DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260422001
引用格式: 龙家寰, 黄文源, 龙慧, 等. 35%嘧菌酯•氟环唑悬浮剂在水稻中的残留消解动态及膳食风险研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 75–83.
Long Jiahuan, Huang Wenyuan, Long Hui, et al. Study on the residue degradation dynamics and dietary risks assessment of 35% azoxystrobin•epoxiconazole suspension concentrate in *Oryza sativa* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 75–83. (in Chinese with English abstract).

35%嘧菌酯•氟环唑悬浮剂在水稻中的残留消解动态及膳食风险研究

龙家寰[1,2], 黄文源[1,2], 龙　慧[1,2], 张　盈[1,2], 段婷婷[1,2*]

(1. 贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵阳　550006; 2. 植物病虫害综合治理全国重点实验室贵州研究中心, 贵阳　550006)

摘　要: 目的　采用超高效液相色谱-串联质谱法研究水稻稻杆、稻壳及糙米中嘧菌酯和氟环唑的残留消解行为和膳食风险。**方法**　样品经乙腈水溶液直接提取, 经涡旋振荡后离心, 取适量上清液过滤后采用超高效液相色谱-串联质谱仪进行检测, 外标法定量。**结果**　嘧菌酯和氟环唑的定量限均为 0.05 mg/kg。在 0.05~5.00 mg/kg 添加水平范围内, 嘧菌酯和氟环唑的平均回收率为 91.9%~100.7%, 相对标准偏差为 0.34%~4.19%, 相较于传统 QuEChERS 方法, 本方法无需净化步骤, 有机试剂消耗量显著降低, 操作更为简便快捷。嘧菌酯和氟环唑在糙米中的消解规律符合一级动力学方程, 半衰期为 1.04~17.54 d; 施药后 28 d 时嘧菌酯和氟环唑在糙米中的最高残留量分别为 0.26 mg/kg、0.44 mg/kg, 略低于我国规定的糙米中嘧菌酯和氟环唑最大残留限量值 0.5 mg/kg。普通人群对嘧菌酯和氟环唑的慢性膳食摄入风险, 以风险商表示, 分别为 5.36%、39.05%。**结论**　按照本研究的施药方式对 35%嘧菌酯、氟环唑悬浮剂(其中嘧菌酯 20%, 氟环唑 15%)施药时, 水稻中嘧菌酯和氟环唑含量对一般人群的健康不会产生不可接受的风险。

关键词: 嘧菌酯; 氟环唑; 消解动态; 水稻; 膳食风险评估
中图分类号: TS207.7　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)17–0075–09

Study on the residue degradation dynamics and dietary risks assessment of 35% azoxystrobin•epoxiconazole suspension concentrate in *Oryza sativa*

LONG Jia-Huan[1,2], HUANG Wen-Yuan[1,2], LONG Hui[1,2], ZHANG Ying[1,2], DUAN Ting-Ting[1,2*]

(1. *Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang* 550006, *China*; 2. *Guizhou Branch of State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Guiyang* 550006, *China*)

ABSTRACT: Objective　To investigate the residual dissipation behaviors and dietary risk of azoxystrobin and epoxiconazole in *Oryza sativa* straw, husk and brown rice using ultra performance liquid chromatography-tandem mass

收稿日期: 2026-04-22
基金项目: 农业入侵物种绿色防控创新能力建设项目(黔科合服企[2023]011)
第一作者: 龙家寰(1989—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全研究。E-mail: 188104985@qq.com
***通信作者:** 段婷婷(1972—), 女, 正高级实验师, 主要研究方向为农产品安全、农药残留检测等。E-mail: 137829681@qq.com

spectrometry. **Methods** The samples were directly extracted with acetonitrile aqueous solution, then vortexed and centrifuged. A certain amount of the supernatant was filtered and analyzed using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Quantification was performed using the external standard method. **Results** The limit of quantitation for azoxystrobin and epoxiconazole were both 0.05 mg/kg. The average recoveries of azoxystrobin and epoxiconazole were in the range of 91.9%–100.7%, respectively, with the relative standard deviations of 0.34%–4.19% at spiked levels from 0.05 mg/kg to 5.00 mg/kg. In contrasted to the traditional QuEChERS procedure, the proposed method eliminated the clean-up step, substantially decreased the usage of organic reagents, and enabled simpler and more rapid sample processing. The degradation dynamics of azoxystrobin and epoxiconazole residued in brown rice fitted the first-order kinetic equations, while the half-lives ranged from 1.04 to 17.54 d respectively. The highest residual amount of azoxystrobin and epoxiconazole in brown rice at 28 d after the last application were 0.26 mg/kg, 0.44 mg/kg, which were lower than the maximum residue limit of 0.5 mg/kg established by China. The chronic dietary exposure risks for the general population, expressed as risk quotient, were 5.36% for azoxystrobin and 39.05% for epoxiconazole. **Conclusion** Application of 35% azoxystrobin, epoxiconazole suspension concentrate (containing 20% azoxystrobin and 15% epoxiconazole) according to the procedure established in this study will not cause unacceptable health risks to the general population via *Oryza sativa* consumption.

KEY WORDS: azoxystrobin; epoxiconazole; degradation dynamics; *Oryza sativa*; dietary risk assessment

0 引 言

嘧菌酯是以一种天然产物为先导开发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 因其高效、低毒、广谱, 对多种卵菌类植物致病菌有较好的抑菌活性[1], 故而应用较为广泛。在实际生产应用上, 嘧菌酯对非靶作物安全、与环境相容性好[2], 因此被广泛用于白粉病和霜霉病的防治上, 同时也可用于粮谷和果蔬上的病害防治与储藏保鲜[3]。氟环唑是一种内吸性三唑类杀菌剂, 通过抑制甾醇生物合成中 C-14 脱甲基化酶阻碍病菌细胞壁的形成[4], 能更有效地抑制真菌。嘧菌酯在动物体内的蓄积性较弱, 对大鼠和鸟类急性经口、蜜蜂急性接触均为低等毒性, 对兔子皮肤、眼睛分别有刺激性[5]; 氟环唑对大鼠急性经口半致死剂量(median lethal dose, LD_{50})为 3160 mg/kg bw, 为中等毒性, 鸟类 LD_{50} 大于 2000 mg/kg bw, 蜜蜂急性接触 LD_{50} 大于 100 mg/kg bw, 均为低等毒性[6]。复配后的杀菌剂能有效控制作物病害, 减少施药量从而控制药剂投入成本, 同时与单一药剂相比也能降低病原菌的抗药性[7]。目前多家企业生产的氟环·嘧菌酯复配剂在水稻纹枯病、稻瘟病、稻曲病等病害上已获得农药登记证。但杀菌复配剂的广泛使用也有可能造成作物上的农药残留, 通过食物链在人体中积累, 有潜在的危害[8]。

目前国内外已报道多种作物上关于嘧菌酯残留检测和残留行为方面的研究[9–12], 其中嘧菌酯在水稻基质中的残留检测分析方法主要采用高效液相色谱-串联质谱法[13], 回收率在 71%~110%之间, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 6%~15%之间; 氟环唑则在黄瓜[14]、大米[15]、梨[16]等作物上有相关残留分析方法研究, Zhao 等[17]研究并报道了氟环唑在小麦中的残留检测方法, 回收率在 87%~112%之间, RSD≤8.1%。本研究建立了一种超高效液相色谱-质谱法同时检测水稻中嘧菌酯和氟环唑的残留量的方法, 采用该方法对糙米、稻壳和稻杆中嘧菌酯和氟环唑的残留行为及膳食安全风险评估进行了研究, 旨在为嘧菌酯和氟环唑在水稻上的合理使用提供有力支撑和科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

空白糙米、稻壳、稻杆样品采自辽宁实验点。

嘧菌酯(纯度 98.8%, 上海市农药研究所有限公司); 氟环唑(纯度 99.1%, 国家农药质量监督检验中心); 35%嘧菌酯•氟环唑悬浮剂(江西中源作物保护有限公司); 乙腈(色谱纯, 北京迈瑞达科技有限公司); 甲酸(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1290-6470QQQ 超高效液相色谱-质谱仪、ZORBAX Eclipse Plus C_{18} 色谱柱(3.0 mm×50 μm, 1.8 μm)(美国安捷伦科技有限公司); Quintix124 电子天平[精度 0.0001 g, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; SPX622ZH 电子天平[精度 0.01 g, 奥豪斯仪器(上海)有限公司]; AQ-180E 研磨粉碎机(慈溪市耐欧电器有限公司); HT-200 多管混合器(上海沪析实业有限公司); Vortex 2 多功能涡旋混匀器(德国 Ika 公司); KQ-500ED 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); CL5 台式离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); Master Touch-DUV 超纯水机(上海和泰仪器有限公司); 13 mm×0.22 μm 尼龙微孔过滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.2　前处理方法

称取经研磨后均匀的糙米、稻壳、稻杆制备样品(2.50±0.10) g 于 50 mL 离心管中, 分别加入 25 mL 乙腈水溶液(乙腈:水=7:3, *V*:*V*), 用多管混合器 2400 r/min 涡旋振荡 20 min, 于 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 尼龙微孔过滤膜后用乙腈水溶液(乙腈:水=7:3, *V*:*V*)稀释 10 倍, 待进样。

1.3　实验方法

1.3.1　仪器条件

色谱条件: 色谱柱 ZORBAX Eclipse Plus C_{18} (50 mm ×3.0 mm, 1.8 μm); 柱温: 40 ℃; 流速: 0.4 mL/min; 进样体积为 1.0 μL。流动相洗脱: 0~1.0 min, 10% B; 1.0~2.0 min, 95% B; 2.0~2.1 min, 10% B(流动相 A 为 0.1%甲酸水, B 为乙腈)。

质谱条件: 电喷雾离子源; 干燥气 300 ℃; 干燥气流速 7.0 L/min; 鞘气及辅助气为氮气, 鞘气 350 ℃, 鞘气压力 11 L/min; 毛细管电压 3500 V。多重反应监测详细参数见表 1。

表 1　嘧菌酯、氟环唑的仪器分析参数

Table 1　Instrumental analysis parameters of azoxystrobin and epoxiconazole

化合物	保留时间/min	离子对(*m*/*z*)	去簇电压/V	碰撞能量/eV
嘧菌酯	1.745	372.1/404.1*	84	14
		344.1/404.1*	84	26
氟环唑	1.783	121/330*	110	23
		101/330*	110	50

注: *为定量离子。

1.3.2　添加回收实验

称取空白糙米、稻壳、稻杆制备样品各 2.50 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 向其中分别添加嘧菌酯、氟环唑混合标准工作溶液, 使嘧菌酯、氟环唑添加样品水平浓度为 0.05、0.50、5.00 mg/kg, 添加后充分混匀并静置 30 min。每个添加水平重复 5 次, 按所建立的方法对添加样品的嘧菌酯含量进行检测, 计算添加回收率和 RSD。

1.3.3　基质效应

参照魏进等[18]采用标准曲线斜率比较法来对嘧菌酯和氟环唑在不同水稻基质中的基质效应进行评价, 其中, 基质效应=(基质标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率–1)×100%。当基质效应大于 0 时, 为基质增强; 当基质效应小于 0 时, 为基质抑制。

1.4　标准溶液的配制及标准曲线的绘制

准确称取嘧菌酯和氟环唑标准品各 0.0101 g 和 0.0101 g, 用乙腈定容至刻度, 分别配制成 20 mL 标准储备溶液(质量浓度为 498.94 mg/L、500.45 mg/L), 于 2~8 ℃保存待用。准确移取适量储备液, 分别用溶剂空白(乙腈水溶液, *V*:*V*=7:3)、糙米、稻壳、稻杆不同基质空白溶液稀释嘧菌酯、氟环唑储备液, 得到嘧菌酯、氟环唑质量浓度为 0.00025、0.00050、0.00500、0.05000、0.07500 mg/L 的系列混合标准工作溶液。按照上述仪器条件对嘧菌酯和氟环唑进行测定, 以空白水稻糙米、稻壳、稻杆基质样品中的嘧菌酯和氟环唑定量峰面积为纵坐标(*Y*), 对应的质量浓度为横坐标(*X*, mg/L), 绘制标准曲线。

1.5　田间实验设计

1.5.1　消解动态和最终残留实验

依据《农作物中农药残留试验准则》要求, 选择空白水稻田, 2022 年于内蒙古、安徽、湖南、广东、辽宁、山西、山东、江苏、浙江、湖北、贵州、云南 12 地设置最终残留实验, 其中内蒙古、安徽、湖南、广东另设置消解动态实验, 以上实验地均设置对照小区, 每个小区面积均为 100 m^2, 设置保护带。于水稻破口前 3~7 d 开始施药, 用含有目标成分的供试药剂喷雾法均匀施药, 施药剂量为 140 g a.i.·hm^{-2}(制剂用药量 26.7 mL•667 m^{-2}), 施药 2 次, 间隔 7 d, 消解动态实验小区采收间隔期为水稻收获期倒推 0 (2 h)、7、14、21、28 d。最终残留实验小区采收间隔期为水稻收获期倒推 21 d、28 d。

1.5.2　样本采集

按照先对照小区后处理小区的顺序进行采样, 在小区内按随机法采集正常的秸秆样品和稻谷样品各 0.5 kg 和 1.0 kg, 每个处理小区采集独立的 2 个样本。按先对照后处理小区的顺序制备样本, 防止交叉污染。稻谷经晒干脱粒得到糙米和稻壳样本, 粘好标签, 在小于等于 18 ℃下冷冻保存待测。

1.6　膳食摄入风险评估

根据中华人民共和国农业部 2015 年实施发布的《食品中农药残留风险评估指南》[19], 结合农药残留试验化学评估的规范残留中值(standardize the median residue, STMR), 若没有 STMR 则采用最大残留限量值, 以及毒理学评估推荐的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)进行比较, 农药的慢性膳食摄入风险评估方法[20]按公式(1)、(2)计算:

$$NEDI=\sum(STMR\times F_i)/b.w. \quad (1)$$

$$RQ=NEDI/ADI\times 100 \quad (2)$$

式中: 国家估计每日摄入量(national estimates the daily intake, NEDI), mg/kg•d; F_i 为一般人群的膳食消费量, g/d; b.w. 为我国的人均体质量(body wight), kg; RQ 为风险商(risk quotient); ADI 为农药的每日允许摄入量, mg/kg b.w., 嘧菌酯的 ADI 为 0.2 mg/kg b.w, 氟环唑的 ADI 为 0.02 mg/kg b.w。当 RQ<100%时, 表示其风险可以接受, RQ 越小, 风险越

小; 当 RQ>100%时, 表示有不可接受的慢性风险。

1.7 数据处理

采用 Microsoft Office 2010 进行数据的整理、分析与图表的绘制, 试验检测设置 3 个重复。

2 结果与分析

2.1 方法有效性评价

对空白水稻基质样品中的嘧菌酯和氟环唑定量峰面积 Y 与对应的基质质量浓度 X 进行线性回归, 得到目标物在不同水稻基质中的线性方程[21]。当基质效应的范围超过±20%, 则认为基质效应显著[22]。表 2 结果表明, 各个浓度水平下嘧菌酯在糙米、稻壳、稻杆中的基质效应均在±20%范围内, 为弱基质效应; 各个浓度水平下氟环唑在糙米中的基质效应在±20%范围内, 为弱基质效应, 而在稻壳、稻杆中的基质效应小于 50%, 为中等基质效应。为消除基质效应的影响, 该方法采用基质标准曲线来进行校正, 嘧菌酯和氟环唑的基质标准曲线质量浓度范围均在 0.00025~0.07500 mg/L 之间, 相关系数为 0.9969~0.9994。嘧菌酯和氟环唑在水稻基质中的标准溶液色谱图见图 1。

本研究通过 3 个不同浓度水平的添加回收率和 RSDs 来验证方法的正确度和精密度, 添加回收试验结果(表 3)表明, 在 0.05、0.50、5.00 mg/kg 浓度水平下, 嘧菌酯在水稻稻杆、稻壳、糙米中的平均回收率分别为 91.9%~98.4%、97.2%~99.9%和 96.7%~98.5%, RSDs 为 1.00%~1.68%、0.91%~3.32%和 0.44%~3.18%, 氟环唑的平均回收率分别为 92.6%~98.0%、94.4%~99.2%和 93.3%~100.7%, RSDs 为 0.34%~1.45%、0.66%~3.91%和 0.81%~4.19%。通过应用完整的分析方法得到可接受的准确度验证的化合物的最低添加水平为定量限(limit of quantitation, LOQ)[23], 嘧菌酯、氟环唑在糙米、稻壳、稻杆中 LOQ 均为 0.05 mg/kg, 低于我国在糙米中的最大残留限量(嘧菌酯和氟环唑均为 0.5 mg/kg), 该方法的各项指标均能满足农药残留检测要求。

2.2 嘧菌酯和氟环唑在水稻上的最终残留和消解动态结果

2022 年嘧菌酯和氟环唑在内蒙古、安徽、湖南、广东 4 地水稻上的消解动态实验结果见图 2, 施药后 14 d, 4 个实验点糙米中嘧菌酯的消解率达 80%以上, 21 d 后, 嘧菌酯的消解率均达到 90%以上; 施药后 28 d, 除内蒙古实验点, 氟环唑在其他 3 地的消解率达 70%以上。在用药时间、地点、方法一致的条件下, 药后相同间隔天数糙米中的嘧菌酯残留量和消解率明显低于氟环唑。

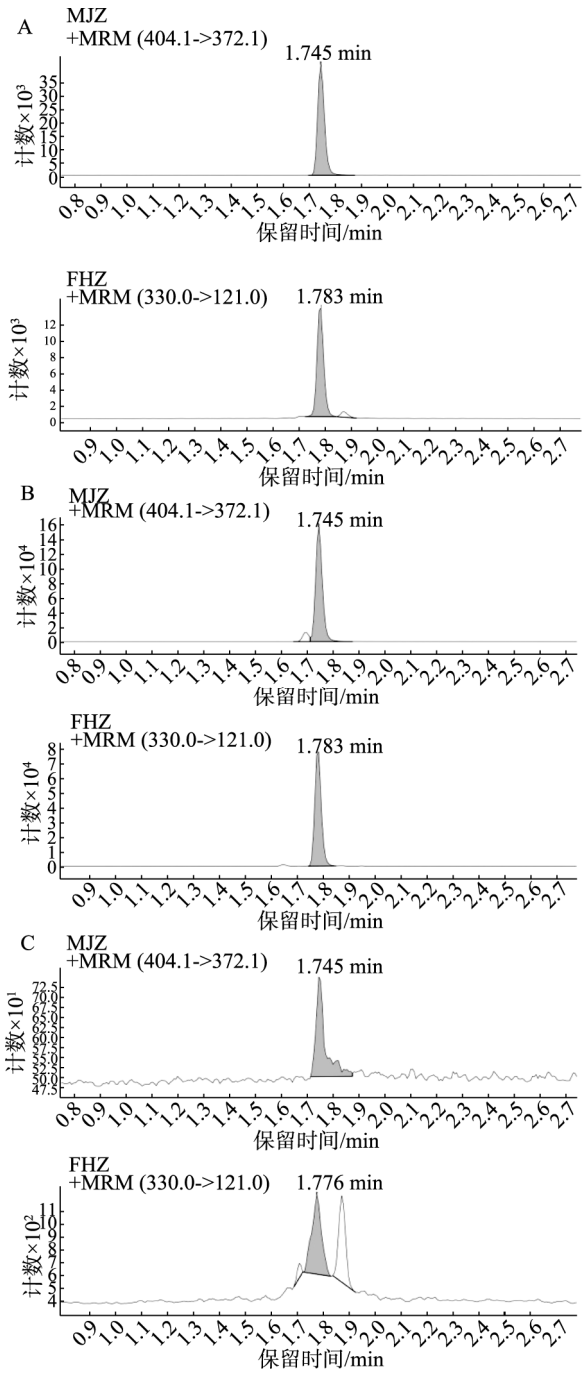
以时间间隔 t 为横坐标, 平均残留量 Ct 为纵坐标绘制嘧菌酯、氟环唑在糙米中的消解曲线。嘧菌酯在糙米中的 3 地(安徽、湖南、广州)消解曲线方程分别为 $Ct=1.34e^{-0.106t}$、$Ct=1.2745e^{-0.106t}$、$Ct=1.1611e^{-0.102t}$, 半衰期分别为 1.04 d(安徽)、3.28 d(湖南)、6.47 d(广东), 原始沉积量在 1.20~2.40 mg/kg 之间, 内蒙古实验点 21 d、28 d 嘧菌酯残留量均低于 LOQ, 点数较少未能拟合得到消解曲线; 氟环唑在糙米中 4 地(内蒙古、安徽、湖南、广州)的消解曲线方程分别为 $Ct=0.8105e^{-0.086t}$、$Ct=1.1894e^{-0.044t}$、$Ct=1.1552e^{-0.048t}$、$Ct=1.1099e^{-0.049t}$, 原始沉积量在 0.94~1.60 mg/kg 之间, 半衰期为 4.51~17.54 d。4 地消解动态试验中嘧菌酯和氟环唑的降解率和半衰期都存在一定差异, 其中内蒙古为中温带季风气候, 其余 3 地均属亚热带湿润气候, 4 地土壤有机质含量和阳离子交换量有所不同, 目标农药在水稻中的降解速率不同可能与当地气候条件、稻田水环境和土壤类型等环境因素有关[24]。糙米中嘧菌酯和氟环唑的残留量基本随着采收间隔期的累积而降低, 消解规律符合一级动力学方程。

表 2 水稻不同基质中嘧菌酯和氟环唑的线性范围、线性方程、相关系数

Table 2 Linearity range, equation and correlation index of azoxystrobin and epoxiconazole in different substrates of *Oryza sativa*

名称	基质	定量限/(mg/kg)	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数	基质效应/%
嘧菌酯	溶剂	0.05	0.00025~0.07500	Y=12269111.7X+1188.3	0.9968	/
	糙米	0.05		Y=12058159.1X+1446.5	0.9972	–1.7
	稻壳	0.05		Y=10336323.4X+895.5	0.9981	–15.8
	稻杆	0.05		Y=11458687.1X+1272.0	0.9969	–6.6
氟环唑	溶剂	0.05	0.00025~0.07500	Y=4174137.4X+510.6	0.9972	/
	糙米	0.05		Y=3702705.4X+555.4	0.9970	–11.3
	稻壳	0.05		Y=2228826.3X+213.0	0.9994	–46.6
	稻杆	0.05		Y=2741093.6X+339.2	0.9980	–34.3

注: /表示溶剂标准曲线中不存在基质效应。



注: A. 糙米中 0.0005 mg/L 嘧菌酯、氟环唑的色谱图; B. 辽宁糙米样品的色谱图; C. 糙米基质空白的色谱图。MJZ 为嘧菌酯色谱图; FHZ 为氟环唑色谱图; 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)。

图 1　嘧菌酯和氟环唑标准溶液和样品色谱图

Fig.1　Chromatograms of standard solution of azoxystrobin and epoxiconazole and sample

根据 2022 年在 12 个实验点的水稻上嘧菌酯和氟环唑最终残留试验结果(表 4), 水稻成熟期(28 d)糙米中嘧菌酯的最终残留量在 0.05~0.26 mg/kg 之间, 氟环唑最终残留量在 0.086~0.440 mg/kg 之间, 均未超过我国规定的嘧菌酯、氟环唑在糙米中的最大残留限量值。施药后 21 d、28 d 稻壳中嘧菌酯和氟环唑的残留量分别为 0.05~1.60 mg/kg、0.46~4.80 mg/kg, 干稻杆中嘧菌酯和氟环唑的残留量则分别为 0.175.90 mg/kg、0.31~9.80 mg/kg 之间。稻谷中目标物残留量根据公式进行推算[稻谷残留量 R(稻谷)=R(糙米)×A+R(稻壳)×B, 式中 A 为糙米在稻谷中的质量百分比, 77.7%; B 为稻壳在稻谷中的质量百分比, 22.3%[25]。

经该公式得出结果见表 4, 稻谷中嘧菌酯和氟环唑在施药后 21 d、28 d 的残留量分别在 0.05~0.60 mg/kg、0.19~1.40 mg/kg 之间。上述结果中, 相同施药方式、地点、方法情况下, 水稻中氟环唑的 21 d、28 d 的残留量均高于嘧菌酯; 水稻稻杆(干)、稻壳中嘧菌酯的残留量分别是糙米的 2.5~10.9 倍及 2.0~19.6 倍不等, 氟环唑的残留量则分别是糙米的 3.4~18.6 倍及 2.2~30.9 倍不等。

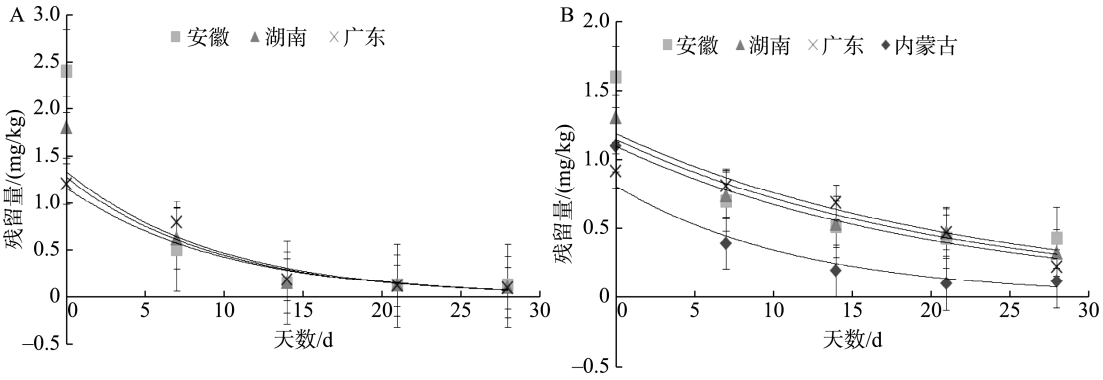
2.3　膳食风险评估

根据上述对水稻的规范残留实验结果, 嘧菌酯、氟环唑在糙米中的 STMR 分别为 0.11 mg/kg、0.33 mg/kg, 我国居民平均体重数据为 63 kg[26], 按照膳食风险评估原则, 没有 STMR 的需带入最大残留限量值进行评估。根据 1.6 中的公式(1)计算 NEDI, 结果见表 5、表 6, 嘧菌酯和氟环唑的普通人群 NEDI 分别是 0.675600 mg、0.492100 mg, 分别占 ADI 的 5.36%、39.05%左右, RQ 比值越大, 表示风险越大, 当 RQ 大于 100%时, 认为该风险不可接受, 故嘧菌酯和氟环唑在糙米中的残留水平对普通人群的健康影响在可接受的范围内。

表 3　水稻不同基质中嘧菌酯和氟环唑的回收率和 RSDs (n=5)

Table 3　Recovery rates and RSDs of azoxystrobin and epoxiconazole in different substrates of *Oryza sativa* (n=5)

基质	嘧菌酯			氟环唑		
	添加水平/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%	添加水平/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
糙米	0.05	96.7	3.18	0.05	93.3	4.19
	0.50	98.5	0.44	0.50	100.7	0.81
	5.00	98.4	1.39	5.00	97.8	2.00
稻壳	0.05	97.2	3.32	0.05	94.4	3.91
	0.50	98.8	0.91	0.50	98.9	0.66
	5.00	99.9	2.10	5.00	99.2	1.89
稻杆	0.05	91.9	1.68	0.05	92.6	1.45
	0.50	94.0	1.00	0.50	94.1	1.30
	5.00	98.4	1.30	5.00	98.0	0.34



注: A. 嘧菌酯; B. 氟环唑。

图 2 不同试验点嘧菌酯和氟环唑在水稻中的消解动态曲线图

Fig.2 Degradation dynamic curve of azoxystrobin and epoxiconazole at different test sites in *Oryza sativa*

表 4 嘧菌酯和氟环唑在水稻中的最终残留结果

Table 4 Final residual results of azoxystrobin and epoxiconazole in *Oryza sativa*

实验地点	剂量/(mL•667m^{-2})	采收间隔期/d	嘧菌酯/(mg/kg)				氟环唑/(mg/kg)			
			糙米	稻壳	稻杆(干)	稻谷(推算)	糙米	稻壳	稻杆(干)	稻谷(推算)
辽宁	26.7	21	0.24	0.99	0.78	0.41	0.46	2.30	1.40	0.87
		28	0.23	0.84	0.46	0.36	0.44	1.80	1.40	0.76
山西	26.7	21	0.30	1.60	3.80	0.58	0.48	3.80	4.90	1.20
		28	0.26	1.40	1.80	0.50	0.44	3.20	3.10	1.00
山东	26.7	21	0.10	0.42	0.74	0.17	0.22	1.40	1.50	0.50
		28	0.09	0.39	0.62	0.16	0.21	1.30	1.30	0.46
江苏	26.7	21	0.29	1.60	1.50	0.60	0.44	3.00	2.20	1.00
		28	0.21	1.10	0.88	0.41	0.42	2.40	1.50	0.86
浙江	26.7	21	0.24	0.99	1.20	0.40	0.44	2.40	2.00	0.88
		28	0.22	0.84	0.74	0.36	0.42	2.00	2.20	0.76
湖北	26.7	21	0.15	0.83	0.19	0.30	0.21	1.60	0.35	0.52
		28	0.08	0.49	0.20	0.17	0.09	0.58	0.35	0.20
贵州	26.7	21	0.27	1.30	5.90	0.50	0.39	2.80	9.80	0.93
		28	0.16	0.40	0.62	0.22	0.35	1.20	1.10	0.55
云南	26.7	21	0.16	0.82	0.42	0.31	0.30	1.60	0.77	0.60
		28	0.06	0.42	0.17	0.14	0.14	1.00	0.31	0.32
内蒙古	26.7	21	<0.05	<0.05	0.90	<0.05	0.10	0.51	0.97	0.19
		28	<0.05	<0.05	0.60	<0.05	0.11	0.46	0.76	0.19
安徽	26.7	21	0.12	0.38	2.20	0.18	0.44	1.90	3.00	0.76
		28	0.12	0.50	1.50	0.20	0.43	2.30	2.20	0.85
湖南	26.7	21	0.12	0.84	1.80	0.28	0.46	3.40	3.20	1.10
		28	0.10	0.70	1.30	0.24	0.31	3.00	2.80	0.90
广东	26.7	21	0.11	1.20	2.50	0.36	0.48	4.80	7.50	1.40
		28	0.09	1.00	1.80	0.30	0.22	4.10	6.80	1.10

注: 秸秆(干)残留量=秸秆(鲜)残留量×100/(100–平均含水率)。

表 5　嘧菌酯长期膳食摄入评估表

Table 5　Assessment table for long-term dietary intake of azoxystrobin

种类	作物	膳食量/kg	STMR/(mg/kg)	最大残留限量值来源	NEDI/mg	ADI/mg
米及其制品	糙米	0.2399	0.11	残留中值	0.026389	
面及其制品	小麦	0.1385	0.50	中国	0.069250	
其他谷类	黑麦	0.0233	0.20	中国	0.004660	
薯类	马铃薯	0.0495	0.10	中国	0.004950	
深色蔬菜	茄子	0.0915	3.00	中国	0.274500	ADI×63
浅色蔬菜	丝瓜	0.1837	1.00	中国	0.183700	
水果	核果类	0.0457	2.00	中国	0.091400	
植物油	玉米油	0.0327	0.10	中国	0.016350	
糖、淀粉	甜菜	0.0044	1.00	中国	0.004400	
合计					0.675600	12.60

表 6　氟环唑长期膳食摄入评估表

Table 6　Assessment table for long-term dietary intake of epoxiconazole

种类	作物	膳食量/kg	STMR/(mg/kg)	最大残留限量值来源	NEDI/mg	ADI/mg
米及其制品	糙米	0.2399	0.33	残留中值	0.026389	
面及其制品	小麦	0.1385	0.05	中国	0.069250	
其他谷类	玉米	0.0233	0.10	中国	0.004660	
薯类	马铃薯	0.0495	0.05	欧盟	0.004950	
深色蔬菜	洋葱	0.0915	0.01	欧盟	0.274500	ADI×63
浅色蔬菜	菜豆	0.1837	2.00	中国	0.183700	
水果	苹果	0.0457	0.50	中国	0.091400	
植物油	大豆油	0.0327	0.30	中国	0.016350	
糖、淀粉	甘蔗	0.0044	0.05	欧盟	0.004400	
合计					0.492100	1.26

3　讨　论

本研究建立了超高效液相色谱-质谱法检测水稻上嘧菌酯和氟环唑的残留, 嘧菌酯、氟环唑在不同水稻基质中 LOQ 均为 0.05 mg/kg, 嘧菌酯在水稻稻杆、稻壳、糙米中的平均回收率为 91.9%~99.9%, RSDs 为 0.44%~3.32%, 氟环唑的平均回收率为 92.6%~100.7%, RSDs 为 0.34%~4.19%。该方法采用乙腈水溶液(乙腈:水=7:3, *V*:*V*)直接进行提取、无需净化步骤, 相较于传统 QuEChERS 方法, 缩短了前处理时间、减少了有机试剂消耗量, 操作更为简便快捷。与已有报道的水稻中嘧菌酯检测方法[13](回收率 71%~110%, RSDs 6%~15%)和小麦中氟环唑检测方法(回收率 87%~112%, RSDs≤8.1%)[17]相比, 该方法的回收率更为稳定, 能够满足残留检测的需求。

本研究中, 3 地(安徽、湖南、广州)水稻糙米中嘧菌酯的消解半衰期在 1.04~6.47 d 之间, 与陈燕等[13]报道的嘧菌酯在水稻中的半衰期为 3.45~5.92 d 相似。Zhao 等[17]研究了同为粮食作物的小麦中氟环唑的半衰期为 10.30 d, 吴龙飞等[27]报道了氟环唑在水稻植株中的消解半衰期为 2.6~12.6 d, 与本研究中氟环唑在糙米中的半衰期结果相似。在相同施药条件下, 氟环唑在糙米中的半衰期普遍长于嘧菌酯。这可能与两种农药的理化性质差异和作用机制有关, 嘧菌酯(log Kow=2.5)的亲脂性低于氟环唑(log Kow=3.3), 水溶性相对较高, 更易被植株代谢和降解[28]; 而氟环唑作为三唑类杀菌剂, 和嘧菌酯的作用靶标不同, 其核心结构中三唑环相对稳定, 是这类农药具有较长持效性的原因之一, 可能导致其在植物体内代谢速率相对较慢。

12 个实验点的残留结果表明水稻中嘧菌酯和氟环唑的最终残留量主要富集于不可食部位(稻壳和稻杆中), 这与前人在小麦、水稻中农药残留行为研究结果一致[13,17]。这种差异的主要原因可能在于粮食作物的秸秆等组织中含有大量纤维素, 使得它们具有良好的离子交换和强吸附能力[29], 同时糙米在稻谷中受到稻壳的保护, 农药直接接触和渗透的机会较少, 这就可能导致稻壳和稻杆比糙米吸收并分布了更多的目标农药; 此外, 还有研究表明, 三环唑类农药在水稻根部的富集能力较强[30], 这也解释了为何氟

环唑在稻杆中的残留量普遍高于嘧菌酯。

4 结 论

本研究建立了嘧菌酯和氟环唑在水稻糙米、稻壳、稻杆上的超高效液相色谱-质谱残留分析方法，研究了两种农药在糙米中的残留行为和消解规律，结果表明，嘧菌酯和氟环唑在糙米中的半衰期在 1.04~17.54 d 之间；水稻成熟期时糙米中嘧菌酯、氟环唑的最终残留量均未超过我国最大残留限量值，目标农药在稻杆、稻壳中的残留量均高于糙米中数倍不等；糙米中嘧菌酯和氟环唑的慢性膳食摄入风险在我国普通人群中的风险较低，根据推荐的施药剂量施用，收获期糙米可安全食用。

参考文献

[1] 熊浩, 莫磊, 郭紫兰, 等. 噻呋酰胺和嘧菌酯在水稻中的残留行为和膳食暴露风险评估[J]. 湖南农业科学, 2025(10): 41–44, 50.
Xiong Hao, Mo Lei, Guo Zilan, et al. Residue behavior and dietary risk of thifluzamide and azoxystrobin in rice [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2025(10): 41–44, 50.

[2] 张舒亚, 周明国. 中国植物病害化学防治研究(第三卷)[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2002: 1210.
Zhang Shaya, Zhou Mingguo. Research on chemical control of plant diseases in China (volume 3) [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2002: 1210.

[3] 孙钰洁, 颜明. 28%三环唑•嘧菌酯悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 世界农药, 2022, 44(3): 57–60.
Sun Yujie, Yan Ming. An analysis method of tricyclazole•azoxystrobin 28% SC by HPLC [J]. World Pesticide, 2022, 44(3): 57–60.

[4] 苑璐, 董立峰, 于金山, 等. 30%丙硫菌唑•氟环唑悬浮剂的高效液相色谱分析方法研究[J]. 世界农药, 2024, 46(1): 46–49.
Yuan Lu, Dong Lifeng, Yu Jinshan, et al. HPLC analysis of prothioconazole•epoxiconazole 30% SC [J]. World Pesticides, 2024, 46(1): 46–49.

[5] University of Hertfordshire. Pesticide properties data base azoxystrobin [EB/OL]. (2025-10-23) [2026-08-03]. https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/54.htm.

[6] University of Hertfordshire. Pesticide properties data base Epoxiconazole [EB/OL]. (2025-10-23) [2026-08-03]. https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/267.htm.

[7] Wu Sizhuo, Zhang Haizhen, Zheng Kunming, et al. Simultaneous determination and method validation of difenoconazole, propiconazole and pyraclostrobin in pepper and soil by LC–MS/MS in field trial samples from three provinces, China [J]. Biomedical Chromatography, 2018, 32(2): e4052.

[8] 洪曾纯. 高效氯氰菊酯和嘧菌酯在豇豆中的残留变化与风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 246–251.
Hong Zengchun. Residue changes and risk assessment of beta-cypermethrin and azoxystrobin in *Vigna unguiculatea* (L.) Walp [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 246–251.

[9] 赵成林, 陈琳涵, 袁程飞, 等. 苯醚甲环唑和嘧菌酯在华南地区设施内外番茄中的残留及消解动态[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(7): 29–34, 40.
Zhao Chenglin, Chen Linhan, Yuan Chengfei, et al. Residue and decline trials of difenoconazole and azoxystrobin in tomato in field and green-house [J]. Pesticide Science and Administration, 2023, 44(7): 29–34, 40.

[10] 李春勇, 金静, 王霞, 等. 嘧菌酯在洋葱中的残留量及消解动态分析[J]. 现代农药, 2021, 20(1): 38–41.
Li Chunyong, Jin Jing, Wang Xia, et al. Analysis on residues and dissipation dynamics of azoxystrobin in onion [J]. Modern Agrochemicals, 2021, 20(1): 38–41.

[11] 吴绪金, 李萌, 马婧玮, 等. 5 种果蔬中嘧菌酯残留量检测及膳食摄入风险评估[J]. 农药, 2022, 61(6): 438–443.
Wu Xujin, Li Meng, Ma Jingwei, et al. Determination of azoxystrobin residue in common fruit-vegetable and risk assessment for dietary residue intake [J]. Agrochemicals, 2022, 61(6): 438–443.

[12] 娄天成. 噻呋(酰胺)嘧菌酯三种剂型防效比较及在水稻植株中的消解动态[D]. 南京: 南京农业大学, 2021: 10.
Lou Tiancheng. Residue dynamics and control effect comparsion for three formula of thifuzamide mixed with azoxystrobin on rice plants [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2021: 10.

[13] 陈燕, 蔡灵, 杨丽华, 等. 嘧菌酯和戊唑醇在水稻上的残留行为及膳食安全风险评估[J]. 农药, 2020, 59(3): 209–214, 222.
Chen Yan, Cai Ling, Yang Lihua, et al. Dissipation, residues and dietary risk assessment of tebuconazole and azoxystrobin in rice [J]. Agrochemicals, 2020, 59(3): 209–214, 222.

[14] 黄高柳, 贾楠, 周勇, 等. QuEChERS 方法结合气相色谱法测定黄瓜中氟环唑残留量[J]. 食品安全导刊, 2022(36): 59–62, 67.
Huang Gaoliu, Jia Nan, Zhou Yong, et al. Determination of epoxiconazole residue in cucumber by QuEChERS combined with gas chromatography [J]. China Food Safety Magazine, 2022(36): 59–62, 67.

[15] 张达, 陈柯宏. 基于超声辅助-液相色谱法的大米中氟环唑残留检测[J]. 粮食与饲料工业, 2024(4): 67–69, 76.
Zhang Da, Chen Kehong. Detection of epoxiconazole residue in the rice by ultrasound-assisted liquid chromatography [J]. Cereal & Feed Industry, 2024(4): 67–69, 76.

[16] 王翻红, 郝娟, 陈沫, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定梨中 4 种农药的残留量[J]. 食品安全导刊, 2024(8): 90–93.
Wang Fanhong, Hao Juan, Chen Mo, et al. Determination of 4 kinds of pesticide residues in pear by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method [J]. China Food Safety Magazine, 2024(8): 90–93.

[17] Zhao Zixi, Sun Runxia, Su Yue, et al. Fate, residues and dietary risk assessment of the fungicides epoxiconazole and pyraclostrobin in wheat in twelve different regions, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 207: 111236.

[18] 魏进, 张盈, 王洪瑶, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测大米中 5 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1783–1788.
Wei Jin, Zhang Ying, Wang Hongyao, et al. Simultaneous determination of 5 kinds of pesticide residues in rice by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(5): 1783–1788.

[19] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告第 2308 号公告[EB/OL]. (2017-12-02) [2026-08-03]. Http://www.moa.gov.cn/nybgb/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Announcement

No.2308 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. (2017-12-02) [2026-08-03]. Http://www.moa.gov.cn/nybgb/2015/shiqi/201712/t20171219_6103890.htm.

[20] 沈斯文, 童金蓉, 高猛峰, 等. 上海市地产芹菜中农药残留慢性膳食暴露风险评估[J]. 农产品质量与安全, 2024(1): 15–21.
Shen Siwen, Tong Jinrong, Gao Mengfen, et al. Risk assessment of chronic dietary exposure to pesticide residues in locally produced celery of Shanghai [J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2024(1): 15–21.

[21] 龙家寰, 张维强, 张盈, 等. 丁醚脲及其代谢物和甲维盐在茶树上的残留及消解动态[J]. 农药, 2023, 62(1): 43–48.
Long Jiahuan, Zhang Weiqiang, Zhang Ying, et al. Residue and dissipation dynamics of diafenthiuron, its metabolites and emamectin benzoate in tea tree [J]. Agrochemicals, 2023, 62(1): 43–48.

[22] Wang Ran, Yang Ya, Deng Yao, et al. Multiresidue analysis and dietary risk assessment of pesticides in eight minor vegetables from Guizhou, China [J]. Food Chemistry, 2022, 380: 131863.

[23] European Commision. 2017. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [Z]. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017–11813.Pdf.

[24] Tripathi V, Abhilash P C, Singh H B, et al. Effect of temperature variation on lindane dissipation and microbial activity in soil [J]. Ecological Engineering, 2015, 79: 54–59.

[25] 国家粮食和物资储备局. 2022 年 8 省份新收获早稻质量监测报告[EB/OL]. (2022-11-01) [2026-08-03]. https://www.lswz.gov.cn/html/ywpd/bzzl/2022-11/02/content_272717.shtml.
National Food and Strategic Rserves Administration. Quality monitoring report of newly harvested early indica rice in 8 provinces in 2022 [EB/OL]. (2022-11-01) [2026-08-03]. https://www.lswz.gov.cn/html/ywpd/bzzl/2022-11/02/content_272717.shtml.

[26] 国家体育总局. 2014 年国民体质监测公报[EB/OL]. (2020-08-01) [2026-08-03]. http://www.sport.gov.cn/n1077/n1422/7331093.html.
General Administration of Sport of China. 2014 National physical fitness monitoring bulletin [EB/OL]. (2020-08-01) [2026-08-03]. http://www.sport.gov.cn/n1077/n1422/7331093.html.

[27] 吴龙飞, 刘一平, 熊兴明, 等. 氟环唑在水稻田中的残留消解动态研究[J]. 广东化工, 2016, 43(22): 35–36.
Wu Longfei, Liu Yiping, Xiong Xingming, et al. Research on dissipation dynamics of epoxiconazole in rice field [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(22): 35–36.

[28] 范添乐, 宋玥颐, 陈小军, 等. 农药内吸性的研究现状与改善策略[J]. 农药学学报, 2020, 22(4): 579–585.
Fan Tianle, Song Yueyi, Chen Xiaojun, et al. Recent advances and improvement strategies for pesticide uptake ability [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, 22(4): 579–585.

[29] Sun Runcang. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels [M]. Amsterdam: Elsevier, 2010: 219–237.

[30] 岳远浩, 冯发运, 程江峰, 等. 三唑类杀菌剂在水稻中的富集转移及暴露危害[J]. 东北农业科学, 2025, 50(1): 25–30.
Yue Yuanhao, Feng Fayun, Cheng Jiangfeng, et al. Accumulation transfer and exposure harm of triazole fungicides in rice [J]. Journal of Northeast Agricultural Sciences, 2025, 50(1): 25–30.

(责任编辑: 蔡世佳　安香玉)