

QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测 大米中5种农药残留

魏进, 张盈, 王洪瑶, 段婷婷*

(贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵阳 550006)

摘要: **目的** 明确贵阳市大中型生活超市散售大米中5种农药的残留情况。**方法** 通过样品前处理方法的筛选, 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)同时测定大米中仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、啉菌酯和茚虫威5种农药残留的分析检测方法。样品经1.0%乙酸乙腈提取分离, PSA净化, 采用UHPLC-MS/MS检测, 外标法定量。**结果** 5种农药在0.001~0.50 mg/L质量浓度范围内, 峰面积与对应的质量浓度间有良好的线性关系, 相关系数均大于0.99; 5种农药在0.002、0.01、0.1和1.0 mg/kg水平下的平均回收率为88%~111%, 相对标准偏差分别为0.45%~9.33%($n=5$), 方法定量限均为0.002 mg/kg。**结论** 本方法满足农药残留检测分析要求, 适用5种农药在大米中的多残留准确度和定量分析。

关键词: QuEChERS; 超高效液相色谱-串联质谱法; 大米; 残留; 农药

Simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in rice by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WEI Jin, ZHANG Ying, WANG Hong-Yao, DUAN Ting-Ting*

(Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China)

ABSTRACT: Objective To clarify the 5 kinds of pesticide residues in bulk rice sold in large and medium-sized supermarkets of Guiyang city. **Methods** Through the screening of sample pretreatment methods, a rapid analytical method for the simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in rice by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established. The samples were extracted with a mixture of 1.0% acetic acid acetonitrile, purified by dispersive solid phase extraction with primary secondary amine, and detected by UPLC-MS/MS using the external standard method for quantitative analysis. **Results** In the range of 0.001–0.50 mg/L, there were good linear relationships between the peak area and the corresponding concentration of the 5 kinds pesticides, and the correlation coefficients were all greater than 0.99. The average recoveries of the 5 kinds of pesticides at 0.002, 0.01, 0.1 and 1.0 mg/kg were 88%–111%, with relative standard deviations (RSDs) of 0.45%–9.33% ($n=5$), respectively. The limits of quantification of the methods were 0.002 mg/kg. **Conclusion** This

基金项目: 黔农科院基础性公益性专项[2020]15号

Fund: Supported by Basic Public Welfare Special Project [2020] No.15 of Qian'an Academy of Sciences

*通信作者: 段婷婷, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: 137829681@qq.com

*Corresponding author: DUAN Ting-Ting, Senior Experimentalist, Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China. E-mail: 137829681@qq.com

method meets the requirements of pesticide residue detection and analysis, and is suitable for the accurate qualitative and quantitative analysis of multiple residues of 5 kinds of pesticides in rice.

KEY WORDS: QuEChERS; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; rice; residues; pesticide

0 引言

仲丁灵(butralin)为二硝基苯胺类除草剂,是一种抑芽剂和农田除草剂,常用于稻田防除稗草、异型莎草等一年生单子叶杂草^[1];戊唑醇(tebuconazole)属三唑类杀菌剂,常用于水稻纹枯病^[2]、水稻恶苗病菌^[3]、稻曲病和穗颈瘟^[4]等病害;甲氧虫酰肼(methoxyfenozide)是第 2 代双酰肼类昆虫生长调节剂,在水稻用于防治二化螟和稻纵卷叶螟等水稻螟虫^[5];啞菌酯(azoxystrobin)属甲氧基丙炔酸酯类杀菌农药,可防治水稻立枯病、恶苗病、稻瘟病和稻曲病等水稻病^[6-8];茚虫威(indoxacarb)属噁二嗪类杀虫剂,常用于防治水稻稻纵卷叶螟^[9]。5 种农药均在我国登记为水稻用药,也是我国水稻上较为常用的农药。世界卫生组织农药危害性分类中仲丁灵和戊唑醇为 II(中度危害),甲氧虫酰肼、啞菌酯和茚虫威为 U(正常使用无急性危害),这些农药直接毒性虽不高,但长期食用残留超标的大米,可能会造成农药遭体内积累,对身体健康形成潜在危害^[10-11]。

目前,已有报道大米中的残留检测:仲丁灵有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[12]、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[13]等方法检测;戊唑醇有高效液相色谱-串联质谱仪联用法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[14]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[15]和 UPLC-MS/MS^[16]等方法检测;甲氧虫酰肼有 HPLC-MS/MS^[17]、HPLC^[18]等方法检测;啞菌酯有 HPLC-MS/MS^[14]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[19]等方法检测;茚虫威有 GC-MS^[20]、HPLC^[21]和 UPLC^[22]等方法检测。对于 UPLC-MS/MS 同时测定大米中这 5 种农药的报道较少。QuEChERS 前处理方法是目前国内外普遍采用和认可的样品前处理方法^[23],国际组织和研究者除采用经典 QuEChERS 外,常根据需要对 QuEChERS 前处理方法进行优化,目前改良后的 QuEChERS 前处理方法较为权威的有美国 AOAC 官方方法^[24](AOAC-QuEChERS, 1.0%冰乙酸乙腈提取分离, MgSO₄ 和无水乙酸钠除水, PSA 净化)和欧盟 EN 15662 标准方法^[25](EN-QuEChERS, 氢氧化钠水溶液和乙腈提取分离, NaCl、柠檬酸三钠、柠檬酸 2 钠、

无水乙酸钠为缓冲剂, PSA 净化)。基于此,本研究通过采用经典 QuEChERS、AOAC-QuEChERS 和 EN 欧盟-QuEChERS 前处理方法进行大米基质中仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、啞菌酯和茚虫威 5 种农药的添加回收实验,筛选出较优前处理方法,建立 5 种农药在大米中的 QuEChERS-UPLC-MS/MS 同时检测方法,并对贵阳市大中型生活超市散售大米进行随机取样检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

TSQ-VANTAGE 超高效液相色谱串联质谱(色谱柱: Hypersil GOLD C₁₈, 100 mm×2.1 mm, 1.9 μm)(美国 Thermo 公司); CK200 型高通量组织研磨器(北京托摩根生物有限公司); MS200 多管涡旋混匀仪(杭州瑞诚仪器有限公司); TG16-11 台式高速离心机(湖南平凡科技有限公司); QL-901 漩涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); BSA224S-CW 电子分析天平(德国 Sartorius 公司)。

仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、啞菌酯、茚虫威标准溶液(1000 μg/mL, 北京勤诚亦信科技开发有限公司); 乙腈(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 冰乙酸(色谱纯, 天津市光复科技发展有限公司); 无水硫酸镁(分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司); 甲醇(色谱纯, 德国默克股份两合公司); 甲酸[色谱纯, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]; 氢氧化钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 柠檬酸二钠盐(98%, 上海麦克林生化科技有限公司); 氯化钠、无水乙酸钠、柠檬酸三钠(分析纯, 成都金山化学试剂有限公司); PSA、0.22 μm 有机滤膜(美国 Agela Technologies 公司)。

1.2 样品前处理

大米粉碎后准确称取 5.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 纯净水和 10 mL 1%冰乙酸乙腈, 振荡 10 min, 加入 1.5 g 无水乙酸钠和 4 g 无水硫酸镁, 振荡 5 min 后, 离心 5 min。取 1.5 mL 上清液于装有 150 mg 无水硫酸镁和 50 mg PSA 净化剂的 2 mL 离心管中, 涡旋 2 min, 离心 5 min, 过 0.22 μm 有机滤膜, 待测。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: Hypersil GOLD C₁₈ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm); 进样量 5 μL; 柱温: 40 °C; 柱温: 35 °C; 样品室

温度 10 °C; 流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为 0.1%甲酸水 (V:V), 流速 0.25 mL/min; 运行 8 min。流动相采用二元梯度洗脱, 流动相及梯度洗脱条件如表 1 所示。

表 1 流动相及梯度洗脱条件
Table 1 Mobile phase and elution conditions

时间 /min	流速 / (mL/min)	流动相 A(甲醇)/%	流动相 B(0.1% 甲酸水)/%
0.0	0.250	20	80
1.0	0.250	20	80
1.5	0.250	95	5
5.0	0.250	95	5
5.5	0.250	20	80
8.0	0.250	20	80

1.3.2 质谱条件

电离源模式为电喷雾离子化(electrospray ionization, ESI), 离子源极性为 ESI⁺, 雾化气为氮气, 鞘气流速 30 arb, 辅助气流速 10 arb, 碰撞气为氩气, 喷雾电压为 3200 V, 毛细管温度为 320 °C, 离子传输管温度为 320 °C。5 种农药的保留时间、检测离子对、S-lens 电压、碰撞能量参数见表 2。

1.4 回收率实验

向大米空白样品中准确添加 5 种农药的混合标准溶液, 根据 GB 2763—2019^[26]标准中规定的在糙米中的 MRL

值: 仲丁灵为 0.05 mg/kg、戊唑醇为 0.5 mg/kg、甲氧虫酰肼为 0.1 mg/kg、啉菌酯为 0.5 mg/kg、茚虫威为 0.1 mg/kg^[26], 制备 0.002、0.01、0.1 和 1.0 mg/kg 4 个水平的添加样品, 每个水平重复 5 次。采用 1.2 节前处理方法进行样品前处理, 以 1.3 节仪器及仪器条件进行检测分析, 计算各添加水平下的平均添加回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.5 样品残留检测

2020 年 8 月在贵州省贵阳市各大型生活超市随机采购散装销售大米 50 份, 按照上述前处理方法和检测条件进行处理和测定 5 种农药的残留。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的选择

为获得快捷、简单和可靠的大米农残前处理方法, 实验尝试了目前国际上较为常用的大米农药残留检测的前处理方法: 经典 QuEChERS、AOAC-QuEChERS 和 EN-QuEChERS 3 种前处理方法进行 0.1 mg/kg 添加水平的添加回收实验, 其结果如表 3。从表中数据可看出, 其中经典 QuEChERS 前处理方法除啉菌酯外平均回收率均超过农药残留分析标准要求; AOAC-QuEChERS 和欧盟-QuEChERS 前处理方法对实验涉及的 5 个农药均可获得理想的回收率和相对标准偏差, 符合农药残留分析标准要求。5 种农药在 AOAC-QuEChERS 方法中回收率更为理想, 因此将该方法作为后续实验前处理方法。

表 2 5 种农药的质谱参数
Table 2 Mass spectrum parameters of 5 kinds of pesticides

化合物	单同位素质量数	保留时间/min	母离子	监测离子对	S-lens 电压/V	碰撞能量/V
仲丁灵	295.34	4.67	296.00	221.89/239.93*	47	21/11
戊唑醇	307.82	4.09	307.96	124.85/69.87*	62	29/20
甲氧虫酰肼	368.48	3.84	313.10	90.97/148.98*	48	34/12
啉菌酯	403.39	3.73	404.19	329.23/372.27*	64	29/12
茚虫威	527.84	4.12	527.93	217.89/149.87*	90	20/26

注: *为定量离子。

表 3 前处理方法对大米中 5 种农药的平均添加回收率和相对标准偏差(RSD)的影响(n=5)
Table 3 Effects of pretreatment methods on average recovery and relative standard deviation (RSD) of 5 kinds of pesticides in rice (n=5)

前处理方法	仲丁灵		戊唑醇		甲氧虫酰肼		啉菌酯		茚虫威	
	平均回收率 /%	RSD /%	平均回收率 /%	RSD /%	平均回收率 /%	RSD /%	平均回收率 /%	RSD /%	平均回收率 /%	RSD /%
AOAC-QuEChERS	98	8.52	103	6.53	102	4.88	96	3.43	98	5.75
欧盟-QuEChERS	89	5.85	99	2.21	97	4.60	93	2.48	92	4.53
经典 QuEChERS	121	13.92	124	9.86	111	6.62	105	6.11	125	8.49

2.2 方法的线性范围和基质效应

参考我国的大米中仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、嘧菌酯和茚虫威限量标准以及仪器的灵敏度,以空白样品的最终净化溶液作为基质,分别配制5种农药的0.001、0.005、0.01、0.05、0.1和0.5 mg/L等6个不质量同浓度的基质标溶液,同时配制相应的溶剂标溶液,UPLC-MS/MS测定,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标拟合标准工作曲线,得出线性回归方程(表4)。结果表明,在0.001~0.5 mg/L线性范围内,5种农药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,能满足分析要求。

参照徐江艳等^[27]采用基质匹配标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值来评价基质效应,结果显示(表4),仲丁灵基质效应为0.78,表现为基质抑制效应;戊唑醇、甲氧虫酰肼、嘧菌酯和茚虫威基质效应在0.94~1.04之间,表现为弱基质效应。为保证检测结果的准确性,消除基质效应的干扰,后续实验采用基质匹配标准曲线进行定量分析。

2.3 方法的准确度和精密度

以空白大米样品分别进行0.002、0.01、0.10和1.0 mg/kg 4个水平的添加回收率实验,考察所选择的前处理方法的准确度和精密度。结果显示(表5),在0.002 mg/kg添加水平下,仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、嘧菌酯和茚虫威5种农药的平均添加回收率在98%~111%之间,RSD在2.22%~5.39%之间;0.01 mg/kg添加水平下,平均添加回收率在98%~105%之间,RSD在1.03%~6.72%之间;0.1 mg/kg添加水平下,平均添加回收率在88~102%之间,RSD在3.09~9.33%之间;1.0 mg/kg添加水平下,平均添加回收率在98%~106%之间,RSD在0.45%~4.19%之间。通过应用完整的分析方法以可接受的准确度验证的分析物的最低添加水平为定量限(limit of quantitation, LOQ)和检出限(limit of detection, LOD)^[28],仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、嘧菌酯和茚虫威5种农药在大米中LOQ和LOD均为0.002 mg/kg。该方法5种农药的定量限均低于GB 2763—2019标准^[26]中规定的在糙米中的MRL值。表明,方法的各项指标均符合农药残留测定的标准要求^[29]。

表4 5种农药的线性关系及基质效应
Table 4 Linear relationship and matrix effect of 5 kinds of pesticides

化合物	线性范围/(mg/L)	基质	线性回归方程	r^2	基质效应
仲丁灵	0.001~0.50	溶剂	$Y=43538689X+111180$	0.9998	-
		大米	$Y=33990526X+83883$	0.9997	0.78
戊唑醇	0.001~0.50	溶剂	$Y=49410646X+111693$	0.9999	-
		大米	$Y=47397942X+248333$	1.0000	0.96
甲氧虫酰肼	0.001~0.50	溶剂	$Y=34447132X+198145$	0.9991	-
		大米	$Y=32318834X+145436$	0.9993	0.94
嘧菌酯	0.001~0.50	溶剂	$Y=56525144X+306512$	0.9992	--
		大米	$Y=58472306X+11426$	0.9996	1.03
茚虫威	0.001~0.50	溶剂	$Y=5050275X+10259$	0.9998	-
		大米	$Y=5239836X-5287$	0.9999	1.04

表5 5种农药在大米中的平均添加回收率和相对标准偏差(RSD)(n=5)
Table 5 Average recoveries and relative standard deviations of 5 kinds of pesticides in rice (n=5)

添加水平 (mg/kg)	仲丁灵		戊唑醇		甲氧虫酰肼		嘧菌酯		茚虫威	
	平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%
0.002	111	5.39	103	5.29	109	2.22	98	4.38	108	4.20
0.010	105	4.54	103	3.58	100	6.72	98	1.03	98	3.51
0.10	88	9.33	92	3.09	102	3.92	93	9.31	95	3.45
1.000	98	1.54	106	0.63	104	0.45	103	4.19	105	2.23

2.4 大米农药残留检测

采用所建立的 5 种农药在大米中的残留分析方法, 对贵阳市各大中型生活超市随机抽取的 50 份大米样品进行检测。结果表明(表 6), 嘧菌酯和茚虫威 2 种农药的残留量均低于 LOQ; 仲丁灵检出 3 份, 检出率为 6.00%, 残留量均为 0.002 mg/kg; 戊唑醇检出 12 份, 检出率为 24.00%, 残留量为 0.002~0.005 mg/kg; 甲氧虫酰肼检出 1 份, 检出率为 2.00%, 残留量为 0.041 mg/kg, 均未超过 GB 2763—2019 标准^[26]种规定的糙米中 5 种农药残留的 MRL 值。

3 结 论

本研究通过样品前处理方法的筛选, 建立了超高

效液相色谱-串联质谱同时测定大米中仲丁灵、戊唑醇、甲氧虫酰肼、嘧菌酯和茚虫威 5 种农药残留分析检测方法。该方法样品前处理操作便捷、简单、安全、耗材少, 方法的线性关系、定量限、检出限、添加回收率及其相对标准偏差等均满足农药残留检测分析要求^[29], 适用于 5 种农药在大米中的多残留准确定性和定量分析。通过随机抽取检测发现贵阳市大中型生活超市散售大米中的嘧菌酯和茚虫威的残留量均低于 LOQ, 仲丁灵的残留量为 < LOQ~0.002 mg/kg; 戊唑醇的残留量为 < LOQ~0.005 mg/kg; 甲氧虫酰肼的残留量为 < LOQ~0.041 mg/kg, 均未超过我国制定糙米中 5 种农药残留的 MRL 值。

表 6 贵阳市大中型生活超市散售大米中的 5 种农药检测结果
Table 6 Commercial rice sample measurement results in large and medium-sized supermarkets in Guiyang city

农药	检测结果		检出率%	MRL ^[26] (mg/kg)	残留超标率/%
	< LOQ/份	≥LOQ/(mg/kg, 份)			
仲丁灵	47	0.002(3)	6.00	0.05	0.00
戊唑醇	38	0.002(7)、0.003(1)、0.004(3)、 0.005(1)	24.00	0.50	0.00
甲氧虫酰肼	49	0.041(1)	2.00	0.10	0.00
嘧菌酯	50	0.000	0.00	0.50	0.00
茚虫威	50	0.000	0.00	0.10	0.00

参考文献

[1] 侯志广, 李闯, 刘晓旭, 等. 仲丁灵在水稻植株、稻田水及糙米中的残留分析方法[J]. 农药, 2017, 56(5): 354-356.
HOU ZG, LI C, LIU XX, *et al.* Analysis of butralin residues in rice plant, field water and rough rice [J]. Agrochemicals, 2017, 56(5): 354-356.

[2] 程应德, 郑在武, 张超, 等. 植保无人机结合飞防助剂施药防治水稻纹枯病的效果[J]. 中国植保导刊, 2019, 39(6): 74-75.
CHENG YD, ZHEN ZW, ZHANG C, *et al.* Effect of plant protection UAV combined with flight control agent on rice sheath blight [J]. China Plant Prot, 2019, 39(6): 74-75.

[3] 杨红福, 束兆林, 陈宏州, 等. 20%咪鲜胺·噻唑膦·戊唑醇悬浮剂对水稻种传病害防治效果[J]. 农药, 2018, 57(7): 536-538.
YANG HF, SHU ZL, CHEN HZ, *et al.* Efficacy of prochloraz-thiazosin-tebuconazole 20% SC against rice bakanae disease [J]. Agrochemicals, 2018, 57(7): 536-538.

[4] 宋益民, 丛国林. 稻曲病、水稻穗颈瘟防治药剂筛选及其协同防治技术[J]. 江苏农业学报, 2016, 32(6): 1268-1272.
SONG YM, CONG GL. Fungicide screen on rice neck blast, rice false smut and preliminary study on its synergistic technique [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2016, 32(6): 1268-1272.

[5] 王彭, 陈良, 任璐, 等. 34%乙基多杀菌素·甲氧虫酰肼悬浮剂防治水稻螟虫室内杀虫活性及田间药效评价[J]. 农药, 2016, 55(12): 922-926.
WANG P, CHEN L, REN L, *et al.* Laboratory bioassay and field efficacy evaluation of spinetoram-methoxyfenozide 34% SC against asiatic stem borer (*Chilo suppressalis*) and rice leafroller (*Cnaphalocrocis medinalis*) [J]. Agrochemicals, 2016, 55(12): 922-926.

[6] 饶镭, 邱蝶, 李保同. 11%精甲·咯·嘧菌悬浮剂防治水稻立枯病和恶苗病效果研究[J]. 植物保护, 2020, 46(6): 254-258.
RAO L, QIU D, LI BT. Efficacy of metalaxyl-M·fludioxonil·azoxystrobin 11% FSC on the controlling of rice blight and bakanae diseases [J]. Plant Prot, 2020, 46(6): 254-258.

[7] 董丽英, 赵秀兰, 刘树芳, 等. 28%三环唑·嘧菌酯悬浮剂对水稻稻瘟病的防治效果[J]. 植物保护, 2019, 45(1): 226-229.
DONG LY, ZHAO XL, LIU SF, *et al.* Control effect of tricyclazole-azoxystrobin 28% SC on rice blights [J]. Plant Prot, 2019, 45(1): 226-229.

[8] 柯汉云, 赵帅锋, 许渭根, 等. 水稻稻曲病防治药剂筛选与防治适期确定[J]. 中国植保导刊, 2017, 37(10): 64-65, 70.
KE HY, ZHAO SF, XU WG, *et al.* Screening of fungicides for controlling false smut of rice and determination of suitable control period [J]. China Plant Prot, 2017, 37(10): 64-65, 70.

[9] 葛静, 王冬兰, 吴福民, 等. 江苏溧阳水稻田减量用药研究初探[J]. 农药学报, 2019, 21(1): 66-74.
GE J, WANG DL, WU FM, *et al.* A pilot study of pesticide reduction strategy in paddy fields at Liyang, Jiangsu province [J]. Chin J Pest Sci, 2019, 21(1): 66-74.

[10] 农药名网. 农药基本信息数据库[EB/OL]. [2020, 09, 09]. <http://nyfzx.com/>.
Pesticide Ming Network. Pesticide basic information database [EB/OL].

- [2020, 09, 09]. <http://nyfzx.com/>.
- [11] AHMAD MI, 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.
- [12] 谷岩, 梁爽, 侯志广, 等. 液相色谱法测定苯嘧磺隆和仲丁灵在水稻中的贮存稳定性[J]. *植物保护*, 2016, 42(1): 154–158.
GU Y, LIANG S, HOU ZG, *et al.* Storage stability of bensulfuron-methyl and butralin in rice samples using HPLC [J]. *Plant Prot*, 2016, 42(1): 154–158.
- [13] 李亚辉, 姚春霞, 周佳欣, 等. QuEChERS-UPLC-MS/MS 法快速筛查稻米和稻茎中 42 种农药残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(4): 483–491.
LI YH, YAO CX, ZHOU JX, *et al.* Rapid screening of 42 pesticides in rice and rice stems by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2019, 21(4): 483–491.
- [14] 陈燕, 蔡灵, 杨丽华, 等. 啞菌酯和戊唑醇在水稻上的残留行为及膳食安全风险评估[J]. *农药*, 2020, 59(3): 209–214, 222.
CHEN Y, CAI L, YANG LH, *et al.* Dissipation, residues and dietary risk assessment of tebuconazole and azoxystrobin in rice [J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(3): 209–214, 222.
- [15] 张娟, 汪杰, 姚成虎. 分散固相萃取-气相色谱串联质谱法测定大米中的毒死蜱、三环唑和戊唑醇残留[J]. *农药*, 2018, 57(11): 823–825, 847.
ZHANG J, WANG J, YAO CH. Determination of chlorpyrifos, tricyclazole and tebuconazole residues in rice by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined QuEChERS method [J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(11): 823–825, 847.
- [16] 傅强, 聂思桥, 任竞, 等. 戊唑醇和肟菌酯在水稻植株、土壤和田水中的残留分析[J]. *农药*, 2015, 54(6): 425–427, 441.
FU Q, NIE SQ, REN J, *et al.* Analytical method for tebuconazole and trifloxystrobin in rice plants, soil and field water [J]. *Agrochemicals*, 2015, 54(6): 425–427, 441.
- [17] 刘松健, 郭鸿莹, 王硕, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定氟吡虫腈和甲氧虫酰肼在水稻和土壤中的残留及消解动态[J]. *农药*, 2019, 58(5): 359–363.
LIU SJ, GUO HY, WANG S, *et al.* Residues and degradation dynamics of metaflumizone and methoxyfenozide in rice and soil by HPLC-MS/MS [J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(5): 359–363.
- [18] 占绣萍, 陈建波, 马琳, 等. 高效液相色谱法测定糙米和土壤中 6 种杀虫剂的残留[J]. *农药学报*, 2013, 15(5): 541–545.
ZHAN XP, CHEN JB, MA L, *et al.* Residues of six novel insecticides in unpolished rice and soil by high-performance liquid chromatography method [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2013, 15(5): 541–545.
- [19] 高阳, 徐应明, 秦旭, 等. 戊唑醇和啞菌酯在水稻中的消解动态及累积分配特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, 30(2): 246–251.
GAO Y, XU M, QIN X, *et al.* Dissipation, accumulation and distribution of tebuconazole and azoxystrobin in oryza sativa [J]. *J Ecol Rural Environ*, 2014, 30(2): 246–251.
- [20] SAKTHISELVI T, PARAMASIVAM M, VASANTHI D, *et al.* Persistence, dietary and ecological risk assessment of indoxacarb residue in/on tomato and soil using GC-MS [J]. *Food Chem*, 2020, 328: 127134.
- [21] 廖丹, 马铭, 梁骥, 等. 高效液相色谱法测定水稻及其环境中杀虫剂残留[J]. *精细化工中间体*, 2013, 43(4): 67–72.
LIAO D, MA M, LIANG J, *et al.* Determination of indoxacarb residues in rice and its environment by HPLC [J]. *Fine Chem Int*, 2013, 43(4): 67–72.
- [22] 刘龙腾, 龙胜基, 陈钟, 等. 超高效液相色谱法测定水稻中杀虫剂的残留[J]. *农药科学与管理*, 2013, 34(3): 25–30.
LIU LT, LONG SJ, CHEN Z, *et al.* Determination of indoxacarb in rice by UPLC [J]. *Pest Sci Admin*, 2013, 34(3): 25–30.
- [23] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(9): 285–289.
LIU YW, DONG YW, SUN BL, *et al.* Summary of Application of QuEChERS method in multi-residue determination of pesticides in food [J]. *Food Sci*, 2009, 30(9): 285–289.
- [24] AOAC Official Method. Official methods of analysis: Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate [S].
- [25] EN 15662 2008 standard. Foods of plant origin: determination of pesticide residues using GCeMS and/or LCeMS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE, ISBN978 0580584411, QuEChERS method [Z].
- [26] GB 2763—2019 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763—2019 National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [27] 徐江艳, 施瑛, 高贝贝, 等. 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[J]. *农药学报*, 2019, 21(4): 468–474.
XU JY, SHI Y, GAO BB, *et al.* Simultaneous determination of seven herbicide residues in rice using QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry triple TOF [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2019, 21(4): 468–474.
- [28] European Commission. 2017. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf [Z].
- [29] NY/T 788—2018 农业行业标准 农作物中农药残留试验准则[S].
NY/T 788—2018 Agricultural industry standard test criteria for pesticide residues in crops [S].

(责任编辑: 王欣)

作者简介



魏进, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全与风险评估。
E-mail: 232512147@qq.com



段婷婷, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: 137829681@qq.com