

呋虫胺及其代谢物在水稻生态系统中的 残留检测与消解动态

葛会林^{*1}, 谢德芳¹, 郑雪虹², 吕岱竹¹, 李萍萍¹, 陶珊珊³

(1. 中国热带农业科学院 分析测试中心/农业农村部热作产品质量安全风险评估实验室(海口)/海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海口 571101; 2. 广州海洋地质调查局, 广州 510075; 3. 华中农业大学 植物科学技术学院, 武汉 430070)

摘要: 为评价呋虫胺在水稻生态系统中的残留与消解行为, 分别在海南、湖南和黑龙江省 3 地进行了规范残留试验。建立了超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 检测呋虫胺 (DNF) 及其代谢物 1-甲基-3-[(3-四氢呋喃) 甲基] 脲 (UF) 与 1-甲基-3-[(3-四氢呋喃) 甲基] 二氢胍盐 (DN) 在水稻稻株、土壤、田水、糙米和稻壳中残留的分析方法。样品经含体积分数为 1% 的乙酸水溶液或乙腈溶液提取, QuEChERS 方法净化, 以甲醇-水混合溶液为流动相梯度洗脱, 多反应监测 (MRM) 模式扫描, 外标法定量。结果表明: 3 种分析物的进样浓度与其峰面积之间呈良好线性相关, $R^2 > 0.999$ 。DNF、UF 和 DN 在稻株、土壤、田水、糙米和稻壳中的平均回收率在 71%~102% 之间, 在稻株、土壤、田水和糙米中的相对标准偏差 (RSD) 在 1.2%~8.3% 之间, 在稻壳中的 RSD 在 4.4%~20% 之间。3 种分析物在稻株、土壤、田水、糙米和稻壳中的最低检测浓度 (LOQ) 分别为 0.1 mg/kg、0.02 mg/kg、0.01 mg/L、0.02 mg/kg 和 0.1 mg/kg。DNF、UF 和 DN 的最小检出量分别为 1、0.4 和 4 pg。3 种分析物的消解半衰期分别为: DNF 在稻株上为 0.41~2.7 d, 土壤中为 1.6~4.2 d, 田水中为 0.90~2.2 d; DN 在稻株上为 2.9~13 d, 土壤中为 64~65 d, 田水中为 4.2 d; UF 在稻株上为 0.43~3.1 d。20% 呋虫胺悬浮剂以有效成分 120~180 g/hm² 的剂量于水稻抽穗期施用 2~3 次, 施药间隔期 21 d, 分别于距末次施药后 14 d 与 21 d 采收, 呋虫胺在糙米中的残留最大值为 0.11 mg/kg, 低于中国制定的其在糙米上的最大残留限量标准 1 mg/kg。

关键词: 呋虫胺; 代谢物; 水稻; 残留; 消解; 超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS)

中图分类号: S482.3; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2019)02-0211-08

Residues determination and dissipation dynamics of dinotefuran and its metabolites in rice ecosystem

GE Huilin^{*1}, XIE Defang¹, ZHENG Xuehong², LYU Daizhu¹, LI Pingping¹, TAO Shanshan³

(1. Analysis and Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences/Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Tropical Products of Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Haikou)/Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Haikou 571101, China; 2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, China; 3. College of Plant Science & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

收稿日期: 2018-01-11; 录用日期: 2019-01-07.

基金项目: 海南省自然科学基金 (317221); 农业农村部农药残留试验项目 (2014P079); 海南省应用技术研发与示范推广专项 (ZDXM20130043).

作者简介: *葛会林, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为农产品质量安全与环境复合污染风险评估, E-mail: huilinge@126.com

Abstract: To evaluate the residue and dissipation behavior of dinotefuran in rice ecosystem, the residual trial of dinotefuran in rice were carried out in Hainan, Hunan and Heilongjiang. A new method for the residue determination of dinotefuran (DNF) and its metabolites 1-methyl-3-(tetrahydro-3-furylmethyl)urea (UF) and 1-methyl-3-(tetrahydro-3-furylmethyl)guanidine (DN) in soil, paddy water, rice plant, brown rice, and rice husk was developed using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The samples were extracted by acetonitrile or water containing 1% acetic acid, purified by QuEChERS method, gradiently eluted in aqueous solution containing methanol and water, and quantified by external standard method. Results showed that there was a good linear correlation between the concentrations of the three analytes and their peak areas with R^2 higher than 0.999. The limits of detection (LOD) of DNF, UF and DN were 1, 0.4, and 4 pg, respectively. The limits of quantification (LOQ) of dinotefuran and its metabolites in rice plant, soil, paddy water, brown rice and rice husk were 0.1 mg/kg, 0.02 mg/kg, 0.01 mg/L, 0.02 mg/kg, and 0.1 mg/kg, respectively. The average recoveries of the three analytes varied from 71% to 102% with the relative standard deviation (RSD) ranged from 1.2% to 8.3%. However, the RSD in rice husk was from 4.4% to 20%. For the dissipation half-lives, DNF in rice plant was 0.41-2.7 d, DNF in soil was 1.6-4.2 d, DNF in paddy water was 0.90-2.2 d; DN in rice plant was 2.9-13 d, DN in soil was 64-65 d, DN in paddy water was 4.2 d; and UF in rice plant was 0.43-3.1 d. The 20% suspension concentrate of dinotefuran was evenly sprayed at 120-180 g a.i./hm² for 2 to 3 times in the heading stage of rice with a 21-day interval between sprays. The highest residue of dinotefuran in brown rice sampled at day 14 and 21 after the last pesticide application was 0.11 mg/kg, which is below the maximum residue limit 1 mg/kg of brown rice set by China.

Keywords: dinotefuran; metabolites; rice; residue; dissipation; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)

呋虫胺 (dinotefuran), 化学名称为 1-甲基-2-硝基-3-[(2-四氢呋喃) 甲基] 胍, 以下简称为 DNF, 是由日本三井化学开发并于 2002 年上市的第三代新烟碱类杀虫剂^[1], 其作用机制是能够阻断昆虫中枢神经系统, 导致害虫麻痹从而发挥杀虫作用^[2], 是防治稻飞虱的持效期长的理想药剂^[3]。DNF 在植物上的代谢物主要有 2 个: 一是 1-甲基-3-[(3-四氢呋喃) 甲基] 胍, 简称为 UF; 二是 1-甲基-3-[(3-四氢呋喃) 甲基] 二氢胍盐, 简称为 DN^[4]。结构式见表 1。DNF 在土壤中吸附性较弱, 在水中的溶解度较大, 易迁移进入水体, 对水生生物造成危害^[5]。UF 与 DN 的毒性与呋虫胺相当, 但其迁移性和持久性比 DNF 更强^[6]。因此研究 DNF 及其代谢物在水稻生态系统中的残留及消解动态对指导其科学合理使用具有重要意义。

DNF、UF 与 DN 的检测方法主要有液相色谱 (LC) 法^[7] 以及液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 等, 其中大多数研究是基于 LC-MS/MS 进行分

析, 如董旭等^[8] 研究了 3 者在稻田环境中的残留规律, 样品用甲醇和乙腈混合溶液提取; 吴延灿等^[9] 研究了 3 者在黄瓜、番茄、马铃薯和甘蓝中的残留, 样品采用含体积分数为 1% 乙酸的甲醇溶液提取; 彭敏等^[10] 研究了 3 者在甘蓝和土壤中的消解规律, 样品用含体积分数为 10% 乙酸的乙腈溶液提取; Yang 等^[11] 研究了 3 者在柑橘果肉、果皮、全果和土壤上的残留, 使用甲醇水溶液作提取溶剂; Zhang 等^[12] 测定了 3 者在西瓜、黄瓜、大米、牛奶、鸡蛋、猪肉、土壤和水中的残留, 使用含体积分数为 15% 乙酸的乙腈溶液作提取剂; Rahman 等观察到甲醇是提取绿茶^[13] 与李^[14] 中 DNF 及其代谢物的理想溶剂。以上研究中样品前处理方法中大多使用乙腈和甲醇等作为提取溶剂, 有机溶剂消耗量大, 且步骤繁琐, 耗时耗力, 不利于样品的批量检测。考虑到 DNF、UF 和 DN 的强极性特点, 本研究尝试采用相比甲醇与乙腈的极性更强的水作提取溶剂, 建立了稻

株、土壤、稻田水、糙米和稻壳中 DNF、UF 和 DN 残留的快速、简便的测定方法, 并系统地研究 20% 呋虫胺悬浮剂在中国从南部 (海南)、中部 (湖南) 及北部 (黑龙江) 3 种不同气候地区的水稻田施用后 3 者在水稻上的残留与消解动态, 以期为中国水稻上呋虫胺的合理使用提供科学依据。

1 材料与方法

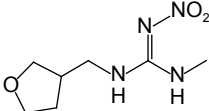
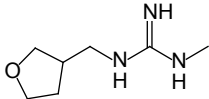
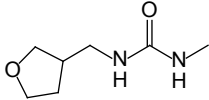
1.1 仪器和试剂

超高效液相色谱仪 (Waters) 串联 API4000 + 质谱仪 (AB SCIEX); R-210 控温控压全自动旋转蒸发仪 (上海豫康科教仪器); 9Z 系列铡草粉碎组

合机 (广州国来伟机械设备有限公司); SDL-A 型 磨谷机 (农业农村部稻米及制品质检中心仪器研发部); UMV-2 型多管涡旋混合器 (北京优晟联合科技有限公司); AL204 电子天平 (Mettler-Toledo); 10~100 μL 与 100~1 000 μL 的 Research plus 移液器 (Eppendorf) 以及实验室常用仪器设备。

呋虫胺及其代谢物 UF 与 DN 的相关信息见表 1; 20% 呋虫胺悬浮剂, 由江苏华农生物化学有限公司提供。色谱纯乙腈 (上海安谱实验科技股份有限公司) 与甲醇 (Fisher); 纯度 $\geq 99.8\%$ 的乙酸 (广州化学试剂厂); Milli-Q 超纯水。其余试剂为分析纯。

表 1 呋虫胺及其代谢物

Table 1 Information of dinotefuran and its metabolites					
分析物 Analyte	分子结构 Molecular structure	分子式 Molecular formula	来源 Supplier	纯度 Purity/%	CAS 号 CAS No.
DNF		$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$	Dr. Ehrenstorfer GmbH	98.5	165252-70-0
DN		$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$	ChemTek	97.4	457614-32-3
UF		$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	ChemTek	>99	457614-34-5

1.2 田间试验方法

1.2.1 消解动态试验 试验在海南省海口市、湖南省长沙市及黑龙江省肇东市 3 地进行。施药时期为抽穗期, 按一次施药多次取样的方法进行, 施药剂量为有效成分 180 g/hm^2 , 另设清水空白对照, 每处理重复 3 次, 每小区面积 30 m^2 。分别于施药后 2 h 及 1、3、5、7、10、15、20、35 和 55 d, 分别采集稻田水、土壤和稻株样品。消解动态曲线按公式 (1) 拟合, 半衰期按公式 (2) 计算。

$$C_t = C_0 \times \exp(-kt)$$

(1)

$$t_{1/2} = \ln(2)/k$$

(2)

式中: C_t 为样品中的农药残留量 (mg/kg); C_0 为原始沉积量 (mg/kg); k 为消解系数; t 为时间 (d)。

1.2.2 最终残留试验 施药剂量为有效成分 120 与 180 g/hm^2 , 设 2 次施药和 3 次施药 2 个处理, 每处理 3 次重复, 施药间隔期 21 d, 分别于

距最后一次施药 14 和 21 d 时采集糙米、稻壳、稻株与土壤样品。

1.3 分析方法

1.3.1 样品的提取与净化 分别称取 $(2.0 \pm 0.1)\text{g}$ 水稻植株或稻壳样品, $(10.0 \pm 0.1)\text{g}$ 土壤样品, 置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 20 mL 体积分数为 1% 的乙酸水溶液, 于 2 500 r/min 下振荡提取 10 min, 再于 4 000 r/min 下离心 5 min; 取上清液, 经双层化学分析滤纸过滤; 收集滤液, 过 0.22 μm 水系滤膜, 待测。

准确量取水样 20 mL, 加入 200 μL 乙酸, 经双层化学分析滤纸过滤; 收集滤液, 过 0.22 μm 水系滤膜, 待测。

称取糙米 $(10.0 \pm 0.1)\text{g}$ 样品, 置于 50 mL 塑料离心管中, 加入 20 mL 含体积分数为 1% 乙酸的乙腈溶液, 于 2 500 r/min 下振荡提取 10 min, 再于 4 000 r/min 下离心 5 min; 吸取上清液 8 mL, 置于 15 mL QuEChERS 净化管 (Waters 公司, 含

900 mg MgSO₄ 与 150 mg PSA) 中, 剧烈振荡 1 min, 于 4 000 r/min 下离心 5 min; 吸取上清液 6 mL 于 50 mL 圆底烧瓶中, 于 40 ℃ 下减压浓缩至干, 用 6 mL 体积分数为 1% 乙酸水溶液定容, 过 0.22 μm 水系滤膜, 待测。

1.3.2 UPLC-MS/MS 检测条件

色谱条件: ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm); 流速 0.25 mL/min; 进样量 2 μL; 柱温 27 ℃。流动相为甲醇-水, 按

照线性梯度洗脱程序: 0~0.5 min 保持甲醇与水的体积比为 10 : 90, 2.5 min 时甲醇与水的体积比改为 90 : 10, 3.0 min 时甲醇与水的体积比改为 10 : 90。

质谱条件: 电喷雾正离子扫描 (ESI⁺); 多反应监测 (MRM) 模式; 碰撞气 41 368 Pa; 气帘气 137 895 Pa; 雾化气和辅助加热气均为 344 738 Pa; 离子化电压 5 500 V; 离子源温度 650 ℃。其他质谱参数见表 2。

表 2 DNF、DN 与 UF 的主要质谱检测参数
Table 2 MS parameters for determining of DNF, DN and UF

分析物 Analyte	相对分子质量 MW/Da	母离子 Q1/Da	子离子 Q3/Da	去簇电压 DP/V	射入电压 EP/V	碰撞能量 CE/V	碰撞室射出电压 CXP/V
DNF	202.21	203.1	87.1 [*]	53.8	5	21.7	9.7
			129.0 [#]	53.8	5	16.4	9.7
UF	158.20	159.1	102.0 [*]	67.2	5	16.0	5.3
			67.0 [#]	67.2	5	26.0	5.3
DN	157.21	158.0	102.0 [*]	86.0	4	22.1	5.0
			57.1 [#]	86.0	4	34.2	1.9

注: ^{*}定量离子, [#]定性离子。
Note: ^{*}Quantitative ion, [#]qualitative ion.

1.4 标准溶液配制、标准曲线绘制及添加回收试验

取 DNF、UF 和 DN 标准品各 0.01 g (精确至 ± 0.000 1 g), 用甲醇溶解, 配制成 100 mg/L 标准品母液, 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 备用。使用时将 3 种母液等比例混合后分别用含体积分数为 1% 的乙酸水溶液和稻株基质提取液稀释, 分别得到含标准品质量浓度为 0.2、0.1、0.05、0.02、0.01 和 0.005 mg/L 的溶剂标准溶液及基质匹配标准溶液, 于 -18 ℃ 下避光保存。按照 1.3.2 节的条件测定, 以峰面积为应变量, 以质量浓度为自变量绘制标准曲线。在稻株、土壤、田水、糙米和稻壳空白样品中分别添加 3 个水平 (表 3) 的农药及代谢物, 每个水平重复 5 次, 按 1.3.1 节的方法处理, 按 1.3.2 节的条件测定, 计算平均回收率及相对标准偏差 (RSD)。

2 结果与讨论

2.1 UPLC-MS/MS 检测条件参数优化

呋虫胺及其代谢物的的主要质谱检测参数见表 2。质子化分子离子 [M + H]⁺ 选作母离子用于 MS/MS 分析, DNF 在 $m/z = 203.1$, UF 在 $m/z = 159.1$, DN 在 $m/z = 158.0$ 。对于 DNF, 其最高峰

子离子 $m/z = 129.0$, 这是由于 [M + H]⁺ 丢失碎片 [NO₂] 与 [C₂H₄] 形成的^[12]。由于稻株基质中 DNF 的 $m/z = 129.0$ 子离子峰底部左侧有个微小峰, 为避免干扰, 选择第 2 个子离子 $m/z = 87.1$ 作为定量离子。UF 的定量离子选择 $m/z = 102.0$, 这是由于丢失碎片 [C₂H₃ON] 形成的。DN 的定量离子选择 $m/z = 102.0$, 这是由于丢失碎片 [C₂H₄N₂] 形成的。本研究中离子选择与文献 [12] 报道结果基本一致, 不同之处在于文献 [12] 中 DNF 第 2 个子离子选择 $m/z = 157$ 。

从图 1 可以看出: 基于 C₁₈ 色谱柱, 使用甲醇-水溶液作流动相, 可实现呋虫胺及其代谢物的有效分离, 保留时间分别为: DNF 1.73 min, UF 1.33 min, DN 0.73 min。本研究结果与文献 [9] 报道的保留时间 DNF 1.3 min、UF 1.2 min 与 DN 1.0 min 基本相当, 出峰顺序也一致。高效液相色谱-紫外检测器 (HPLC-UVD) 方法的总运行时间为 15 min^[7], LC-MS/MS 方法的总运行时间分别为 5^[9]、6^[8]、7^[12]、10^[13] 和 19 min^[14]。本研究中总运行时间为 3 min, 是目前文献中报道最短的, 适合于大批量样品中呋虫胺及其代谢物的高通量快速检测。

表3 DNF、DN 和 UF 在稻株、土壤、田水、糙米和稻壳中的添加回收率及相对标准偏差

Table 3 Recoveries of DNF, DN and UF in rice plant, soil, paddy water, brown rice and rice husk

分析物 Analyte	基质 Matix	添加水平 Spiked level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	分析物 Analyte	基质 Matix	添加水平 Spiked level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
DNF	稻株 Rice plant	0.4	88	2.1	UF	糙米 Brown rice	0.4	71	1.6
		0.2	89	3.6			0.2	73	3.2
		0.1	82	8.2			0.02	87	1.5
	土壤 Soil	0.4	82	4.0		稻壳 Rice husk	0.4	102	7.5
		0.2	88	3.8			0.2	97	4.4
		0.02	74	3.3			0.1	98	11
	田水 Paddy water	0.4	85	2.3		稻株 Rice plant	0.4	93	1.4
		0.2	96	3.5			0.2	90	3.6
		0.01	78	2.8			0.1	82	7.7
	糙米 Brown rice	0.4	92	2.2		土壤 Soil	0.4	84	2.0
		0.2	97	3.2			0.2	90	2.4
		0.02	83	4.4			0.02	74	2.6
DN	稻壳 Rice husk	0.4	86	17	田水 Paddy water	糙米 Brown rice	0.4	89	3.0
		0.2	80	11			0.2	101	4.5
		0.1	73	15			0.01	77	2.4
	稻株 Rice plant	0.4	91	5.9		糙米 Brown rice	0.4	89	2.0
		0.2	90	4.5			0.2	94	2.6
		0.1	97	8.3			0.02	83	3.3
	土壤 Soil	0.4	72	1.2		稻壳 Rice husk	0.4	90	20
		0.2	72	1.8			0.2	87	15
		0.02	78	5.7			0.1	73	16
	田水 Paddy water	0.4	76	2.4					
		0.2	82	3.2					
		0.01	75	3.5					

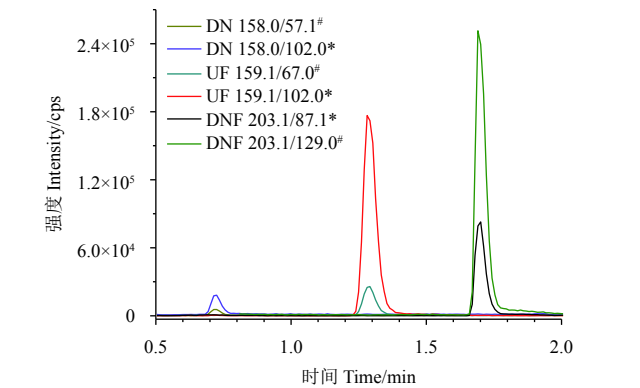


图1 0.02 mg/L 呋虫胺、DN 与 UF 的子离子色谱图
(以 1% 乙酸水溶液为溶剂)

Fig. 1 Chromatograms of daughter ions of 0.02 mg/L DNF, DN and UF (1% acetic acid aqueous solvent)

2.2 方法的线性范围、准确度、精密度及检出限

测定结果表明：DNF、UF 和 DN 在 0.2~0.005 mg/L 范围内，其进样质量浓度与对应的峰面积间呈良好的线性关系， $R^2 > 0.999$ 。3 者的溶剂标准

曲线线性方程分别为：DNF 为 $y = 9\,004\,075x + 18\,822$ ($R^2 = 0.999\,8$)；DN 为 $y = 1\,577\,659x - 3\,190$ ($R^2 = 0.999\,9$)；UF 为 $y = 22\,439\,547x + 53\,462$ ($R^2 = 0.999\,3$)。以 3 倍信噪比计，当进样量为 2.0 μL 时，DNF、UF 和 DN 的最低检出浓度分别为 5.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-4} 、 2.0×10^{-3} mg/L，根据检出限 (LOD) = 最低检出浓度 $\times$ 进样量得出 DNF、UF 和 DN 的 LOD 分别为 1、0.4 和 4 pg，高于文献 [8] 的 LOD 值 (DNF 为 0.1 pg，UF 和 DN 均为 0.5 pg)。

添加回收试验结果 (表 3) 表明：DNF、UF 和 DN 在样品中平均回收率在 71%~102% 之间，相对标准偏差 (RSD) 在 1.2%~20% 之间，可满足农药残留检测的要求 [15]。以最低添加水平确定定量限 (LOQ)，本研究 DNF、UF 和 DN 的 LOQ 在稻株中为 0.1 mg/kg，土壤中为 0.02 mg/kg，田水中为 0.01 mg/L，糙米中为 0.02 mg/kg，稻壳中为 0.1 mg/kg。本研究糙米中 LOQ (0.02 mg/kg) 低于

中国制定的呋虫胺 MRL 值 (1 mg/kg)^[16] 和文献 [8] 中 DNF、UF 和 DN 的 LOQ 值, 满足农药残留检测的需要。

2.3 呋虫胺及其代谢物在稻田水、土壤和稻株中的消解动态

结果 (表 4) 表明: DNF 的消解半衰期, 在稻株上为 0.41~2.7 d, 土壤中为 1.6~4.2 d, 田水中为 0.90~2.2 d。DN 的消解半衰期, 在稻株上为 2.9~13 d, 土壤中为 64~65 d, 田水中为 4.2 d。UF 在稻株上消解半衰期为 0.43~3.1 d。总体上, DNF、DN 和 UF 在稻株和田水中降解很快, 在土壤中降解较慢; DNF 与 UF 降解较快, DN 降解较慢。随着母体呋虫胺的降解, 代谢物 DN 在稻株与田水中残留量出现先升后降的趋势, 最明显的情况出现在 2014 年海南稻株与 2015 年湖南水样

中, 但最终与呋虫胺降解趋势一致, 这与文献 [8] 的结果一致。总体上, 呋虫胺的降解速率表现为海南 > 湖南 > 黑龙江, 呈递减关系。研究表明农药降解受许多因素影响, 包括土壤类型、pH 值、农药施用频率、微生物及当地气候条件 (如日照、温度、湿度和降雨量) 等^[17]。

2.4 呋虫胺在稻株、稻壳、糙米与土壤中的最终残留量

根据农药残留联席会议 (JMPR) 中呋虫胺在植物体内的农药残留物定义^[4], 将 UF 与 DN 转化为呋虫胺总量, 结果见表 5。总体上, 呋虫胺在各基质中残留量从大到小依次为稻壳 > 稻株 > 土壤 > 糙米; 残留量随采收间隔时间的延长而减少。呋虫胺在稻株、土壤、糙米和稻壳中的残留最大量分别为 2.6、0.27、0.11 和 9.6 mg/kg。文献 [8] 中

表 4 DNF、DN 和 UF 在稻株、土壤和田水中的消解动力学

Table 4 Dissipation kinetics of DNF, DN and UF in rice plant, soil and paddy water

分析物 Analyte	样品 Sample	年份 Year	地点 Site	回归方程 Regression equation	R ²	消解系数 k/(d ⁻¹)	半衰期 Half-life/d
DNF	稻株 Rice plant	2014	海南 Hainan	$C_t = 7.4e^{-1.684t}$	0.991	1.684	0.41
			湖南 Hunan	$C_t = 27e^{-1.593t}$	0.999	1.593	0.43
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 6.7e^{-0.313t}$	0.728	0.313	2.2
		2015	海南 Hainan	$C_t = 0.82e^{-3.340t}$	0.986	3.340	0.84
			湖南 Hunan	$C_t = 23e^{-1.541t}$	0.952	1.541	0.45
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 1.9e^{-0.255t}$	0.936	0.255	2.7
	土壤 Soil	2014	湖南 Hunan	$C_t = 0.20e^{-0.439t}$	0.951	0.439	1.6
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.33e^{-0.203t}$	0.987	0.203	3.4
		2015	湖南 Hunan	$C_t = 0.22e^{-0.165t}$	0.995	0.165	4.2
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.32e^{-0.189t}$	0.967	0.189	3.7
	田水 Paddy water	2014	海南 Hainan	$C_t = 0.57e^{-0.653t}$	0.883	0.653	1.1
			湖南 Hunan	$C_t = 0.62e^{-0.326t}$	0.716	0.326	2.1
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.82e^{-0.582t}$	0.980	0.582	1.2
		2015	海南 Hainan	$C_t = 0.49e^{-0.768t}$	0.965	0.768	0.90
			湖南 Hunan	$C_t = 1.2e^{-0.447t}$	0.899	0.447	1.6
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.58e^{-0.312t}$	0.987	0.312	2.2
DN	稻株 Rice plant	2014	海南 Hainan	$C_t = 1.5e^{-0.232t}$	0.807	0.232	3.0
			湖南 Hunan	$C_t = 2.7e^{-0.238t}$	0.860	0.238	2.9
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.91e^{-0.066t}$	0.975	0.066	11
		2015	海南 Hainan	$C_t = 0.36e^{-0.056t}$	0.857	0.056	12
			湖南 Hunan	$C_t = 0.96e^{-0.053t}$	0.990	0.053	13
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.033e^{-0.011t}$	0.837	0.011	65
	土壤 Soil	2014	海南 Hainan	$C_t = 0.039e^{-0.011t}$	0.935	0.011	64
		2015	湖南 Hunan	$C_t = 0.22e^{-0.165t}$	0.995	0.165	4.2
		2015	黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.22e^{-0.165t}$	0.995	0.165	4.2
UF	稻株 Rice plant	2014	湖南 Hunan	$C_t = 1.7e^{-1.611t}$	1	1.611	0.43
			黑龙江 Heilongjiang	$C_t = 0.81e^{-0.222t}$	0.960	0.222	3.1
			湖南 Hunan	$C_t = 1.3e^{-0.424t}$	0.986	0.424	1.6

表 5 呋虫胺在稻株、稻壳、糙米与土壤中的最终残留量

Table 5 Final residuals of dinotefuran in rice plant, rice husk, brown rice and soil

试验点 Trial site	施药剂量 Application dosage, a.i./ (g/hm ²)	施药次数 Application frequency	采收间隔期 Preharvest interval/d	残留量 Rrsidue/(mg/kg)							
				2014				2015			
				稻株 Rice plant	稻壳 Rice husk	糙米 Brown rice	土壤 Soil	稻株 Rice plant	稻壳 Rice husk	糙米 Brown rice	土壤 Soil
海南 Hainan	120	2	14	0.83	1.1	<0.060	<0.060	0.36	2.1	<0.060	0.068
			21	0.56	1.3	<0.060	0.069	<0.30	1.7	<0.060	0.062
		3	14	0.72	1.7	<0.060	0.090	<0.30	1.6	<0.060	0.069
			21	0.38	0.72	<0.060	0.083	<0.30	1.5	<0.060	0.069
	180	2	14	0.62	2.1	<0.060	0.070	0.52	2.7	<0.060	0.068
			21	0.61	1.2	<0.060	0.077	<0.30	2.0	<0.060	0.067
		3	14	0.61	2.1	<0.060	0.095	0.48	2.0	<0.060	0.068
			21	0.43	1.1	<0.060	0.092	<0.30	<0.30	<0.060	0.064
湖南 Hunan	120	2	14	0.42	2.9	0.067	<0.060	0.61	2.8	0.069	<0.060
			21	<0.30	1.0	<0.060	<0.060	0.37	0.91	<0.060	<0.060
		3	14	0.44	1.6	<0.060	<0.060	0.84	<0.30	<0.060	<0.060
			21	<0.30	<0.30	<0.060	<0.060	0.30	0.70	<0.060	<0.060
	180	2	14	1.9	<0.30	<0.060	<0.060	1.7	5.1	0.10	0.066
			21	<0.30	5.6	0.080	<0.060	0.84	4.1	0.065	<0.060
		3	14	2.0	6.6	0.11	<0.060	2.6	4.5	0.077	0.066
			21	<0.30	<0.30	<0.060	<0.060	1.2	2.9	0.074	0.060
黑龙江 Heilongjiang	120	2	14	0.59	4.9	0.074	0.090	0.65	4.7	0.071	0.083
			21	0.63	3.0	<0.060	0.27	0.32	4.2	<0.06	0.12
		3	14	1.4	8.4	0.097	0.16	0.66	3.9	0.070	0.20
			21	1.1	5.7	0.080	0.18	1.1	4.9	0.087	0.25
	180	2	14	0.93	5.5	0.074	0.19	0.93	4.8	0.062	0.22
			21	0.81	6.3	0.079	0.27	1.0	1.4	<0.06	0.11
		3	14	1.2	9.6	0.11	0.20	0.90	5.6	0.080	0.11
			21	0.72	8.1	0.072	0.21	1.7	4.2	0.065	0.22

呋虫胺在稻株、土壤、糙米和稻壳中的残留最大量分别为 0.13、< 0.05、0.17 和 2.67，其中稻株中残留量相对本研究较低。

本研究中呋虫胺在糙米中的残留中值 (STMR) 距最后一次施药后 14 d 为 0.066 mg/kg，距最后一次施药后 21 d 为 < 0.060 mg/kg；呋虫胺在糙米中的残留量 (< 0.060~0.11 mg/kg) 远低于欧盟、日本及中国规定的 MRL 值 (8、2、1 mg/kg)^[16-18]。表明按照推荐剂量在水稻上使用 20% 呋虫胺悬浮剂，距最后一次施用后 14 d 与 21 d 采收，糙米是安全的。Yu 等^[19]报道，呋虫胺在苹果样品中的最终残留量为 0.28~0.52 mg/kg。Li 等^[20]报道，呋虫胺距末次施药后 7、14 与 21 d 在稻株、稻壳与糙米中的残留量分别为 0.031~3.2、0.027~3.1 与 ND~0.41 mg/kg。本研究结果与该结果相近。

3 结论

建立了超高效液相色谱-串联质谱检测呋虫胺及其代谢物 UF 和 DN 在水稻植株、稻壳、糙米、土壤和田水中残留的分析方法。样品经含体积分数为 1% 的乙酸水溶液或乙腈溶液提取，水样采取直接过滤后测定。方法前处理快速、简单、便捷，平均回收率在 71%~102% 之间，可满足呋虫胺及其代谢物残留的分析要求。消解动态试验结果表明，DNF、DN 和 UF 在稻株和田水中降解很快，在土壤中降解较慢；DNF 与 UF 降解较快，DN 降解较慢。呋虫胺在糙米中的最终残留量低于中国制定的 MRL 值 1 mg/kg。

参考文献 (Reference):

[1] WAKITA T, KINOSHITA K, YAMADA E, et al. The discovery of

- dinotefuran: a novel neonicotinoid[J]. *Pest Manag Sci*, 2003, 59(9): 1016-1022.
- [2] 唐振华, 陶黎明, 李忠. 新烟碱类杀虫剂选择作用的分子机理[J]. *农药学报*, 2006, 8(4): 291-298.
TANG Z H, TAO L M, LI Z. Molecular mechanisms for selective action of neonicotinoid insecticides[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2006, 8(4): 291-298.
- [3] 余兵, 何木兰, 石丙楼, 等. 20% 呋虫胺悬浮剂防治水稻稻飞虱田间药效试验 [J]. *安徽农学通报*, 2016, 22(3-4): 65.
YU B, HE M L, SHI B L, et al. Field efficacy test of 20% furotefuran suspension controlling rice planthopper[J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2016, 22(3-4): 65.
- [4] Food and Agriculture Organization of the United Nations. JMPR dinotefuran 2012 report[EB/OL].[2019-03-13]. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report12/Dinotefuran.pdf.
- [5] 刘纪松, 胡存中, 陆凡, 等. 呋虫胺在土壤中的降解及移动性研究 [J]. *生态环境学报*, 2015, 24(6): 1063-1068.
LIU J S, HU C Z, LU F, et al. Studies on the degradation and mobility of dinotefuran in soil[J]. *Ecol Environ Sci*, 2015, 24(6): 1063-1068.
- [6] WATANABE E, BABA K, MIYAKE S. Analytical evaluation of enzyme-linked immunosorbent assay for neonicotinoid dinotefuran for potential application to quick and simple screening method in rice samples[J]. *Talanta*, 2011, 84(4): 1107-1111.
- [7] RAHMAN M M, PARK J H, ABD EL-ATY A M, et al. Feasibility and application of an HPLC/UV to determine dinotefuran and its shorter wavelength metabolites residues in melon with tandem mass confirmation[J]. *Food Chem*, 2013, 136(2): 1038-1046.
- [8] 董旭, 段劲生, 王梅, 等. 呋虫胺及其代谢物在稻田环境中的残留规律 [J]. *农药*, 2016, 55(10): 753-756.
DONG X, DUAN J S, WANG M, et al. Residue dynamics of dinotefuran and its metabolites in rice and paddy field[J]. *Agrochemicals*, 2016, 55(10): 753-756.
- [9] 吴延灿, 蒋冰心, 施艳红, 等. QuPpe-超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中呋虫胺及其代谢物残留[J]. *食品科学*, 2018, 39(18): 262-266.
WU Y C, JIANG B X, SHI Y H, et al. Simultaneous determination of dinotefuran and its metabolites in vegetables by QuPpe-UPLC-MS/MS[J]. *Food Sci*, 2018, 39(18): 262-266.
- [10] 彭敏, 陈武瑛, 陈武荣, 等. 呋虫胺及其代谢物在甘蓝和土壤中的消解规律 [J]. *农药*, 2018, 57(2): 124-126.
PENG M, CHEN W Y, CHEN W R, et al. Degradation dynamics of dinotefuran and its metabolites in cabbage and soil[J]. *Agrochemicals*, 2018, 57(2): 124-126.
- [11] YANG Z H, ZHANG K K, CHEN L Z, et al. Determination of dinotefuran and its metabolites in orange pulp, orange peel, and whole orange using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J AOAC Int*, 2017, 100(5): 1551-1558.
- [12] ZHANG Y, WU X H, DUAN T T, et al. Ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry method for determining dinotefuran and its main metabolites in samples of plants, animal-derived foods, soil, and water[J]. *J Sep Sci*, 2018, 41(14): 2913-2923.
- [13] RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, CHOI J H, et al. Consequences of the matrix effect on recovery of dinotefuran and its metabolites in green tea during tandem mass spectrometry analysis[J]. *Food Chem*, 2015, 168: 445-453.
- [14] RAHMAN M M, ABD EL-ATY A M, KABIR M H, et al. A quick and effective methodology for analyzing dinotefuran and its highly polar metabolites in plum using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2018, 239: 1235-1243.
- [15] Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed: DG SANCO/11945/2015[S]. Sweden: European Commission, 2015.
- [16] 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Maximum residue limit of pesticides in food: GB 2763—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [17] JACOBSEN R E, FANTKE P, TRAPP S. Analysing half-lives for pesticide dissipation in plants[J]. *SAR QSAR Environ Res*, 2015, 26(4): 325-342.
- [18] 孙明娜, 董旭, 王梅, 等. 呋虫胺在水稻中的残留消解及膳食风险评估 [J]. *农药学报*, 2016, 18(1): 86-92.
SUN M N, DONG X, WANG M, et al. Dissipation, residues and dietary risk assessment of dinotefuran in rice[J]. *Chin J Pestic Sci*, 2016, 18(1): 86-92.
- [19] YU W W, HUANG M, CHEN J J, et al. Risk assessment and monitoring of dinotefuran and its metabolites for Chinese consumption of apples[J]. *Environ Monit Assess*, 2017, 189(10): 521.
- [20] LI R J, LIU T J, CUI S H, et al. Residue behaviors and dietary risk assessment of dinotefuran and its metabolites in *Oryza sativa* by a new HPLC-MS/MS method[J]. *Food Chem*, 2017, 235: 188-193.

(责任编辑: 曲来娥)