实 验 方 法 与 技 术
Experimental Method & Technology

吡嘧磺隆在水稻中的残留消解及膳食风险评估

戎丽丽[1,2]， 吴小虎[2]， 董丰收[2]， 刘新刚[2]， 徐 军[2]， 郑永权[1,2*]

（1. 东北农业大学生命科学院，哈尔滨 150030；2. 中国农业科学院植物保护研究所，农业部作物有害生物综合治理重点实验室，北京 100193）

摘要 本文建立了超高效液相色谱-串联质谱法（UPLC-MS/MS）测定糙米、稻壳、稻田水、土壤和水稻植株中吡嘧磺隆残留的分析方法，并对我国不同人群的膳食暴露风险进行评估。样品经甲酸乙腈提取，超纯水稀释 10 倍，UPLC-MS/MS 检测。结果表明：在添加水平为 0.000 5～1 mg/kg 范围内，吡嘧磺隆在稻田水、土壤、糙米、稻壳和水稻植株中平均回收率为 73.7%～113.6%，相对标准偏差（RSD）为 1.5%～12.5%。2014 年－2015 年北京、安徽和广西田间规范残留试验表明，吡嘧磺隆在水稻植株、土壤和稻田水中的消解符合一级动力学方程，半衰期分别为 0.8～2.9 d，4.4～5.2 d 和 0.9～5.9 d。膳食摄入风险评估显示：我国各类人群的吡嘧磺隆国家估计每日摄入量（NEDI）为 0.002 2～0.005 3 μg/kg，风险商值（RQ）为 5.1×10^{-5}～1.23×10^{-4}，表明吡嘧磺隆在糙米中的残留水平不会对人类健康造成不可接受的慢性中毒风险。

关键词 吡嘧磺隆； 超高效液相色谱-串联质谱； 水稻； 残留； 风险评估

中图分类号： O 657.63 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3969/j.issn.0529－1542.2017.06.021

Dissipation, residue and dietary risk assessment of pyrazosulfuron-ethyl in rice

Rong Lili[1,2], Wu Xiaohu[2], Dong Fengshou[2], Liu Xingang[2], Xu Jun[2], Zheng Yongquan[1,2]

(1. *College of Life Science, Northeast Agricultural University, Harbin* 150030, *China*; 2. *Key Laboratory of Integrated Pest Management in Crops, Ministry of Agriculture, Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing* 100193, *China*)

Abstract A new method was developed to detect pyrazosulfuron-ethyl residues in rice, paddy soil, and paddy water using ultra-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The dietary exposure risk assessment to different populations based on data of pyrazosulfuron-ethyl residues in rice was also investigated. The samples were extracted with acetonitrile containing formic acid. The extracts was diluted 10 times with purified water, and then detected by UPLC-MS/MS. The results showed that at spiked levels of 0.000 5 to 1 mg/kg, average recoveries of pyrazosulfuron-ethyl ranged from 73.7% to 113.6% with the relative standard deviations (RSD) of 1.5% to 12.5%. The method was used to detect the residue and dissipation of pyrazosulfuron-ethyl in rice field in Beijing, Anhui and Guangxi in 2014 and 2015. The results indicated that the dissipation of pyrazosulfuron-ethyl in rice plant, soil and paddy water fitted to the first order kinetics, with the half-life of 0.8 to 2.9 days, 4.4 to 5.2 days and 0.9 to 5.9 days, respectively. The national estimated daily intake (NEDI) was between 0.002 2 to 0.005 3 μg/kg and the risk quotients (RQ) were between 5.1×10^{-5} to 1.23×10^{-4} for different groups in China. The results revealed that the final residue levels of pyrazosulfuron-ethyl in rice will not cause unacceptable slow poisoned risk to the human health.

Key words pyrazosulfuron-ethyl; UPLC-MS/MS; rice; residue; risk assessment

吡嘧磺隆（pyrazosulfuron-ethyl）是日本日产化学工业株式会社开发的磺酰脲类除草剂，因其高效、广谱、低毒等优点，广泛用于我国水稻田防除一年生和多年生阔叶杂草和莎草科杂草。其在植物体内传

收稿日期： 2017－03－21 **修订日期：** 2017－04－20
基金项目： 国家公益性行业（农业）科研专项（201503017）
* 通信作者 E-mail：zhengyongquan@ippcaas.cn

导，通过抑制乙酰乳酸合成酶的活性，阻碍细胞有丝分裂达到抑制杂草茎叶部的生长和根部的伸展而发挥除草作用[1]。然而，吡嘧磺隆水溶性好，在环境中的可移动性强，在环境中的残留问题也日益突出。Braz 等[2]在地下水和饮用水中均检测到吡嘧磺隆的残留，这对环境和人类的健康存在潜在的威胁[3]。

目前，针对吡嘧磺隆的研究主要集中于药效和残留检测，主要利用高效液相色谱法（HPLC）[4-6]和高效液相色谱-串联质谱法（HPLC-MS/MS）[7-12]测定不同基质中残留的吡嘧磺隆。刘琛等[4]、杨丽华等[5]分别采用有机溶剂提取，二氯甲烷液-液分配，固相萃取柱净化，高效液相色谱法（HPLC）检测吡嘧磺隆残留。Kang 等[6]采用超临界流体萃取方法结合液相色谱（LC）测定土壤中吡嘧磺隆的残留。李娜等[7]、许迪等[8]分别采用有机溶剂乙腈、二氯甲烷或二氯甲烷/丙酮提取，石墨化炭黑柱（ENVI-Carbon）或 C_{18} 固相萃取柱净化，HPLC-MS/MS 分别检测人参和水稻基质中吡嘧磺隆。另外，Fenoll[9]、Ayano 等[10]采用固相萃取（SPE）结合 LC-MS 建立了水中吡嘧磺隆等磺酰脲类除草剂的检测方法。李慧晨等[12]采用 QuEChERS 样品前处理方法，利用 HPLC-MS/MS 建立了水稻中吡嘧磺隆的残留检测方法。样品经乙腈/水提取，分散固相萃取（dSPE）净化，再经 HPLC-MS/MS 检测。QuEChERS 是 2003 年开发的一种快速，简单、经济、高效的检测农药残留的前处理方法，结合 UPLC-MS/MS 检测被广泛应用于多种农药残留检测中[13-17]。本研究对 QuEChERS 提取方法适当改进，以稀释的方式取代 dSPE 的前处理，结合 Waters Xevo TQ-S 高灵敏度，建立更加快速、灵敏的水稻基质中吡嘧磺隆的残留检测方法。

针对吡嘧磺隆的报道主要集中在其在水稻生长环境中的消解动态以及最终残留的测定，刘琛等[4]发现吡嘧磺隆在稻田中的消解速度呈现田水＞土壤＞水稻植株的规律；许迪等[8]发现吡嘧磺隆在稻田水中的消解可能受温度的影响较大，在土壤中的消解主要和土壤中的有机质含量有关。然而在我国居民的膳食结构下，残留在稻米中的吡嘧磺隆是否对不同年龄的人群存在膳食摄入的风险未见报道。因此，需要结合我国居民的膳食结构做进一步的风险分析。

本研究建立了糙米、土壤、稻田水、稻壳和植株中吡嘧磺隆快速、灵敏的残留分析方法。基于此方法研究了吡嘧磺隆在水稻植株、土壤和稻田水中的消解动态及膳食暴露风险评估。以期为指导水稻实际生产过程中吡嘧磺隆的科学合理使用，以及膳食安全提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

吡嘧磺隆标准品，纯度 98.8%，国家农药质检中心；25%吡嘧磺隆可湿性粉剂，哈尔滨富力生化科技发展有限公司；色谱纯乙腈，Sigma-Aldrich 公司；甲酸、乙腈、氯化钠（分析纯），北京北化精细化学品有限公司；超纯水（Milli-Q System，Bedford，MA，USA）；Filter Unit 滤膜，天津博纳艾杰尔科技有限公司。色谱纯乙腈配制吡嘧磺隆母液（100 mg/L），梯度稀释配制 10、1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.005、0.001 mg/L的标准溶液。

超高效液相色谱三重四级杆质谱串联仪（UPLC-MS/MS，Waters Xevo TQ-S，Waters 公司）；HSS T3 色谱柱（100 mm×2.1 mm，1.7 μm，Waters 公司）；超声波清洗器（KQ-500B，昆山市超声仪器有限公司）；小型高速粉碎机（YS-04，北京燕山正德机械设备有限公司）；高通量组织研磨仪（CK-1000，托摩根生物科技有限公司）；台式高速离心机（TG16-WS，长沙湘仪离心机仪器有限公司）；XW-80A 漩涡混合器（美国 Scientific Industries 公司）。

1.2 试验设计

2014 年－2015 年以 25%吡嘧磺隆可湿性粉剂为供试药剂于水稻移栽后以直接撒施的方式在北京、安徽和广西开展 2 年 3 地水稻田消解动态和最终残留试验。

1.2.1 消解动态试验

试验小区面积为 30 m^2（进行稻田水和土壤消解动态试验的小区不种水稻），各处理均设 3 个重复，小区间设保护行，同时设空白对照区。于水稻移栽后 10～15 d，施药 1 次，施药剂量为 674.7 g/hm^2（有效成分 168.75 g/hm^2，为推荐最高剂量的 1.5 倍）。分别于施药后 2 h、1、2、4、7、14、21、28 d 采集样品。植株样品在试验小区内随机取 6～12 个点采集 2 kg 生长正常、无病害的水稻植株切碎、混匀后留样 500 g 装入样品袋中。稻田水约采集 2 000 mL，混匀后留样 500 mL；稻田土用取土器取 0～10 cm 深土壤约 2 kg，混匀后留样 500 g，贴好标签，－20℃低温冷冻保存。

1.2.2 最终残留试验

设置低剂量(有效成分 112.5 g/hm^2,为推荐最高剂量)和高剂量(有效成分 168.75 g/hm^2,为推荐最高剂量的 1.5 倍)2 种处理。每个处理设 3 个重复,分别于水稻移栽后 10～15 d 施药 1 次,施药后保持 3～5 cm 水层 5～7 d,不淹没稻苗心叶。于收获期在试验小区内随机选取 6～12 个采样点分别采集稻穗 2 kg、水 2 000 mL、植株 2 kg 和土壤 2 kg,混匀后水留样 500 mL,稻穗、植株和土壤分别留样 500 g,装入样本容器中,贴好标签,−20℃低温冷冻保存待测。

1.3 分析方法

1.3.1 超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)检测条件

色谱条件:HSS T3 色谱柱,柱温 45℃;采用二元梯度洗脱分离,流动相 A 为乙腈,流动相 B 为超纯水,梯度洗脱程序见表 1。流速为 0.4 mL/min,进样体积 10 μL。

表 1 流动相梯度洗脱参数

Table 1 Parameters for procedure of gradient elution

时间/min Time	乙腈/mL Acetonitrile	水/mL Water
0	0	100
1.0	30	70
1.5	75	25
3.5	75	25
3.6	0	100
5.0	0	100

质谱条件:电喷雾正离子源(ESI$^+$);干燥气为氮气,流速 600 L/h,温度 350℃;雾化气为氮气,流速 50 L/h,去溶剂温度 350℃;碰撞气为氩气,流速 0.16 mL/min;离子源温度 120℃;锥孔电压 35 V;毛细管电压 3.0 kV。

监测模式:多反应监测模式(MRM)。母离子为 415.26(m/z);定量离子和定性离子分别为 182.14(m/z)和 83.06(m/z);碰撞能量分别为 18 V 和 46 V。

1.3.2 样品前处理

糙米:准确称取糙米样品 5.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 超纯水和 5 mL 0.5%甲酸乙腈,涡旋 3 min,加入 1 g NaCl 和 3 g $MgSO_4$,振荡 5 min,在 4 000 r/min 下离心 5 min,抽取上清液用 0.22 μm 微膜过滤,取 0.1 mL 于进样瓶里,加 0.9 mL 水,UPLC-MS/MS 测定。

稻壳:准确称取稻壳样品 2.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 2 mL 超纯水和 10 mL 的 2%甲酸乙腈,涡旋 3 min,加入 1 g NaCl,振荡5 min,在 4 000 r/min 下离心 5 min,上清液经0.22 μm微膜过滤,取 0.5 mL 于进样瓶里,氮气吹干,加 1 mL 水、乙腈混合液(9∶1)溶解,UPLC-MS/MS 测定。

植株:准确称取植株样品 5.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 超纯水和 5 mL 的 0.5%甲酸乙腈,涡旋 3 min,加入 1 g NaCl 和 3 g $MgSO_4$,振荡 5 min,在 4 000 r/min 下离心 5 min,上清液经 0.22 μm 微膜过滤,取 0.1 mL 于进样瓶里,加 0.9 mL 水,UPLC-MS/MS 测定。

土壤:准确称取土壤样品 5.0 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 2 mL 超纯水和 5 mL 的 2%甲酸乙腈,涡旋 3 min,加入 1 g NaCl 和 2 g $MgSO_4$,振荡 5 min,在 4 000 r/min 下离心 5 min,上清液经 0.22 μm 微膜过滤,取 0.1 mL 于进样瓶里,加 0.9 mL 水,UPLC-MS/MS 测定。

稻田水:准确抽取稻田水样品 5.0 mL 于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 的 0.5%甲酸乙腈,振荡 10 min,加入 1 g NaCl,振荡 5 min,在 4 000 r/min 下离心 5 min,抽取上清液用 0.22 μm 微膜过滤,取 0.1 mL 于进样瓶里,加 0.9 mL 水,UPLC-MS/MS 测定。

1.4 膳食摄入风险评估

膳食暴露风险按公式(1)和(2)计算:

$$NEDI = (\Sigma STMR_i \times F_i)/bw \quad (1)$$

$$RQ = NEDI/ADI \quad (2)$$

式(1)中:NEDI(national estimated daily intake)为国家估计每日摄入量(以每千克体重计),单位 μg/kg;$STMR_i$(supervised trials median residue)指第 i 级农产品的规范试验中值,单位为 mg/kg;F_i(food intake)为不同人群对第 i 级农产品的膳食消费量,单位 g[18]。

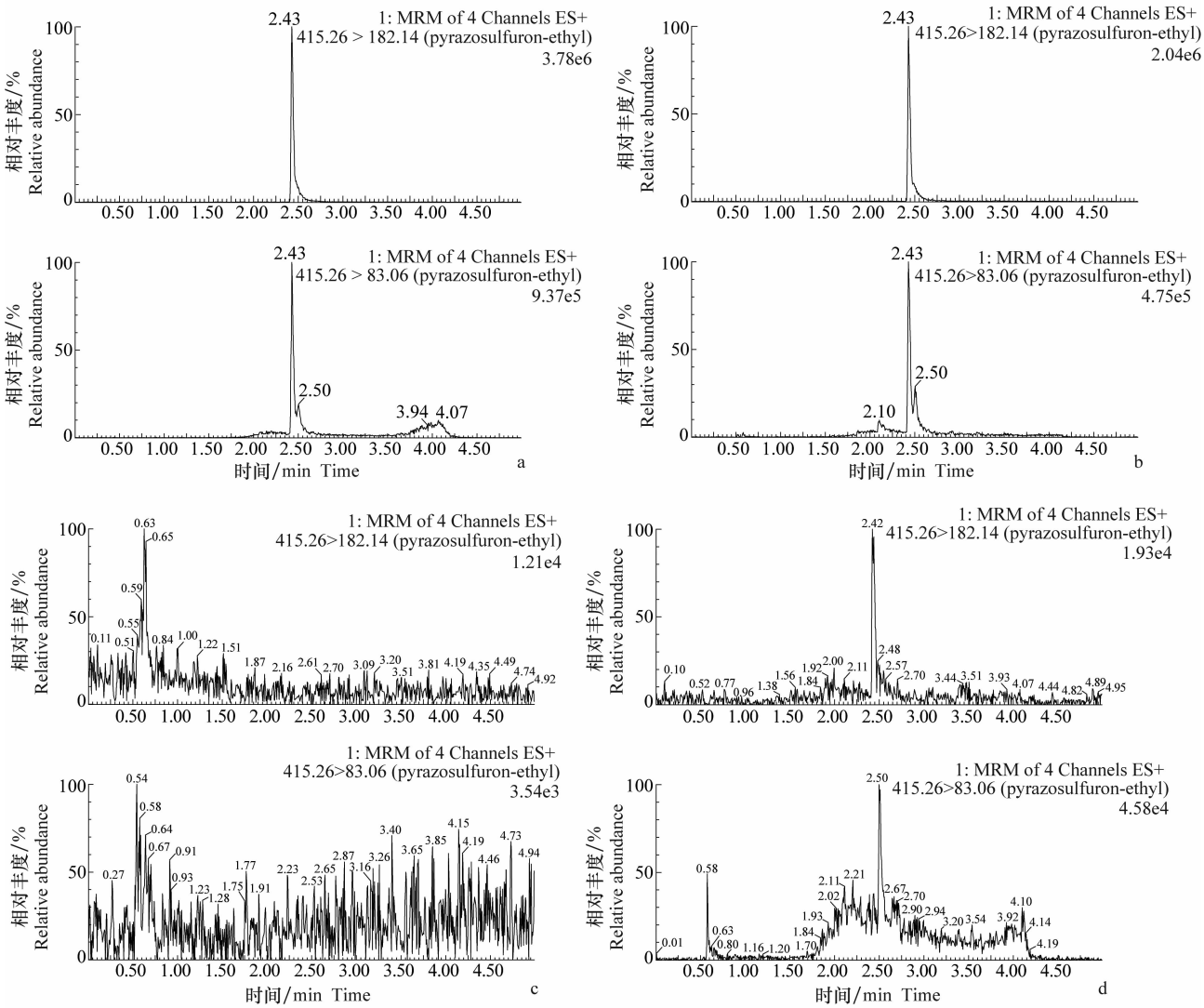
式(2)中:RQ(risk quotient)为风险商值,ADI 为每千克体重的农药日允许摄入量,单位 mg/kg。当 RQ<1 时,表示风险可以接受,数值越小,风险越小;当 RQ>1 时,表示有不可接受的慢性风险,数值越大,风险越大[18]。

2 结果与分析

2.1 色谱及质谱条件的选择

为获得吡嘧磺隆最佳检测灵敏度和最佳分离效果,首先采用直接注入的方式,扫描范围 m/z 为 50～

500，以选择合适的离子源和流动相。结果表明，在电喷雾离子化、正离子扫描模式下，吡嘧磺隆获得较好的电离效果，特征离子峰$[M+H]^+$显著。在此基础上进一步优化质谱参数和色谱参数。试验证明，采用乙腈-水体系为流动相，获得较高的灵敏度、重现性及峰形。



a: 0.000 5 mg/L吡嘧磺隆标准品; b: 糙米添加0.000 5 mg/kg吡嘧磺隆; c: 空白基质; d: 糙米样品
a: 0.000 5 mg/L pyrazosulfuron-ethyl standard; b: Rice spiked at 0.000 5 mg/kg pyrazosulfuron-ethyl; c: Blank; d: Rice sample

图 1 吡嘧磺隆色谱图

Fig. 1 Chromatograms of pyrazosulfuron-ethyl

2.2 方法的线性及基质效应评价

基质效应(matrix effects)是指色谱分离时共洗脱的物质引起的待测成分的离子化效率的增强或减弱[19]。基质效应是 LC-MS-MS 检测的主要缺点之一，尤其是电喷雾模式[19]，而且，基质效应的大小取决于农药的结构、基质及前处理方式[19]。由表 2 可得，在糙米、土壤、稻田水、稻壳、植株等基质中洗脱的物质，对吡嘧磺隆存在抑制效应($-19.1 \leqslant ME \leqslant -40.4$)。因此，为提高定量准确性，采用基质匹配标准溶液校正方法对基质效应进行补偿。

2.3 方法的精密度和准确度

本方法的准确度及精密度用添加回收率和变异系数来衡量。在 0.000 5～1 mg/kg 范围内，在空白的糙米、土壤、稻田水、稻壳、植株等基质中分别添加吡嘧磺隆标准品，每种基质 3 个水平，每个水平 5 个重复，计算添加回收率和相对标准偏差(RSD)。由表 3 可得，吡嘧磺隆在稻田水中的平均回收率为 95.7%～113.6%，RSD 为 2.3%～9.1%；在土壤中的平均回收率为 97.4%～105.9%，RSD 为 1.5%～

12.5%;在糙米中的平均回收率为 78.4%～103.1%,RSD 为 5.8%～11.2%;在水稻壳中的平均回收率为 82.3%～104.4%,RSD 为 2.0%～5.2%;在水稻植株中的平均回收率为 77.2%～103.7%,RSD 为 3.2%～12.1%,准确度及精密度均满足农药残留试验准则(NY/T 788－2004)的要求。

表 2　吡嘧磺隆的基质匹配标准工作曲线和溶剂效应

Table 2　Matrix-matched calibration curve and solvent effect of pyrazosulfuron-ethyl at 0.000 5－0.1 mg/kg

基质 Matrix	线性方程 Regression equation	R^2	斜率比 Slope ratio	基质效应/% Matrix effect
乙腈 Acetonitrile	$y=147.920x+512\ 919$	0.990 0	—	—
植株 Plant	$y=88.178x+583\ 48$	0.998 6	0.60	－40.4
土壤 Soil	$y=123.920x+365\ 984$	0.991 4	0.84	－16.2
稻田水 Paddy water	$y=97.457x+259\ 460$	0.995 0	0.66	－34.1
糙米 Brown rice	$y=119.690x+224\ 329$	0.995 3	0.81	－19.1
稻壳 Rice hull	$y=71.306x-53.864$	0.998 0	0.48	－51.8

表 3　吡嘧磺隆在水稻植株、稻壳、糙米、稻田水及土壤中的添加回收率(n=5)

Table 3　Recoveries of pyrazosulfuron-ethyl in plant, rice hull, brown rice, paddy water and soil samples (n=5)

基质 Matrix	添加浓度/mg·kg^{-1} Spiked concentration	回收率/% Recovery						相对标准偏差/% RSD
		1	2	3	4	5	回收率平均值/% Average recovery	
植株 Plant	0.000 5	70.0	86.4	72.2	82.1	75.4	77.2	8.9
	0.05	106.1	103.1	104.1	106.8	98.4	103.7	3.2
	1	82.3	100.9	76.1	99.9	93.4	90.5	12.1
土壤 Soil	0.000 5	111.8	99.5	90.0	88.0	116.3	101.1	12.5
	0.05	112.7	115.8	101.5	98.9	100.9	105.9	7.3
	0.5	96.7	96.1	96.1	99.0	98.9	97.4	1.5
稻田水 Paddy water	0.001	110.6	116.9	115.5	113.4	111.5	113.6	2.3
	0.05	85.8	90.8	92.2	104.9	105.0	95.7	9.1
	0.5	107.1	100.4	99.0	107.4	105.8	103.9	3.8
糙米 Brown rice	0.000 5	83.9	68.6	83.7	83.2	72.6	78.4	11.2
	0.05	102.9	87.2	106.2	87.0	85.3	93.7	10.6
	0.5	109.7	104.6	98.7	107.3	95.3	103.1	5.8
稻壳 Rice hull	0.001	83.0	83.8	79.7	83.4	81.4	82.3	2.0
	0.05	108.1	104.3	105.1	109.1	95.4	104.4	5.2
	0.5	99.7	101.3	109.8	103.2	106.4	104.1	3.9

2.4　田间试验结果

2.4.1　吡嘧磺隆在水稻植株、稻田水和土壤中的消解动态

田间消解动态试验结果显示:施药后吡嘧磺隆在水稻植株、土壤、稻田水中残留浓度与施药后间隔时间的关系符合一级动力学方程 $C_t=C_0e^{-kt}$,降解动态回归方程见表 4。2014 年吡嘧磺隆在安徽、广西、北京试验点水稻植株上的原始沉积量分别为 0.297、0.055 4 和 0.001 3 mg/kg,半衰期分别为 1.0、1.1 和 2.8 d,结果见图 2a;2015 年吡嘧磺隆在安徽、广西、北京试验点水稻植株上的原始沉积量分别为 0.866、0.412 和 0.045 6 mg/kg,半衰期分别为 2.7、0.8 和 2.9 d,结果见图 2b。

2014 年和 2015 年吡嘧磺隆在安徽试验点土壤中的原始沉积量分别为 0.003 2 和 0.003 3 mg/kg,半衰期分别为 4.4 d 和 5.2 d;广西、北京两个试验点土壤中的农药的初始残留量均低于 0.000 5 mg/kg。结果见图 2c～d。

2014 年吡嘧磺隆在安徽、广西、北京试验点稻田水中的原始沉积量分别为 0.089 8、0.211 和 0.010 3 mg/kg,半衰期分别为 0.9、2.5 和 5.9 d,结果见图 2e;2015 年吡嘧磺隆在安徽、广西、北京试验点稻田水中的原始沉积量分别为 0.239、0.087 0 和 0.112 mg/kg,半衰期分别为 1.3、1.3 和 1.5 d,结果见图 2f。

李慧晨等[12]报道吡嘧磺隆在稻田水中的半衰期为 0.7～2.0 d,在土壤中的半衰期为 2.5～9.9 d;刘琛等[4]报道吡嘧磺隆在水稻植株、稻田水和土壤中的半衰期均低于 5.2 d,本试验的结果与此一致,表明吡嘧磺隆属于易降解农药($t_{1/2}$<30 d)。

表 4 吡嘧磺隆在水稻植株、土壤及稻田水中的消解动态方程、决定系数及半衰期

Table 4 Residual dynamics, determination coefficient and half-lives of pyrazosulfuron-ethyl in plant, soil and paddy water

样本 Sample	年份 Year	试验地点 Test site	消解动态方程 Regression equation	决定系数 R^2	半衰期/d Half-life
植株 Plant	2014	安徽	$y=0.623\ 7e^{-0.72x}$	0.894 9	1.0
		广西	$y=0.644\ 0e^{-0.606x}$	0.945 5	1.1
		北京	$y=0.005\ 1e^{-0.252x}$	0.717 2	2.8
	2015	安徽	$y=0.092\ 4e^{-0.255x}$	0.713 7	2.7
		广西	$y=0.032\ 1e^{-0.872x}$	0.965 7	0.8
		北京	$y=0.032\ 2e^{-0.237x}$	0.763 3	2.9
土壤 Soil	2014	安徽	$y=0.004\ 2e^{-0.157x}$	0.738 3	4.4
		广西	—	—	—
		北京	—	—	—
	2015	安徽	$y=0.004\ 9e^{-0.134x}$	0.913 5	5.2
		广西	—	—	—
		北京	—	—	—
稻田水 Paddy water	2014	安徽	$y=0.038\ 6e^{-0.759x}$	0.572 6	0.9
		广西	$y=0.058\ 8e^{-0.279x}$	0.815 6	2.5
		北京	$y=0.004\ 2e^{-0.118x}$	0.689 1	5.9
	2015	安徽	$y=0.214\ 3e^{-0.524x}$	0.962 8	1.3
		广西	$y=0.112\ 6e^{-0.516x}$	0.979 1	1.3
		北京	$y=0.055\ 6e^{-0.459x}$	0.958 3	1.5

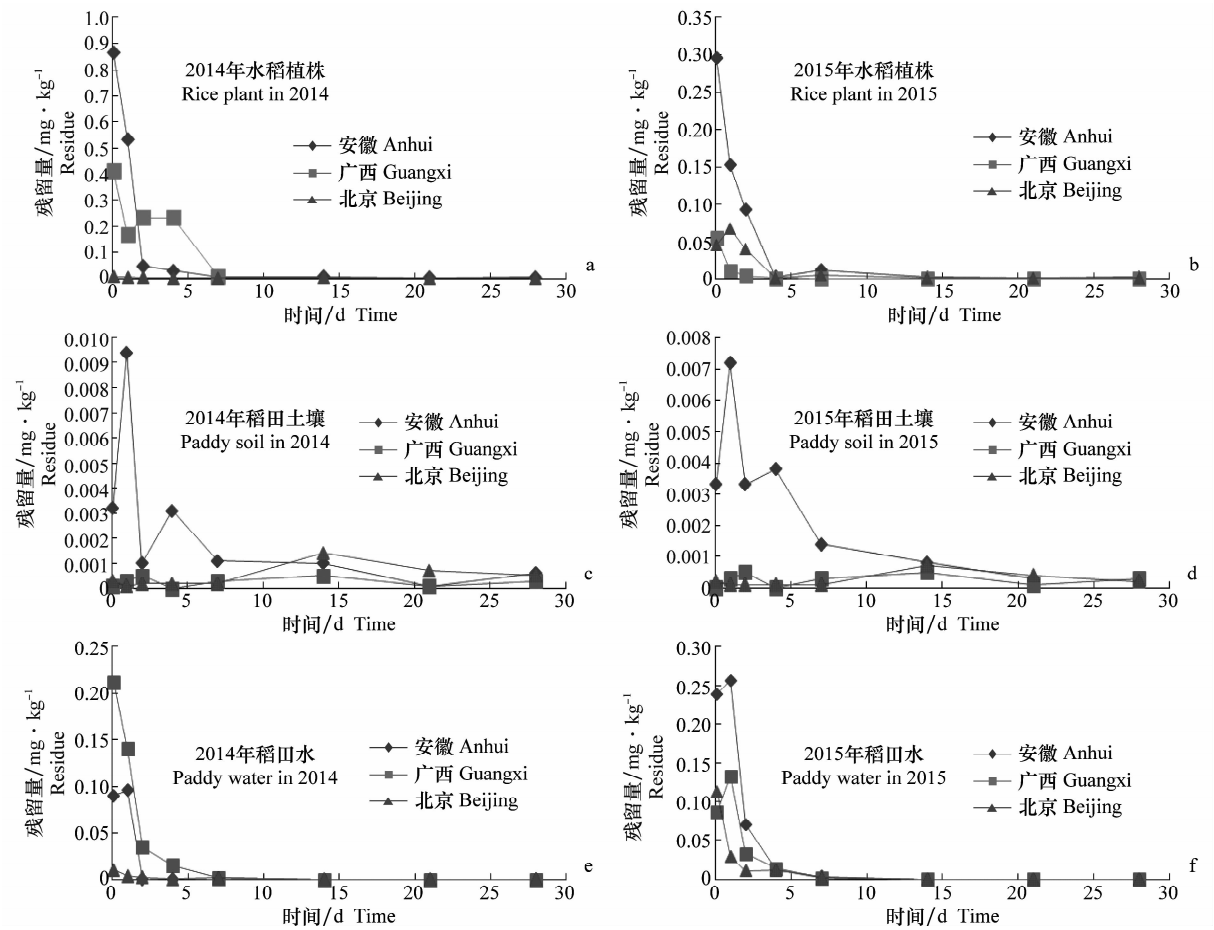


图 2 吡嘧磺隆在两年三地水稻植株(a 和 b),土壤(c 和 d)和稻田水(e 和 f)中的消解动态曲线

Fig. 2 Dissipation curves of pyrazosulfuron-ethyl in rice plant (a and b), paddy soil (c and d) and paddy water (e and f) samples at each trial site in 2014—2015

2.4.2 吡嘧磺隆在糙米、稻壳、水稻植株、稻田水和土壤中的最终残留量

由表 5 可得,25%吡嘧磺隆可湿性粉剂以有效成分 112.5 g/hm^2 和 168.75 g/hm^2 施药 1 次,水稻收获期采样,土壤、水稻植株和稻壳中吡嘧磺隆的最大残留量分别为 0.000 8、0.001 4 和 0.002 9 mg/kg;糙米中吡嘧磺隆的残留量均小于 0.000 5 mg/kg。稻田水中吡嘧磺隆的残留量均小于 0.001 mg/kg。

表 5　吡嘧磺隆在水稻植株、土壤、糙米和稻壳中的最终残留

Table 5　Ultimate residue of pyrazosulfuron-ethyl in plant, soil, brown rice and rice hull

样品 Sample	有效施药剂量/g·(hm^2)$^{-1}$ Dosage	残留量/mg·kg^{-1} Residue					
		2014 年 In 2014			2015 年 In 2015		
		安徽 Anhui	广西 Guangxi	北京 Beijing	安徽 Anhui	广西 Guangxi	北京 Beijing
植株 Plant	112.5	0.001 4	0.001 2	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
	168.75	0.000 8	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
土壤 Soil	112.5	0.000 8	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
	168.75	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
糙米 Brown rice	112.5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
	168.75	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
稻壳 Rice hull	112.5	<0.001 0	<0.001 0	<0.001 0	<0.001 0	0.001 7	<0.001 0
	168.75	0.001 5	0.001 6	<0.001 0	<0.001 0	0.002 9	<0.001 0
稻田水 Paddy water	112.5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	168.75	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

2.5　吡嘧磺隆的膳食暴露量和风险评估

农药的膳食暴露量和风险商值由农产品中最终残留试验结果、膳食摄入结构和摄入量、农药的 ADI 值共同决定。不同国家和不同年龄组成均可导致不同的风险评估结果。本研究根据我国不同人群的膳食结构和所得最终残留结果,计算出不同人群的膳食摄入暴露量,从而进行风险评估。

吡嘧磺隆的 ADI 值为 0.043 mg/kg[20],所有的国际组织和国家都未制定该农药的 ARfD 值,因此只作吡嘧磺隆的慢性暴露评估。由于试验中稻米中吡嘧磺隆的最终残留量皆低于最低检测浓度 0.000 5 mg/kg,因此 STMR 为 0.000 5 mg/kg,根据公式(1)和(2)计算估计暴露量和风险商值。我国不同人群稻米的平均摄入量[21],国家估计每日摄入量和吡嘧磺隆的风险商值详见表 6。从表中可以看出,我国不同年龄段、不同性别的人群中吡嘧磺隆的风险商值为 5.1×10^{-5}～1.26×10^{-4},小于 1。因此按照推荐剂量、使用次数和安全间隔期在水稻上使用吡嘧磺隆,其残留水平不会对人类健康造成不可接受的慢性中毒风险。

表 6　各类人群对稻米的平均摄入量及吡嘧磺隆的国家估计每日暴露量和风险商值

Table 6　National estimated daily intake and risk quotient for different pyrazosulfuron-ethyl groups

年龄 Age	性别 Sex	体重/kg Body weight	稻米摄入量/g·d^{-1} F_i	国家估计每日摄入量/μg·kg^{-1} NEDI	风险商值 RQ
2～3 岁	男 Male	13.2	135.5	0.005 1	1.19×10^{-4}
	女 Female	12.3	133.7	0.005 4	1.26×10^{-4}
4～6 岁	男 Male	16.8	179.7	0.005 3	1.23×10^{-4}
	女 Female	16.2	159.5	0.004 9	1.14×10^{-4}
7～10 岁	男 Male	22.9	230.8	0.005 0	1.16×10^{-4}
	女 Female	21.7	212.0	0.004 9	1.14×10^{-4}
11～13 岁	男 Male	34.1	266.2	0.003 9	9.1×10^{-5}
	女 Female	34.0	238.4	0.003 5	8.1×10^{-5}
14～17 岁	男 Male	46.7	308.7	0.003 3	7.7×10^{-5}
	女 Female	45.2	240.7	0.002 7	6.3×10^{-5}
18～29 岁	男 Male	58.4	309.6	0.002 7	6.3×10^{-5}
	女 Female	52.1	260.9	0.002 5	5.8×10^{-5}
30～44 岁	男 Male	64.9	316.2	0.002 4	5.6×10^{-5}
	女 Female	55.7	278.6	0.002 5	5.8×10^{-5}
45～59 岁	男 Male	63.1	314.9	0.002 5	5.8×10^{-5}
	女 Female	57.0	272.8	0.002 4	5.6×10^{-5}
60～69 岁	男 Male	61.5	274.0	0.002 2	5.1×10^{-5}
	女 Female	54.3	242.9	0.002 2	5.1×10^{-5}
>70 岁	男 Male	58.5	258.3	0.002 2	5.1×10^{-5}
	女 Female	51.0	223.5	0.002 2	5.1×10^{-5}

3 结论与讨论

本研究建立了超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)快速测定吡嘧磺隆在水稻(糙米、稻壳和植株)、土壤和稻田水中残留量的分析方法。此方法无需分散固相萃取净化,前处理操作简单,精密度、准确度等均符合农药残留分析要求。

2014—2015 年北京、安徽和广西三地吡嘧磺隆的消解动态试验结果表明:吡嘧磺隆在水稻植株、土壤和稻田水中的消解速率较快,半衰期均≤5.9 d。最终残留试验表明:25%吡嘧磺隆可湿性粉剂,分别以有效成分 112.5 g/hm^2 和 168.75 g/hm^2 的剂量施药 1 次,收获期采收,糙米样品中吡嘧磺隆的最终残留量均低于最小添加浓度(0.000 5 mg/kg)。

膳食摄入风险评估结果显示:我国各类人群的吡嘧磺隆国家估计每日摄入量(NEDI)为 0.002 2~0.005 3 μg/kg,风险商值(RQ)为 5.1×10^{-5}~1.23×10^{-4},小于 1,表明吡嘧磺隆在糙米中的残留水平不会对人类健康造成不可接受的慢性中毒风险。

参考文献

[1] Sondhia S, Waseem U, Varma R K. Fungal degradation of an acetolactate synthase (ALS) inhibitor pyrazosulfuron-ethyl in soil [J]. Chemosphere, 2013, 93(9): 2140-2147.

[2] Demoliner A, Caldas S S, Costa F P, et al. Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in water samples [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010, 21(8): 1424-1433.

[3] Ding Fei, Liu Wei, Zhang Xi, et al. Identification of pyrazosulfuron-ethyl binding affinity and binding site subdomain IIA in human serum albumin by spectroscopic methods [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010, 75(3): 1088-1094.

[4] 刘琛, 朱文学, 吕笑天, 等. 吡嘧磺隆和苯噻酰草胺在水稻中的残留分析[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1653-1659.

[5] 杨丽华, 龚道新, 罗俊凯, 等. 高效液相色谱法同时分析水稻和稻田中吡嘧磺隆和苯噻酰草胺的残留量[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2013, 39(3): 291-297.

[6] Kang C A, Kim M R, Shen J Y, et al. Supercritical fluid extraction for liquid chromatographic determination of pyrazosulfuron-ethyl in soils [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2006, 76(5): 745-751.

[7] 李娜, 李辉, 邵辉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定人参中磺酰脲类除草剂残留量[J]. 色谱, 2011, 29(4): 346-352.

[8] 许迪, 于丁一, 田国芳, 等. 吡嘧磺隆在水稻、土壤和田水中的消解和残留[J]. 环境化学, 2013, 32(1): 150-155.

[9] Fenoll J, Hellín P, Sabater P, et al. Trace analysis of sulfonylurea herbicides in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 2012, 101(22): 273-282.

[10] Ayano E, Kanazawa H, Ando M, et al. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 507(2): 211-218.

[11] 陈鸽, 金茂俊, 杜鹏飞, 等. 高效液相色谱-质谱法检测水稻中吡嘧磺隆残留量方法研究[J]. 农药科学与管理, 2015(10): 22-27.

[12] 李慧晨, 尤祥伟, 刘丰茂, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测稻田中吡嘧磺隆和苯噻酰草胺残留[J]. 农药学学报, 2014, 16(6): 728-733.

[13] Tian Fajun, Liu Xingang, Wu Yanbin, et al. Simultaneous determination of penflufen and one metabolite in vegetables and cereals using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 213: 410-416.

[14] Hu Mingfeng, Liu Xingang, Dong Fengshou, et al. Determination of ametoctradin residue in fruits and vegetables by modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method using ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2015, 175: 395-400.

[15] Chen Xixi, Dong Fengshou, Xu Jun, et al. Effective monitoring of fluxapyroxad and its three biologically active metabolites in vegetables, fruits, and cereals by optimized QuEChERS treatment based on UPLC-MS/MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(46): 8935-8943.

[16] Tian Fajun, Liu Xingang, Xu Jun, et al. Simultaneous determination of phoxim, chlorpyrifos, and pyridaben residues in edible mushrooms by high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(10): 2917-2924.

[17] Li Yao, Liu Xingang, Wu Xiaohu, et al. Simultaneous determination of flupyradifurone and its two metabolites in fruits, vegetables, and grains by a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method using ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(6): 1090-1098.

[18] 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、方法与应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[19] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 潘灿平. 色谱法测定农产品中农药残留时的基质效应[J]. 农药学学报, 2005, 7(4): 299-305.

[20] 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量: GB2763—2014 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2014.

[21] 金水高. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 年营养与健康状况数据集[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.

(责任编辑: 杨明丽)