

QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定大米中 7 种除草剂残留

徐江艳¹, 施 瑛¹, 高贝贝², 张召贤², 温 勇², 吕 波^{*1}

(1. 南京农业大学 理学院, 南京 210095; 2. 南京农业大学 植物保护学院, 南京 210095)

摘要: 建立了同时测定大米中西草净、异丙隆、苜蓿磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵 7 种除草剂残留的 QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱 (HPLC-MS/MS Triple TOF) 方法。样品经 V (乙酸乙酯) : V (水) = 80 : 20 混合溶液提取, 以 N -丙基乙二胺 (PSA) 为吸附剂进行基质分散萃取净化, 采用 HPLC-MS/MS Triple TOF 检测, 外标法定量。结果表明: 7 种除草剂在一定的质量浓度范围内, 其峰面积与对应的质量浓度间线性关系良好, 相关系数均大于 0.99; 西草净、异丙隆、苜蓿磺隆和莎稗磷在 0.001、0.01、0.05 mg/kg 3 个添加水平下的平均回收率在 75%~108% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 1.1%~7.0% ($n = 5$) 之间, 定量限 (LOQ) 均为 0.001 mg/kg; 乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵在 0.01、0.05 和 1 mg/kg 3 个添加水平下的平均回收率在 81%~108% 之间, RSD 在 2.7%~9.0% 之间, LOQ 均为 0.01 mg/kg。该方法样品前处理简单快速, 方法灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留检测要求, 可用于大米中西草净、异丙隆、苜蓿磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵残留的同时检测。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱; 大米; 除草剂; 残留

中图分类号: S482.4; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)04-0468-07

Simultaneous determination of seven herbicide residues in rice using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry Triple TOF

XU Jiangyan¹, SHI Ying¹, GAO Beibei², ZHANG Zhaoxian², WEN Yong², LYU Bo^{*1}

(1. College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: A multi-residue method was established to simultaneously determine seven herbicides (simetryn, isoproturon, bensulfuron methyl, anilofos, oxyfluorfen, oxadiazon and pendimethalin) in rice using QuEChERS and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry Triple TOF (HPLC-MS/MS Triple TOF). The samples were extracted with a mixture of ethyl acetate and water ($V_{\text{ethyl acetate}} : V_{\text{water}} = 80 : 20$), purified by dispersive solid phase extraction with primary secondary amine (PSA), and detected by HPLC-MS/MS Triple TOF using the external standard method for

收稿日期: 2019-02-01; 录用日期: 2019-04-30.

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目 (Y0201700423); 国家重点研发计划项目 (2018YFD0200503).

作者简介: 徐江艳, 女, 实验师, 主要从事农药化学相关研究, **E-mail:** xujiangyan@njau.edu.cn; *吕波, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 博士, 副教授, 主要从事农药化学相关教学及研究, **E-mail:** njndlb@njau.edu.cn

quantitative analysis. Good linearity was achieved with a correlation coefficient of 0.99. The average recoveries of simetryn, isoproturon, bensulfuron methyl and anilofos ranged from 75% to 108% with the spiked levels of 0.001, 0.01 and 0.05 mg/kg. And the relative standard deviation (RSD) ranged from 1.1% to 7.0% ($n = 5$). The limits of quantification (LOQs) of all those herbicides were 0.001 mg/kg. The average recoveries of oxyfluorfen, oxadiazon and pendimethalin ranged from 81% to 108% with the spiked levels of 0.01, 0.05 and 1 mg/kg. And the RSD ranged from 2.9 % to 9.0% ($n = 5$). And their LOQs were 0.01 mg/kg. This method is simple and rapid. Its sensitivity, accuracy and precision can meet the requirements of the pesticide residue analysis. Therefore, this method can be applied to the simultaneous analysis of simetryn, isoproturon, bensulfuron methyl, anilofos, oxyfluorfen, oxadiazon and pendimethalin in rice.

Keywords: QuEChERS; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry Triple TOF (HPLC-MS/MS Triple TOF); rice; herbicide; residue

西草净、异丙隆、苄嘧磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵属于不同化学结构类型的水稻田常用高效低毒除草剂。虽然除草剂的直接毒性较低,但长期进食除草剂残留超标的食物,除草剂会在体内积累,对人类健康造成潜在危害^[1-3]。根据中国食品中农药残留标准规定:西草净、异丙隆、乙氧氟草醚和噁草酮在糙米上的最大残留限量(MRL)为 0.05 mg/kg,苄嘧磺隆在大米和糙米上的 MRL 值为 0.05 mg/kg,莎稗磷和二甲戊灵在糙米上的 MRL 值为 0.1 mg/kg^[4]。随着对除草剂“减施增效”要求的不断提高,除草剂复配施用现象增多^[5-8],对更低剂量的多种除草剂残留同时检测提出了更高的要求。

目前,关于谷物中除草剂残留分析的方法主要有气相色谱法(GC)^[9]、高效液相色谱法(HPLC)^[10-12]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS)^[13]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[14-19]等,其中,LC-MS/MS 技术结合 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 前处理方法,简化了操作步骤,缩短了分析时间,具有灵敏度高、检出限低和准确性高等优点,已成为谷物中除草剂残留分析的重要手段。例如:Zhong 等^[18]采用 QuEChERS 和 LC-MS/MS 联用技术建立了玉米中双氟磺草胺、氟氧吡氧乙酸以及氟氧吡氧乙酸异辛酯的多残留检测方法;Ni 等^[19]采用 QuEChERS 联合 LC-MS/MS 技术分别建立了大米、玉米、小麦和大豆中乙氧氟草醚等 4 种磺酰脲类除草剂的残留检测方法。但目前尚未见有关同时测定谷物中西草净、异丙隆、苄嘧磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵 7 种除草剂残留的报道。此

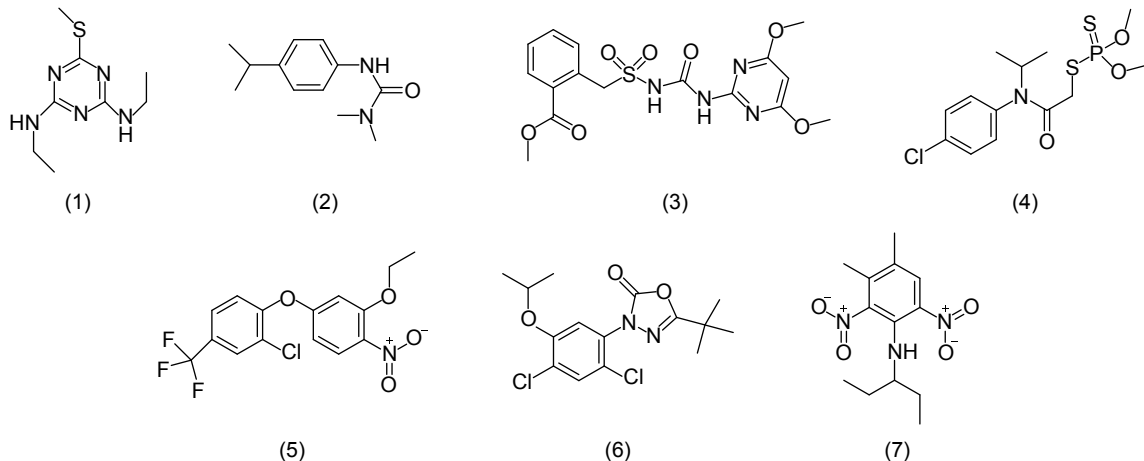
外,现已报道的有关谷物中除草剂残留的 LC-MS/MS 检测技术,大都采用三重四极杆质谱(QQQ)。与之比较,四极杆飞行时间质谱(MS/MS Triple TOF)不仅可达到 QQQ 的定量灵敏度,且具有更高的分辨率、更简单的质谱条件优化方法和更快的扫描速率,可以获得具有更高准确度的质谱数据和定量限。因此,本研究采用 MS/MS Triple TOF 检测技术,结合 QuEChERS 前处理方法,建立了 QuEChERS-HPLC-MS/MS Triple TOF 同时测定大米中 7 种稻田常用除草剂残留的分析方法。

1 材料与amp;方法

1.1 药剂、试剂与仪器

西草净(simetryn)、异丙隆(isoproturon)、苄嘧磺隆(bensulfuron methyl)、莎稗磷(anilofos)、乙氧氟草醚(oxyfluorfen)、噁草酮(oxadiazon)和二甲戊灵(pendimethalin)标准品,纯度均大于 97% (上海市农药研究所有限公司),其结构式见图式 1; *N*-丙基乙二胺(PSA)吸附剂(美国 Agilent 公司);乙酸乙酯和乙腈均为色谱纯,甲酸为质谱纯(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

LC-20AD 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); Triple TOF 5600 飞行时间质谱仪(美国 Sciex 公司); ES125SM 十万分之一电子天平(瑞士 Precisa 公司); FW135 中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); T25-S1 Ultra-Turrax 匀浆机(德国 IKA-Werke 公司); JN25-12D 超声波清洗机(宁波江南仪器厂); TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂); R-3 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); 0.22 μm 滤膜(天津腾达公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。



图式 1 西草净 (1)、异丙隆 (2)、苄嘧磺隆 (3)、莎稗磷 (4)、乙氧氟草醚 (5)、噁草酮 (6) 及二甲戊灵 (7) 结构式

Scheme 1 Structural formula of simetryn (1), isoproturon (2), bensulfuron methyl (3), anilofos (4), oxyfluorfen (5), oxadiazon (6) and pendimethalin (7)

1.2 样品前处理方法

准确称取粉碎过筛 (孔径 0.25 mm) 的大米样品 10.00 g 于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL *V*(乙酸乙酯): *V*(水) = 80 : 20 的混合溶液, 涡旋 5 min, 超声 10 min; 加入 4.0 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 于 4 000 r/min 下离心 5 min; 取上清液, 于 40 °C 旋转蒸发至近干, 用乙腈定容至 1 mL。经 50 mg PSA 净化, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 待检测。

1.3 HPLC-MS/MS 检测条件

色谱条件: Phenomenex Kinetex C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm); 柱温 40 °C; 流速 0.25 mL/min; 进样量 1 μL; 以乙腈和含体积分数 0.1% 甲酸的水溶液为流动相进行梯度洗脱, 洗脱条件见表 1。

质谱条件: 采用电喷雾离子源正离子扫描模式, 离子喷雾电压 5 500 V, 离子源温度 550 °C, 雾化气 448 kPa, 辅助气 448 kPa, 气帘气 241 kPa;

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions

时间 Time/min	流速 Velocity/(mL/min)	流动相 Mobile phase/%	
		乙腈 Acetonitrile	0.1% 甲酸水溶液 0.1% Formic acid in water
0	0.25	10	90
2	0.25	40	60
4	0.25	60	40
7.5	0.25	66	34
12	0.25	66	34
12.1	0.25	10	90
13	0.25	10	90

质谱数据采集模式为高分辨飞行时间质谱全扫描并同时触发采集高分辨二级质谱 (TOF MS IDA MS-MS) 模式, TOF-MS 扫描范围 *m/z* 100~600, IDA MS-MS 扫描范围 *m/z* 100~600, 去簇电压 80 V, MS-MS 碰撞能量 35 eV, 扩展碰撞能量 15 eV。

1.4 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

1.4.1 标准储备液的配制 分别准确称取一定量的 7 种除草剂标准品, 用乙腈溶解并定容至 10 mL, 配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液, 于 4 °C 冰箱保存。

1.4.2 混合标准溶液的配制 分别准确移取 1.0 mL 标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释并定容, 配成质量浓度为 10 mg/L 的混合标准储备液, 于 4 °C 冰箱保存。准确移取适量混合标准储备液, 用乙腈逐级稀释, 配制成质量浓度分别为 1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005 和 0.001 mg/L 的系列混合标准溶液。

1.4.3 基质匹配混合标准溶液的配制 取空白大米样品, 按 1.2 节方法处理。向空白基质中定量添加上述混合标准溶液, 分别配制成质量浓度为 1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005 和 0.001 mg/L 的系列基质匹配混合标准溶液。

取系列混合标准溶液与基质匹配混合标准溶液, 分别按 1.3 节条件测定, 通过 Multiquant 软件提取目标物一级母离子的峰面积进行定量分析, 以质量浓度为横坐标, 以一级母离子峰面积为纵坐标, 绘制溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线。

1.5 添加回收试验

向大米空白样品中准确添加 7 种除草剂的混

合标准溶液, 根据已规定的 MRL 值, 分别制备 3 个水平的添加样品, 每个水平重复 5 次。其中, 西草净、异丙隆、苄嘧磺隆和莎稗磷的添加水平均为 0.001、0.01 和 0.05 mg/kg, 乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵的添加水平均为 0.01、0.05 和 1 mg/kg。和 1.2 节方法进行样品前处理和 1.3 节条件测定, 计算平均添加回收率和相对标准偏差 (RSD)。

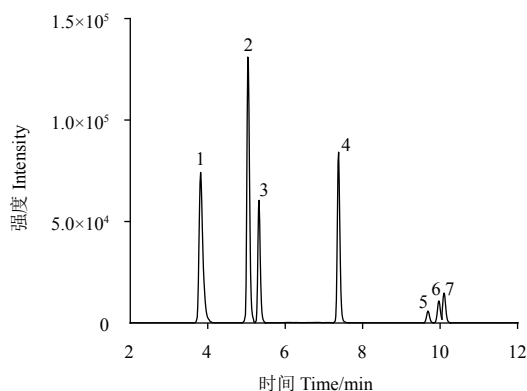
2 结果与讨论

2.1 色谱及质谱条件的选择

通过比较 ESI 正/负离子检测模式下 7 种除草剂质谱的响应值, 发现 7 种除草剂在 ESI⁺ 模式下均可得到稳定的 [M + H]⁺ 离子峰, 且其响应值会明显优于负离子模式, 因此本研究选择在 ESI⁺ 模式下分析样品。乙腈-水是液相色谱-质谱分析中常用的流动相, 本研究采用乙腈-0.1% 甲酸水为流动相时, 7 种除草剂均可得到很好的色谱响应值。图 1 为 7 种除草剂 [M + H]⁺ 提取离子流色谱图。为获得精确二级质谱谱图, 排除检测假阳性, 在 TOF IDA MS-MS 检测时, 优化检测条件, 设置二级质谱的碰撞能量为 35 eV、扩展碰撞能量为 15 eV, 使各待测目标物均获得了一张由 20、35 和 50 eV 3 种碰撞能下质谱图叠加而成的 MS-MS 谱图 (图 2)。

2.2 前处理方法的选择

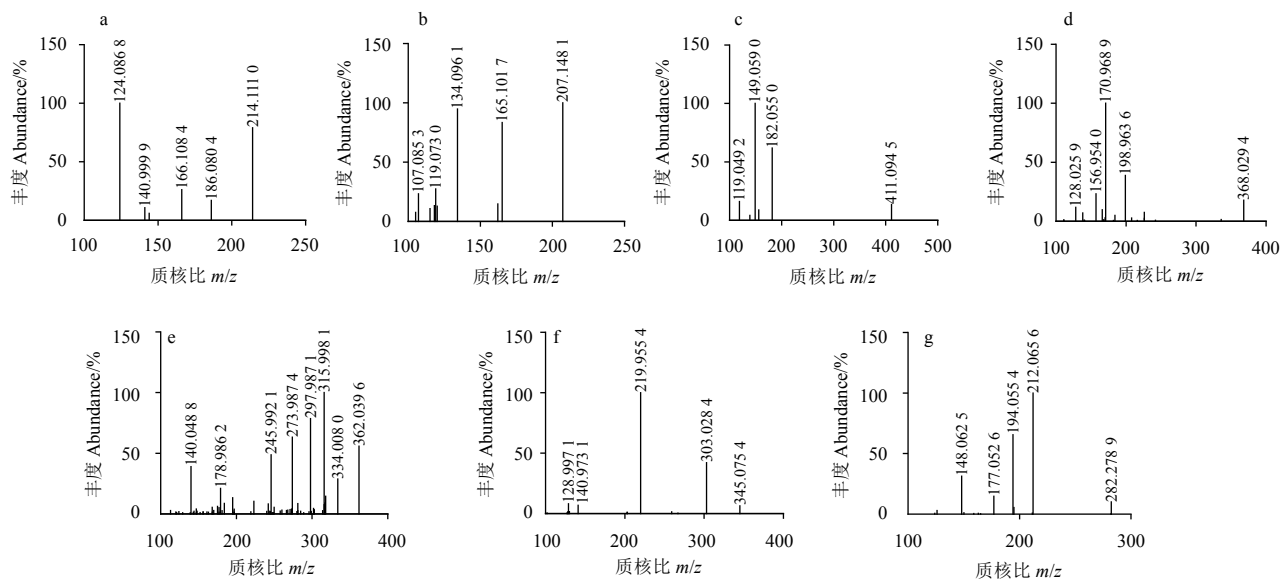
在传统 QuEChERS 方法中, 典型的提取溶剂



1. 西草净 simetryn; 2. 异丙隆 isoproturon; 3. 苄嘧磺隆 bensulfuron methyl; 4. 莎稗磷 anilofos; 5. 乙氧氟草醚 oxyfluorfen; 6. 噁草酮 oxadiazon; 7. 二甲戊灵 pendimethalin.

图 1 7 种除草剂标准溶液 (0.05 mg/L) 的提取离子流色谱图
Fig. 1 Extracted chromatograms of seven herbicide standards (0.05 mg/L)

为乙腈, 而随着 QuEChERS 方法研究的不断发展, 在实际研究中, 研究人员会尝试不同的提取溶剂, 以期获得更高的回收率^[20]。本研究考察了在 0.05 mg/kg 添加水平下, 分别以 $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=80:20$ 和 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{水})=80:20$ 的混合溶液为提取溶剂时 7 种除草剂的回收率情况。结果 (图 3) 表明: 采用 2 种提取溶剂, 除草剂的回收率均符合残留试验要求^[21], 但后者的回收率整体上优于前者, 考虑到乙酸乙酯的毒性低于乙腈, 因此本研究选择 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{水})=80:20$ 的混合溶液作为提取溶剂。



a. 西草净 simetryn; b. 异丙隆 isoproturon; c. 苄嘧磺隆 bensulfuron methyl; d. 莎稗磷 anilofos; e. 乙氧氟草醚 oxyfluorfen; f. 噁草酮 oxadiazon; g. 二甲戊灵 pendimethalin.

图 2 7 种除草剂标准溶液 (0.05 mg/L) 的 TOF MS-MS 二级质谱图

Fig. 2 TOF MS-MS spectra of seven herbicide standards (0.05 mg/L)

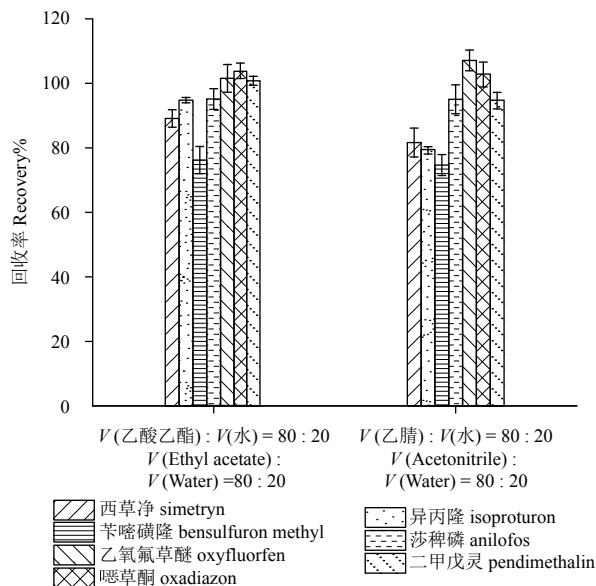


图3 不同提取溶剂对7种除草剂提取效果的影响
(0.05 mg/kg, $n = 3$)

Fig. 3 The extraction efficiency by different extraction solvents (0.05 mg/kg, $n = 3$)

石墨化碳黑 (GCB) 和 PSA 是 QuEChERS 方法中常用的净化剂, GCB 可以去除叶绿素等大分子杂质, 但会吸附某些具有环状结构的农药, PSA 可以去除极性有机酸、脂类和糖类。基于稻米提取液颜色较浅, 本研究选用 50 mg PSA 作为净化剂, 结果发现, 净化效果和 7 种除草剂的回收率均能满足残留试验要求^[21]。因此, 最终选择 50 mg PSA 作为吸附剂来净化样品。

2.3 方法的线性范围和基质效应

按 1.4 节配制系列混合标准溶液与基质匹配混

合标准溶液, 按 1.3 节的条件测定并绘制标准曲线, 结果 (表 2) 表明: 在一定的线性范围内, 7 种除草剂的质量浓度与对应的峰面积间均呈良好线性关系, 相关系数均大于 0.99。

本研究采用基质匹配标准曲线与溶剂标准曲线斜率的比值来评价基质效应, 即当比值在 0.8~1.2 之间时表现为弱基质效应, 当比值小于 0.8 时为基质抑制效应, 当比值大于 1.2 时为基质增强效应^[22]。结果 (表 2) 表明: 乙氧氟草醚、西草净和噁草酮的基质效应在 0.66~0.77 之间, 表现为基质抑制效应; 异丙隆、二甲戊灵、苄嘧磺隆和莎稗磷的基质效应在 0.81~0.99 之间, 表现为弱基质效应。因此, 为消除基质效应的干扰, 保证方法的灵敏度和检测结果的准确性, 本研究采用基质匹配标准曲线进行定量分析。

2.4 方法的准确度、精密度和灵敏度

结果 (表 3) 显示: 在 0.001、0.01 和 0.05 mg/kg 3 个添加水平下, 西草净、异丙隆、苄嘧磺隆和莎稗磷的平均回收率在 75%~108% 之间, RSD 在 1.1%~7.0% 之间; 在 0.01、0.05 和 1 mg/kg 3 个添加水平下, 乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵的平均回收率在 81%~108% 之间, RSD 在 2.7%~9.0% 之间。以获得合格回收率和 RSD 的最低添加水平为定量限 (LOQ) 来衡量方法的灵敏度。结果 (表 2) 表明: 西草净、异丙隆、苄嘧磺隆和莎稗磷的 LOQ 为 0.001 mg/kg, 乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵的 LOQ 为 0.01 mg/kg。本方法 7 种除草剂的定量限均低于中国国家标准中已规定的 MRL

表 2 7 种除草剂的线性关系、基质效应和定量限

Table 2 Linear relationships, matrix effects and LOQs of 7 herbicides

除草剂 Herbicide	基质 Matrix	线性范围 Linear range/(mg/L)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 r	基质效应 Matrix effect	定量限 LOQ/(mg/kg)
西草净 simetryn	溶剂 Solvent	0.001~1	$y = 1.10 \times 10^7 x + 1.31 \times 10^4$	0.996 6	0.70	0.001
	大米 Rice	0.001~1	$y = 7.74 \times 10^6 x + 1.88 \times 10^4$	0.994 2		
异丙隆 isoproturon	溶剂 Solvent	0.001~0.5	$y = 1.11 \times 10^7 x + 2.61 \times 10^3$	0.994 9	0.81	0.001
	大米 Rice	0.001~0.5	$y = 8.94 \times 10^6 x + 8.49 \times 10^3$	0.995 7		
苄嘧磺隆 bensulfuron methyl	溶剂 Solvent	0.001~0.5	$y = 5.49 \times 10^6 x + 5.47 \times 10^3$	0.994 0	0.91	0.001
	大米 Rice	0.001~0.5	$y = 5.02 \times 10^6 x + 2.03 \times 10^4$	0.995 0		
莎稗磷 anilofos	溶剂 Solvent	0.001~0.5	$y = 5.40 \times 10^6 x + 1.32 \times 10^3$	0.994 8	0.99	0.001
	大米 Rice	0.001~0.5	$y = 5.38 \times 10^6 x + 3.23 \times 10^3$	0.991 4		
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	溶剂 Solvent	0.005~1	$y = 8.35 \times 10^5 x - 1.43 \times 10^3$	0.997 2	0.66	0.01
	大米 Rice	0.005~1	$y = 5.48 \times 10^5 x + 3.23 \times 10^3$	0.996 9		
噁草酮 Oxadiazon	溶剂 Solvent	0.005~1	$y = 1.48 \times 10^6 x + 2.01 \times 10^3$	0.993 2	0.77	0.01
	大米 Rice	0.005~1	$y = 1.14 \times 10^6 x + 2.50 \times 10^3$	0.995 9		
二甲戊灵 Pendimethalin	溶剂 Solvent	0.005~1	$y = 1.14 \times 10^6 x - 7.46 \times 10^2$	0.996 9	0.88	0.01
	大米 Rice	0.005~1	$y = 9.99 \times 10^5 x + 3.22 \times 10^3$	0.997 7		

表 3 7 种除草剂在大米中的平均添加回收率和相对标准偏差 (RSD) ($n = 5$)

Table 3 The average recoveries and RSD of 7 herbicides in rice ($n = 5$)

除草剂 Herbicide	添加水平 Spiked level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	RSD/%
西草净 simetryn	0.001	81	6.4
	0.01	91	4.2
	0.05	87	5.1
异丙隆 isoproturon	0.001	108	3.8
	0.01	83	3.4
	0.05	86	2.5
苄嘧磺隆 bensulfuron methyl	0.001	86	7.0
	0.01	84	5.4
	0.05	87	7.0
莎稗磷 anilofos	0.001	82	2.7
	0.01	100	4.3
	0.05	75	1.1
乙氧氟草醚 oxyfluorfen	0.01	108	5.3
	0.05	100	4.5
	1	83	9.0
噁草酮 oxadiazon	0.01	83	4.7
	0.05	89	6.2
	1	89	8.6
二甲戊灵 pendimethalin	0.01	81	3.1
	0.05	91	2.7
	1	85	7.3

值^[4]。可见, 本方法的各项指标均能满足农药残留测定的要求^[21]。

2.5 实际样品的测定

采用本研究建立的除草剂残留分析方法, 对市场随机抽取的 7 份大米样品进行检测。结果表明: 苄嘧磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、噁草酮和二甲戊灵的残留量均低于 LOQ; 4 份样品中检出西草净, 含量分别为 0.003 1、0.002 7、0.007 3 和 0.005 1 mg/kg; 2 份样品中检出异丙隆, 含量分别为 0.001 4 和 0.001 6 mg/kg。两者残留量均远低于中国国家标准中规定的西草净和异丙隆在糙米上的 MRL 值 (0.05 mg/kg)^[4]。可见, 7 份购自市场的大米样品中除草剂残留量均未超标。

3 结论

本研究通过优化样品提取方法和液相色谱-串联质谱检测条件, 建立了 QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱同时测定大米中西草净、异丙隆、苄嘧磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、

噁草酮和二甲戊灵残留的方法。本方法样品前处理操作简单, 方法的线性范围、检测限、定量限、平均添加回收率及其相对标准偏差等指标均满足农药残留分析要求, 适用于大米中常用除草剂多残留的快速、准确性和定量分析。

参考文献 (References):

- [1] BARANOWSKA I, BARCHAŃSKA H, PACAK E. Procedures of trophic chain samples preparation for determination of triazines by HPLC and metals by ICP-AES methods[J]. *Environ Pollut*, 2006, 143(2): 206-211.
- [2] AHMAD M I, USMAN A, AHMAD M. Computational study involving identification of endocrine disrupting potential of herbicides: Its implication in TDS and cancer progression in CRPC patients[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 395-403.
- [3] VAN BRUGGEN A H C, HE M M, SHIN K, et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate[J]. *Sci Total Environ*, 2018, 616-617: 255-268.
- [4] 国家食品安全标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
National food safety standard-maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2016[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2016.
- [5] 吴翠霞, 孙健, 杨娜. 二甲戊乐灵与乙氧氟草醚混用室内联合毒力测定[J]. *农药研究与应用*, 2008, 12(5): 32-33.
WU C X, SUN J, YANG N. The toxicity assessment of pendimethalin and oxyfluorfen combination in greenhouse[J]. *Agrochem Res Appl*, 2008, 12(5): 32-33.
- [6] 张启高, 孙俊铭, 韦刚. 50%二甲戊乐灵·苄嘧磺隆·异丙隆WP防除旱直播稻田杂草效果研究[J]. *安徽农学通报(上半月刊)*, 2009, 15(7): 197-199.
ZHANG Q G, SUN J M, WEI G. Study on the control efficacy of pendimethalin·bensulfuron methyl·isoproturon 50% WP on the weeds in drought-seeded paddy fields[J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2009, 15(7): 197-199.
- [7] 黄坤敏, 高振兴, 史文琦, 等. 20%苄嘧磺隆·莎稗磷可湿性粉剂防除水稻移栽田杂草效果[J]. *江西农业学报*, 2013, 25(3): 54-57.
HUANG K M, GAO Z X, SHI W Q, et al. Control effects of wettable powder of 20% bensulfuron-methyl·anilofos on weeds in transplanted rice field[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2013, 25(3): 54-57.
- [8] 林丽, 李真. 25%噁草酮·西草净乳油防除水稻田杂草试验效果[J]. *农药*, 2017, 56(12): 926-927.
LIN L, LI Z. Control efficacy of oxadiazon·simetryn 25% EC on the weeds in transplant rice field[J]. *Agrochemicals*, 2017, 56(12): 926-927.
- [9] LIU D, QIAN C F, MIN S G, et al. Determination of herbicide residues in grain and soil by gel permeation chromatography[J]. *Asian J Chem*, 2012, 24(7): 2957-2960.
- [10] TANG K J, GU X H, LUO Q S, et al. Preparation of molecularly imprinted polymer for use as SPE adsorbent for the simultaneous determination of five sulphonylurea herbicides by HPLC[J]. *Food Chem*, 2014, 150: 106-112.
- [11] 洪海燕, 殷培军, 魏艳, 等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定玉米中 7 种苯氧羧酸类除草剂的残留[J]. *农药学报*, 2010, 12(3): 344-348.

- HONG H Y, YIN P J, WEI Y, et al. Residual analysis of 7 phenoxyacid herbicides in corn by MSPD-HPLC[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2010, 12(3): 344-348.
- [12] KAUR P, KAUR P, DUHAN A, et al. Effect of long-term application of pretilachlor on its persistence and residues in paddy crop[J]. *Environ Technol*, 2017, 38(19): 2410-2415.
- [13] LUCINI L, MOLINARI G P. Detection of the herbicide fenoxaprop-P-ethyl, its agronomic safener isoxadifen ethyl and their metabolites residue in rice[J]. *Qual Assur Saf Crop Foods*, 2011, 3(2): 63-68.
- [14] KANG S, CHANG N, ZHAO Y, et al. Development of a method for the simultaneous determination of six sulfonylurea herbicides in wheat, rice, and corn by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(18): 9776-9781.
- [15] 郭立群, 徐军, 董丰收, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测玉米及其土壤中烟嘧磺隆、莠去津及氯氟吡氧乙酸残留[J]. *农药学报*, 2012, 14(2): 177-184.
- GUO L Q, XU J, DONG F S, et al. Simultaneous determination of nicosulfuron, atrazine and fluroxypyr in soil and corn by ultraperformance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2012, 14(2): 177-184.
- [16] 李慧晨, 尤祥伟, 刘丰茂, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测稻田中吡嘧磺隆和苯噻酰草胺残留[J]. *农药学报*, 2014, 16(6): 728-733.
- LI H C, YOU X W, LIU F M, et al. Simultaneous determination of pyrazosulfuron-ethyl and mefenacet residues in rice by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2014, 16(6): 728-733.
- [17] LEE Y J, RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, et al. Detection of three herbicide, and one metabolite, residues in brown rice and rice straw using various versions of the QuEChERS method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2016, 210: 442-450.
- [18] ZHONG M M, WANG T L, DONG B Z, et al. QuEChERS-based study on residue determination and dissipation of three herbicides in corn fields using HPLC-MS/MS[J]. *Toxicol Environ Chem*, 2016, 98(2): 216-225.
- [19] NI Y X, YANG H, ZHANG H T, et al. Analysis of four sulfonylurea herbicides in cereals using modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe sample preparation method coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1537: 27-34.
- [20] NIKOLIĆ J S, MITIĆ V D, STANKOV JOVANOVIĆ V P, et al. Novel sorbent and solvent combination for QuEChERS soil sample preparation for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Lett*, 2018, 51(7): 1087-1107.
- [21] 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788—2018[S].北京: 中华人民共和国农业农村部, 2018.
- Guideline for the testing of pesticide residues in crops: NY/T 788—2018[S]. Beijing: Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, 2018.
- [22] YANG P, CHANG J S, WONG J W, et al. Effect of sample dilution on matrix effects in pesticide analysis of several matrices by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(21): 5169-5177.

(责任编辑: 曲来娥)