

水稻中嘧草醚顺反异构体的检测及储藏稳定性

王全胜, 付 岩, 张 亮, 凌淑萍, 吴银良*

(宁波市农业科学研究院, 宁波 315040)

摘 要: **目的** 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric, UPLC-MS/MS)检测水稻(糙米、谷壳、秸秆)样品中嘧草醚顺反异构体(*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚的残留量, 考察嘧草醚顺反异构体在水稻中的储藏稳定性。**方法** 样品经乙腈提取, N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)净化, 上清液过膜后采用 UPLC-MS/MS 进行测定, 外标法定量。**结果** 本方法在 0.0001~0.0500 mg/L 范围内线性响应良好($r^2 \geq 0.9995$)。在 0.010、0.10 和 1.0 mg/kg 添加水平下, (*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚的平均回收率分别为 95.1%~109%和 96.4%~110%, 相对标准偏差均小于 7.12%($n=5$), 方法检出限为 0.01 $\mu\text{g/kg}$ 。糙米、谷壳和水稻秸秆样品在-18 $^{\circ}\text{C}$ 储藏条件下, (*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚的平均降解率均小于 30%。**结论** 本方法具有准确和灵敏的特点, 能满足水稻中嘧草醚顺反异构体残留量的定量分析要求。-18 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, (*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚在水稻(糙米、谷壳、秸秆)样品中的储藏稳定期至少为 182 d。

关键词: 嘧草醚顺反异构体; 水稻; 超高效液相色谱-串联质谱法; 储藏稳定性

Determination of pyriminobac-methyl isomers in paddy and its storage stability

WANG Quan-Sheng, FU Yan, ZHANG Liang, LING Shu-Ping, WU Yin-Liang*

(Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315040, China)

ABSTRACT: Objective To determine the residues of pyriminobac-methyl isomers (*E*)-azoxystrobin and (*Z*)-azoxystrobin in paddy (brown rice, husk and straw) by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and investigate the storage stability of the pyriminobac-methyl isomers in paddy. **Methods** The samples were extracted with acetate, and then purified with primary secondary amine (PSA) sorbent, finally detected by UPLC-MS/MS after filtering the supernatant. The samples were quantified by external standard method. **Results** This method had a good linear response in the range of 0.0001–0.0500 mg/L with correlation coefficients r^2 no less than 0.9995. The average recoveries of (*E*)-pyriminobac-methyl and (*Z*)-pyriminobac-methyl at 3 spiked levels (0.010, 0.1 and 1.0 mg/kg) were 95.1%–109% and 96.4%–110%, respectively. The relative standard deviations (RSDs) were less than 7.12% ($n=5$), and the limits of detection (LOD) was 0.01 $\mu\text{g/kg}$. The average degradation rates of (*E*)-azoxystrobin and (*Z*)-azoxystrobin were less than 30% for crude rice, chaff and rice straw samples stored at -18 $^{\circ}\text{C}$. **Conclusion** This method is accurate and sensitive, and can meet the requirements of quantitative analysis of pyriminobac-methyl isomers residues in paddy. At -18 $^{\circ}\text{C}$, the storage stability period of

基金项目: 宁波市农产品质量安全创新工程项目(2019CXGC006)

Fund: Supported by Ningbo Agricultural Product Quality and Safety Innovation Project (2019CXGC006)

*通讯作者: 吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wupaddyfield@sina.com

*Corresponding author: WU Yin-Liang, Ph.D, Professor, Ningbo Academy of Agricultural Sciences, No.19, Dehou Road, Yinzhou District, Ningbo 315040, China. E-mail: wupaddyfield@sina.com

(*E*)-azoxystrobin and (*Z*)-azoxystrobin in paddy (brown rice, husk, straw) samples is at least 182 d.

KEY WORDS: pyriminobac-methyl isomers; paddy; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; storage stability

1 引言

嘧草醚(pyriminobac-methyl)化学名为 2-(4,6-二甲氧基-3-嘧啶氧基)-6-(1-甲氧亚氨基乙基)苯甲酸甲酯,属于嘧啶(硫)苯甲酸酯类除草剂,为乙酰乳酸合成酶(acetolactate synthase, ALS)抑制剂,可用于水稻田芽前到四叶期的稗草防除,持效期长^[1,2]。有研究表明嘧草醚对大叶龄稗草也有较好的防除效果^[3]。嘧草醚因化学结构中含舐键而存在顺反异构,2 个顺反异构体的理化性质不同^[1]。异构体(*Z*)-嘧草醚比(*E*)-嘧草醚的亲水性强、土壤吸附性差,但它们对水稻田稗草的生物活性大致相同^[4]。日本组合化学工业株式会社开发的嘧草醚原药中, (*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚顺反异构体比例约为 5:1^[5]。随着嘧草醚的广泛应用,其在水稻中的残留对人类健康可能的危害和环境污染日益成为人们关注的焦点^[6]。Sudo 等^[7]研究了嘧草醚在稻田中施用后,在周边水环境及土壤中的残留;Inao 等^[5]研究表明,嘧草醚在水中的主要代谢途径为光解,表现为顺反异构体的几何构型转换,并且(*E*)/(*Z*)异构体在紫外光照射 4.5 h 后达到近似平衡,比例约为 1:1.35。

目前国内外文献报道的嘧草醚分析方法主要有气相色谱法^[8]、气相色谱-串联质谱法^[7]、液相色谱法^[9,10]和液相色谱-串联质谱法^[6,11,12]。Inao 等^[8]使用气相色谱-火焰热离子检测器测定土壤中的嘧草醚同分异构体残留,前处理使用水和丙酮混合溶液提取,固相色谱柱净化。刘淑杰等^[9]和郑杨等^[10]应用液相色谱法分别检测了原药和制剂中嘧草醚顺反异构体的含量。近年来,有学者应用 QuEChERS 方法,采用液相色谱-串联质谱法测定了稻米^[6,11]、油料^[12]等样品中的嘧草醚残留,操作简单且快速,但这些方法或仅对(*E*)-嘧草醚进行分析,或未区分顺反异构体。此外,有关嘧草醚顺反异构体在水稻中的储藏稳定性情况鲜有相关文献报道。由于通常残留实验样品采收后会在冰箱中存放一定时间,样品储藏期间农药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^[13]。鉴于此,本研究根据文献报道^[6,11,12]及实验室分析验证,采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric, UPLC-MS/MS)对水稻中嘧草醚顺反异构体进行测定,并对其在糙米、谷壳和水稻秸秆中的低温储藏稳定性进行实验研究,以期为该农药在水稻上使用后的安全性评价提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验仪器

Waters Xevo TQ-S micro 超高效液相色谱-串联质谱仪、Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); KS4000ic 恒温振荡器、GENIUS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 3K15 高速离心机(德国 Sigma 公司); XPE205 十万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); MQ 纯化系统(美国 Millipore 公司)。

2.1.2 实验试剂

标准品: (*E*)-嘧草醚(纯度 99.69%)、(*Z*)-嘧草醚(纯度 99.7%)(德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); 乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯,美国 Tedia 公司); 无水硫酸镁、氯化钠(分析纯,上海试剂厂); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)填料(40~63 μm)(北京安谱公司); 0.22 μm 有机滤膜(天津津膜公司)。

2.1.3 实验样品

水稻样品采自宁波市农业科学研究院实验基地。稻谷(糙米和谷壳): 将田间稻穗样本脱粒,用砻谷机脱壳,糙米和谷壳经实验磨磨成粉末,备用。秸秆: 将田间样本剪成 1 cm 以下的小段,混匀备用。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液的配制

标准储备溶液的配制: 分别准确称取嘧草醚顺反异构体标准品约 10 mg,用乙腈溶解并定容至 100.00 mL,分别配制成 100 mg/L 的标准储备液,-20 °C 下避光保存。

混合标准中间液的配制: 精密量取嘧草醚顺反异构体 2 种标准储备液,用乙腈稀释,配制成浓度为 10、1 mg/L 的混合标准中间液,-20 °C 下避光保存。

基质匹配标准工作溶液的配制: 利用上述前处理方法制备秸秆、谷壳、糙米的基质空白溶液。准确移取浓度为 1 mg/L 嘧草醚顺反异构体混合标准中间溶液,用相应基质空白溶液:乙腈:0.1%甲酸溶液(1:1:8, V:V:V)逐级稀释,配成 0.05、0.01、0.005、0.001、0.0005、0.0001 mg/L 的混合基质匹配标准工作溶液,用于绘制基质匹配标准曲线。

2.2.2 储藏稳定性实验设计

嘧草醚植物源食品中用于膳食摄入风险评估的残留物定义为嘧草醚(*E*)/(*Z*)异构体之和。因此按照 NY/T 3094-2017《植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则》^[14],对 2 种化合物分别进行独立的储藏稳定性实验。

称取上述糙米空白样品 5.00 g 于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中(谷壳和水稻秸秆样品分别称取 2.50 g), 每种基质各 16 个, 其中 8 个样品添加 10 mg/L (Z)-嘧草醚标准储备液 50 μ L, 另外 8 个样品添加 10 mg/L (E)-嘧草醚标准工作液 50 μ L, 作为储藏样品, (Z)-嘧草醚和(E)-嘧草醚添加浓度均为 0.10 mg/kg。样品在 24 h 内冷冻储藏, 储藏温度不高于 -18 $^{\circ}$ C。取样间隔为 0 d、1 个月、3 个月、6 个月。各次样品均设 2 个平行, 另设空白对照和质控样品。根据公式(1) 计算样品储藏过程中嘧草醚顺反异构体残留的降解率。

$$D=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100 \tag{1}$$

其中 D 为降解率, %; C_0 为储藏样品的初始浓度, mg/kg; C_t 为储藏时间为 t 时样品的检测浓度, mg/kg。

2.2.3 样品前处理

将上述储藏稳定性样品从冰箱中取出, 平衡至室温, 加入 20.0 mL 纯水浸泡 15 min, 加入 20.0 mL 乙腈, 振荡提取 30 min 后加入 5 g 氯化钠剧烈震荡 1 min, 再以 9500 r/min 离心 3 min, 待净化。

吸取 2 mL 上清液于装有 150 mg PSA 和 300 mg 无水硫酸镁的 10 mL 塑料离心管中, 漩涡振荡 1 min 后 9500 r/min 离心 3 min。吸取净化上清液 0.1 mL 至另一试管中并加入 0.1 mL 乙腈和 0.8 mL 0.1%甲酸溶液, 混合均匀, 过 0.22 μ m 滤膜后供 UPLC-MS/MS 测定。

2.2.4 液相色谱条件

Waters Acquity BEH C_{18} 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μ m), 流动相: 0.1%甲酸(A)-乙腈(B), 流速: 0.2 mL/min, 进样体积: 10 μ L, 柱温: 35 $^{\circ}$ C。液相色谱梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 20% B; 0.5~1.0 min, 20%~80% B; 1.0~4.0 min,

80% B; 4.1~6.0 min, 20% B。

2.2.5 质谱条件

离子源: 电喷雾电离(electrospray ionization, ESI $^{+}$); 毛细管电压: 2.5 kV; 离子源温度: 150 $^{\circ}$ C; 脱溶剂气温度: 500 $^{\circ}$ C; 脱溶剂气流速 1000 L/h; 碰撞气: 氩气; 扫描模式: 多反应监测模式。其他条件见表 1。

3 结果与分析

3.1 方法的线性关系及检出限

对 2.2.1 节中配制的基质匹配标准工作溶液进行 UPLC-MS/MS 测定, 以定量离子对峰面积为纵坐标, 以嘧草醚顺反异构体的标准溶液浓度(mg/L)为横坐标, 绘制基质匹配标准曲线, 所得标准曲线方程及相关系数 r^2 见表 2。本方法在 0.0001~0.0500 mg/L 范围内线性响应良好($r^2\geq 0.9995$)。在信噪比(S/N)为 3 时, 2 种化合物的检出限(limit of detection, LOD)为 0.01 μ g/kg, 方法灵敏度高。

3.2 回收率及精密度实验结果

糙米、谷壳和水稻秸秆空白样品中添加浓度均为 0.010、0.10、1.0 mg/kg, 平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)见表 3, 相关谱图见图 1。(Z)-嘧草醚的保留时间为 4.01 min, (E)-嘧草醚的保留时间为 4.19 min。结果表明, (E)-嘧草醚在水稻中的平均回收率在 95.1%~109%之间, RSD 在 0.629%~5.94%之间; (Z)-嘧草醚在水稻中的平均回收率在 96.4%~110%之间, RSD 在 0.544%~7.12%之间。准确度及精密度能满足水稻中嘧草醚顺反异构体残留分析的要求^[15]。

表 1 嘧草醚顺反异构体的定性、定量离子对等质谱参数
Table 1 Qualitative ion pairs, quantitative ion pairs and other MS parameters of pyriminobac-methyl isomers

编号	化合物	前体离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ms	锥孔电压/V	碰撞电压/eV
1	(E)-嘧草醚	362.10	102.50	50	18	58
			330.00*	50		12
2	(Z)-嘧草醚	362.10	102.50	50	18	58
			330.00*	50		12

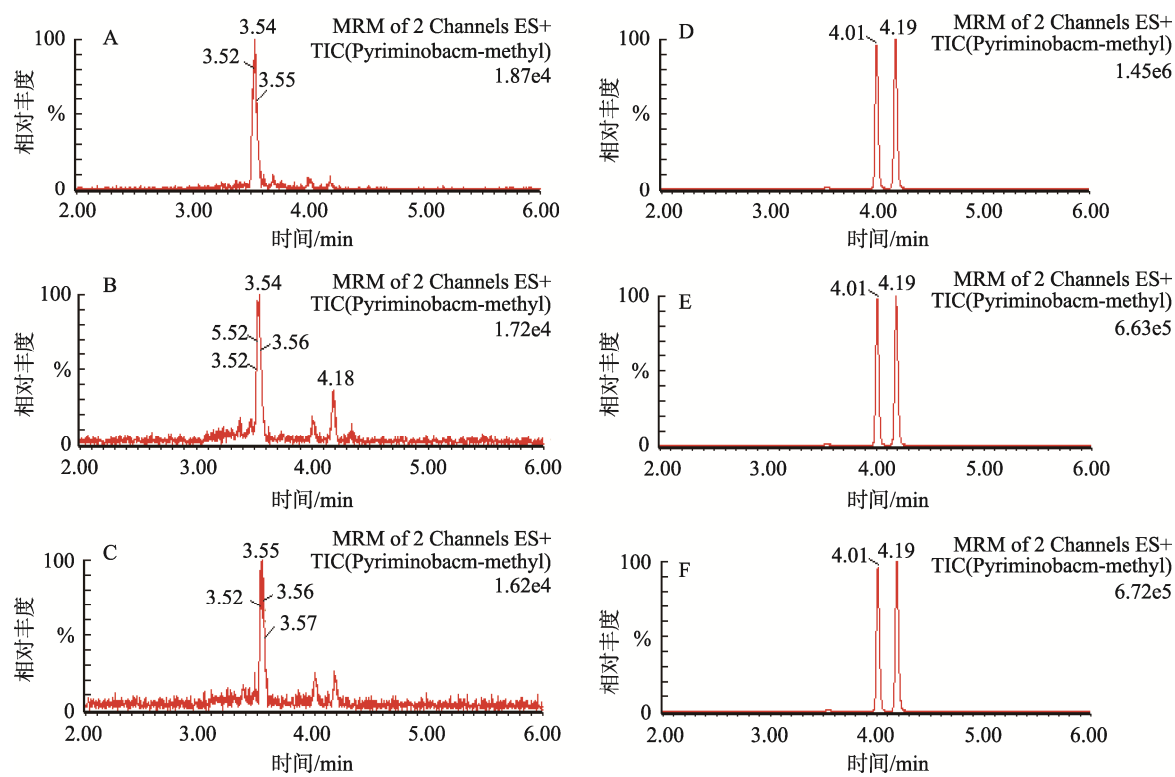
注: *为定量离子。

表 2 不同基质中嘧草醚顺反异构体的线性方程和相关系数
Table 2 Linear equations and correlation coefficients of pyriminobac-methyl isomers in different matrix

基质	(E)-嘧草醚		(Z)-嘧草醚	
	线性方程	相关系数	线性方程	相关系数
糙米	Y=142161960X+76140	0.9995	Y=129949082X+74550	0.9995
谷壳	Y=139582763X+73066	0.9996	Y=127573316X+70487	0.9995
秸秆	Y=146402551X+71992	0.9996	Y=133342979X+78468	0.9995

表 3 嘧草醚顺反异构体在糙米、谷壳、秸秆中的添加回收率及相对标准偏差(n=5)
Table 3 Average recoveries and relative standard deviation for pyriminobac-methyl isomers in brown rice, husk and rice straw (n=5)

基质	添加浓度/(mg/kg)	(E)-嘧草醚		(Z)-嘧草醚	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
糙米	0.010	109	0.673	110	0.743
	0.10	104	1.14	104	1.08
	1.0	95.1	0.629	96.4	0.856
谷壳	0.010	102	3.97	98.4	4.07
	0.10	100	1.26	101	0.544
	1.0	99.2	0.928	96.9	0.845
秸秆	0.010	102	5.94	102	7.12
	0.10	107	1.06	105	0.779
	1.0	99.1	0.626	98.4	1.21



注: A.糙米空白样品; B.谷壳空白样品; C.秸秆空白样品; D.糙米添加样品; E.谷壳添加样品; F.秸秆添加样品。
(E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚添加浓度均为 0.010 mg/kg。

图 1 总离子流谱图

Fig.1 Total ion chromatograms

3.3 储藏稳定性

3.3.1 嘧草醚顺反异构体在糙米中的储藏稳定性

嘧草醚顺反异构体在糙米中的储藏稳定性实验结果见图 2。由图 2 可看出,随着时间的增加,−18 ℃冷冻条件下(E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚的残留量变化不大。空白糙米中

0.10 mg/kg 添加水平下, (E)-嘧草醚初始残留量为 0.115~0.118 mg/kg。31 d 后,糙米中(E)-嘧草醚残留量为 0.112~0.119 mg/kg, 平均降解率为 0.9%。92 和 182 d 的平均降解率分别为-1.3%和 0.8%。实验期间,质控样品的平均回收率为 106%~110%。结果表明,整个储藏期内, (E)-

嘧草醚在糙米基质中降解率均小于 30%, 根据植物源性农产品中农药残留储藏稳定性判断标准^[14], (*E*)-嘧草醚在糙米中储藏稳定性至少为 182 d。空白糙米中 0.10 mg/kg 添加水平下, (*Z*)-嘧草醚初始残留量为 0.0971~0.0981 mg/kg。182 d 后糙米中(*Z*)-嘧草醚残留量为 0.103~0.106 mg/kg, 平均降解率为-7.2%, 由质控样品结果来看, 这可能是回收率增高造成的。整个储藏过程中, 各时间点的样品中(*Z*)-嘧草醚平均降解率范围在-7.2%~0%, 因此空白糙米中(*Z*)-嘧草醚在-18 °C 冷冻条件下 182 d 储藏期间内稳定。

3.3.2 嘧草醚顺反异构体在谷壳中的储藏稳定性

嘧草醚顺反异构体在谷壳中的储藏稳定性实验结

果见图 3。由图 3 可以看出, 空白谷壳中 0.10 mg/kg(*E*)-嘧草醚添加水平在-18 °C 冷冻条件下储藏 0、31、92 和 182 d 后(*E*)-嘧草醚平均降解率最大为 24%; 整个储藏过程中, 各时间点的样品中(*E*)-嘧草醚降解率均小于 30%, 根据植物源性农产品中农药残留储藏稳定性判断标准^[14], 空白谷壳中 0.10 mg/kg(*E*)-嘧草醚添加水平在-18 °C 冷冻条件下 182 d 储藏期间内稳定。整个储藏过程中, (*Z*)-嘧草醚平均降解率最大为 12%; 各时间点的样品中螺虫乙酯醇酮降解率均小于 30%, 因此空白谷壳中 0.10 mg/kg(*Z*)-嘧草醚添加水平在-18 °C 冷冻条件下 182 d 储藏期间内稳定。

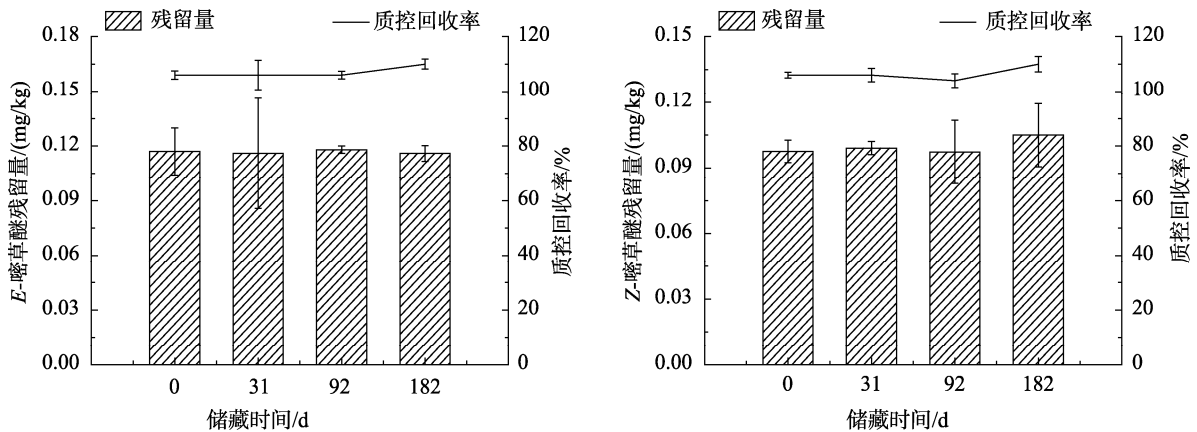


图 2 (*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚在糙米中的储藏稳定性($n=3$)

Fig.2 Storage stability of (*E*)-azoxystrobin and (*Z*)-azoxystrobin in brown rice($n=3$)

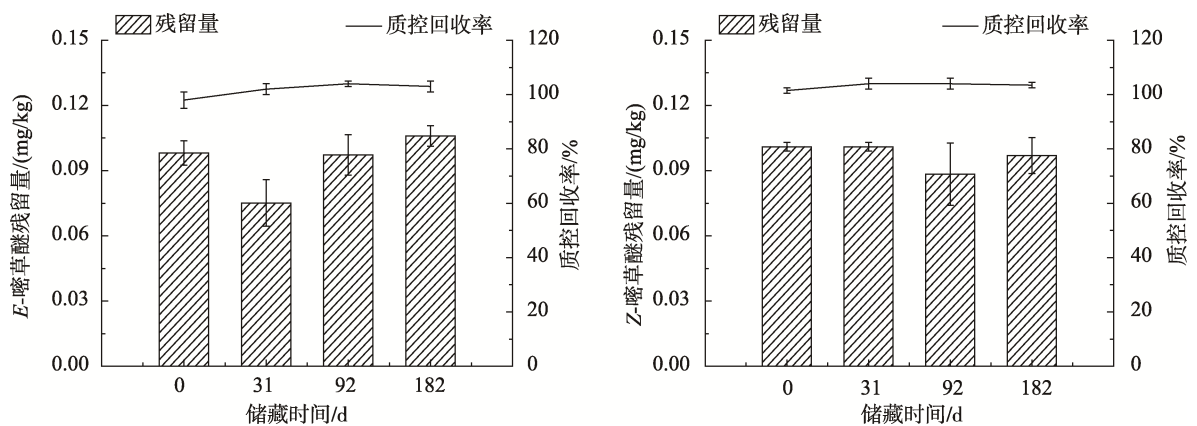


图 3 (*E*)-嘧草醚和(*Z*)-嘧草醚在谷壳中的储藏稳定性($n=3$)

Fig.3 Storage stability of (*E*)-azoxystrobin and (*Z*)-azoxystrobin in husk($n=3$)

3.3.3 嘧草醚顺反异构体在水稻秸秆中的储藏稳定性

嘧草醚顺反异构体在水稻秸秆中的储藏稳定性实验结果见图 4。由图 4 可以看出, 空白水稻秸秆中 0.10 mg/kg 添加水平下, (*E*)-嘧草醚初始残留量为 0.0980~0.100 mg/kg, (*Z*)-嘧草醚初始残留量为 0.102 mg/kg。在-18 °C 冷冻条件下储藏 0、31、92 和 182 d 后(*E*)-嘧草醚平均降解率最大为

9.0%; 随着时间的增加, (*E*)-嘧草醚的残留量变化不大, 整个储藏期内, (*E*)-嘧草醚在水稻秸秆基质中降解率为-4.5%~9.0%, 质控样品的回收率在 101%~105%之间。(*Z*)-嘧草醚实验期间在水稻秸秆中残留量变化较小, -18 °C 冷冻 31 d 后残留量为 0.102~0.103 mg/kg, 92 d 后残留量为 0.102 mg/kg, 182 d 后残留量为 0.103~0.104 mg/kg, 平均降

解率在 -1.5% ~ 0% 之间, 质控样品的回收率为 101% ~ 106% 。整个储藏过程中, 各时间点的样品中(E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚降解率均小于 30% , 根据植物源性农

品中农药残留储藏稳定性判断标准^[14], 空白水稻秸秆中 0.10 mg/kg 添加水平, (E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻条件下 182 d 储藏期间内均稳定。

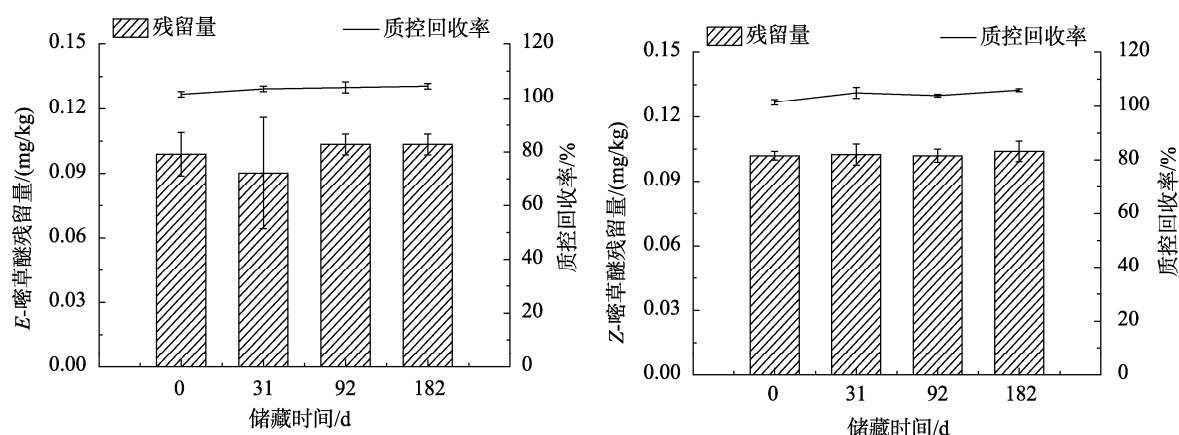


图 4 (E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚在水稻秸秆中的储藏稳定性($n=3$)

Fig.4 Storage stability of (E)-azoxystrobin and (Z)-azoxystrobin in rice straw($n=3$)

4 结论与讨论

本研究采用高效液相色谱-串联质谱法同时分析水稻 3 种基质(糙米、谷壳、秸秆)中嘧草醚顺反异构体。样品经乙腈提取后, 采用 PSA 净化, 净化液经稀释后即可进行仪器分析。糙米、谷壳、秸秆中嘧草醚顺反异构体在 $0.010\sim 1.0\text{ mg/kg}$ 添加浓度范围内, 平均回收率为 $95.1\%\sim 110\%$, 相对标准偏差为 $0.544\%\sim 7.12\%$, 检出限为 $0.010\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。本方法具有准确和灵敏的特点, 能满足水稻中嘧草醚顺反异构体残留量的定量分析要求。残留实验样品的储藏, 需要综合考虑待试农药的理化性质及样品基质, 并合理确定储藏条件和储藏时间, 才能确保储存期间待测物的性质和含量不发生变化, 从而确保分析结果的可靠性和科学性^[16]。本研究对添加(E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚的糙米、谷壳、水稻秸秆样品进行冷冻储藏, 并进行了储藏稳定性残留测定。结果表明, 当糙米、谷壳、水稻秸秆在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻条件下储存时, 随着样品采集间隔的增长, (E)-嘧草醚和(Z)-嘧草醚的残留虽不同程度地减少, 但仍然趋于稳定, 储藏稳定期至少为 182 d。本研究结果可为该农药在水稻上使用后的安全性评价提供参考依据。

参考文献

- [1] 谭海军. 水稻除草剂嘧草醚及其开发[J]. 精细与专用化学品, 2019, 27(3): 36-41.
Tan HJ. Rice herbicide priminobac-methyl and its development [J]. Fine Spec Chem, 2019, 27(3): 36-41.
- [2] 程志明. 除草剂嘧草醚的开发[J]. 世界农药, 2003, 25(1): 1-6.
Cheng ZM. Development of herbicide priminobac-methyl [J]. World Pestic, 2003, 25(1): 1-6.

- [3] 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 XZ, Yang YT, Jin CL. Control effects on barnyard grass and safety on rice of pyriminobac-methyl in greenhouse [J]. Mod Agrochem, 2010, 9(4): 46-47.
- [4] Tamaru M, Inoue J, Hanai R, *et al.* Studies of the new herbicide KIH-6127. 4. crystal structure of KIH-6127 and quantitative structure-activity relationship of the iminoxy moiety of KIH-6127 derivatives [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(7): 2777-2783.
- [5] Inao K, Mizutani H, Yogo Y, *et al.* Improved Paddy model including photoisomerization and metabolic pathways for predicting pesticide behavior in paddy fields: application to the herbicide pyriminobac-methyl [J]. J Pestic Sci, 2009, 34(4): 273-282.
- [6] 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 ML, Chai SS, Ma YN, *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.
- [7] Sudo M, Goto Y, Iwama K, *et al.* Herbicide discharge from rice paddy fields by surface runoff and percolation flow: A case study in paddy fields in the Lake Biwa basin, Japan [J]. J Pestic Sci, 2018, 43(1): 24-32.
- [8] Inao K, Ishii Y, Kobara Y, *et al.* Prediction of pesticide behavior in paddy field by water balance on the water management using pesticide paddy field model (paddy) [J]. J Pestic Sci, 2001, (26): 229-235.
- [9] 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 SJ, Wu GX, Liang M. Determination of pyriminobac-methyl TC by HPLC [J]. Agrochemicals, 2011, 50(9): 659-660.
- [10] 郑杨, 李岩, 张静, 等. 10%嘧草醚可湿性粉剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(12): 41-44.
Zheng Y, Li Y, Zhang J, *et al.* Analytical method for determination of pyriminobac-methyl 10% wettable powder by HPLC [J]. Pestic Sci Admin,

- 2019, 40(12): 41–44.
- [11] 贾浩然, 张月, 李卫, 等. 嘧草醚在水稻及其环境中的残留[J]. 农药学报, 2019, 21(2): 250–254.
- Jia HR, Zhang Y, Li W, *et al.* Residue of pyriminobac-methyl in rice and environment [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(2): 250–254.
- [12] 杨欢, 吴小亮, 张函彤, 等. 超声辅助提取-液相色谱-串联质谱法同时测定油料作物中 6 种新型乙酰乳酸合成酶抑制剂类除草剂残留[J]. 色谱, 2018, 36(11): 1132–1139.
- Yang H, Wu XL, Zhang HT, *et al.* Simultaneous determination of six novel acetolactate synthase inhibitor herbicide residues in oil crops based on ultrasound assisted extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(11): 1132–1139.
- [13] 朱光艳, 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. Storage stability testing in EPA pesticide registration residue test [J]. Pestic Sci Admin, 2014, 35(12): 30–37.
- [14] NY/T 3094-2017 植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则[S]. NY/T 3094-2017 Guideline for stability testing of pesticide residues in stored commodities of plant origin [S].
- [15] NY/T 788-2018 农作物中农药残留试验准则[S]. NY/T 788-2018 Guideline for the testing of pesticide residues in crops [S].
- [16] 张睿泓, 侯志广, 李广领, 等. 多抗霉素 B 在鲜人参中的储藏稳定性[J]. 植物保护, 2019, 45(6): 251–255.
- Zhang RH, Hou ZG, Li GL, *et al.* Storage stability of polyoxins B in fresh *Panax ginseng* [J]. Plant Prot, 2019, 45(6): 251–255.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



王全胜, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: fuyan0574@126.com



吴银良, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: wupaddyfield@sina.com