



基于 QuEChERS-HPLC-MS 方法的夏大豆中噻草酮残留研究

张 乐¹, 赵文文², 廖锦林³, 郭静远¹, 邵 华¹, 余永新¹, 金 芬¹, 王 静¹

(1. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 2. 海南大学 林学院, 海南 海口 570228; 3. 中央社会主义学院, 北京 100081)

摘要: 为高效分析噻草酮在夏大豆青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆中的残留安全性, 本研究建立了 QuEChERS 样品前处理-高效液相色谱串联质谱法, 评价 70% 噻草酮水分散粒剂在夏大豆上一年六地残留的安全性。夏大豆青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆经 QuEChERS 前处理技术同步实现乙腈提取, PSA 和 C18 净化, 再经质谱多反应监测模式扫描, 基质匹配标准曲线外标法定量。结果显示: 噻草酮浓度在 0.01 ~ 0.20 mg·L⁻¹ 时具有良好的线性关系($r=0.9997$), 0.01, 0.05 和 0.20 mg·kg⁻¹ 加标浓度下, 噻草酮在青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆中的平均回收率为 96.3% ~ 101.7%, 相对标准偏差为 1.1% ~ 5.2%, 定量下限为 0.01 mg·kg⁻¹。该检测方法简单、快速、灵敏度及准确度高, 能够满足夏大豆中噻草酮残留量的检测要求。对青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆中的最终残留量进行分析, 残留量均小于 0.010 mg·kg⁻¹, 均低于我国规定的大豆中噻草酮的 MRL 值 0.05 mg·kg⁻¹。

关键词: 噻草酮; 夏大豆; QuEChERS; 高效液相色谱-串联质谱法; 稳定性

Study on Residue of Metribuzin in Summer Soybean Based on QuEChERS-HPLC-MS

ZHANG Le¹, ZHAO Wen-wen², LIAO Jin-lin³, GUO Jing-yuan¹, SHAO Hua¹, SHE Yong-xin¹, JIN Fen¹, WANG Jing¹

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Forestry, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. The Central Institute of Socialism, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to effectively analyze the residue safety of metribuzin in summer soybean (with pod), green bean straw, soybean and soybean straw, this study established a QuEChERS sample pretreatment coupled with High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS), to evaluate the residual safety of 70% metribuzin water dispersible granule in summer soybeans sampled from six areas in one year. The extraction of metribuzin from summer soybean green beans (with pod), green bean straw, soybean and soybean straw were extracted by QuEChERS pretreatment technology with acetonitrile, purified by PSA and C18 simultaneously, then scanned by MS spectrometry multi-reaction monitoring mode, and quantified by matrix matching standard curve external standard method. Metribuzin in 0.01 ~ 0.20 mg·L⁻¹ range has a good linear relationship, the correlation coefficient was 0.9997, the standard addition concentrations were 0.01, 0.05 and 0.20 mg·kg⁻¹, the average recovery of metribuzin in green bean (with pod), green beans straw, soybean and soybean straw was 96.3% ~ 101.7%, the relation standard deviation (RSD) was 1.1% ~ 5.2%, and the quantitative limit was 0.01 mg·kg⁻¹. This method is simple, rapid, sensitive and accurate, meeting to the requirement of detecting the residual quantity of metribuzin in summer soybean. The final residues of 70% metribuzin water dispersible granule in green beans (with pod), green beans straw, soybean and soybean straw were all less than 0.010 mg·kg⁻¹, which were lower than the MRL value of 0.05 mg·kg⁻¹ metribuzin in soybean stipulated by China.

Keywords: Metribuzin; Summer soybean; QuEChERS; HPLC-MS; Stability

噻草酮 (Metribuzin), 化学名称为氨基-6-(1,1-二甲基乙基)-3-甲硫基-1,2,4-三嗪-5-四氢酮, 是由德国拜耳公司 1988 年在我国正式

登记的商品 70% 水分散粒剂, 是三嗪类内吸选择性除草剂, 通过抑制光合作用达到除草的目的^[1]。噻草酮农药在我国共登记 112 个, 其中 34 个原药、

收稿日期: 2021-01-12

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1605601)。

第一作者: 张乐 (1998—), 女, 在读硕士, 主要从事食品加工与安全研究。E-mail: nkyzhangle@163.com。

通讯作者: 邵华 (1977—), 女, 硕士, 副研究员, 主要从事农药残留与检测技术研究。E-mail: nkshaohua@163.com。

41 个单剂、37 个混剂,包括水分散粒剂、可湿性粉剂、悬浮剂,主要登记在大豆、马铃薯、番茄等作物上,防治一年生阔叶杂草,施药方式以喷雾法为主。毒理学表明,三嗪类除草剂是一类内分泌干扰物。为防止人畜中毒,我国规定噻草酮在大豆、玉米、马铃薯中的最大残留量分别为 0.05,0.05 和 0.20 mg·kg⁻¹,一日摄取容许量(ADI)为 0.013 mg·kg⁻¹ bw^[2]。中国国际农用化学品及植保展览会(CAC)未制定噻草酮在植物源性食品中的限量。而欧盟(EU)规定噻草酮在大豆中的限量为 0.1 mg·kg⁻¹。

目前,噻草酮的检测方法主要有液相色谱法^[3-4]、液相色谱-串联质谱法^[5-6]、气相色谱法^[7-8]、气相色谱-串联质谱法^[9-11]等。而前处理方法多采用传统方法,消耗大量溶剂,使用旋转蒸发仪和固相萃取柱收集有效成分的方法耗费时间,处理样品量少,而 QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)方法可作为水果蔬菜以及土壤中的农药残留的前处理方法^[12-13]。由于该方法处理样品时,采用乙腈分散固相萃取对萃取物进行纯化,添加各种盐进行诱导相分离,硫酸镁有效地减少水相的体积,促进了极性分析物向有机相的分配,并可获得最大的农药回收率,特别是强极性的农药,硫酸镁和氯化钠的混合物避免了一些干扰物(如果糖)的共萃取,使用石墨化炭黑(GCB)、N-丙基乙二胺(PSA)、C18 等吸附材料实现快速净化,再使用仪器进行检测^[14],提取净化同步实现,所以具有速度快,使用溶剂量少等优点,使得其快速发展。Dong 等^[15]采用 QuEChERS 方法处理了谷物、蔬菜和水果样品,并测定了 5 种农药的残留量,表明该方法具有快速高效等优点,可用于农药残留的常规检测。张丹华等^[16]将 QuEChERS 与毛细管胶束电动色谱法相结合,建立了一种快速、高效检测紫薯中三嗪类农药残留含量的方法。陈国峰等^[17]改进了 QuEChERS 方法,并通过液质联用和气相色谱对大豆中 82% 噻·异丙甲·滴辛酯乳油进行残留测定。

本研究设计了 70% 噻草酮水分散粒剂在夏大豆中一年六地田间试验,以青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆为研究对象,建立了 QuEChERS-HPLC-MS 法测定噻草酮残留量的方法,开展了夏大豆中噻草酮的储存稳定性试验与最终残留研究,以为大豆中噻草酮的安全使用和风险评估提供有效手段和依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为取自广西南宁市、山西省运城市、安徽省宿州市、河南省新乡市、湖南省张家界市和广东省广州市 6 个试验地点主栽品种中黄 13、郑 196 等的青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆和大豆秸秆(表 1)。

表 1 供试大豆
Table 1 Test soybean

材料编号 Sample No.	地点 Location	品种 Variety	土壤类型 Soil type
1	广西南宁市隆安县城厢镇	中黄 13	壤土
2	山西省运城市垣曲县	中黄 13	褐土
3	安徽省宿州市孙圩子乡	中黄 13	沙壤土
4	河南省新乡市原阳县	郑 196	潮土
5	湖南省张家界市永定区	当地自选大豆	黏土
6	广东省广州市黄埔区九龙镇	当地自选大豆	沙壤土

1.2 主要试剂与仪器

噻草酮标准品(99.5%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);70% 噻草酮水分散粒剂;乙腈(色谱纯,Fisher 公司);无水硫酸镁(分析纯,上海试剂厂);氯化钠(分析纯,北京化工厂);PSA 分散固相萃取净化剂和 C18 分散固相萃取净化剂(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

Agilent 1200 液相色谱仪和 API2000 串联四极杆质谱仪(美国 Agilent 公司);IKA-2 高速匀浆机(德国);高速离心机(Thermo 公司)等。

1.3 试验设计

参照《农作物中农药残留试验准则》^[18],小区面积为 100 m²,设 2 个试验小区,1 个对照小区。播后苗前土壤喷雾施药,施药 1 次,施药剂量为 525 g a. i. ·hm⁻²,对照区喷清水。

青豆成熟期分别采集试验小区和对照小区的青豆(带荚)、青豆秸秆,储存于-20℃冰箱中。大豆收获期分别采集试验小区和对照小区的大豆和大豆秸秆。每种样品、每次、每个试验小区采 2 个样品。采用随机采样方法,青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆和大豆秸秆在小区中均不少于 12 个采集点。青豆(带荚)和大豆样品在植株的上、中、下采集至少 1 kg;青豆秸秆和大豆秸秆样品剪取去根植株至少 1 kg。

根据《植物源性农产品中农药残留储藏稳定性试验准则》,试验样品在收集 30 d 内不能完成检测,

需要进行储存稳定性试验,即空白样品添加已知浓度的噻草酮标准品,考察样品在存储过程中农药是否发生降解,确保残留数据的准确可靠。

1.4 方法

1.4.1 样品前处理 分别称取青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆样品 5 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈提取液,1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁,均质 2 min,5 000 r·min⁻¹下离心 5 min。取上清液各 1 mL 于 10 mL 离心管中,分别加入 15 mg PSA 和 15 mg C18 进行分散固相萃取净化,均质 2 min,5 000 r·min⁻¹下离心 5 min,上清液过 0.22 μm 滤

膜,滤液供液相色谱-质谱联用仪检测。

1.4.2 仪器条件 色谱条件:Waters XBridge-C18 色谱柱(150 mm×2.1 mm,5 μm);柱温:20 ℃;进样量:5 μL;等度洗脱,流动相为乙腈:0.1 % 甲酸水溶液为 70:30(V:V);流速:0.25 mL·min⁻¹。

质谱条件:电喷雾离子源(ESI);正离子模式;毛细管电压:5.5 kV;离子源温度:450 ℃;雾化气(GS1):20 psi;辅助加热气(GS2):25 psi;气帘气(CUR):20 psi;碰撞室入口(EP):10 V;碰撞室出口电压(CXP):4 V;多重反应监测(MRM)模式下噻草酮的质谱参数详见表 2。

表 2 多重反应检测模式下噻草酮的质谱参数

Table 2 Mass spectrometric parameters of metribuzin in the multiple reactions monitoring mode

保留时间 Retention time /min	定性离子对 Qualifier ion /(m·z ⁻¹)	定量离子对 Quantitative ion /(m·z ⁻¹)	滞留时间 Dwell time /s	去簇电压 Declustering potential /V	碰撞能量 Collision energy /eV
1.91	215	186.9	0.2	53	27
1.91	215	130.8	0.2	53	31

1.4.3 标准溶液配制及标准曲线的绘制 取噻草酮标准品 0.001 g(精确至 0.000 1 g),用乙腈溶解并定容至 100 mL,制得 10.0 mg·L⁻¹标准储备液,-20 ℃保存。将 10.0 mg·L⁻¹噻草酮标准溶液用乙腈稀释配得 0.005,0.010,0.020,0.050,0.100,0.200 和 0.500 mg·L⁻¹系列标准溶液,即用即配。在上述液相色谱/质谱条件下进行测定,以噻草酮标准溶液浓度与监测离子峰面积作标准曲线。 y 为噻草酮峰面积, x 为标准溶液浓度,建立标准曲线。

1.4.4 精准度检测 进行加标回收试验,分析噻草酮检测方法的准确度与精密度,在空白青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆样品中分别添加 0.010,0.050 和 0.200 mg·kg⁻¹ 3 个水平的噻草酮标准溶液,每个加标水平重复 5 次,用上述分析方法测定回收率。

1.4.5 稳定性试验 随机选取 6 个试验地点不同大豆品种样品共 1 kg 为空白样品放入容器中,取 1 mL 浓度为 1 000 mg·kg⁻¹ 的噻草酮溶于 200 mL 水中,用水壶均匀地将噻草酮溶液喷洒在大豆上,搅拌均匀后自然晾干,用自封袋分装样品,每份 30 g。储存于 -20 ℃ 冰箱中。取样间隔为 0,30,60,90,120,150 和 180 d;贮存样品并做两组重复试验。每次检测时制备质控样品,在大豆空白基质中加入噻草酮溶剂,使其终浓度为 1 mg·kg⁻¹。

降解率计算公式为: $D(\%) = \frac{D_0 - C_t}{C_0} \times 100$,其中, D 为降解率(%); C_0 为样品的初始浓度(mg·kg⁻¹); C_t 为样品的检测浓度(mg·kg⁻¹)。

1.4.6 最终残留分析 按照《农作物中农药残留实验准则》^[18],在 6 个试验地点以 70% 噻草酮水分散粒剂对当地主栽大豆品种播后苗前土壤进行 1 次喷雾,施药剂量 525 g a.i.·hm⁻²,收获期采收测得青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆基质中的噻草酮的最终残留量。

1.5 数据分析

数据分析所使用的软件为 Analyst[®] 1.6.3。

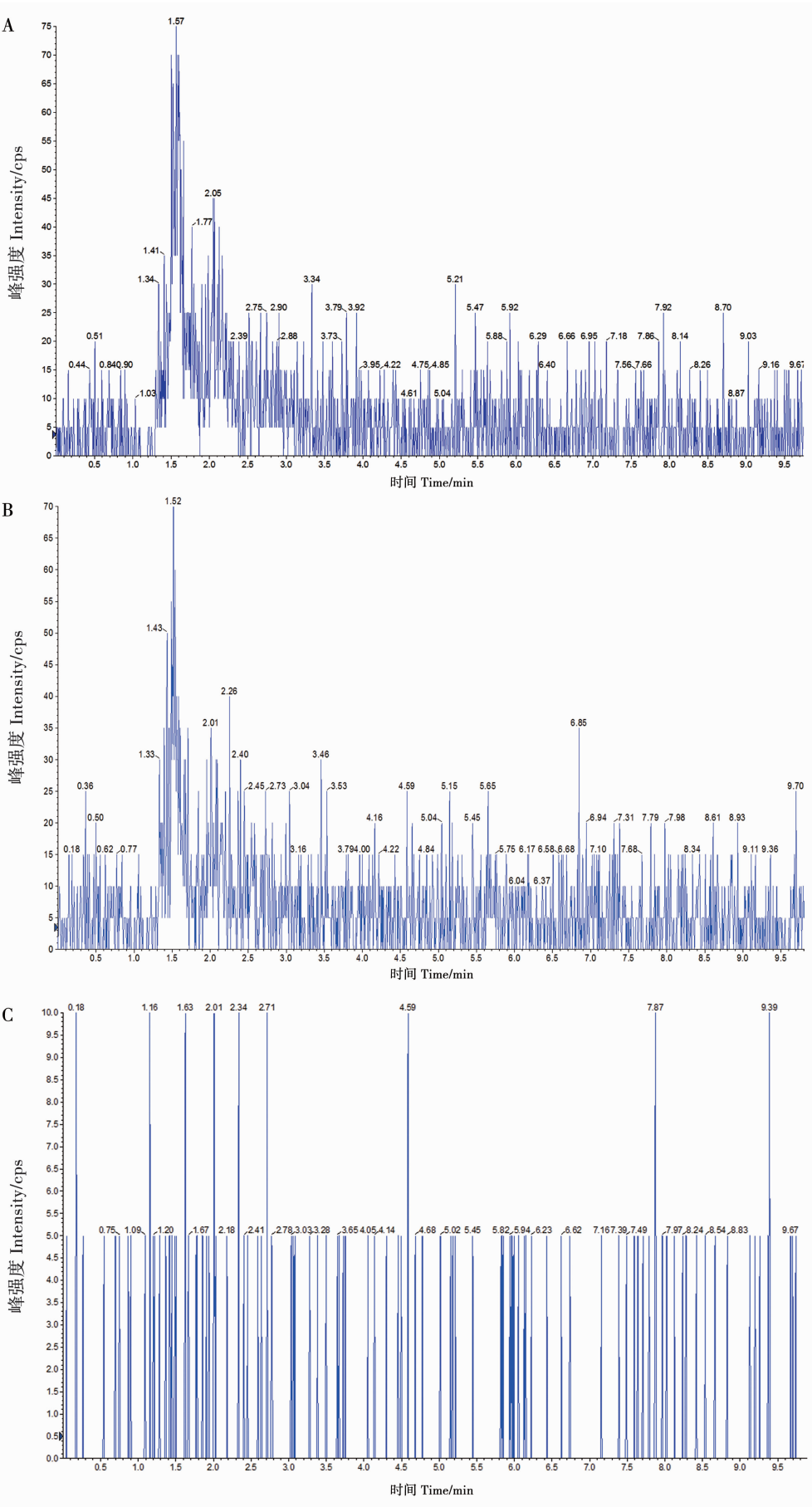
2 结果与分析

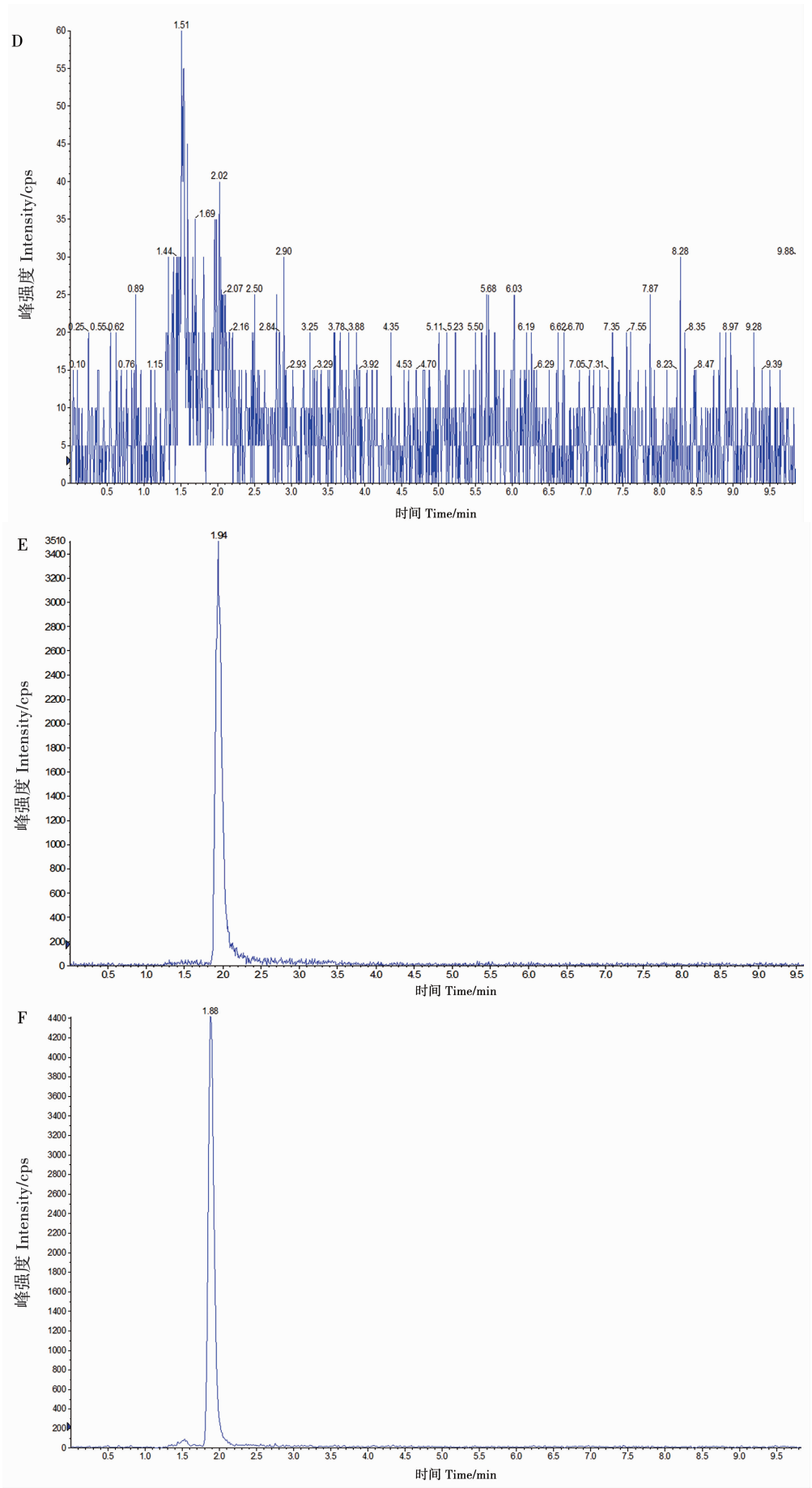
2.1 线性关系及定量限

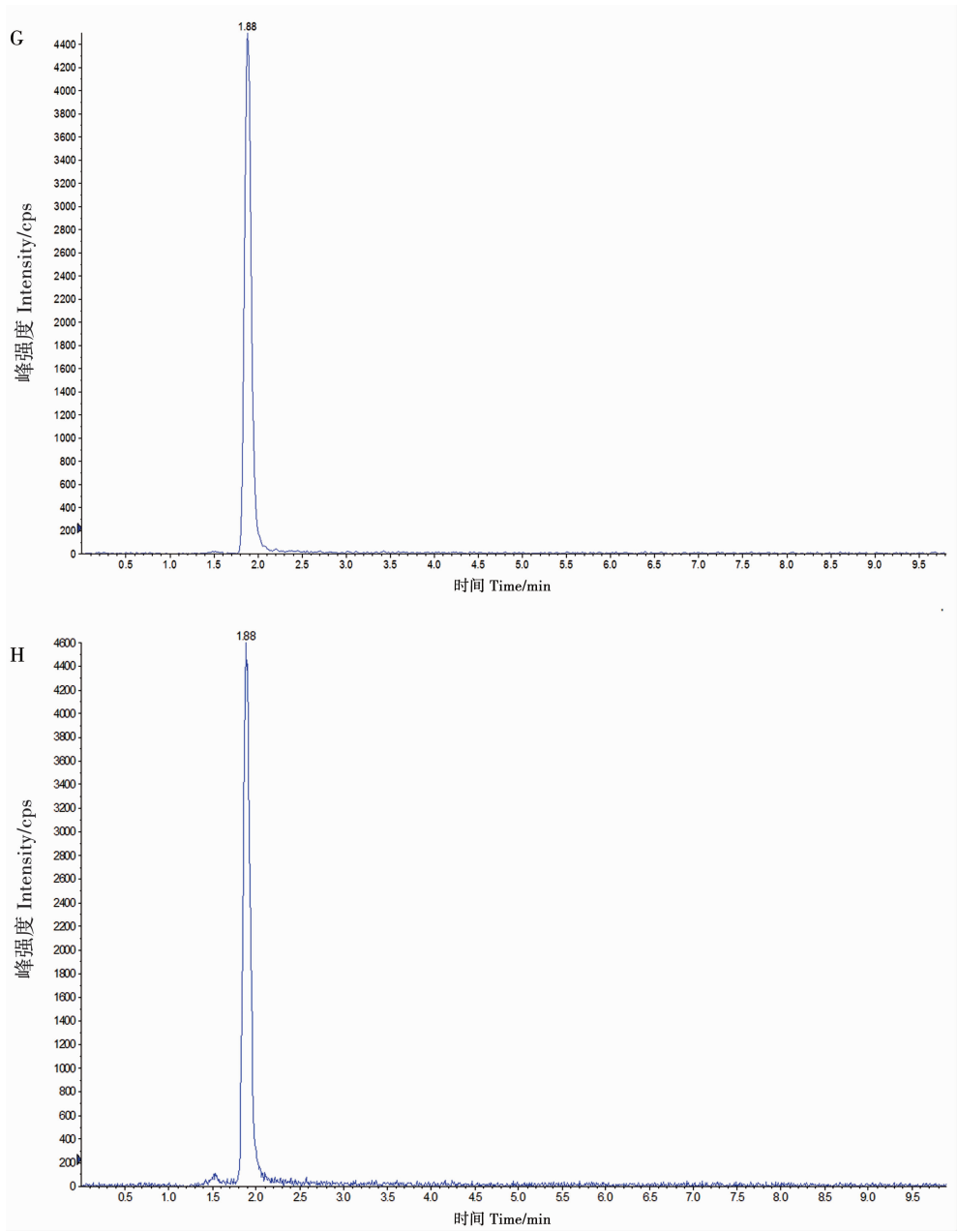
在 5~50 μg·L⁻¹ 范围内,噻草酮的峰面积与其质量浓度间呈线性关系,标准曲线方程为 $y = 279x + 23.5$, $R^2 = 0.999 7$ 。最小检出量(LOD)为 2.5×10^{-11} g,在上述色谱条件下青豆、青豆秸秆、大豆及大豆秸秆中噻草酮的定量限(LOQ)为 0.010 mg·kg⁻¹。

2.2 加标回收试验及精准度检测

添加 0.200 mg·kg⁻¹ 噻草酮标准样品的典型加标样品色谱图如图 1 所示,青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆基质在此仪器条件下出峰时间均为 1.9 min 左右。







A ~ D:空白标准样品;E ~ F:添加 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 噻草酮样品;A:青豆(带荚)基质;B:青豆秸秆基质;C:大豆基质;D 大豆秸秆基质;E:青豆(带荚)基质;F:青豆秸秆基质;G:大豆基质;H:大豆秸秆基质

A - D:Blank sample; E - F: Added with 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Metribuzin; A: Green bean (with pod); B: Green bean straw; C: Soybean; D: Soybean straw; E: Green bean (with pod); F: Green bean straw; G: Soybean; H: Soybean straw

图1 空白样品及加标样品色谱图

Fig. 1 The chromatograms of blank and spiked samples

在噻草酮添加浓度为 0.010 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆和大豆秸秆样品的平均回收率分别为 96.3%、100.8%、97.2% 和 98.4%;在噻草酮添加浓度为 0.050 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,4 种基质的平均回收率分别为 99.9%、97.3%、100.0% 和

97.8%;在噻草酮添加浓度为 0.200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,4 种基质的平均回收率分别为 98.3%、98.2%、101.7% 和 96.8%。相对标准偏差(RSD, $n = 5$) 为 1.1% ~ 5.2%(表 3)。表明该方法具有较好的准确度、精密度及重复性,满足农药残留分析的要求。

表 3 青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆中噻草酮的加标回收率及相对标准偏差 (n=5)

Table 3 The average recoveries and RSDs of metribuzin in green bean (with pod) , green bean straw , soybean and soybean straw (n = 5)								
添加浓度 Additive concentration / (mg·kg ⁻¹)	青豆(带荚) Green bean (with pod)		青豆秸秆 Green bean straw		大豆 Soybean		大豆秸秆 Soybean straw	
	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差	平均回收率	相对标准偏差
	Average	RSD/%	Average	RSD/%	Average	RSD/%	Average	RSD/%
	Recovery /%		Recovery /%		Recovery /%		Recovery /%	
0.010	96.3	5.2	100.8	3.1	97.2	3.7	98.4	4.9
0.050	99.9	1.6	97.3	1.1	100.0	1.6	97.8	3.6
0.200	98.3	2.8	98.2	2.0	101.7	3.7	96.8	1.5

2.3 稳定性试验

将 1 mg·kg⁻¹ 噻草酮残留的大豆在 -20 ℃ 条件下储存,经测定发现 0 ~ 360 d 的实验室储存期间,残留量从 0.988 mg·kg⁻¹降低到 0.847 mg·kg⁻¹,平均降解率从 1.3% 增加到 14.6%,所以在储存试验期间,大豆的降解率低于 30%,说明噻草酮在 -20 ℃ 冰箱储存稳定(表 4)。残留量符合美国环境保护局 (USEPA) 关于噻草酮稳定性的报告,即在 -20 ℃ 条件下储存,噻草酮在大豆籽粒中至少可稳定储存

720 d,在青豆、青豆秸秆和大豆秸秆中至少可稳定储存 360 d^[19]。残留量也符合欧盟食品安全局 EFSA 报告,即马铃薯中噻草酮及其代谢物残留在 -5 ℃ 可以稳定 720 d,在 -18 ℃ 条件下,噻草酮在橄榄油中的储存稳定性达 180 d,样品储存期间残留物不会减少^[20]。因此后续试验对 -20 ℃ 冰箱中储存 30 ~ 360 d 的青豆、青豆秸秆与大豆、大豆秸秆中的噻草酮残留量进行同时检测。

表 4 噻草酮在大豆上的储存稳定性试验

Table 4 The storage stability of metribuzin in soybean										
储存期 Storage period/d	储存试验样品 Storage samples					质控样品 Quality control samples				
	残留量		降解率			添加浓度		回收率		
	Amount of residual		Degradation rate			Addition		Recovery/%		
	/(mg•kg ⁻¹)		/%			concentration				
	1	2	1	2	平均 Mean	/(mg•kg ⁻¹)	1	2	3	平均 Mean
0	0.988	0.986	1.2	1.4	1.3	1	97.2	98.2	94.2	96.5
30	0.982	0.984	1.8	1.6	1.7	1	93.9	91.3	95.1	93.4
60	0.973	0.930	2.7	7.0	4.9	1	93.1	90.2	87.2	90.2
180	0.920	0.910	8.0	9.0	8.5	1	87.2	93.2	91.2	90.5
240	0.892	0.870	10.8	13.0	11.9	1	92.1	86.3	85.2	87.9
300	0.869	0.861	13.1	13.9	13.5	1	86.3	82.3	89.1	85.9
360	0.847	0.861	15.3	13.9	14.6	1	85.1	84.1	89.1	86.1

2.4 噻草酮最终残留分析

如表 5 所示,青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆中的噻草酮最终残留量均小于 0.010 mg·kg⁻¹,

均低于我国规定的大豆中噻草酮的 MRL 值 0.05 mg·kg⁻¹。

表5 70%噻草酮水分散粒剂在4种基质中的最终残留($n=2$)

Table 5 The final residues of 70% metribuzin aqueous dispersible granule in four substrates($n=2$) (mg·kg⁻¹)

材料编号 Sample No.	青豆(带荚) Green bean (with pod)	青豆秸秆 Green bean straw	大豆 Soybean	大豆秸秆 Soybean straw
1	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
2	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
3	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
4	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
5	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010
6	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010

3 讨论

大豆是我国主要的粮油经济作物,兼具营养价值和经济价值。种植大豆时普遍使用的除草剂有灭多威、噻草酮、甲磺草胺、草铵膦等。本研究以大豆中使用较多的噻草酮为研究对象,以夏大豆青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆为基质,开展一年六地试验,分别分析广西区南宁市、山西省运城市、安徽省宿州市、河南省新乡市、湖南省张家界市、广东省广州市种植的大豆中的以上4种基质中的噻草酮残留以及其在储存过程中降解情况。

以往的研究在测定噻草酮70%可湿性粉剂在大豆上的残留时,采用传统的样品前处理方法,使用大量的乙腈和石油醚以及采用浓缩、冷却、分液、萃取、脱水、定容等一系列复杂的处理过程,不仅耗费时间、也消耗了大量的有机试剂,并且在操作过程中容易出现人为误差^[21],而本研究则是建立结合QuEChERS前处理技术检测夏大豆不同部位噻草酮残留的高效液相色谱-串联质谱法,样品通过乙腈提取,PSA和C18净化,实现提取净化同时进行,测得在加标范围内的平均回收率符合要求,并且分析表明70%噻草酮水分散粒剂在夏大豆青豆(带荚)、青豆秸秆、大豆、大豆秸秆中的最终残留量均小于0.010 mg·kg⁻¹,所以QuEChERS方法不仅操作简单、快速,并且灵敏度及准确度高,能够满足夏大豆中噻草酮残留量的检测要求。

关于大豆中噻草酮的最终残留研究多参照2004年版《农作物中农药残留实验准则》^[22],而本研究则是按照2018年版《农作物中农药残留实验准则》^[18]的施药剂量,施药间隔,试验地点来设计田间试验。

本研究对大豆在-20℃的条件下储存时其所

含噻草酮的降解情况进行探索,得到大豆中噻草酮在0~360 d的实验室储存期降解率低,进而说明噻草酮在-20℃冰箱储存稳定,可为大豆中噻草酮的稳定性分析提供参考依据。

4 结论

本研究基于QuEChERS前处理技术,建立了一种检测分析夏大豆中噻草酮的QuEChERS-HPLC-MS检测方法。该方法简单、快速、灵敏度及准确度高,能够满足快速检测夏大豆中噻草酮的要求,可应用于农药登记残留田间试验样品中的农药残留分析。对夏大豆中噻草酮储存稳定性和最终残留的研究可为噻草酮的科学使用、大豆中噻草酮的残留分析和风险评估提供重要的数据支撑。

参考文献

[1] Wauchope R D, Buttler T M, Hornsby A G, et al. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1992, 123(1): 1-155.

[2] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB 2763-2019[S]. 北京:中国标准出版社, 2019: 198. (Ministry of Health of the PRC. Maximum Residue Limits for Pesticides in Food: GB 2763-2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019: 198).

[3] 胡继业, 刘丰茂, 潘灿平. 噻草酮的高效液相色谱分析[J]. 莱阳农学院学报, 1998, 15(4): 272-273. (Hu J Y, Liu F M, Pan C P. Determination of metribuzin by HPLC[J]. Journal of Laiyang Agricultural College, 1998, 15(4): 272-273.)

[4] 杨俊柱. 70%噻草酮可湿性粉剂的反相高效液相色谱测定[J]. 安徽化工, 2008, 34(6): 57-59. (Yang J Z. Determination of 70% metribuzin WP by RP-HPLC[J]. Anhui Chemical Industry, 2008, 34(6): 57-59.)

[5] 元晓莉. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法快速检测玉米及土壤中噻草酮残留[J]. 广东化工, 2015, 42(12): 195-196. (Qi X L. Rapid and simultaneous determination of

metribuzin in maize and soil by QuEChERS and HPLC-MS/MS [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015,42(12):195-196.)

[6] 梁林,任玉鹏,李文平,等. 噻草酮在马铃薯和土壤中的残留分析方法及消解动 [J]. 农药, 2017, 12(16): 908-911. (Liang L, Ren Y P, Li W P, et al. Dissipation dynamics and residue analysis of metribuzin in potato and soil [J]. Agrochemicals, 2017, 12(16): 908-911.)

[7] 陈春红, 逯忠斌, 侯志广. 噻草酮在土壤和大豆中的残留动态研究[J]. 江苏农业科学, 2011(1): 332- 335. (Chen C H, Lu Z B, Hou Z G. Residue dynamics of metribuzin in soil and soybean[J]. Jiangsu Agricultural Science, 2011(1): 332-335.)

[8] Hu J, Deng Z, Liu C, et al. Simultaneous analysis of herbicide metribuzin and quizalofop-p-ethyl residues in potato and soil by GC-ECD[J]. Chromatographia, 2010, 72(7-8): 701-706.

[9] 张小玲, 谢艳丽, 张宇, 等. 气-质联用法检测番茄中的噻草酮及其主要代谢产物 [J]. 食品科技, 2015, 40(10): 252-255. (Zhang X L, Xie Y L, Zhang Y, et al. Determination of metribuzin and its major metabolites by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2015, 40(10): 252-255.)

[10] 刘伟, 吴文君. 气-质联机对噻草酮原药及其主要杂质的分析 [J]. 农药, 2006, 45(9): 614-617. (Liu W, Wu W J. GC-MS analysis of metribuzin technical and its main impurities [J]. Agrochemicals, 2006, 45(9): 614-617.)

[11] 谢丽琪, 蓝芳, 林黎, 等. 气相色谱-质谱法同时测定粮谷及油籽中多种酰胺类除草剂残留量[J]. 分析测试学报, 2007(3): 365-367, 372. (Xie L Q, Lan F, Lin L, et al. Simultaneous determination of multiple acetanilide herbicide residues in cereals and oil seeds by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007(3): 365-367, 372.)

[12] Anastassiades M, Lehotay S J, Štajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431.

[13] Caldas S S, Bolzan C M, Cerqueira M B, et al. Evaluation of a modified QuEChERS extraction of multiple classes of pesticides from a rice paddy soil by LC-APCI-MS/MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(22): 11918-11926.

[14] Wilkowska A, Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS Methodology [J]. Food Chemistry, 2011, 125(3): 803-812.

[15] Dong F S, Chen X, Liu X G, et al. Simultaneous determination of five pyrazole fungicides in cereals, vegetables and fruits using liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1262: 98-106.

[16] 张丹华, 陈芳, 王垚垚, 等. QuEChERS-毛细管电泳法测定紫薯中的农药残留[J]. 商丘师范学院学报, 2015(9): 46-50. (Zhang D H, Chen F, Wang Y Y, et al. Determination of pesticides in purple potato using QuEChERS combined with capillary electrophoresis [J]. Journal of Shangqiu Normal University, 2015(9): 46-50.)

[17] 陈国峰, 李雪茹, 刘峰, 等. 82% 噻·异丙甲·滴辛酯乳油在大豆上残留的检测方法及膳食风险评估 [J]. 大豆科学, 2020, 39(5): 781-789. (Chen G F, Li X R, Liu F, et al. Detection methods of 82% metolachlor·metribuzin·2,4-D-Ethylhexyl EC on soybean and its dietary risk assessment [J]. Soybean Science, 2020, 39(5): 781-789.)

[18] 中华人民共和国农业部. 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部, 2018: 2-3. (Ministry of Agriculture of the People’s Republic of China. Criteria for testing pesticide residues in crops: NY/T 788-2018 [S]. Beijing: Ministry of Agriculture of the People’s Republic of China, 2018: 2-3.)

[19] Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs. Reregistration eligibility decision (RED) metribuzin [EB/OL]. US EPA Archive Document, 1998: 24.

[20] European Food Safety Authority. Modification of the existing maximum residue level for metribuzin in olives for oil production [R]. EFSA Journal, 2016, 14(10): 4591.

[21] 宋淑荣, 张玉婷, 郭永泽, 等. 噻草酮70% 可湿性粉剂在大豆上残留动态研究[J]. 天津农业科学, 2010, 16(5): 94-96. (Song S R, Zhang Y T, Guo Y Z, et al. Residue dynamics of metribuzin 70% WP in soybean and soil[J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2010, 16(5): 94-96.)

[22] 中华人民共和国农业部. 农作物中农药残留试验准则: NY/T 788-2004[S]. 北京:中华人民共和国农业部, 2004. (Ministry of Agriculture of the People’s Republic of China. Criteria for testing pesticide residues in crops: NY/T 788-2004 [S]. Beijing: Ministry of Agriculture of the People’s Republic of China, 2004.)