

液相色谱-串联质谱法测定氟噻草胺在小麦上的残留行为及其膳食风险评估

杨 静, 魏新举, 马小龙, 季 莉, 王晓菁

(宁夏农产品质量标准与检测技术研究所,

宁夏回族自治区农产品质量安全标准研究与评价重点实验室, 宁夏 银川 750002)

摘要: 本研究建立了液相色谱-串联质谱法测定小麦中氟噻草胺及其代谢物残留。结果表明, 氟噻草胺及其代谢物在 0.001~0.5 mg/L 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数大于 0.999; 在 3 种不同浓度的回收实验中, 氟噻草胺及其代谢物在小麦中的添加回收率为 70.7%~119.4%, 相对标准偏差为 0.5%~5.9%, 氟噻草胺和氟噻草胺巯基乙酸亚砷、氟噻草胺 OA 和氟噻草胺 ESA 的方法定量限分别为 0.01、0.05 mg/kg。采用该方法测定 10 个地区采收期的小麦样品, 麦粒和秸秆中氟噻草胺和氟噻草胺巯基乙酸亚砷残留量均小于 0.010 mg/kg, 氟噻草胺 OA 残留量介于 0.050~0.38 mg/kg 之间, 氟噻草胺 ESA 残留量小于 0.050 mg/kg, 氟噻草胺(总)残留量介于 0.12~0.69 mg/kg 之间。膳食风险评估结果表明, 普通人群氟噻草胺的国家估算每日摄入量(NEDI)为 0.026 87 mg, 氟噻草胺的风险值为 8.5%, 表明小麦中氟噻草胺残留对一般人群健康不会产生不可接受的风险。

关键词: 液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS); 小麦; 氟噻草胺; 代谢物; 农药残留; 风险评估

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)03-0351-10

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0138

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0138

Determination of Residual Behavior of Flufenacet in Wheat and its Dietary Risk Assessment by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YANG Jing, WEI Xin-ju, MA Xiao-long, JI Li, WANG Xiao-jing

(Key Laboratory of Agricultural Product Quality Safety Standard Research and Evaluation of

Ningxia Hui Autonomous Region, Ningxia Research Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agricultural Products, Yinchuan 750002, China)

Abstract: A method of liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was developed for the determination of flufenacet and its metabolites in wheat. The results showed that the linear relationship of flufenacet and its metabolites is good in the concentration of 0.001-0.5 mg/L, and the correlation coefficient is greater than 0.999. In three different concentration levels, the recoveries of flufenacet, flufenacet thioglycolate sulfoxide, flufenacet OA and flufenacet ESA in wheat are 89.1%-119.4%, 70.7%-113.0%, 72.0%-105.3%, 74.1%-114.8% with the relative standard deviations (RSDs) range of 0.5%-3.1%, 2.2%-5.6%, 1.6%-3.4%, 1.4%-5.9%, respectively. The limits of quantitation (LOQs) of flufenacet and flufenacet thioglycolate sulfoxide, flufenacet OA and flufenacet ESA are 0.01, 0.05 mg/kg, respectively. The method was used to determine the wheat

samples in ten areas. During the harvesting, the residues of flufenacet and flufenacet thioglycolate sulfoxide in wheat grains and stalks period are all less than 0.010 mg/kg, flufenacet OA are 0.050-0.38 mg/kg, flufenacet ESA are less than 0.050 mg/kg, and the total residues of flufenacet are less than 0.12-0.69 mg/kg. Dietary risk assessment was calculated according to the dietary risk assessment model. The results showed that the daily intake (NEDI) of flufenacet in winter wheat for general population is 0.026 87 mg, and the risk entropy of flufenacet is 8.5%, indicating that the dose of flufenacet in wheat does not pose an unacceptable risk to the health of the general population. There are some uncertainties in risk assessment, which are mainly reflected in three aspects: 1) No chlorine-related information has been collected from the database of the FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Residues, and no reference dose has been found, so acute dietary intake risk assessment cannot be carried out. 2) The maximum residue limit of registered crops in various countries was used for the residual data of flufenacet, and the median residue value could not be obtained, and the processing factor of cooking process was not considered, so the calculated risk entropy was high. 3) In this paper, only wheat was used as a single exposure route to exposure, while daily residents were also exposed to flufenacet through other foods, so there are still some limitations in the overall risk assessment of flufenacet exposure for residents.

Key words: liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS); wheat; flufenacet; metabolite; pesticide residue; risk assessment

小麦作为主要粮食作物,在我国广泛种植。中央提出保民生、促经济的重大决策是稳定粮食生产,保证粮食供给^[1]。因此,保证小麦的生产具有重要意义。麦田杂草是危害小麦产量的重要因素,贯穿小麦整个生育期^[2-5]。防除田间杂草是小麦种植过程中必不可少的措施。氟噻草胺是德国拜耳公司开发的芳氧酰胺类除草剂^[6],主要用于玉米、小麦、水稻、棉花、大豆、西红柿等作物的芽前防除一年生禾本科杂草^[7-10],其除草机制是阻止细胞分裂,抑制生长^[11],具有毒性低、选择性好和使用范围广等优点^[12-13]。

目前,对氟噻草胺的研究主要集中在药效上^[14-16],而对残留量的检测分析和残留行为研究则较少。罗雪琪等^[17]采用液相色谱-串联质谱法研究氟噻草胺在大鼠体内的组织分布行为;宗伏霖等^[6]建立了水中氟噻草胺的液相色谱检测方法;Zhao等^[18]研究氟噻草胺在玉米田中的残留行为;钱训等^[19]采用气相色谱法测定小麦籽粒中氟噻草胺残留量。

本文建立小麦中氟噻草胺及其代谢物的液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)法,并对氟噻草胺的残留行为及膳食风险评估进行研究,旨在为氟噻草胺在小麦上的登记提供数据支撑,为小麦的安全性评价提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Altis 液相色谱-质谱联用仪:美国赛默飞公司产品;MS3 digital 型涡流混合器:德国 IKA 公司产品;TDL-40C 离心机:上海安亭科学仪器厂产品;PL202-L 型、XS20 型电子天平:瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司产品。

1.2 材料与试剂

氟噻草胺(97.62%)、氟噻草胺巯基乙酸亚砷(97.03%)、氟噻草胺 OA(98.85%):德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品;氟噻草胺 ESA(98.85%):美国 Chem Service 公司产品;乙腈、甲酸:均为色谱纯,德国默克公司产品;99%柠檬酸二钠盐·倍半水化合物:上海麦克林生化科技股份有限公司产品;柠檬酸钠二水合物(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;C18、石墨化炭黑(GCB):上海安谱实验科技股份有限公司产品。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 Aglient Zorbax SB-C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 3.5 μm);柱温 35 °C;流动相: A 为乙腈, B 为 0.1%甲酸溶液;梯度洗脱程序: 0~0.5 min(20%A), 0.5~3 min(20%~90%A), 3~5 min(90%A), 5~6 min(90%~20%A), 6~8 min(20%A);流速 0.30 mL/min;进样量 2.0 μL。

1.3.2 质谱条件 电喷雾离子源正离子模式(ESI^+), 喷雾电压 3.5 kV, 离子传输管温度 350 °C, 鞘气压强 3 040 kPa, 辅助气压强 1 013 kPa, 碰撞气压强 200 MPa, 选择离子监测(SRM)模式。

1.4 田间试验

根据《农作物中农药残留试验准则》^[20], 于2022年10月~2023年6月在宁夏银川、山西晋中、北京密云、山东济南、河南新乡、安徽萧县、浙江绍兴、上海闵行、湖南岳阳和广西南宁10地进行小麦上500 g/L氟噻草胺悬浮剂的残留试验。设置处理小区和空白对照小区各1个, 以40 mL/亩(有效成分300 g/公顷)的制剂量在小麦播种后、出苗前、杂草尚未出土时施药1次, 于小麦收获期同时采集对照和处理小区样本。

1.5 样品制备

将麦粒和秸秆样品加液氮粉碎成粉末, 于-18 °C保存, 待测。

1.6 样品前处理

1.6.1 样品提取 麦粒样品: 称取5 g试样于50 mL离心管中, 加入10.0 mL 1%甲酸-乙腈溶液(75:25, V/V), 涡旋提取3 min, 加入0.5 g柠檬酸二钠盐·倍半水化合物、1 g柠檬酸钠二水合物, 剧烈振荡1 min, 以4 000 r/min离心3 min, 上清液待净化。

秸秆样品: 称取2 g试样于50 mL离心管中, 加入20.0 mL 1%甲酸-乙腈溶液(75:25, V/V), 后续步骤同麦粒样品。

1.6.2 样品净化 移取1.00 mL 1.6.1节的上清液于盛有5 mg C18+5 mg GCB的离心管中, 涡旋1 min, 以4 000 r/min离心5 min, 上清液过0.22 μm滤膜, 待测。

1.7 标准溶液配制

分别称取一定量的氟噻草胺及其代谢物, 用甲醇溶解并定容至10 mL, 配制成1 000 mg/L标准储备溶液。量取100 μL标准储备溶液, 用甲醇定容至10 mL, 配制成10 mg/L标准中间溶液。用溶剂(1%甲酸乙腈)和基质(空白麦粒、秸秆提取液)分别稀释10 mg/L标准中间溶液, 配制成浓度为0.001~0.5 mg/L系列标准溶液。

1.8 基质效应

通过分析0.01~1.0 mg/L浓度范围内的溶剂标准溶液和基质标准溶液曲线, 评价线性关系。将基质校准曲线斜率与溶剂校准曲线斜率进行

比较, 计算基质效应(matrix effect, ME), 公式如下^[21-22]:

$$ME = \frac{S_m - S_s}{S_s} \times 100 \quad (1)$$

式中, S_s 和 S_m 分别表示溶剂标准曲线和基质标准曲线的斜率。-20% < ME < 20%表示弱基质效应; -50% < ME < -20%或20% < ME < 50%表示中等基质效应; ME < -50%或ME > 50%表示强基质效应。

1.9 膳食暴露评估

1.9.1 膳食风险评估定义 植物源性食品中氟噻草胺的风险评估残留定义为氟噻草胺(F)、氟噻草胺巯基乙酸亚砷(YF)、氟噻草胺草酸(OA)、氟噻草胺ESA(ESA)之和^[23]。本文采用式(2)计算氟噻草胺总量:

$$C_{\text{总}} = C_F + 1.206 \times C_{YF} + 1.613 \times C_{OA} + 1.222 \times C_{ESA} \quad (2)$$

式中, C_F 、 C_{YF} 、 C_{OA} 和 C_{ESA} 分别表示氟噻草胺及其代谢物氟噻草胺巯基乙酸亚砷、氟噻草胺OA、氟噻草胺ESA的残留量; 1.206、1.613和1.222分别表示氟噻草胺与氟噻草胺巯基乙酸亚砷、氟噻草胺OA、氟噻草胺ESA的分子质量之比。当残留浓度低于方法定量限时, 以方法定量限0.01 mg/kg和0.05 mg/kg进行计算。

1.9.2 残留物定义 《食品中农药最大残留限量》^[24]规定, 氟噻草胺的残留物为氟噻草胺及其代谢物N-氟苯基-N-异丙基之和, 以氟噻草胺表示。

1.9.3 膳食风险评估 本文采用慢性风险熵对小麦中氟噻草胺残留量进行风险描述。

$$NEDI = \sum (STMR_i \times F_i) / bw \quad (3)$$

$$RQ_a = NEDI / ADI \times 63 \times 100 \quad (4)$$

式中, NEDI为国家估算每日摄入量[(mg/kg bw·d)]; F_i 为第*i*种食物在人群的平均每日消费量(kg/d); $STMR_i$ 为农药在小麦的残留中值, 其他食物为相应登记作物的最大残留限量值(mg/kg); bw为人群平均体重(kg); RQ_a 为慢性风险熵; ADI为每日允许摄入量[(mg/kg bw·d)]。

1.10 数据分析

数据采用Excel和Origin2018进行统计分析。

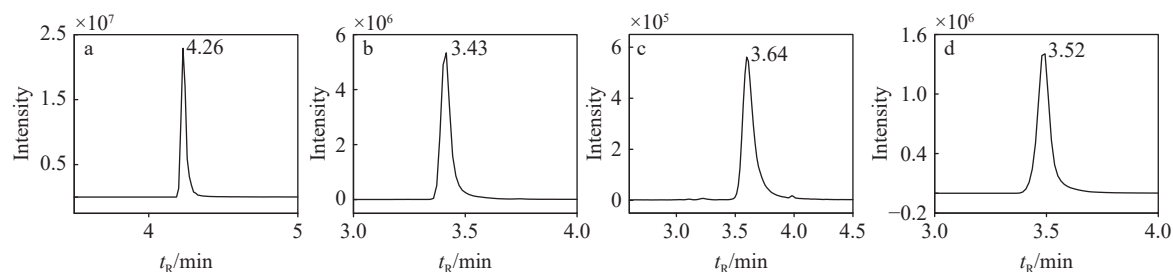
2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

本文考察了0.1%氨水-甲醇、0.1%甲酸-甲醇、

0.1%氨水-乙腈和0.1%甲酸-乙腈4种流动相体系。结果表明,甲醇体系检测标准样品的分离度较差,乙腈体系使目标物有更好的分离度和更高

的响应值,目标物在氨水体系中的峰型较差。因此,选择0.1%甲酸-乙腈作为流动相体系。氟噻草胺及其代谢物的MRM谱图示于图1。



注: a. 氟噻草胺; b. 氟噻草胺巯基乙酸亚砷; c. 氟噻草胺 OA; d. 氟噻草胺 ESA

图1 氟噻草胺及其代谢物标准溶液的MRM图

Fig. 1 MRM spectra of flufenacet and its metabolites standard solutions

2.2 质谱条件优化

分别配制1 mg/L 氟噻草胺及其代谢物的标准溶液,直接进样,采用电喷雾正、负离子模式扫描,并优化碰撞电压、离子传输管温度及离子对。结果表明,目标化合物在正离子模式下的响应均显著高于负离子模式。因此,在正离子模式下确定各目标物的母离子 $[M+H]^+$,筛选2个相对丰度较高且稳定的特征离子作为定性和定量离子,最佳质谱参数列于表1。

2.3 前处理优化

2.3.1 提取溶剂的选择 根据氟噻草胺及其代谢物的结构性质,本文对比了0.1%甲酸乙腈、0.1%甲酸溶液-乙腈(10:90, V/V)和0.1%甲酸溶液-乙腈(25:75, V/V)作为提取溶剂的提取效果,结果示于图2。在麦粒和秸秆中,用0.1%甲酸乙腈作为提取溶剂时,氟噻草胺及其代谢物的回收

率分别为52.5%~98.8%、60.2%~87.2%;用0.1%甲酸溶液-乙腈(10:90, V/V)作为提取溶剂时,回收率分别为49.8%~103.5%、65.4%~106.9%;用0.1%甲酸溶液-乙腈(25:75, V/V)作为提取溶剂时,回收率分别为73.4%~105.2%、79.7%~93.2%。因此,选择0.1%甲酸溶液-乙腈(25:75, V/V)作为提取溶剂。

2.3.2 净化材料的选择 本实验对比了3种净化材料,即10 mg GCB+10 mg C18、5 mg GCB+10 mg C18和5 mg GCB+5 mg C18,结果示于图3。在麦粒和秸秆中,当净化材料为10 mg GCB+10 mg C18时,氟噻草胺及其代谢物的回收率分别为52.3%~98.4%、69.1%~107.5%;净化材料为5 mg GCB+10 mg C18时,回收率分别为64.7%~92.1%、67.2%~118.2%;净化材料为5 mg GCB+5 mg C18时,回收率分别为74.5%~105.8%、

表1 氟噻草胺及其代谢物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameters of flufenacet and its metabolites

化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	定性离子对 Qualitative ion pair (m/z)	定量离子对 Quantitative ion pair (m/z)	碰撞能量 Collision energy/eV
氟噻草胺	4.26	364.1/152.1	364.1/152.1	18
		364.1/194.2		10
氟噻草胺巯基乙酸亚砷	3.43	302.1/168.1	302.1/284.1	19
		302.1/284.1		10
氟噻草胺OA	3.64	226.1/110.1	226.1/138.0	27
		226.1/138.0		15
氟噻草胺ESA	3.52	274.1/80.0	274.1/120.9	31
		274.1/120.9		20

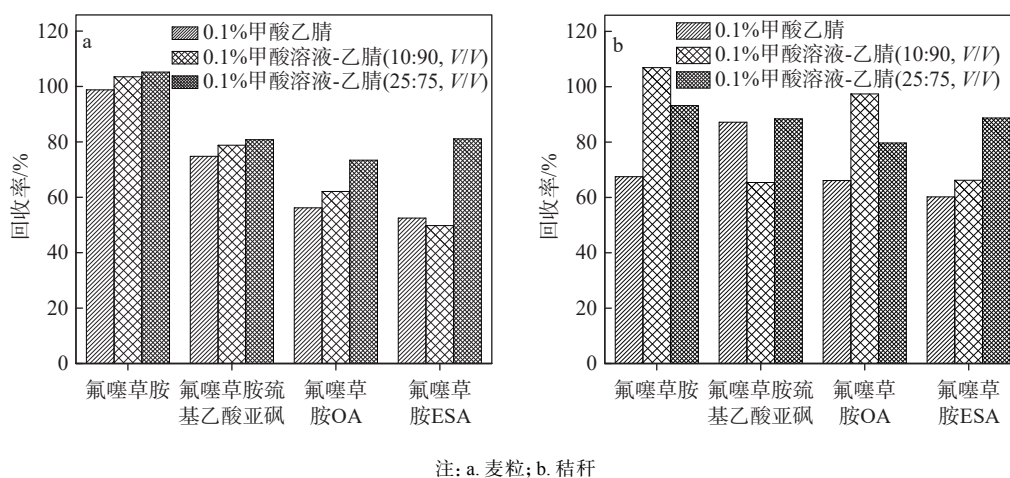


图2 不同提取溶剂对目标物回收率的影响

Fig. 2 Effect of different extraction reagents on the recoveries of the target substances

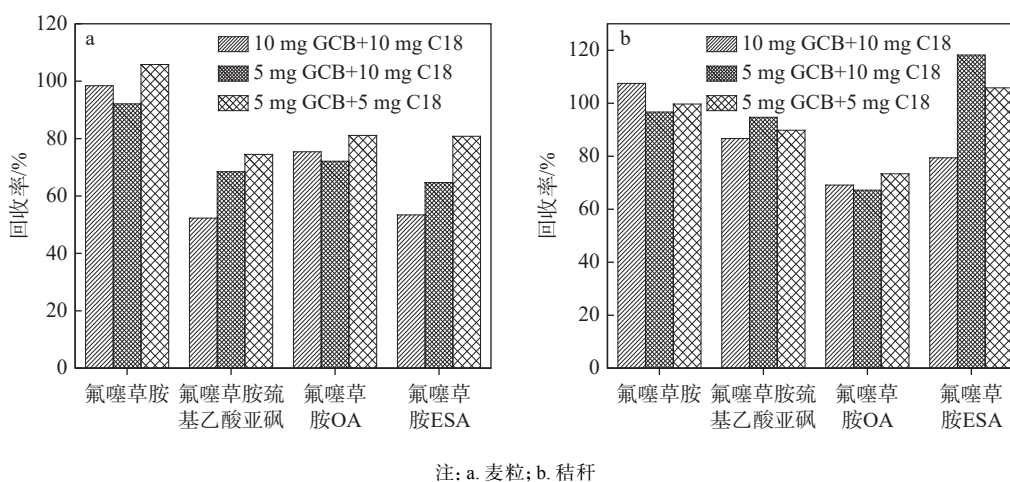


图3 不同净化材料对目标物回收率的影响

Fig. 3 Effect of different purification materials on the recoveries of the target substances

73.4%~105.8%。因此,选择5 mg GCB+5 mg C18作为净化材料。

2.4 基质效应

采用空白基质和溶剂分别将氟噻草胺及其代谢物氟噻草胺巯基乙酸亚砷标准溶液配制成0.001~0.5 mg/L系列标准溶液,代谢物氟噻草胺OA和氟噻草胺ESA标准溶液配制成0.005~0.5 mg/L系列标准溶液。以目标物浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,结果列于表2。氟噻草胺及其代谢物在0.001~0.5 mg/L线性范围内的相关系数大于0.999,线性关系良好。在麦粒和秸秆中,氟噻草胺、氟噻草胺巯基乙酸亚砷、氟噻草胺OA、氟噻草胺ESA的基质效应分别为20%和0%、0%和-33.3%、0%和-20%、-11.1%

和-33.3%。可见,氟噻草胺和氟噻草胺OA在麦粒和秸秆中均为弱基质效应;氟噻草胺巯基乙酸亚砷和氟噻草胺ESA在麦粒中为弱基质效应,在秸秆中为中等基质效应。为降低基质效应的影响,均使用基质标定量对麦粒和秸秆进行测定。

2.5 添加回收试验

分别在空白麦粒和秸秆中添加0.01(0.05)、0.50、1.0 mg/kg 3个水平的氟噻草胺、氟噻草胺巯基乙酸亚砷、氟噻草胺OA和氟噻草胺ESA标准溶液,每个水平重复5次,测定回收率,结果列于表3。可知,麦粒中氟噻草胺及其代谢物的回收率为70.7%~119.4%,相对标准偏差为0.5%~5.9%;秸秆中氟噻草胺及其代谢物的回收率为75.2%~116.0%,相对标准偏差为1.7%~

表2 基质效应评价

Table 2 Evaluation of matrix effect

化合物 Compound	基质 Matrix	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (<i>r</i>)	基质效应 Matrix effect/%	影响 Influence
氟噻草胺	溶剂	$y=5 \times 10^7 x + 37952$	0.9999	—	—
	麦粒	$y=6 \times 10^7 x + 50988$	0.9999	20	弱基质效应
	秸秆	$y=5 \times 10^7 x - 5399.2$	0.9999	0	弱基质效应
氟噻草胺巯基乙酸亚砷	溶剂	$y=3 \times 10^7 x - 21453$	1.0000	—	—
	麦粒	$y=3 \times 10^7 x + 40219$	0.9999	0	弱基质效应
	秸秆	$y=2 \times 10^7 x + 144110$	0.9998	-33.3	中等基质效应
氟噻草胺OA	溶剂	$y=5 \times 10^6 x - 2686.3$	0.9999	—	—
	麦粒	$y=5 \times 10^6 x + 5852$	1.0000	0	弱基质效应
	秸秆	$y=4 \times 10^6 x + 10789$	0.9999	-20	弱基质效应
氟噻草胺ESA	溶剂	$y=9 \times 10^6 x - 14639$	1.0000	—	—
	麦粒	$y=8 \times 10^6 x + 7515.7$	0.9999	-11.1	弱基质效应
	秸秆	$y=6 \times 10^6 x + 5501.1$	1.0000	-33.3	中等基质效应

表3 不同添加水平下, 氟噻草胺及其代谢物的回收率和相对标准偏差

Table 3 Average recoveries and relative standard deviations of flufenacet and its metabolites at different spiking levels

化合物 Compound	基质 Matrix	加标水平 Spiked/ (mg/kg)	回收率 Recovery/%						平均值 Average	相对标准偏差 RSD/%
			1	2	3	4	5			
氟噻草胺	麦粒	0.01	118.2	119.4	118.4	119.4	119.4	118.9	0.5	
		0.50	107.8	107.8	105.2	107.8	106.3	107.0	1.3	
		1.0	96.2	89.1	94.9	90.6	93.9	92.9	3.1	
	秸秆	0.01	116.0	111.0	112.0	114.0	110.0	112.6	2.1	
		0.50	106.0	108.6	110.0	107.8	105.1	107.6	1.9	
		1.0	104.8	104.2	102.5	108.0	105.2	104.8	2.1	
氟噻草胺巯基乙酸亚砷	麦粒	0.01	93.6	90.6	95.4	97.6	95.4	94.5	2.6	
		0.50	76.4	77.8	74.2	78.3	76.7	76.7	2.2	
		1.0	71.6	70.7	72.7	75.4	75.8	73.2	2.8	
	秸秆	0.01	113.0	109.0	100.0	102.0	100.0	104.8	5.6	
		0.50	88.4	84.5	88.9	86.5	91.9	88.1	2.9	
		1.0	87.1	86.9	78.0	87.2	87.8	85.4	4.9	
氟噻草胺OA	麦粒	0.05	73.2	76.0	73.4	73.9	79.0	75.1	3.4	
		0.50	73.4	73.3	74.4	77.3	77.8	75.3	3.1	
		1.0	73.5	73.6	73.1	75.3	72.0	73.5	1.6	
	秸秆	0.05	75.6	76.8	78.0	78.6	75.2	76.8	2.1	
		0.50	98.8	99.5	105.3	103.6	105.3	102.5	2.8	
		1.0	79.3	77.5	77.5	79.6	79.9	78.7	1.7	
氟噻草胺ESA	麦粒	0.05	83.0	85.0	77.5	85.5	89.4	84.1	5.3	
		0.50	75.5	75.6	75.6	77.6	78.1	76.5	1.4	
		1.0	83.8	73.6	82.0	81.2	74.1	79.0	5.9	
	秸秆	0.05	108.2	110.0	114.8	112.0	109.0	110.8	2.5	
		0.50	103.9	98.2	106.0	105.5	105.9	103.9	3.2	
		1.0	86.3	88.0	77.1	88.2	86.6	85.2	5.3	

5.6%,可满足检测需求。根据添加回收实验确定氟噻草胺和氟噻草胺巯基乙酸亚砷的方法定量限为0.01 mg/kg,氟噻草胺OA和氟噻草胺ESA的方法定量限为0.05 mg/kg,氟噻草胺及其代谢物在小麦上的回收率和相对标准偏差均满足相关要求^[25-26]。

2.6 残留量检测

将500 g/L氟噻草胺悬浮剂以40 mL/亩的制剂量喷施于小麦上,施药后于收获期采集小麦样本进行检测,结果列于表4。10个地区麦粒中氟噻草胺和氟噻草胺巯基乙酸亚砷残留量均小于0.010 mg/kg,氟噻草胺OA残留量为0.050~0.10 mg/kg,氟噻草胺ESA残留量均小于0.050 mg/kg,氟噻草胺(总)残留量为0.12~0.23 mg/kg;在秸秆中,氟噻草胺和氟噻草胺巯基乙酸亚砷残留量均小于0.010 mg/kg,氟噻草胺OA残留量为0.050~0.38 mg/kg,氟噻草胺ESA

残留量均小于0.050 mg/kg,氟噻草胺(总)残留量为0.12~0.69 mg/kg。

我国《食品中农药最大残留限量》^[24]规定氟噻草胺在小麦中的最大残留临时限量为0.5 mg/kg;美国^[27]规定氟噻草胺在小麦谷粒中最大残留限量为0.6 mg/kg,在小麦秸秆中最大残留限量为0.35 mg/kg;欧盟^[27]规定氟噻草胺在小麦中最大残留限量为0.1 mg/kg;日本规定氟噻草胺在小麦中最大残留限量为0.5 mg/kg;国际食品法典委员会(CAC)、澳大利亚、韩国等^[27]均未制定氟噻草胺在小麦中最大残留限量值。本实验仅有广西的秸秆在采收期氟噻草胺(总)超过最大残留限量值,其余9个地区均未超出。

2.7 膳食风险评估

在我国,氟噻草胺仅在水稻、小麦和玉米上获得登记^[28],因此,只以这3种作物进行评估。氟噻草胺的每日允许摄入量为0.005 mg/kg·bw。

表4 氟噻草胺及其代谢物在小麦中的残留

Table 4 Residues of flufenacet and its metabolites in wheat

地点 Place	作物 Crop	采样时间 Time/d	残留量 Residue/(mg/kg)				
			氟噻草胺 Flufenacet	氟噻草胺巯基乙酸亚砷 Flufenacet thioglycolate sulfoxide	氟噻草胺OA Flufenacet OA	氟噻草胺ESA Flufenacet ESA	氟噻草胺(总) Flufenacet (total)
宁夏	麦粒	256	<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
山西	麦粒	250	<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
北京	麦粒	243	<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
山东	麦粒	230	<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
河南	麦粒	233	<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
安徽	麦粒	225	<0.010	<0.010	0.094	<0.050	0.22
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
浙江	麦粒	185	<0.010	<0.010	0.059	<0.050	0.17
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
上海	麦粒	189	<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
湖南	麦粒	199	<0.010	<0.010	0.098	<0.050	0.23
	秸秆		<0.010	<0.010	<0.050	<0.050	<0.12
广西	麦粒	152	<0.010	<0.010	0.052	<0.050	0.16
	秸秆		<0.010	<0.010	0.380	<0.050	0.69

根据氟噻草胺在我国登记作物和最大残留限量情况,以及本实验获得的氟噻草胺在小麦上的残留值(0.05 mg/kg),并依据卫生部2015年发布的《2015年中国居民营养与慢性病状况报告》中的

膳食结构数据^[29],计算普通人群氟噻草胺的每日摄入量为0.026 87 mg,风险熵为8.5%,表明氟噻草胺对一般人群健康不会产生不可接受的风险,列于表5。

表5 氟噻草胺及其代谢物在小麦中慢性膳食摄入风险评估

Table 5 Risk assessment of chronic dietary intake of flufenacet and its metabolites in wheat

登记作物 Registered crop	食物种类 Food category	膳食量 Dietary quantity/kg	参考限量 MRL/(mg/kg)	限量来源 Source	每日摄入量 NEDI/mg	日允许摄入量 ADI/(mg/kg·bw)	风险熵 RQ _d /%
水稻	米及其制品	0.1777	0.05	欧盟	0.008885	0.005	8.5
小麦	面及其制品	0.1428	0.12	残留中值	0.01714		
玉米	其他谷类	0.0168	0.05	中国	0.00084		
合计					0.02687		

3 讨论

3.1 不同地区氟噻草胺在冬小麦上的残留特性分析

光、热等物理因素是影响农药在环境中降解行为的主要因素,对于同种作物,在不同的土壤环境下,引起农药在环境中消解效率差异的主要因素是水解和光解^[30]。从残留数据可以看出,安徽、浙江、湖南和广西地区样品中代谢物氟噻草胺OA均有残留,且广西最高,与其他地区相比,这4个地区的收获期均较短,表明代谢物氟噻草胺OA降解速度较慢。

3.2 风险评估不确定性分析

风险评估具有不确定性,本文主要体现在3个方面:1)在FAO/WHO农药残留联席会议(Joint Meeting of Pesticide Residues, JMPR)数据库中尚未收录氟噻草胺相关信息^[23],未查询到参考剂量,无法进行急性膳食摄入风险评估;2)氟噻草胺残留量数据采用各国登记作物的最大残留限量,无法获取残留中值,且未考虑烹调过程的加工因子,计算的风险熵偏高;3)本文仅以冬小麦为单一的氟噻草胺暴露途径,而日常居民还会通过其他食物接触氟噻草胺,对居民整体的氟噻草胺暴露风险评估存在局限性。

4 结论

本研究建立了液相色谱-串联质谱法检测小麦中氟噻草胺及其代谢物,并优化仪器条件、提取试剂和净化材料。采用500 g/L氟噻草胺悬浮剂,以40 mL/亩制剂用药量施药1次,于收获期采集小麦,残留检测结果表明,10个试验点的麦粒和秸秆中氟噻草胺(总)残留量分别为0.12~0.23、0.12~0.70 mg/kg,计算得到氟噻草胺的风

险熵为8.5%,表明氟噻草胺对一般人群健康不会产生不可接受的风险。该研究可为氟噻草胺在冬小麦上的登记提供数据支撑。

参考文献:

- [1] 陈立涛,董志平,刘佳,马继芳,王永芳.冬小麦田间杂草分布现状与绿色防控技术研究[J].农业灾害研究,2022,12(12):160-162.
CHEN Litao, DONG Zhiping, LIU Jia, MA Jifang, WANG Yongfang. Study on weed distribution in winter wheat field and green control technology[J]. Journal of Agricultural Catastrophology, 2022, 12(12): 160-162(in Chinese).
- [2] 苏翠芬.影响麦田杂草种类变化的因素分析及其防治对策——以定州市为例[J].河北农业科学,2014,18(1):72-74.
SU Cuifen. Analysis on the factors influencing the change of weed species and its control measures—a case of Dingzhou City[J]. Journal of Hebei Agricultural Sciences, 2014, 18(1): 72-74(in Chinese).
- [3] 王玉强,郭雪岗,苏增朝.邢台市麦田禾本科杂草发生现状及对策[J].基层农技推广,2015,3(11):74-75.
WANG Yuqiang, GUO Xuegang, SU Zengzhao. Occurrence status and countermeasures of Gramineae weeds in wheat fields in Xingtai City[J]. Primary Agricultural Technology Extension, 2015, 3(11): 74-75(in Chinese).
- [4] 蔡晓玲,苏金凯,姜红艳,张鹏.景县麦田杂草发生特点及防控技术[J].基层农技推广,2020,8(2):83-85.
CAI Xiaoling, SU Jinkai, JIANG Hongyan, ZHANG Peng. Occurrence characteristics and control techniques

- of weeds in wheat fields in Jingxian County[J]. Primary Agricultural Technology Extension, 2020, 8(2): 83-85(in Chinese).
- [5] 陈立涛,董超,马建英,张大鹏. 馆陶县冬小麦田杂草发生形势与防治措施[J]. 河北农业, 2013(3): 26-27.
CHEN Litao, DONG Chao, MA Jianying, ZHANG Dapeng. Occurrence situation and control measures of weeds in winter wheat field in Guantao County[J]. Hebei Agriculture, 2013(3): 26-27(in Chinese).
- [6] 宗伏霖,项盛,于喆,周志强. 高效液相色谱法检测水中的氟噻草胺[J]. 农药, 2019, 58(1): 33-34, 44.
ZONG Fulin, XIANG Sheng, YU Zhe, ZHOU Zhiqiang. Determination of flufenacet in water by HPLC[J]. Agrochemicals, 2019, 58(1): 33-34, 44(in Chinese).
- [7] 余森艳,张叔枝,朱倩. 海棠果酶法提汁工艺的优化研究[J]. 现代农业科技, 2013(3): 323-324.
YU Senyan, ZHANG Shuzhi, ZHU Qian. Research on the technology optimization of extracting crab apple juice by enzyme method[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2013(3): 323-324(in Chinese).
- [8] YANG X, LUO J, DUAN Y, LI S, LIU C. Simultaneous analysis of multiple pesticide residues in minor fruits by ultrahigh-performance liquid chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2018, 241: 188-198.
- [9] DUAN X, TONG L, LI D, YU Z, ZHAO Y. A multiresidue method for simultaneous determination of 116 pesticides in notoginseng radix et rhizoma using modified QuEChERS coupled with gas chromatography tandem mass spectrometry and census 180 batches of sample from Yunnan Province[J]. Chromatographia, 2018, 81(3): 545-556.
- [10] 林林,刘广楨,穆向荣,林永强. 气相色谱-质谱法测定瓜蒌中的70种农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(9): 1 217-1 221.
LIN Lin, LIU Guangzhen, MU Xiangrong, LIN Yongqiang. Determination of 70 pesticide residues in Fructus Trichosanthis by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(9): 1 217-1 221(in Chinese).
- [11] 刘宝擅. 氟噻草胺的合成研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2013.
- [12] 黎育生,周桂东,沈宜全,刘卫华,戴欣. 氟噻草胺的合成[J]. 现代农药, 2002, 1(2): 8-10.
LI Yusheng, ZHOU Guidong, SHEN Yiquan, LIU Weihua, DAI Xin. Synthesis of a new herbicide flufenacet[J]. Modern Agrochemicals, 2002, 1(2): 8-10(in Chinese).
- [13] 陈杰,沈建. 氟噻草胺原药的高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(9): 46-48.
CHEN Jie, SHEN Jian. Analysis of flufenacet by HPLC[J]. Pesticide Science and Administration, 2010, 31(9): 46-48(in Chinese).
- [14] SYMINGTON H E, SOLTANI N, KAASTRA A C, HOOKER D C, ROBINSON D E, SIKKEMA P H. Tolerance of four dry bean market classes to flufenacet, acetochlor, and *S*-metolachlor applied preplant incorporated[J]. Weed Technology, 2022, 36(3): 419-425.
- [15] KLEEMANN S G L, BOUTSALIS P, GILL G S, PRESTON C. Applications of pre-emergent pyroxasulfone, flufenacet and their mixtures with triallate for the control of Bromus diandrus (ripgut brome) in no-till wheat (*Triticum aestivum*) crops of southern Australia[J]. Crop Protection, 2016, 80: 144-148.
- [16] 徐蓬,巨亚雯,王红春,付佑胜. 几种除草剂对大豆、玉米的安全性及其带状复合种植田间杂草生物活性的影响[J]. 杂草学报, 2023, 41(4): 67-73.
XU Peng, JU Yawen, WANG Hongchun, FU Yousheng. Selectivity of several herbicides to different varieties of soybean and maize and their biological activity of weed in soybean-maize strip compound planting fields[J]. Journal of Weed Science, 2023, 41(4): 67-73(in Chinese).
- [17] 罗雪琪,余洋,来庆娜,林立红,李晓磊,李娜,郑鸿薇. 液相色谱-串联质谱法研究氟噻草胺在大鼠体内组织中的分布行为[J]. 农药学报, 2019, 21(4): 506-513.
LUO Xueqi, YU Yang, LAI Qingna, LIN Lihong, LI Xiaolei, LI Na, ZHENG Hongwei. Tissue distribution of flufenacet in rats determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(4): 506-513(in Chinese).
- [18] ZHAO H, HU J. Total residue levels and risk assessment of flufenacet and its four metabolites in corn[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 106: 104 268.
- [19] 钱训,陈勇达,郑振山,王莉,张少军. 气相色谱法测定小麦籽粒中吡氟酰草胺、氟噻草胺和吡草酮残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3 455-3 459.
QIAN Xun, CHEN Yongda, ZHENG Zhenshan, WANG Li, ZHANG Shaojun. Determination of diflufenican, flufenacet and flurtamone residues in wheat grain by gas chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(9): 3 455-3 459(in Chinese).

- [20] NY/T 788-2018 农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [21] 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所. 农产品质量安全风险评估-原理、方法和应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [22] 李若同, 胡继业. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法检测吡噻菌胺、肟菌酯及代谢物在番茄中的残留及长期膳食风险评估[J]. 农药学报, 2022, 24(3): 572-580.
- LI Ruotong, HU Jiye. Residue and chronic dietary risk assessment of penthiopyrad, trifloxystrobin and their metabolites in tomato by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2022, 24(3): 572-580(in Chinese).
- [23] 联合国粮食和农业组织. List of pesticides evaluated by JMPR and JMPR-A[EB/OL]. [2024-07-03]. <https://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/lpe/lpe-s/en/>.
- [24] GB 2763-2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [25] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995: 28-31.
- [26] 樊德方. 农药残留量分析与检测[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 18-20.
- [27] 中国技术贸易措施网. 农兽药残留限量查询[EB/OL]. (2007-03-09)[2024-08-07]. <http://www.tbtsps.cn/pc/foodsafelimit/2/005010>.
- [28] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网行业数据[EB/OL]. (2018-04-18)[2024-08-07]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter?hash=reginfo>.
- [29] 国家卫生计生委疾病预防控制局. 中国居民营养与慢性病状况报告. 2015年[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2015.
- [30] 马畅. 土壤和水环境中氯噻啉的降解行为和降解产物研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- (收稿日期: 2024-08-08; 修回日期: 2025-01-23)