg/L 的标准工作溶液, 备用。

称取空白样品, 按 1.2 节的方法前处理后获得空白基质液, 利用该空白基质液稀释标准品溶液, 配成质量浓度为 0.01、0.06、0.3、0.6 和 1 mg/L 的基质匹配标准液, 以目标物的质量浓度为横坐标, 定量离子的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

以基质标准曲线斜率除以溶剂标准曲线斜率的比值评价基质效应 (M_E): 若 $M_E > 1.1$, 为基质增强效应; $M_E < 0.9$, 为基质减弱效应; $0.9 \leq M_E \leq 1.1$, 则基质效应可以忽略^[15-16]。

2 结果与讨论

2.1 QuEChERS 前处理优化

2.1.1 提取溶剂的选择 以稻田水为研究对象, 在 0.01 和 0.1 mg/L 添加水平下比较了 5 种溶剂 (甲醇、乙腈、二氯甲烷、丙酮和乙酸乙酯) 对啞草醚回收率的影响。结果发现: 以乙腈为提取溶剂时, 啞草醚的回收率最高, 在此基础上进一步比较了在乙腈中添加一定体积分数 (0、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.8% 和 1%) 的甲酸对啞草醚回收率的影响。结果表明: 在 0.01 和 0.1 mg/L 添加水平下, 当甲酸体积分数达到 0.5% 时, 啞草醚回收率达峰值, 分别为 97% 和 101%。因此选用 0.5% 甲酸-乙腈作为样品前处理的提取溶剂。

2.1.2 净化剂种类与用量的选择 考察了不同用量下 PSA 和 C_{18} 对啞草醚回收率的影响。用 0.5% 甲酸-乙腈将啞草醚标准品分别配制成质量浓度为 0.01 和 0.1 mg/L 的标准溶液, 按照 1.2 节的方法处理后, 以不同添加量 (0、50、100、150、200、250、300 mg) PSA 和 C_{18} 与 0.5 g 硫酸镁组合, 测定啞草醚的回收率。结果显示: 当 PSA 和 C_{18} 添加量为 0~200 mg 时, 啞草醚的回收率为 99%~104%, 且在添加量为 150 mg 时, 啞草醚回收率达到峰值。而当添加量超过 200 mg 时, 啞草醚的回收率略有下降, 这与秦美玲^[11]报道的结果一致。

随后, 以稻田水、土壤、糙米、稻壳和稻秆为基质, 在 0.01 mg/kg 添加水平下, 以回收率和净化效果为主要指标, 比较了 150 mg PSA + 0.5 g 硫酸镁和 150 mg C_{18} + 0.5 g 硫酸镁 2 种净化方式的净化效果。结果显示: 水样、土壤和糙米基质采用 150 mg C_{18} + 0.5 g 硫酸镁净化后, 提取液清澈透明, 色素等杂质去除效果明显, 啞草醚回收率在 92%~107% 之间, 且明显高于 150 mg PSA + 0.5 g 硫酸镁处理的回收率; 稻壳和稻秆基质采用 2 种方式净化后, 提取液外观均显淡黄色, 杂质去除不彻底, 对检测干扰较大, 啞草醚的回收率也较低。

最后, 比较了在 0.01 mg/kg 添加水平下, 150 mg C_{18} + 0.5 g 硫酸镁 + 不同量 PSA (50、100、150、200 mg) 组合对稻壳和稻秆基质的净化效果。结果显示: 在稻壳和稻秆基质中加入 150 mg C_{18} + 0.5 g 硫酸镁后再加入适量的 PSA 吸附剂, 可显著改善

净化效果, 提取液外观清澈透明, 嘧草醚回收率显著提高, 其中 150 mg C₁₈ + 0.5 g 硫酸镁 + 100 mg PSA 组合的净化方式效果最好, 在稻壳和稻秆中的平均回收率分别达 95% 和 103%。

综合考虑净化剂对色素的吸附能力、去除杂质效果以及对回收率的影响等因素, 最终水样、土壤和糙米选用 150 mg C₁₈ + 0.5 g 硫酸镁作为净化吸附剂, 而稻壳和稻秆选用 150 mg C₁₈ + 100 mg PSA + 0.5 g 硫酸镁作为净化吸附剂。

2.2 HPLC-MS/MS 测定条件优化

2.2.1 高效液相色谱条件的优化 分别考察乙腈-水、乙腈-0.1% 甲酸水溶液作为流动相对 1.0 mg/L 嘧草醚标准溶液色谱分离的影响。结果发现: 当乙腈和 0.1% 甲酸水溶液体积比为 70 : 30 时, 保留时间适中, 峰型最佳, 峰面积最大。因此, 最终确定乙腈与 0.1% 甲酸水溶液流动相的体积比为 70 : 30。

2.2.2 质谱条件的优化 将 1.0 mg/L 嘧草醚标准溶液在电喷雾正负电离 ESI(+/-) 模式下进行全扫描 (m/z 100~800), 正离子模式下获得嘧草醚 m/z 384.4 为最强有效峰, 选择其作为母离子进一步优化质谱参数。在 SIM 模式下, 对碰撞诱导解离电压、毛细管电压等参数进一步优化^[11], 确定最终的质谱条件见 1.3 节。

2.3 方法的线性范围、检出限及定量限

由表 1 可知: 嘧草醚在乙腈、稻田水、土壤、稻株、糙米和稻壳中线性关系良好, 且均呈基质减弱效应。

表 1 不同基质的线性方程、相关系数和基质效应

Table 1 Linear equations, correlation coefficients and matrix effects for different matrix

基质 Matrix	回归方程 Regression equation	相关系数 r	基质效应 Matrix effects/%
乙腈 Acetonitrile	$y = 224\ 668x + 1\ 580.7$	0.999 9	-
稻田水 Paddy water	$y = 168\ 830x + 4\ 019.4$	0.995 6	0.75
土壤 Soil	$y = 142\ 470x + 4\ 879.7$	0.995 2	0.63
稻株 Rice plant	$y = 160\ 478x + 2\ 137.1$	0.990 3	0.71
糙米 Brown rice	$y = 173\ 932x + 342.35$	0.998 7	0.77
稻壳 Rice husk	$y = 142\ 176x + 1\ 117.2$	0.998 2	0.63

嘧草醚在稻田水中的 LOD 为 0.015 mg/L, LOQ 为 0.005 mg/L, 在土壤、糙米、稻壳和稻株中的 LOD 分别为 0.003、0.015、0.015 和 0.003 mg/kg, LOQ 分别为 0.01、0.05、0.05 和 0.01 mg/kg。

2.4 方法的准确度和精密度

在空白样品中分别添加一定体积的嘧草醚标准溶液, 添加水平分别为 0.005、0.01、0.1 (mg/L 或 mg/kg), 采用 1.2 前处理方法测定回收率。结果表明: 嘧草醚在稻田水、土壤和糙米中的平均回收率分为 95%~109%、92%~106% 和 89%~107%, RSD 分别为 3.0%~5.0%、1.1%~2.9% 和 3.1%~3.8%; 在稻壳和稻株中的平均回收率分别为 95%~102% 和 93%~107%, RSD 分别为 1.1%~3.8% 和 3.5%~9.9%, 均符合农药残留分析的要求^[17-18] (见表 2)。

表 2 嘧草醚在稻田水、土壤、糙米、稻壳和稻株中的添加回收率及相对标准偏差

Table 2 Recoveries of pyriminobac-methyl in paddy water, soil, brown rice, rice hull and rice stalk ($n=5$)

样品 Sample	添加水平 Spiked level/ (mg/L or mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
稻田水 Paddy water	0.005	109	5.0
	0.01	107	5.0
	0.1	95	3.0
土壤 Soil	0.005	106	2.9
	0.01	92	1.1
	0.1	92	1.3
糙米 Brown rice	0.005	107	3.6
	0.01	102	3.7
	0.1	89	3.1
稻壳 Rice husk	0.005	102	3.8
	0.01	95	1.6
	0.1	99	1.1
稻株 Rice plant	0.005	93	4.4
	0.01	103	9.9
	0.1	107	3.5

2.5 实际样品的测定

采用本研究建立的分析方法, 2018 年分别在江西省宜春市上高县泗溪镇曾家村和南昌市经开区蛟桥镇枫景村双季稻试验田设置施药小区和空白对照, 10% 嘧草醚可湿性粉剂按有效成分 90 g/hm² (1.5 倍推荐剂量) 和 120 g/hm² (2 倍推荐剂量) 在早稻和晚稻移栽后 7 d 施药 1 次, 于水稻收割时采样, 在土壤、糙米、稻壳和稻株中均未检出嘧草醚残留。目前, 中国尚未制定大米中嘧草醚的最大残留限量 (MRL), 参照日本和韩国嘧草醚在糙米中的 MRL 值 0.05 mg/kg^[11], 该方法可满足大米等样品中嘧草醚农药残留检测的要求。

3 结论

本研究采用改良的 QuEChERS 前处理方法结合 HPLC-MS 技术,建立了稻田水、土壤、糙米、稻壳和稻株中嘧草醚残留量的检测方法,比较了甲酸-乙腈不同配比提取体系对嘧草醚提取回收率的影响,考察了分散固相萃取吸附剂种类(PSA 和 C_{18})和用量对净化效果的影响,优化了前处理提取和净化的过程。该方法操作简单、检测快速和灵敏度高,在定性和定量方面均能满足嘧草醚残留分析的要求。

参考文献 (Reference):

- [1] 程勇翔,王秀珍,郭建平,等. 中国水稻生产的时空动态分析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(17): 3473-3485.
CHENG Y X, WANG X Z, GUO J P, et al. The temporal-spatial dynamic analysis of China rice production[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012, 45(17): 3473-3485.
- [2] 张纪利,吴尚,石绪根,等. 稗草对双季稻生长的影响及其防除经济阈值研究[J]. 草业学报, 2015, 24(8): 44-52.
ZHANG J L, WU S, SHI X G, et al. Influence of barnyardgrass (*Echinochloa crusgalli*) on the growth of double-cropping paddy rice and its economic threshold[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2015, 24(8): 44-52.
- [3] 李保同,张建中,吴建富,等. 全程机械化生产对双季稻病虫害发生及产量的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(19): 71-78.
LI B T, ZHANG J Z, WU J F, et al. Effects of techniques of paddy field production mechanization on occurrence of diseases, insect pests, weeds and yield of double-cropping rice[J]. Transac Chin Soc Agric Eng, 2013, 29(19): 71-78.
- [4] 程家安,祝增荣. 中国水稻病虫害治理 60 年: 问题与对策[J]. 植物保护学报, 2017, 44(6): 885-895.
CHENG J A, ZHU Z R. Development of rice pest management in the past 60 years in China: problems and strategies[J]. J Plant Prot, 2017, 44(6): 885-895.
- [5] 郭慧芳,方继朝,束兆林,等. 氟虫腈对水稻害虫的作用特点及应用[J]. 植物保护学报, 2001, 28(3): 259-264.
GUO H F, FANG J C, SHU Z L, et al. Laboratory tests and field trials of fipronil against rice insect pests[J]. J Plant Prot, 2001, 28(3): 259-264.
- [6] 程志明. 除草剂嘧草醚的开发[J]. 世界农药, 2003, 25(1): 1-6.
CHENG Z M. Development of herbicide pyriminobac-methyl[J]. World Pestic, 2003, 25(1): 1-6.
- [7] 沈国辉,杨烈. 嘧草醚 (pyriminobac-methyl) 防除稻田稗草试验[J]. 世界农药, 2001, 23(2): 51-53.
SHEN G H, YANG L. Control effect of pyriminobac-methyl on barnyardgrass in paddy field[J]. World Pestic, 2001, 23(2): 51-53.
- [8] 张特,赵强,康正华,等. 啶啉(氧) 硫苯甲酸类除草剂研究进展[J]. 植物保护, 2018, 44(2): 22-28.
ZHANG T, ZHAO Q, KANG Z H, et al. Advances in pyrimidinyl (oxy) thiobenzoic acid herbicides[J]. Plant Prot, 2018, 44(2): 22-28.
- [9] 吴雄哲,杨玉廷,金春兰. 嘧草醚对大叶龄稗草的室内防除效果及对水稻的安全性研究[J]. 现代农药, 2010, 9(4): 46-47.
WU X Z, YANG Y T, JIN C L. Control effects on barnyard grass and safety on rice of pyriminobac-methyl in greenhouse[J]. Mod Agrochem, 2010, 9(4): 46-47.
- [10] 刘淑杰,吴公信,梁敏. 嘧草醚原药的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2011, 50(9): 659-660.
LIU S J, WU G X, LIANG M. Determination of pyriminobac-methyl TC by HPLC[J]. Agrochemicals, 2011, 50(9): 659-660.
- [11] 秦美玲,柴爽爽,马有宁,等. 基于 QuEChERS-液相色谱-串联质谱法测定稻米中嘧草醚和双草醚残留[J]. 色谱, 2017, 35(7): 719-723.
QIN M L, CHAI S S, MA Y N, et al. Determination of pyriminobac-methyl and bispyribac-sodium residues in rice by liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on QuEChERS[J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(7): 719-723.
- [12] 蔡霖,席普宇,谢晴,等. QuEChERS 方法联合 HPLC-MS/MS 和 GC-MS 测定土壤中 110 种农药残留[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1680-1688.
CAI L, XI P Y, XIE Q, et al. Development of a multiresidue method for determination of 110 pesticide residues in soil using QuEChERS-HPLC-MS/MS and QuEChERS-GC-MS[J]. J Agro-environ Sci, 2017, 36(8): 1680-1688.
- [13] 闫震,聂继云,徐国锋,等. 超高效液相色谱-串联质谱法对比 4 种净化方式对不同色素含量基质中 19 种农药残留检测的影响[J]. 分析测试学报, 2014, 33(9): 1000-1009.
YAN Z, NIE J Y, XU G F, et al. Effects of four kinds of purification methods for determination of 19 pesticide residues in substrates of different pigments analyzed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Instrum Anal, 2014, 33(9): 1000-1009.
- [14] 王济世,贺泽英,徐亚平,等. 自动 QuEChERS 方法结合液相色谱串联质谱对玉米中 133 种农药的多残留分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 605-612.
WANG J S, HE Z Y, XU Y P, et al. Multiresidue analysis of 133 pesticides in corn using automatic QuEChERS with LC-MS/MS[J]. J Agro-environ Sci, 2018, 37(3): 605-612.
- [15] ZHU Y L, LIU X G, XU J, et al. Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr, 2013, 1299: 71-77.
- [16] 彭家慧,廖丽萍,聂思桥,等. 三氟苯啶啉在水稻、土壤和田水中的残留分析方法[J]. 农药, 2018, 57(1): 50-53.
PENG J H, LIAO L P, NIE S Q, et al. Analysis of triflumezopyrim residues in rice, soil and field water[J]. Agrochemicals, 2018, 57(1): 50-53.
- [17] 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 Agricultural Press, 2004.
- [18] 姜桦韬,尤祥伟,牛纪军,等. 丙硫咪唑在烟草中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2019, 21(1): 105-111.
JIANG H T, YOU X W, NIU J J, et al. Residue and dissipation dynamics of albendazole in tobacco[J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(1): 105-111.

(责任编辑: 曲来娥)