

水稻中除草剂氯氟吡氧乙酸异辛酯和氰氟草酯的检测方法及其储藏稳定性研究

张 乐¹, 赵文文², 郭静远¹, 邵 华^{1*}, 余永新¹, 金 芬¹, 王 淼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, 海口 570208)

摘 要: **目的** 探究 26% 氰氟草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯乳油在水稻上的残留行为, 对其储藏稳定性和膳食摄入风险进行评估。**方法** 待测试样经乙酸乙腈提取, N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C₁₈ 和石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)净化, 再经高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式扫描, 基质匹配标准曲线外标法定量。2018 年在 9 地进行田间残留实验, 并且进行 6 个月的储藏实验, 获得氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸在水稻上的残留实验中值(supervised trials median residue, STMR)、降解率, 对膳食摄入风险进行评估。**结果** 氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸在 0.005~0.5 mg/kg 范围内具有良好的线性关系, 相关系数(*r*)为 0.9962~0.9997, 3 种待测物在水稻中的回收率为 80.5%~98.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.7%~9.2%, 定量限为 0.050 mg/kg。在 6 个月储藏实验期间, 3 种待测物在稻谷及水稻植株的降解率低于 30%。膳食风险评估表明: 普通人群氯氟吡氧乙酸异辛酯、氰氟草酯的国家估计每日摄入量分别为 0.0596 mg 和 0.0120 mg, 膳食摄入风险评估分别为 4.73% 和 1.90%。**结论** 该检测方法操作简便、前处理速度快、精密度和灵敏度高, 可以满足对复合农药残留分析检测的要求。氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸在 -20 °C 冰箱 6 个月储藏稳定, 其在水稻上的残留对消费者不会产生不可接受的风险。

关键词: 氯氟吡氧乙酸异辛酯; 氰氟草酯; 水稻; 储存稳定性; 膳食风险

Detection method of cyhalofop-butyl and fluroxypyr-meptyl herbicides in rice and study on its storage stability

ZHANG Le¹, ZHAO Wen-Wen², GUO Jing-Yuan¹, SHAO Hua^{1*}, SHE Yong-Xin¹, JIN Fen¹,
WANG Miao¹, WANG Jing¹

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Forestry, Hainan University, Haikou 570208, China)

ABSTRACT: Objective To explore the residue behavior of 26% cyhalofop-butyl·fluroxypyr-meptyl emulsion in rice, and then evaluate the storage stability and the risk of dietary intake. **Methods** Samples were extracted with acetic acid and acetonitrile, cleaned up with primary secondary amine (PSA), C₁₈ and graphitized carbon black

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1605601)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program (2019YFC1605601)

*通信作者: 邵华, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农药残留与检测技术。E-mail: nkshaohua@163.com

*Corresponding author: SHAO Hua, Master, Associate Professor, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China. E-mail: nkshaohua@163.com

(GCB), and then analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) in multiple reaction monitoring (MRM) mode with the matrix-matched calibrations method. Filed residual trials on 9 sites in 2018 and storage experiment for 6 months. The supervised trials median residue (STMR) and degradation rates of cyhalofop-butyl, cyhalofop acid and fluroxypyr in rice were acquired, and then the risk assessment of dietary intake was conducted. **Results** There existed good linearities for all analytes in the range of 0.005–0.5 mg/kg with their correlation coefficients (r) of 0.9962–0.9997, and the recoveries for 3 kinds of determinands in rice were in the range of 80.5%–98.4% with relative standard deviation (RSD) of 0.7%–9.2%. The limit of quantitation was 0.050 mg/kg. During the 6 months storage experiment, the degradation rates of cyhalofop-butyl, cyhalofop acid and fluroxypyr in rice and rice plants were lower than 30%. The result of the dietary risk assessment revealed that the national estimated daily intake of fluroxypyr-meptyl and cyhalofop-butyl was 0.0596 mg and 0.0120 mg respectively, with the risk quotient of 4.73% and 1.90% respectively for general population. **Conclusion** This method is simple to operate, fast to pretreat, high sensitive and accurate, and can meet the requirements of compound pesticides residues analysis and detection. The pesticides were stored stably in the refrigerator at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 months, and they will not cause unacceptable risk to the health of the consumers.

KEY WORDS: fluroxypyr-meptyl; cyhalofop-butyl; rice; storage stability; dietary risk

0 引言

氯氟吡氧乙酸异辛酯(fluroxypyr-meptyl), 化学名称 1-甲基庚基酯或[(4-氨基-3,5-二氯-6-氟-2-吡啶)氧基]-乙酸-1-甲基庚基酯或氟氧甲庚酯, 属于吡啶类除草剂, 残留物为氯氟吡氧乙酸, 对乙酰乳酸合成酶有一定的抑制作用, 也可以通过阻碍亮氨酸、异亮氨酸等支链氨基酸的合成, 从而达到抑制相关蛋白质的形成, 目前已登记使用的有春小麦田、春玉米田、冬小麦田等 13 种作物, 主要作用于水稻、小麦、大麦、玉米、谷物等阔叶类作物^[1-3]。我国规定在稻谷、小麦中的最大残留限量为 0.2 mg/kg。氟氯草酯(cyhalofop-butyl), 化学名称(R)-2-[4(4-氟基-2-氟苯氧基)苯氧基]-丙酸丁酯, 属于芳氧苯氧丙酸类除草剂, 降解产物为氟氯草酸, 不会对水稻产生破坏作用, 是一种内吸传导性除草剂, 主要用于防治稻田千金子、稗草等禾本科杂草^[4-5], 它是通过积累在植物的分生组织区, 抑制乙酰辅酶 A 羧化酶的合成, 阻碍脂肪酸的合成, 使植物不能进行正常细胞分裂而死亡^[6-7]。目前已登记在水稻插秧田、水稻田(直播)、水稻秧田等 8 种作物上。我国规定在糙米上最大残留限量为 0.1 mg/kg, 而欧盟规定其在玉米中的最大残留限量为 0.02 mg/kg, 在小麦、大麦、水稻、谷物等作物中的最大残留限量为 0.01 mg/kg。美国规定在水稻、稻谷等作物中的最大残留限量为 0.4 mg/kg, 澳大利亚规定在水稻中的最大残留限量为 0.01 mg/kg, 日本肯定列表规定在水稻中最大残留限量为 0.1 mg/kg。

目前, 氯氟吡氧乙酸异辛酯的残留物氯氟吡氧乙酸, 大多采用高效液相色谱法测定^[8-9], 前处理方法多采用氮吹以及旋转蒸发等方式, 耗时较长, 灵敏度相对较低。黄玉贵等^[10]采用高效液相色谱-串联质谱法建立了检测 65%

甲基磺草酮·氯氟吡氧乙酸异辛酯·莠去津可湿性粉剂含量的方法。王硕等^[11]使用气相色谱法以及超高效液相色谱-串联质谱法分别对玉米植株和土壤中氯氟吡氧乙酸异辛酯和氯氟吡氧乙酸的残留进行了检测和分析。氟氯草酯的检测方法主要有高效液相色谱-串联质谱法^[12-17]、高效液相色谱法^[18-22]、气相色谱-串联质谱法^[23]等。虽然氯氟吡氧乙酸异辛酯和氟氯草酯均有多种检测方法, 但单一农药因其作用效果单一, 故不能满足应用要求, 所以复配农药的研究成了热潮, 因为它的优良特性, 例如可以显著减轻谷物收获时的杂草干重, 以及提高谷物的产量^[24], 被广泛应用在植物生长中。当然单一农药的检测方法也要改变, 所以建立高效的多种农药同时检测的方法显得非常重要。例如庄治国等^[25]建立了氯氟吡氧乙酸异辛酯与莠去津复配的农药检测方法, 利用该方法对高粱田阔叶杂草的防治效果以及复配农药对高粱的安全性做了研究。该结果表明, 以 1:5 (V:V) 的比例混配 2 种农药对防除高粱田阔叶杂草的效果比单一使用这 2 种农药的防除效果好, 而且对高粱安全。

本研究以水稻为研究对象, 采用 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法对水稻中氯氟吡氧乙酸、氟氯草酯和氟氯草酸进行同步检测; 通过 1 年 9 地田间残留实验, 研究了 26%氟氯草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯乳油在水稻中的最终残留量及储藏稳定性, 以期确定氯氟吡氧乙酸、氟氯草酯和氟氯草酸在水稻上的安全间隔期, 并按照《食品中农药最大残留限量制定指南》^[26]和《食品中农药残留风险评估指南》^[27]进行水稻中氯氟吡氧乙酸异辛酯和氟氯草酯的风险评估, 以期对农作物的风险评估和安全使用提供有力的科学支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200-API5000 液质质联用仪(美国 Agilent 公司); D-37520 高速离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); IKA-2 高速匀浆机、GENIUS 3 涡流混合器(德国 IKA 集团); ZX-DC 型氮吹仪(北京众信佳仪科技有限公司)。

氯氟吡氧乙酸标准品(纯度 99.8%)、氰氟草酯标准品(纯度 98.0%)、氰氟草酸标准品(纯度 97.8%) (德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); 乙酸、乙腈(分析纯, 美国 Fisher 公司); 无水硫酸镁(分析纯, 上海试剂厂); 氯化钠(分析纯, 北京化工厂有限责任公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)、C₁₈、石墨化碳黑(graphitized carbon black, GCB)分散固相萃取净化剂(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 田间实验设计

2018 年 5 月—2019 年 2 月, 在广西、云南、安徽、浙江、湖南、河南、四川、吉林、上海 9 地实施 26% 氰氟草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯乳油在水稻上的田间实验。按 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》要求设实验小区, 小区面积 100 m², 施药剂量 0.06 g 制剂/m² (156 g a.i./ha), 施用适期为水稻 3~5 叶期, 以杂草 2~4 叶期, 施药 1 次, 随机排列。另设对照小区。

水稻样品的采集: 采集稻穗及植株样本(同时采集对照区空白稻穗及植株)。每种样品, 每次、每个实验小区采 2 个样品。

去根植株样品: 以不少于 12 个点随机采样方法, 剪取去根植株至少 1 kg, 放入样品袋中, 作好标记。

稻穗样品: 在小区中用不少于 12 个点随机采样方法, 剪取稻穗至少 1 kg, 放入样品袋中, 作好标记。对照样品: 除测定残留外, 还需用于分析方法研究, 故空白对照样品量多一些。

样品包装: 样品包装物应不易破损且不含干扰分析物检测的物质, 样品包装后应贴好标签, 标签信息至少包括实验项目编号、实验地点、样品编号、样品名称、样品类型(对

照或处理)、采收间隔期、采样日期、田间实验单位名称等。

样品储藏: 样品在采集(或制备)后立即冷冻(低于 -18 ℃)保存。

1.2.2 样品前处理

(1)稻壳、糙米及秸秆提取

称取稻壳、糙米及秸秆样品 1 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 2% 乙酸乙腈, 1 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸镁进行提取, 均质 2 min, 5000 r/min 下离心 5 min。

(2)稻壳、糙米净化

经离心后, 取上述稻壳和糙米提取上清液各 1 mL 于 10 mL 离心管中, 分别向其中加入 50 mg PSA, 振荡 2 min, 在 5000 r/min 条件下离心 5 min, 取约 1 mL 上清液过 0.22 μm 微孔滤膜, 滤液上机检测。

(3)秸秆净化

同“1.2.2 (2)”净化方法相似, 只将 50 mg PSA 换成 50 mg C₁₈ 及 15 mg GCB 即可, 其余操作步骤与“1.2.2 (2)”一样。

1.2.3 仪器条件

(1)色谱条件

液相色谱柱: Waters XBridge-C₁₈ 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 5 μm); 柱温: 20 ℃; 流速: 0.25 mL/min; 进样量: 5 μL。洗脱条件如表 1。

表 1 氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸的色谱洗脱条件
Table 1 Chromatographic elution conditions of fluroxypyr, cyhalofop-butyl and cyhalofop acid

时间/min	乙腈/%	0.1%甲酸水/%
0	30	70
2.00	90	10
5.00	90	10
5.10	30	70
10.00	30	70

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI+/ESI-); 离子源温度: 450 ℃; 雾化气: 40 psi; 辅助加热气: 40 psi; 气帘气: 35 psi; 毛细管电压: 5.5 kV; 碰撞室入口电压: 10 V; 碰撞室出口电压: 13 V; 在多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下氰氟草酯、氰氟草酸和氯氟吡氧乙酸的质谱参数见表 2。

表 2 多重反应监测模式下氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯及氰氟草酸的质谱参数
Table 2 Mass spectrometric parameters of fluroxypyr, cyhalofop-butyl and cyhalofop acid under the multiple reaction monitoring mode

名称	保留时间/min	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
氯氟吡氧乙酸	7.36	255/181.3	255/209.1	50	28
氰氟草酯	6.27	255/209.1	358.2/256	50	18
		358.2/183.9		130	47
氰氟草酸	4.90	358.2/256	300.1/228.1	130	20
		300.1/228.1		-100	-20
		300.1/208.1		-100	-30

注: 保留时间随仪器及色谱柱的变化会有变化。

1.2.4 标准溶液配制及标准曲线的绘制

分别取氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯及氰氟草酸标准溶液 10.0 mg(精确至 0.0001 g), 用乙腈稀释成 0.005、0.02、0.01、0.05、0.2、0.1 和 0.5 mg/mL 系列工作溶液, 即用即配。

用上述空白稻壳、糙米和秸秆提取液, 将 10.0 mg/L 氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯及氰氟草酸标准溶液稀释为 0.005、0.02、0.01、0.05、0.2、0.1 和 0.5 mg/mL 系列基质标准溶液, 在上述仪器条件下测定, 以氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯及氰氟草酸标准溶液浓度(X, mg/mL)与监测离子峰面积(Y)作标准曲线。

1.2.5 稳定性实验

实验设置喷洒后的浓度为 1 mg/kg; 放于-20 °C冰箱; 取样间隔为 0 d、1 个月、2 个月、3 个月、4 个月、5 个月、6 个月; 贮存样品 2 个重复。田间采集成熟的空白稻谷和水稻植株各 4 kg, 放于-20 °C冰箱中备用。降解率按公式(1)计算。

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

式中, D-降解率, %; C₀-样品的初始浓度, mg/kg; C_t-样品的检测浓度, mg/kg。

1.2.6 添加回收实验

在空白稻壳、糙米和秸秆样品中添加 0.05、0.1、0.5 mg/kg 3 个水平的氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯、氰氟草酸标准溶液, 静置 20 min, 提取和净化操作同“1.2.2”。每个加标水平重复 5 次, 以上述实验条件测定回收率。

1.2.7 膳食风险评估

国家估算每日摄入量(national estimated daily intake, NEDI)。按公式(2)计算

$$NEDI = (\sum STMR \times F)/bw \tag{2}$$

风险商(risk quotient, RQ), 按公式(3)式计算。

$$RQ = \frac{NEDI}{ADI} \times 100\% \tag{3}$$

式中, STMR (supervised trials median residue)为规范残留实验中值, mg/kg; F 为一般人群对某种食物的消费量, kg; bw 为人体重, kg; ADI (acceptable daily intake)为每日允许摄入量, mg/(kg·bw); RQ≤100%时, 膳食风险是处于可接受水平, RQ≥100%, 膳食风险处于不可接受水平。

2 结果与分析

2.1 线性关系及定量限

在 0.005~0.5 mg/kg 线性范围内, 稻壳、稻粒及秸秆中氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯及氰氟草酸的相关系数在 0.9962~0.9997 之间, 最小检出量均为 2.5×10⁻¹¹ g。最低添加水平为 0.050 mg/kg 时, 稻壳、稻粒及秸秆中氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯及氰氟草酸的回收率符合残留检测要求, 定量限为 0.050 mg/kg。

2.2 加标回收率与精密度

添加 0.1 mg/kg 氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸标准样品的典型加标样品色谱图如图 1 所示。3 种基质中氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸的出峰时间分别在 7.34、6.27、4.90 min 左右。

按上述仪器条件, 进行 0.05、0.1、0.5 mg/kg 3 个浓度添加回收实验, 稻壳、糙米、秸秆中氯氟吡氧乙酸添加回收率在 90.6%~98.0%, 氰氟草酯添加回收率在 91.9%~97.9%, 氰氟草酸添加回收率在 80.5%~98.4%, 符合残留实验准则的规定, 说明此检测方法有效。相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.7%~9.2% (表 3), 表明该方法的准确度、重复性及精密度良好, 可以满足两种农药残留分析的要求。

表 3 不同基质中氯氟吡氧乙酸、氰氟草酯和氰氟草酸的添加回收率及相对标准偏差(n=5)
Table 3 Average recoveries and relative standard deviations for fluroxypyr, cyhalofop-butyl and cyhalofop acid in different matrices (n=5)

基质	加标范围/(mg/kg)	氯氟吡氧乙酸		氰氟草酯		氰氟草酸	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
稻壳	0.05	95.4	6.3	95.1	2.8	83.6	3.0
	0.1	96.1	4.6	95.6	9.2	85.6	7.9
	0.5	94.8	7.1	93.2	3.3	98.4	1.2
糙米	0.05	96.8	2.3	92.7	5.9	91.6	1.5
	0.1	94.7	6.3	91.9	9.0	92.4	8.2
	0.5	98.0	0.7	92.6	5.2	96.9	2.3
秸秆	0.05	93.8	3.4	92.8	4.2	80.5	3.5
	0.1	90.6	5.7	97.9	4.7	81.9	2.2
	0.5	96.4	3.1	97.3	3.1	92.6	6.5

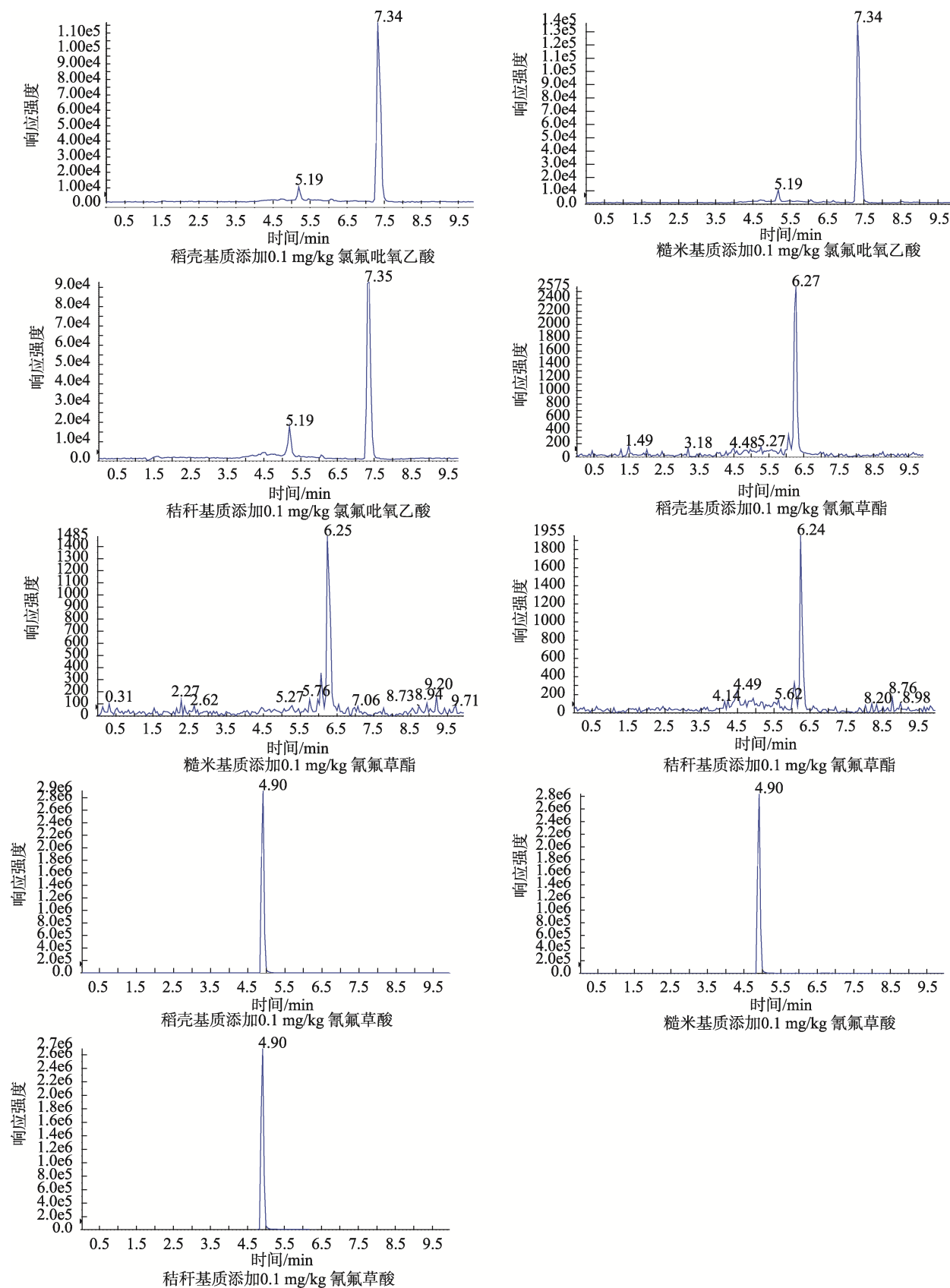


图 1 加标样品色谱图

Fig.1 Chromatograms of spiked samples

2.3 稳定性实验分析

依据 NY/T 3094—2017, 稳定性实验结果表明, 在 6 个月储藏实验期间, 稻谷及水稻植株中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯及氟氟草酸的降解率在 2.2%~16.8%, 均低于 30%, 质控样品回收率在 83.8%~95.5%, 说明稻谷及水稻植株中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯及氟氟草酸在-20 ℃冰箱 6 个月储藏稳定。符合欧盟食品安全局^[28-30]报告, 即氟氟草酯和氟氟草酸残留在稻谷和水稻植物中 521 d 是稳定的; 并且在-18 ℃条件下, 氟氟草酯在水稻中的储存稳定期长达 17 个月, 样品储存期间残留物不会减少; 高水分基质(小麦饲料)和干基质(小麦谷物)中氯氟吡氧乙酸至少在 24 个月内是稳定的, 高水分基质(玉米饲料)、高酸性基质(橘子果和橘皮)、高含油基质(橄榄果和橄榄油)和干基质(玉米粒)中氯氟吡氧乙酸至少稳定 10 个月。因此通过查询欧盟食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)报告, 储存在-18 ℃条件下, 稻谷和水稻植株样品中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯和氟氟草酸的储存稳定期至少 10 个月。

2.4 最终残留分析

在 2018 年 9 地(安徽、浙江、湖南、河南、四川、吉林、上海、广西、云南)最终残留实验中, 所有稻谷样品中氯氟吡氧乙酸残留值均小于 0.050 mg/kg, 所有稻谷样品中氟氟草酯有 6 个样品残留值小于 0.050 mg/kg, 另 3 个样品残留值在 0.050~0.063 mg/kg 之间, 所有稻谷样品中氟氟草酸残留值均小于 0.050 mg/kg; 所有秸秆样品中氯氟吡氧乙酸残留值均小于 0.050 mg/kg, 所有秸秆样品中氟氟草酯其中有 4 个样品残留值小于 0.050 mg/kg, 另 5 个样品残留值在 0.093~0.132 mg/kg 之间, 所有秸秆样品中氟氟草酸残留值均小于 0.050 mg/kg。以上残留值均低于我国规定的水稻植物中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酸、氟氟草酯的最高残留限量(maximum residue limit, MRL)值。

2.5 膳食风险评估

氯氟吡氧乙酸异辛酯和氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯的 ADI 值分别为 0.02 mg/(kg·bw)、0.01 mg/(kg·bw), 水稻属于米及其制品, 根据其 STMR 值计算相对的 NEDI。其中最大残留限量的选择按照中国>国际食品法典委员会>美国>欧盟>澳大利亚>韩国>日本的顺序。遵循风险最大化原则, 计算得出氯氟吡氧乙酸异辛酯和氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯的总 NEDI 分别为 0.0596 mg 和 0.0120 mg, 如表 4 所示, 两类农药分别占日允许摄入量的 4.73%和 1.90%, 数值远小于 100%。结果表明, 按上述使用剂量、安全间隔期在水稻上进行施用 26%氟氟草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯乳油按, 不会对消费者的健康产生不可接受的风险。

3 结论与讨论

水稻是人类的主要粮食作物, 氯氟吡氧乙酸异辛酯和氟氟草酯是水稻种使用的除草剂, 两者复配使用在水稻田中不仅可以延缓杂草抗性的产生, 还可以扩大除草范围, 是水稻田除草剂开发的重点。本研究以水稻中使用的除草剂氯氟吡氧乙酸异辛酯和氟氟草酯为研究对象, 以稻壳、糙米、秸秆作为基质, 开展 1 年 9 地, 分别为安徽、浙江、湖南、河南、四川、吉林、上海、广西、云南, 考察 4 种基质中除草剂氯氟吡氧乙酸异辛酯和氟氟草酯的残留以及在实验室储存过程中的降解情况, 并对膳食风险进行评估。

本研究基于 QuEChERS 前处理技术, 采用高效液相色谱-串联质谱法对水稻中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯和氟氟草酸进行同步检测。通过对水稻中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯和氟氟草酸储存稳定性和最终残留研究, 为氯氟吡氧乙酸异辛酯和氟氟草酯的科学使用、水稻中氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯和氟氟草酸的残留分析和风险评估提供重要的数据支撑。

表 4 氯氟吡氧乙酸异辛酯和氯氟吡氧乙酸、氟氟草酯膳食风险评估
Table 4 Risk assessment results of fluroxypyr-meptyl and fluroxypyr, cyhalofop-butyl

农药名称	作物	食物种类	膳食量/kg	参考限量	限量来源	NEDI/mg	日允许摄入量/mg	风险概率/%
氯氟吡氧乙酸异辛酯和 氯氟吡氧乙酸	小麦	米及其制品	0.2399	0.2	最大残留限量	0.04798		
	水稻							
	玉米	其他谷物	0.0233	0.5	最大残留限量	0.01165		
		其他食物*	0.7654					
合计			1.0286			0.0596	1.26	4.73
氟氟草酯	水稻	米及其制品	0.2399	0.05	最大残留限量	0.011995		
		其他食物*	0.7887					
合计			1.0286			0.0120	0.63	1.90

注: 其他食物*: 是指氯氟吡氧乙酸异辛酯和氯氟吡氧乙酸与氟氟草酯未登记的食物种类的总称。

参考文献

- [1] 李林峰, 皇甫柏树, 王士苗, 等. 氯氟吡氧乙酸异辛酯对夏玉米田间阔叶类杂草的防效研究[J]. 农业科技通讯, 2019, (8): 228–230.
LI LF, HUANGPU BS, WANG SM, *et al.* Study on control effect of fluroxypyr-meptyl on broad-leaved weeds in summer maize field [J]. Bull Agric Sci Technol, 2019, (8): 228–230.
- [2] 李涛, 钱振官, 温广月, 等. 氟唑磺隆与氯氟吡氧乙酸异辛酯混用配方的室内筛选[J]. 杂草科学, 2015, 33(4): 56–58.
LI T, QIAN ZG, WEN GY, *et al.* Greenhouse screening of a mixture containing flucarbazone-Na and fluroxypyr-meptyl [J]. J Weed Sci, 2015, 33(4): 56–58.
- [3] 陈峰, 王俊, 付影, 等. 氯氟吡氧乙酸异辛酯防除结缕草草坪一年生阔叶杂草实验[J]. 南方农业, 2018, 12(1): 8–9.
CHEN F, WANG J, FU Y, *et al.* Control of annual broad-leaved weeds in *Zoysia* lawns with fluroxypyr-meptyl [J]. South Chin Agric, 2018, 12(1): 8–9.
- [4] 徐雅飞, 赵梅勤, 范伟赠, 等. 氟氯草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯防除水稻直播田 1 年生杂草实验[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(7): 1196–1198.
XU YF, ZHAO MQ, FAN WZ, *et al.* Inhibition of one-year weeds in direct seeding rice field by cyhalofop-butyl-fluroxypyr-meptyl [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2018, 59(7): 1196–1198.
- [5] 夏仕龙, 左桂英, 孙俊铭. 10%噁唑酰草胺·氟氯草酯乳油防除直播水稻田禾本科杂草效果研究[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(15): 105–106.
XIA SL, ZUO GY, SUN JM. Effect of 10% oxazolachlor and cyhalofop-butyl emulsion on control of grass weeds in direct-seeding paddy field [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2019, 25(15): 105–106.
- [6] 宋涛, 高艳, 张明坤, 等. 10%氟氯草酯乳油防除水稻旱育苗秧田杂草效果研究[J]. 现代农业科技, 2017, (4): 45.
SONG T, GAO Y, ZHANG MK, *et al.* Study on control effect of 10% cyhalofop-butyl emulsion on weeds in rice field of dry breeding seedlings [J]. Mod Agri Sci Technol, 2017, (4): 45.
- [7] 贾忠建. 氟氯草酯的精准使用[J]. 山东农药信息, 2018, (15): 126.
JIA ZJ. Accurate use of cyhalofop-butyl [J]. Shandong Pestic News, 2018, (15): 126.
- [8] 潘静, 徐妍, 傅杨, 等. 15%唑啞草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯可分散油悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 世界农药, 2017, 39(3): 52–55.
PAN J, XU Y, FU Y, *et al.* Analysis of pinoxaden fluroxypyr-meptyl 15% OD by HPLC [J]. World Pestic, 2017, 39(3): 52–55.
- [9] 李兴中, 刘改玲, 林想. 20%氯氟吡氧乙酸异辛酯·双氟磺草胺油悬浮剂的分析方法[J]. 安徽化工, 2016, 42(4): 107–109.
LI XZ, LIU GL, LIN X. Method for the analysis of 20% fluroxypyr-meptyl-difluorsulfonamide oil suspension [J]. Anhui Chem Ind, 2016, 42(4): 107–109.
- [10] 黄玉贵, 绍霞, 龚会琴, 等. HPLC-MS/MS 法分析 65%甲基磺草酮·氯氟吡氧乙酸异辛酯·莠去津可湿性粉剂含量[J]. 农药, 2019, 58(8): 591–593.
HUANG YG, SHAO X, GONG HQ, *et al.* Analysis of mesotrione-fluroxypyr-meptyl-atrazine 65% WP by HPLC-MS/MS [J]. Agrochemicals, 2019, 58(8): 591–593.
- [11] 王硕, 侯志广, 刘亚娟, 等. 氯氟吡氧乙酸异辛酯和氯氟吡氧乙酸在玉米植株及土壤上的残留分析方法[J]. 农药, 2017, 56(7): 502–505.
WANG S, HOU ZG, LIU YJ, *et al.* Analysis of fluroxypyr-meptyl and fluroxypyr residues in corn plant and soil [J]. Agrochemicals, 2017, 56(7): 502–505.
- [12] 孙明娜, 王梅, 余璐, 等. 基质分散固相-液质联用法检测稻田水和土壤中氟氯草酯和双草醚残留[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 691–694.
SUN MN, WANG M, YU L, *et al.* Determination of cyhalofop-butyl and dioxathion in paddy water and soil by matrix dispersion solid-liquid mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2017, 36(3): 691–694.
- [13] MOSTAFA S, MONA AK, ASHRAF ME, *et al.* Determination of 10 pesticides, newly registered in egypt, using modified QuEChERS method in combination with gas and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection [J]. Int J Environ Anal Chem, 2019, 99(3): 224–242.
- [14] YUAN GH, TIAN ZH, LI T, *et al.* Resistance of *eleusine indica* to acetyl-CoA carboxylase-inhibiting herbicides in direct-seeded rice and its molecular mechanism [J]. Chin J Pestic Sci, 2019, 21(2): 151–157.
- [15] XU YB, TENG FF, LI TT, *et al.* Residues determination and dissipation dynamics of penoxsulam·carfentrazone-ethyl·cyhalofop-butyl 20% OD and its metabolites in rice ecosystem [J]. Agrochemicals, 2020, 59(7): 670–675.
- [16] MOSTAFA S, MONA AK, ASHRAF ME, *et al.* Determination of 10 pesticides, newly registered in egypt, using modified QuEChERS method in combination with gas and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometric detection [J]. Int J Environ Anal Chem, 2019, 99(3): 224–242.
- [17] 徐永丙, 滕菲菲, 李婷婷, 等. 20%五氟·唑·氟氯可分散油悬浮剂及其代谢物在稻田中的残留与消解[J]. 农药, 2020, 59(9): 670–675.
XU YB, TENG FF, LI TT, *et al.* Residues determination and dissipation dynamics of penoxsulam·carfentrazone-ethyl·cyhalofop-butyl 20% OD and its metabolites in rice ecosystem [J]. Agrochemicals, 2020, 59(9): 670–675.
- [18] 魏凤, 杨仁斌, 蒋波, 等. 高效液相色谱法测定稻田中氟氯草酯[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(5): 45–48.
WEI F, YANG RB, JIANG B, *et al.* Determination of cyhalofop-butyl in paddy field environment by HPLC [J]. Admin Technol Environ Monit, 2015, 27(5): 45–48.
- [19] 李莉, 周志强, 江树人, 等. 氯氟吡氧乙酸 1-甲基庚酯的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2005, 44(11): 509–510.
LI L, ZHOU ZQ, JIANG SR, *et al.* Analysis fluroxypyr-meptyl by HPLC [J]. Agrochemicals, 2005, 44(11): 509–510.
- [20] 赵莉, 朱国念, 姜忠涛. 氟氯草酯及其代谢物在稻田水、土壤和稻株中的残留分析方法[J]. 分析化学, 2003, 31(2): 163–166.
ZHAO L, ZHU GN, JIANG ZT. Determination of cyhalofop-butyl and its metabolites in water, soil and rice straw by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2003, 31(2): 163–166.
- [21] 郭正元, 黄帆, 徐珍. 10%精噁唑禾草灵·氟氯草酯乳油在水稻上的残留动态[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(1): 51–54.

- GUO ZY, HUANG F, XU Z. Residues dynamics of 10% fenoxaprop pethyl and cyhalofop butyl emulsion on rice [J]. *J Ecol Rural Environ*, 2008, 24(1): 51–54.
- [22] 李向阳, 倪立霞, 姜士聚, 等. 9%噻肟·氰氟草乳油高效液相色谱分析[J]. *农药*, 2019, 58(11): 816–818.
- LI XY, NI LX, JIANG SJ, *et al.* Determination of pyribenzoxim·cyhalofop-butyl 90% EC by HPLC [J]. *Agrochemicals*, 2019, 58(11): 816–818.
- [23] 邵辉, 张玉婷, 李娜, 等. GC/MS 法测定大米中精噁唑禾草灵和氰氟草酯残留量[J]. *农药*, 2012, 31(3): 97–100.
- SHAO H, ZHANG YT, LI N, *et al.* Determination of fenoxaprop-p-ethyl and cyhalofop-butyl in rice by GC/MS [J]. *Agrochemicals*, 2012, 31(3): 97–100.
- [24] SEN S, KAUR R, DAS TK. Weed management in dry direct-seeded rice: Assessing the impacts on weeds and crop [J]. *Indian J Weed Sci*, 2020, 52(2): 169–174.
- [25] 庄治国, 胡尊纪, 宋化稳, 等. 氯氟吡氧乙酸异辛酯与莠去津混配防除高粱田阔叶杂草应用技术研究[J]. *山东化工*, 2017, 46(21): 20–23.
- ZHUANG ZG, HU ZJ, SONG HW, *et al.* Application technique of fluroxypyr-meptyl and atrazine to broadleaf weeds in Sorghum field [J]. *Shandong Chem Ind*, 2017, 46(21): 20–23.
- [26] 中华人民共和国农业部. 食品中农药最大残留限量制定指南(公告第 2308 号)[EB/OL]. [2015-10-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiyiqi/201712/t20171219_6104099.htm [2021-03-01].
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Guideline on the establishment of the maximum residue limit of pesticides in food (Proclamation No.2308) [EB/OL]. [2015-10-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiyiqi/201712/t20171219_6104099.htm [2021-03-01].
- [27] 中华人民共和国农业部. 食品中农药残留风险评估指南(公告第 2308 号)[EB/OL]. [2015-10-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiyiqi/201712/t20171219_6104099.htm [2021-03-01].
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Guideline on the risk assessment of pesticide residues in food (Proclamation No.2308) [EB/OL]. [2015-10-08]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/shiyiqi/201712/t20171219_6104099.htm [2021-03-01].
- [28] Evaluation of confirmatory data following the article 12 MRL review for fluroxypyr [R]. *EFSA J*, 2014, 12(1): 3943. www.efsa.europa.eu/efsa-journal
- [29] Evaluation of confirmatory data following the article 12 MRL review for fluroxypyr [R]. *EFSA J*, 2013, 11(2): 3115. www.efsa.europa.eu/efsa-journal
- [30] Evaluation of confirmatory data following the article 12 MRL review for fluroxypyr [R]. *EFSA J*, 2019, 17(9): 5816. www.efsa.europa.eu/efsa-journal
- (责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



张 乐, 硕士, 主要研究方向为农产品加工与安全。

E-mail: nkyzhangle@163.com

邵 华, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农药残留与检测技术。

E-mail: nkshaohua@163.com