

◆ 残留与环境 ◆

78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮悬乳剂 在春玉米中的残留水平及膳食风险评估

陈国峰, 贾金蓉, 李雪茹, 廖 辉, 张晓波, 刘 峰, 董见南

(黑龙江省农业科学院农产品质量安全研究所, 哈尔滨 150086)

摘要:为评价复配农药78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮悬乳剂在春玉米生产上的安全性,本研究通过改进的QuEChERS方法和超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS),对青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中的3种有效成分扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮代谢物(异噁唑草酮-二酮腈)进行测定,并依据国家估算的每日摄入量(NEDI)与可接受的每日摄入量(ADI),评估这些农药的风险商(RQ)。结果表明,在0.001~0.5 mg/L范围内,3种有效成分及代谢物的峰面积与其质量浓度间呈良好的线性关系($R^2 \geq 0.999$)。在0.005~0.2 mg/kg添加水平下,3种有效成分及代谢物在青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中的平均回收率为75.5%~110.8%,相对标准偏差(RSD)为0.80%~14.40%。在良好农业规范(GAP)条件下,3种有效成分及代谢物的最终残留量在青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中均未检出。普通人群对3种有效成分的NEDI分别为0.048 2、0.023 0、0.000 437 mg/(kg bw);RQ分别为1.91%、3.65%和0.035%。以上结果说明,施用2 340 g a.i./hm² 78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮悬乳剂对普通人群产生的膳食暴露风险在可接受范围内。

关键词:春玉米;残留;扑草净;乙草胺;异噁唑草酮;膳食风险评估

中图分类号:TQ 450.2 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2022.02.010

Residue Levels and Dietary Risk Assessment of 78% Prometryn·Acetochlor·Isoxaflutole SE in Spring Maize

CHEN Guofeng, JIA Jinrong, LI Xueru, LIAO Hui, ZHANG Xiaobo, LIU Feng, DONG Jiannan

(Safety and Quality Institute of Agricultural Products, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China)

Abstract: To evaluate the safety of compound pesticide 78% prometryn·acetochlor·isoxaflutole SE in spring maize, this study applied an improved QuEChERS method coupled with UPLC-MS/MS to determine prometryn, acetochlor, isoxaflutole and its metabolite (diketonitrile) in fresh maize, maize, fresh maize straw and maize straw. The risk quotient (RQ) of these pesticides were evaluated according to national estimated daily intake (NEDI) and acceptable daily intake (ADI). The results showed that there was good linear relationship ($R^2 \geq 0.999$) between the peak areas of prometryn, acetochlor, isoxaflutole, diketonitrile and their mass concentrations in the range of 0.001-0.5 mg/L. At fortified levels of 0.005-0.2 mg/kg, the average recoveries of three active ingredients and metabolite in fresh maize, maize, fresh maize straw, maize straw were 75.5%-110.8%, and relative standard deviations (RSD) were 0.80%-14.40%. Based on good agricultural practice (GAP), the terminal residues of three active ingredients and metabolite were not detected. NEDI of three ingredients for the general population were 0.048 2, 0.023 0, 0.000 437 mg/(kg bw), and RQ were 1.91%, 3.65%, 0.035%, respectively. In conclusion, the dietary exposure risks caused by application of 78% prometryn·acetochlor·isoxaflutole SE at the dosage of 2 340 g a.i./hm² were acceptable for the general population.

Key words: spring maize; residue; prometryn; acetochlor; isoxaflutole; dietary risk assessment

收稿日期:2021-09-08

作者简介:陈国峰(1983—),男,江苏东台人,博士,副研究员,主要从事农药残留及环境毒理研究。E-mail: hljjiance@163.com

玉米是我国北方地区的主要粮食作物,能够为食品加工提供丰富的原材料,促进我国农业经济的快速发展。玉米生长过程中易发生各种病虫害,如玉米发苗阶段的主要虫害是黏虫等,心叶阶段的主要有害生物是草地贪夜蛾、玉米螟、蚜虫和红蜘蛛等^[1-2],狗尾草、稗草、藜和反枝苋是玉米生长过程中的主要杂草^[3]。

扑草净,又叫扑灭通,是选择性内吸传导型除草剂,其主要被根部吸收,在植物体内运输传导到植物叶片,也可从茎叶进入植物体内^[4-5]。扑草净作用机理是抑制植物光合作用中电子的传递。杂草中毒症状首先是叶片由外向内逐渐失绿,最终全株枯死^[6-8]。乙草胺属于芽前除草剂,由美国孟山都公司于1971年研发成功,是目前世界上最重要的除草剂品种之一,也是目前我国使用量最大的除草剂之一,可防除一年生禾本科杂草和某些一年生阔叶杂草^[9-10]。乙草胺作用机理是抑制 α -淀粉酶活性,影响赤霉素、蛋白酶的合成及细胞膜通透性等^[11-12]。异噁唑草酮是一种选择性内吸型苗前除草剂,主要用于玉米、甘蔗等旱作物,可防除多种一年生阔叶杂草和一些禾本科杂草^[13]。异噁唑草酮被喷到土壤后迅速水解为异噁唑草酮代谢物(异噁唑草酮-二酮腈)^[14]。异噁唑草酮-二酮腈通过抑制对羟基苯基丙酮酸酯双氧化酶的合成,进而影响到类胡萝卜素的生物合成,最终使杂草出现失绿、生长停止和坏死等症^[14]。将扑草净、乙草胺和异噁唑草酮复配,可扩大复配药剂对春玉米田一年生杂草的杀草谱及提高防效。

大量研究报道了扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的药效、环境行为以及检测方法等^[15-18],而目前有关同时测定青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈残留方法的研究较少。此外,有关田间条件下联合处理扑草净、乙草胺和异噁唑草酮及其代谢物的残留和风险评估的报道较少。因此,本研究的目的是:(1)建立一种简单、快速、有效的分析方法,通过UPLC-MS/MS测定青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的残留量;(2)研究田间施用78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮SE在青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中的最终残留;(3)评估扑草净、乙草胺和异噁唑草酮在膳食中的摄入风险。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

标准品扑草净(纯度99.7%)、乙草胺(纯度99.4%),上海市农药研究所有限公司;异噁唑草酮(纯度99.6%),德国Dr. Ehrenstorfer公司;异噁唑草酮-二酮腈(纯度99.5%),美国CHEM SERVICE公司。乙腈、丙酮和乙酸铵均为色谱纯、有机系滤膜(0.22 μm),北京迪马欧泰科技发展中心;乙腈、氯化钠均为分析纯,北京益利精细化学品有限公司;石墨化碳黑(GCB)、*N*-(正丙基)乙二胺(PSA),天津艾杰尔科技有限公司。

X-TQS三重四极杆质谱,配有电喷雾离子源(ESD,美国沃特世公司);BT 2202 S电子天平,德国赛多利公司;CF15RX高速离心机,日本日立公司;HS501振荡器,德国艾卡公司。

1.2 试验方法

1.2.1 田间试验

按照NY/T 788—2018《农产品中农药残留试验准则》^[19]分别于我国6处玉米主产区进行残留试验。试验地的气候条件及土壤类型见表1。各地的残留试验设2个试验小区(1个处理小区和1个对照小区),每个小区面积为100 m^2 ,小区之间设保护行。于春玉米播种后,出苗前以2 340 g a.i./hm^2 施用1次78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮悬乳剂,于青玉米成熟期和玉米成熟期分别收获青玉米、青玉米秸秆和玉米、玉米秸秆。

表1 试验地气候条件及土壤类型

试验地点	坐标	土壤类型	气候类型
黑龙江省哈尔滨市	126.31°E, 45.35°N	黑土	寒温带气候
吉林省长春市	125.32°E, 43.90°N	黑土	温带季风气候
山西省运城市	110.98°E, 35.02°N	褐土	温带大陆性季风气候
北京市通州区	116.65°E, 39.92°N	壤土	大陆性季风气候
湖南省长沙市	112.99°E, 28.25°N	沙壤土	亚热带季风气候
贵州省贵阳市	106.63°E, 26.65°N	黄棕壤	亚热带湿润温和型气候

1.2.2 样品采集与制备

于青玉米和玉米成熟期在试验小区中按照棋盘式分布采样,每个小区采集不少于12株,采集的样品总量不少于2 kg ,并将采集完的样品装入样本容器。处理小区分别采集2个独立样品,对照小区采集1个样品。地头或边缘0.5 m 内不采样。

将采集的青玉米秸秆和玉米秸秆样品剪切成1 cm以下的小段,充分混匀,用四分法缩分样品,分取2份200 g样品,于低温(-18℃)保存。青玉米和玉米样品脱粒后以四分法缩分,分取2份200 g样品,于低温(-18℃)保存。试验前用磨粉机将青玉米、青玉米秸秆、玉米和玉米秸秆样品制成粉末状样品。

1.2.3 标准溶液的配制

分别称取扑草净、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的标准品各10 mg至10 mL烧杯中,加乙腈溶解并用10 mL容量瓶定容,配制成浓度为1 000 mg/L的标准储备液。称取乙草胺标准品10 mg至10 mL烧杯中,加丙酮溶解,并用10 mL容量瓶定容,配制成浓度为1 000 mg/L的标准储备液。将上述浓度为1 000 mg/L扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的标准储备液用乙腈稀释配得100 mg/L的标准混合液,随后再用乙腈逐级稀释配制成0.001、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L的系列混合标准工作溶液,于4℃保存,待用。

1.2.4 样品前处理

分别称取10.0 g青玉米、10.0 g玉米、5.0 g青玉米秸秆和5.0 g玉米秸秆于50 mL离心管中,依次加入适合比例的乙腈提取剂,振荡30 min,随后加

入5 g NaCl,涡旋10 min,以3 500 r/min离心5 min,待净化。

取1 mL上层乙腈相转移至含有吸附剂的离心管中,涡旋30 s,以10 000 r/min离心3 min,取上清液,经0.22 μm有机系滤膜过滤,待测。

1.2.5 仪器条件

色谱条件。利用配备超高效液相色谱(I-Class, Waters)的三重四极杆串联质谱仪(UPLC-MS/MS)对扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈进行分析。Acquity UPLC® BEH T3 (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm)用于液相色谱分离,柱温为35℃,进样体积为5 μL,流速为0.3 mL/min。流动相由5 mmol/L乙酸铵水溶液(A)和乙腈(B)的混合溶剂组成。采用梯度洗脱,洗脱程序:0~1 min,10% B;1~2.0 min,10%~90% B;2.0~3.0 min,90% B;3.0~3.5 min,90%~10%B;3.5~5.0 min,10% B。

质谱条件。离子源:电喷雾离子源(ESI);扑草净和乙草胺的扫描方式:正离子扫描,异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的扫描方式:负离子扫描;毛细管电压:3.0 kV;离子源温度:150℃;脱溶剂温度:450℃;脱溶剂气流量:1 000 L/h;锥孔气流量:150 L/h;检测方式:多重反应监测(MRM),详见表2。

表2 扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的质谱参数

名称	保留时间/min	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	离子源
扑草净	3.27	242.3/85.2	242.3/85.2	30	12	ESI ⁺
		242.3/200.3		30	30	
乙草胺	3.35	270.3/148.3	270.3/224.3	30	19	ESI ⁺
		270.3/224.3		30	10	
异噁唑草酮	3.06	358.2/79.2	358.2/79.2	30	18	ESI ⁻
		358.2/278.2		30	15	
异噁唑草酮-二酮腈	2.50	358.2/79.3	358.2/79.3	30	17	ESI ⁻
		358.2/278.3		30	14	

1.2.6 除草剂检测方法优化

优化提取溶剂。用混合标准溶液加标青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆,使上述4种基质中除草剂及代谢物的含量均为0.1 mg/kg;分别对扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的提取溶剂纯乙腈、乙腈:水(20:20, V/V)、乙腈:水(20:10, V/V)进行优化筛选。

优化净化条件。取上层乙腈提取液1 mL,加入至25~100 mg常用的吸附剂PSA、GCB和C₁₈中,评估其使用量并选用最适材料。

1.2.7 定量限和检测限

以3倍的信噪比(S/N)来确定目标化合物的检测

限(LOD),以最小添加回收浓度作为方法的定量限(LOQ)。为了确定青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中的扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的LOQ值,用工作溶液0.01 mg/L加标4种样品,按照上述方法进行提取和净化,逐级稀释直至目标化合物的S/N比为10(S/N=10)。

1.2.8 添加回收测定

将混有扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的标准溶液分别添加3组浓度到空白玉米、青玉米、玉米秸秆和青玉米秸秆样品中,每档浓度重复5次,用上述分析方法测定并计算相对标准偏差(RSD)。

1.3 数据处理

扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的国家估算每日摄入量 (NEDI) 和风险商 (RQ) 按式 (1)、(2) 计算^[20]。

$$NEDI = \frac{\sum (STMR_i \times F_i)}{bw} \quad (1)$$

$$RQ/\% = \frac{NEDI}{ADI} \times 100 \quad (2)$$

式中: $STMR_i$ 为农药在某种食品中的规范残留试验中值, mg/kg ; F_i 为一般人群对该食品的消费量, kg ; bw 为中国人均体重, kg (一般以 $63 kg$ 计); ADI 为农药的每日允许摄入量 $mg/(kg bw)$ 。

当 $RQ \leq 100\%$ 时, 表示其风险可以接受, RQ 值越小, 风险越小; 当 $RQ > 100\%$ 时, 表示有不可接受的慢性风险, RQ 值越大, 风险越大。

2 结果与分析

2.1 提取与净化

2.1.1 提取剂的选择

提取剂的选择如图 1 所示, 使用纯乙腈对扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈在青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中的平均提取率在 $50.9\% \sim 72.6\%$, 乙腈: 水 (20: 20, V/V) 的平均提取率在 $74.3\% \sim 83.2\%$, 乙腈: 水 (20: 10, V/V) 对上述 4 种化合物的平均提取率在 $92.3\% \sim 102.2\%$ 。因此, 乙腈: 水 (20: 10, V/V) 是提取青玉米、玉米、青玉米秸秆和玉米秸秆中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的最佳溶剂。

2.1.2 净化剂的选择

根据优化试验结果, 使用 $30 mL$ 乙腈: 水 (20: 10, V/V) 提取目标化合物。如表 3 所示, 每 $1 mL$ 提取物中的 C_{18} 含量在 $25 \sim 100 mg$ 时, 扑草净、乙草胺、异噁

唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的平均回收率低于 86.7% ; 每 $1 mL$ 提取物中的 PSA 含量在 $25 \sim 75 mg$ 时, 平均回收率介于 $84.2\% \sim 103.2\%$, 可能因 PSA 净化剂含有 2 个氨基, 可与提取液中有有机酸、脂肪酸、色素、糖类等极性基质成分结合, 且对目标农药和代谢物不具有吸附效果, 当 PSA 使用量超过 $50 mg$ 时, 4 种化合物的平均回收率均下降; 每 $1 mL$ 提取物中的 GCB 含量在 $25 \sim 100 mg$ 时, 平均回收率在 $41.2\% \sim 87.1\%$, 随着 GCB 使用量的增加, 其回收率逐渐减小, 说明 GCB 与目标化合物之间具有强吸附性。

考虑到样品回收率和净化的成本, 故本次试验使用 $50 mg PSA$ 净化青玉米、玉米中的杂质。对于秸秆样品, 本次试验使用 $25 g GCB$ 进行净化, 原因在于其有着特殊的层状结构, 能够吸附秸秆提取液中的色素和甾醇类物质, 且 $25 mg GCB$ 不会吸附目标化合物。

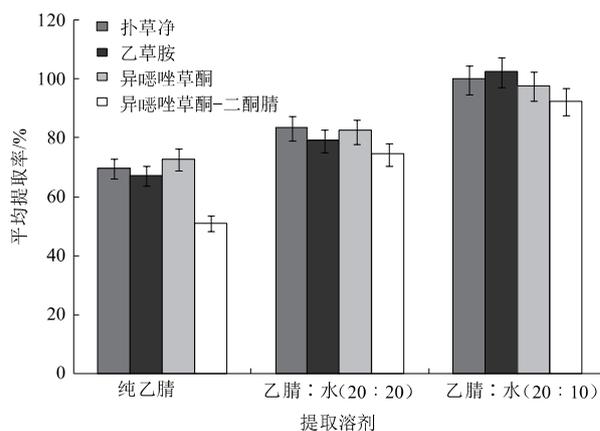


图 1 扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的提取率

表 3 不同净化剂对 4 种化合物的净化效果对比

净化剂	使用量/ mg	平均回收率/ $\%$			
		扑草净	乙草胺	异噁唑草酮	异噁唑草酮-二酮腈
C_{18}	25	79.9 ± 1.3	86.4 ± 0.6	83.7 ± 0.9	86.7 ± 1.2
	50	63.2 ± 2.1	80.2 ± 1.3	75.2 ± 2.4	72.2 ± 3.6
	75	57.8 ± 4.9	72.3 ± 3.6	63.1 ± 1.5	67.1 ± 2.9
	100	42.3 ± 6.2	61.9 ± 4.1	52.3 ± 3.2	75.3 ± 3.2
PSA	25	89.3 ± 1.8	88.4 ± 2.7	87.7 ± 2.2	86.6 ± 8.4
	50	102.9 ± 1.9	103.2 ± 1.4	97.4 ± 2.7	99.2 ± 2.8
	75	98.1 ± 1.2	98.5 ± 3.9	84.2 ± 5.4	94.3 ± 3.7
	100	82.3 ± 1.9	78.4 ± 3.1	67.1 ± 1.9	79.6 ± 4.9
GCB	25	86.7 ± 4.2	82.4 ± 0.9	86.9 ± 1.6	87.1 ± 1.5
	50	70.9 ± 7.2	78.3 ± 1.2	72.8 ± 3.3	74.9 ± 1.9
	75	61.7 ± 2.5	62.4 ± 2.5	52.2 ± 0.7	62.6 ± 7.2
	100	54.5 ± 3.6	52.9 ± 3.7	41.2 ± 5.9	44.2 ± 6.9

2.2 方法验证

如表4所示,在0.001~0.5 mg/L范围内,扑草净、

乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈标准溶液浓度与峰面积呈良好的线性关系, R^2 均大于0.999。

表4 扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的标准曲线和LOD

化合物	标准曲线	线性范围/(mg·L ⁻¹)	R ²	LOD/ng
扑草净	y=550 046x+1 112.3	0.001~0.2	0.999 9	1.1 × 10 ⁻⁵
乙草胺	y=35 795 618x+117 250	0.001~0.2	0.999 8	1.1 × 10 ⁻⁵
异噁唑草酮	y=1 167 613x+4 200	0.001~0.5	0.999 8	4.8 × 10 ⁻⁶
异噁唑草酮-二酮腈	y=6 742 621x+3 653	0.001~0.05	0.999 9	1.1 × 10 ⁻⁵

在上述条件下,扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的检测限(LOD)分别为1.1 × 10⁻⁵、1.1 × 10⁻⁵、4.8 × 10⁻⁶、1.1 × 10⁻⁵ ng(表4)。以最小添加回收浓度作为方法的定量限,在上述色谱条件下扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮

腈在玉米中的定量限(LOQ)分别为0.01、0.005、0.005和0.005 mg/kg;在青玉米中的最低检出浓度均为0.005 mg/kg,在玉米秸秆中的最低检出浓度均为0.02 mg/kg,在青玉米秸秆中的最低检出浓度分别为0.02、0.02、0.02和0.01 mg/kg(表5)。

表5 扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的添加回收试验结果(n=5)

基质	扑草净		乙草胺		异噁唑草酮		异噁唑草酮-二酮腈	
	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%	添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/%
玉米	0.01	82.8 ± 4.0	0.005	75.5 ± 3.9	0.005	102.0 ± 10.6	0.005	75.6 ± 3.0
	0.02	108.4 ± 5.9	0.05	86.6 ± 4.1	0.01	89.0 ± 8.8	0.01	87.9 ± 2.9
	0.1	86.6 ± 9.4	0.1	90.2 ± 5.7	0.05	79.7 ± 12.7	0.1	88.8 ± 9.1
	0.005	99.7 ± 2.6	0.005	100.9 ± 9.1	0.005	88.1 ± 13.6	0.005	105.3 ± 3.6
青玉米	0.01	88.7 ± 2.8	0.05	92.3 ± 2.0	0.01	99.5 ± 8.0	0.01	103.1 ± 4.0
	0.1	89.5 ± 1.7	0.1	90.6 ± 3.2	0.05	82.6 ± 9.1	0.1	104.9 ± 3.3
玉米秸秆	0.02	103.7 ± 2.2	0.02	88.9 ± 14.0	0.02	108.0 ± 10.9	0.02	91.5 ± 5.8
	0.1	94.6 ± 3.1	0.1	110.8 ± 11.0	0.1	106.3 ± 1.9	0.1	87.5 ± 8.2
	0.2	86.7 ± 2.5	0.2	92.7 ± 2.5	0.2	106.4 ± 2.9	0.2	94.4 ± 4.7
青玉米秸秆	0.02	97.5 ± 9.1	0.02	99.8 ± 8.2	0.02	101.3 ± 14.4	0.01	93.5 ± 6.8
	0.1	86.9 ± 1.5	0.1	99.6 ± 1.6	0.1	97.8 ± 3.1	0.1	95.9 ± 0.8
	0.2	90.6 ± 1.5	0.2	104.2 ± 3.4	0.2	107.8 ± 5.9	0.2	93.3 ± 2.8

玉米中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的平均回收率为75.5%~108.4%,RSD值为2.9%~12.7%;青玉米中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的平均回收率为82.6%~105.3%,RSD值为1.7%~13.6%;玉米秸秆中上述除草剂及代谢物的平均回收率为86.7%~110.8%,RSD值为1.9%~14.0%;青玉米秸秆中除草剂及代谢物的平均回收率为86.9%~107.8%,RSD值为0.8%~14.4%。结果表明,该方法的精密度、重现性和灵敏度足以满足同时定量测定玉米、青玉米、玉米秸秆和青玉米秸秆中除草剂及代谢物的残留量。

2.3 玉米中扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的最终残留量及膳食暴露风险评估

如表6所示,玉米、青玉米、玉米秸秆和青玉米秸秆中扑草净的残留量均未检出,低于GB 2763—

2021《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》^[21]规定的玉米中扑草净最大残留限量(MRL)(0.02 mg/kg);乙草胺在上述4种基质中也均未检出,低于标准规定的MRL(0.05 mg/kg);异噁唑草酮和异噁唑草酮代谢物在上种4种基质中也均未检出。

表6 玉米、青玉米、玉米秸秆、青玉米秸秆中扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的最终残留量

基质	黑龙江、吉林、山西、北京、湖南、贵州 最终残留量/(mg·kg ⁻¹)		
	扑草净	乙草胺	异噁唑草酮
玉米	<0.01	<0.005	<0.01
青玉米	<0.005	<0.005	<0.005
玉米秸秆	<0.02	<0.02	<0.04
青玉米秸秆	<0.02	<0.02	<0.03

注:按异噁唑草酮与异噁唑草酮-二酮腈之和评估异噁唑草酮。

为了准确评估NEDI,应考虑中国的饮食摄入方式以及在中国注册并使用扑草净、乙草胺、异噁唑草酮的农作物及其在各国的相应最大残留限量。表7列出了我国国民对部分食物的膳食量(F)。按照中国、CAC、美国、欧盟、澳大利亚、韩国、日本的顺序选择最大残留量(MRL)^[22]。此外,在计算相应

的NEDI时,仅选择确保给定食品中NEDI最高的参考残留限量。根据不同食品的残留数据得出扑草净的总NEDI为0.048 2 mg/(kg bw),RQ为1.91%;乙草胺的总NEDI为0.023 0 mg/(kg bw),RQ为3.65%;异噁唑草酮的总NEDI为0.000 437 mg/(kg bw),RQ为0.035%。

表 7 玉米中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮的膳食风险评估结果

农药	食物种类	F_i /kg	MRL/(mg·kg ⁻¹)	限量来源	NEDI/[mg·(kg bw) ⁻¹]	ADI/[mg·(kg bw) ⁻¹]	RQ/%
扑草净	米及其制品	0.239 9	0.05	中国	0.011 995	2.52	1.91
	面及其制品	0.138 5	0.1	日本	0.013 85		
	其他谷类	0.023 3	0.01	残留中值	0.000 233		
	浅色蔬菜	0.183 7	0.1	中国	0.018 37		
	植物油	0.032 7	0.1	中国	0.003 27		
	酱油	0.009	0.05	中国	0.000 45		
	合计				0.048 2		
乙草胺	米及其制品	0.239 9	0.05	中国	0.011 995	0.63	3.65
	面及其制品	0.138 5	0.02	CAC	0.002 77		
	其他谷类	0.023 3	0.005	残留中值	0.000 116 5		
	干豆类及其制品	0.016	0.1	中国	0.001 6		
	植物油	0.032 7	0.2	中国	0.006 54		
	合计				0.023 0		
异噁唑草酮	其他谷类	0.023 3	0.01	残留中值	0.000 233	1.26	0.035
	干豆类及其制品	0.016	0.01	中国	0.000 16		
	糖、淀粉	0.004 4	0.01	中国	0.000 044		
	合计				0.000 437		

3 结 论

本文结合了改良的QuEChERS方法和UPLC-MS/MS检测技术,同时定量测定玉米、青玉米、玉米秸秆和青玉米秸秆中扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的残留量。该方法检测的基质更为广泛,涵盖了春玉米生长的全过程,且具有回收率高,准确性高和可重复性强等优点。所提出的方法适用于监测田间和市场上的玉米、青玉米、玉米秸秆和青玉米秸秆中的扑草净、乙草胺、异噁唑草酮和异噁唑草酮-二酮腈的残留量。在田间条件下,施用复配药剂78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮SE后,玉米、青玉米、玉米秸秆和青玉米秸秆中扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的最终残留量均未检出,低于其相应规定。玉米中扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的膳食风险评估结果显示,成熟期收获的玉米RQ值均低于100%。这些数据表明,玉米播种后,出苗前以2 340 g a.i./hm² 78%扑草净·乙草胺·异噁唑草酮SE对土壤喷施1次,不会对健康造成潜在的危害。本研究为在玉米上合理使用扑草净、乙草胺和异噁唑草酮的复配农药提供了数据支撑,并为玉米食用安全

性的初步评估提供参考。

参考文献

- [1] 田雪梅. 玉米栽培技术与病虫害综合防治技术探究[J]. 种植与养殖技术, 2022(1): 99-100.
- [2] 王春明, 张锦伟, 周天旺, 等. 河西走廊灌溉玉米田病虫害草害发生和农药使用现状与减量对策[J]. 玉米科学, 2021, 29(4): 88-96.
- [3] 丁新华, 王小武, 蒋旭东, 等. 2种增效剂对春玉米田除草剂的减量增效作用[J]. 植物保护, 2022, 48(1): 297-304.
- [4] 肖敏, 孙仕仙, 邓志华. 3种土壤对扑草净的吸附过程及其化学特征基因变化[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2021, 41(4): 144-151.
- [5] 郑磊, 杨文龙, 董亮, 等. 扑草净水环境质量基准及风险评估[J]. 中国环境科学, 2021, 41(8): 3825-3831.
- [6] 张斌. 扑草净合成及残留前处理方法总结[J]. 吉林农业, 2019(16): 81.
- [7] PEREZ-BARCENA J F, AHUATZI-CHACON D, CASTILLO-MARTINEZ K L, et al. Effect of herbicide adjuvants on the biodegradation rate of the methylthiothiazine herbicide prometryn [J]. Biodegradation, 2014, 25(3): 405-415.
- [8] 刘军委. 一株扑草净降解菌的分离鉴定、降解特性及其代谢途径研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.
- [9] 杨晓霞, 龚久平, 张雪梅, 等. 亚致死剂量乙草胺对蚯蚓的毒性效

- 应及敏感生物标记物[J]. 应用生态学报, 2021, 32(9): 3327-3334.
- [10] 常向前, 韩梅梅, 刘冬碧, 等. 不同类型有机肥降解土壤乙草胺残留初步研究[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(24): 113-116.
- [11] 于金萍, 白鹏华, 李琦, 等. 76%扑草净·乙草胺·噻吩磺隆乳油防除马铃薯田一年生杂草的效果及安全性[J]. 天津农业科学, 2019, 25(11): 84-87.
- [12] MARIA C A, DANIEL S, ALTHAUS R, et al. Assessing the risk of pesticide environmental impact in several argentinian cropping systems with a fuzzy expert indicator[J]. Pest Management Science, 2010, 66(7): 736-740.
- [13] 王博, 马艺倩, 滕春红, 等. 异噁唑草酮对玉米根际土壤微生物量碳、氮和酶活性的影响[J]. 植物保护, 2021, 47(6): 121-127.
- [14] PALLETT K E, LITTLE J P, SHEEKEY M, et al. The mode of action of isoxaflutole: I. physiological effects, metabolism and selectivity[J]. Pesticide Biochemistry Physiology, 1998, 62(2): 113-124.
- [15] 张敬波, 董振霖, 赵守成, 等. 气相色谱-质谱联用法检测玉米中21种三嗪除草剂残留量[J]. 质谱学报, 2006, 27(3): 148-154.
- [16] 刘晓明, 郭平毅, 冯翠萍, 等. 高效液相色谱法检测玉米及玉米叶中乙草胺的残留量[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2012, 32(1): 5-8.
- [17] 李瑞娟, 张晓梅, 于建垒, 等. 气相色谱法同时测定玉米和土壤中乙草胺和2,4-滴丁酯残留[J]. 现代农药, 2011, 10(2): 34-36; 56.
- [18] 毛佳, 冯义志, 齐晓雪, 等. 异噁唑草酮及其代谢物在玉米中残留分析方法[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(1): 35-40.
- [19] 中华人民共和国农业农村部. 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.
- [20] 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.
- [21] 中华人民共和国农业农村部. 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: 中国农业出版社, 2021.
- [22] CHEN X, HE S, GAO Y, et al. Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of field incurred boscalid and pyraclostrobin in grape and grape field soil via MWCNTs-based QuEChERS using an RRLC-QqQ-MS/MS technique [J]. Food Chemistry, 2019, 274: 291-297.

(责任编辑:高蕾)

(上接第48页)

- [6] 农业农村部农药检定所. NY/T 2882.4—2016 农药登记 环境风险评估指南 第4部分: 蜜蜂[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [7] 农业农村部农药检定所. NY/T 2882.5—2016 农药登记 环境风险评估指南 第5部分: 家蚕[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [8] 农业农村部农药检定所. NY/T 2882.7—2016 农药登记 环境风险评估指南 第7部分: 非靶标节肢动物[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [9] 农业农村部农药检定所. NY/T 2882.6—2016 农药登记 环境风险评估指南 第6部分: 地下水[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [10] 农业农村部农药检定所. NY/T 2882.8—2016 农药登记 环境风险评估指南 第8部分: 土壤生物[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [11] 农业部农药检定所. TOP-RICE模型操作手册[R]. 北京: 农业部农村检定所, 2014: 2-6.
- [12] European Food Safety Authority. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance [chlorantraniliprole][J]. EFSA Journal, 2013, 11(6): 3143.
- [13] 陈伟国, 董瑞华, 孙海燕, 等. 农用杀虫剂氯虫苯甲酰胺对家蚕的毒性研究[J]. 蚕业科学, 2010, 36(1): 84-90.
- [14] 农业农村部农药检定所. NY/T2874—2015 农药每日允许摄入量[S]. 北京: 中国农业出版社, 2015.

(责任编辑:高蕾)

EPA 批准 Enlist 产品的使用范围新增 134 个县

美国环境保护署(EPA)批准新增134个县使用科迪华的Enlist One、Enlist Duo 2种除草剂。这两种产品用于控制常规和转基因玉米、棉花和大豆作物中的杂草,现在可用于阿肯色州、堪萨斯州、明尼苏达州、密苏里州、内布拉斯加州、俄亥俄州、俄克拉荷马州和南达科他州的县。在德克萨斯州,Enlist产品现在可用于鲍伊、库克、范宁、格雷森、拉马尔和红河县。

2022年1月,EPA为这些Enlist产品颁发了为期7年的注册。当时,Enlist One和Enlist Duo并未获得在美国所有县使用。2022年2月,科迪华提交了一份标签修正案,提议在另外128个县使用Enlist One和Enlist Duo。2022年3月,科迪华又提交了一份标签修正案,提议在明尼苏达州的6个县使用Enlist Duo。EPA此前禁止在这些县使用,因为该机构推测Enlist Duo的使用可能会危及东部马萨索加响尾蛇。然而,EPA之前的分析是基于FWS的2020年物种分布图。EPA随后获悉,FWS在2021年更新了他们的物种范围图,东部马萨索加响尾蛇不再存在于明尼苏达州。因此,EPA现在已确定不再要求在这些县禁止Enlist Duo。此外,EPA评估了Enlist Duo的使用是否会影响生活在这些县的其他列出物种。EPA现在评估,鉴于当前产品标签上的缓解措施,这些产品不太可能危害所列物种或对关键栖息地产生不利影响。

(金兰译)