

西北春小麦和麦田土壤中 15 种常用农药残留的检测

史雪岩^{1*}, 王海光¹, 王文卓², 张慧慧¹, 陈安琪¹,
刘丰茂², 陈宏灏³, 曹世勤⁴, 高金⁵

(1. 中国农业大学植物保护学院, 北京 100193; 2. 中国农业大学理学院, 北京 100193; 3. 宁夏农林科学院植物保护研究所, 银川 750002; 4. 甘肃省农业科学院植物保护研究所, 兰州 730070; 5. 青海省民和县林业站, 海东 810800)

摘要 为掌握西北春小麦和麦田土壤的农药残留污染状况,在调研和总结分析了西北春小麦的病、虫、草害发生和防治措施基础上,采集了我国西北地区甘肃、青海、宁夏的 9 个春小麦产区的小麦籽粒和麦田土壤样品。针对春小麦病虫害防治中常用的农药,使用 HPLC-MS/MS 和 GC-MS 方法,测定了吡虫啉、高效氯氟菊酯、辛硫磷、毒死蜱等 4 种杀虫剂,三唑酮及其代谢物三唑醇、戊唑醇、多菌灵、三环唑、苯醚甲环唑等 6 种杀菌剂,精噁唑禾草灵、苯磺隆、2,4-滴丁酯、炔草酯及其代谢物炔草酸等 5 种除草剂,共 15 种农药及代谢物在小麦籽粒和麦田土壤中的残留量。通过与小麦中农药残留限量相比较,评价了西北春小麦的食品安全。结果显示,仅在采自甘肃金昌的小麦籽粒样品中检出了戊唑醇,且未超过最大残留限量,在其他样品中均未检出 15 种农药的残留,表明西北春小麦和麦田土壤的农药安全性均较高。本研究为掌握小麦籽粒的农药残留和麦田土壤的农药污染情况提供了研究数据,为进一步指导西北春小麦的绿色无公害病虫害防治提供了参考。

关键词 小麦; 土壤; 农药残留

中图分类号: S 481.8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16688/j.zwbh.2019392

Determination of residues from 15 pesticides in wheat and soil from spring wheat fields in Northwest China

SHI Xueyan^{1*}, WANG Haiguang¹, WANG Wenzhuo², ZHANG Huihui¹,
CHEN Anqi¹, LIU Fengmao², CHEN Honghao³, CAO Shiqin⁴, GAO Jin⁵

(1. College of Plant Protection, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. Institute of Plant Protection, Ningxia Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Yinchuan 750002, China; 4. Institute of Plant Protection, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070, China; 5. Qinghai Minhe Forestry Station, Haidong 810800, China)

Abstract To clarify the pesticide residues and food safety of spring wheat and the pollution of pesticide residues in wheat field soil in Northwest China, nine samples of wheat and nine soil samples were collected from spring wheat fields in Northwest China, including Gansu province, Qinghai province, and Ningxia Hui autonomous region. On the basis of survey and summary of the occurrence characteristics of diseases, pest insects and weeds in northwest spring wheat production and the control strategies used, the residues from 15 commonly used pesticides, including 4 insecticides (imidacloprid, *beta*-cypermethrin, phoxim and chlorpyrifos), 6 fungicides (triadimefon and its metabolite triadimend, tebuconazole, carbendazim, tricyclazol and difenoconazole), and 5 herbicides (fenoxaprop-P-ethyl, tribenuron-methyl, 2,4-D butyl ester, clodinafop-propargyl and its metabolite clodinafop), were quantified for the collected wheat samples and soil samples by using HPLC-MS/MS and GC-MS. By comparing the detected pesticide residues in wheat samples with the MRL values, the food safety of spring wheat in Northwest China was evaluated. Moreover, the pesticide pollution of soil in wheat fields was also detected and discussed. The results showed that, except tebuconazole was detected only in the wheat grain sample collected from Jinchang, Gansu,

收稿日期: 2019-08-01 修订日期: 2019-10-14

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD020040808)

* 通信作者 E-mail: shixueyan@cau.edu.cn

and not exceeding the maximum residue limit, no residues of the other pesticides were detected in all other samples. This indicated that the pesticide safety of spring wheat grain and wheat field soil in Northwest China was high. All these data provide a basis for clarifying the food safety of spring wheat and the pesticide residue status of wheat soil in Northwest China, and also supply a reference for guiding the production of green and pesticide pollution-free spring wheat in Northwest China.

Key words wheat; soil; pesticide residue

春小麦在我国西北地区的甘肃、青海、宁夏、新疆等省区种植面积较大,是重要的粮食作物。根据不同地区的气候情况,春小麦播种一般选在3月上旬至4月上旬,于当年6月中下旬至8月开始收获。春小麦可受到多种病虫草害的危害,严重影响春小麦的安全生产^[1-6]。掌握春小麦主要病虫草害种类和发生规律,有效进行病虫草害防治,对提高春小麦的产量和品质具有重要意义。

对小麦的病虫草害,目前主要采用农业防治、物理防治、化学防治等方法进行防治。其中,化学防治措施仍被广泛使用。如在小麦生产中,采用毒死蜱进行地下害虫的防治,采用三唑酮进行锈病和白粉病的防治,使用2,4-滴丁酯进行藜等阔叶杂草的防治等^[7]。农药的使用不可避免地会对小麦及土壤环境造成污染。为掌握小麦的农药污染情况和食品安全状况,进行小麦的农药残留检测十分必要。

早期的小麦农药残留研究结果表明,小麦中农药检出率较高,且有少数样品出现了农药残留超标。2003年在江苏省的21份小麦籽粒样品中,乙酰甲胺磷等7种有机磷杀虫剂的检出率高达95.2%,但是仅在沿海麦区和丘陵麦区的小麦籽粒中有乐果残留超标,在里下河麦区毒死蜱残留超标^[8]。近年来,随着我国对农药安全合理使用技术相关研究的深入及推广,小麦农药残留研究结果表明,按照推荐剂量和安全间隔期在小麦田使用农药,收获的小麦中农药残留不会超标,甚至检测不出。采用推荐剂量和1.5倍推荐剂量的15%双氟磺草胺·氯氟吡氧乙酸悬乳剂于小麦田施药1次,在收获期的麦粒中均未检出双氟磺草胺和氯氟吡氧乙酸残留^[9]。在采自贵州、湖北和江苏徐州市的多个小麦样品中,大部分样品未检出农药残留,并且在检出的样品中农药残留都没有超标^[10-12]。

目前还未见西北春小麦籽粒和麦田土壤中农药残留的相关研究。检测并弄清西北春小麦籽粒和麦田土壤中的农药残留情况,不仅对于掌握西北春小麦的食品安全和环境安全十分必要,还可以为农药

减施后的食品安全效应评估提供基础研究数据。本研究在对西北春小麦的病虫草害发生和用药情况进行实地调查和文献总结分析的基础上,针对西北春小麦生产中防治病虫草害常用的15种常用农药(高效氯氟菊酯、吡虫啉、辛硫磷、毒死蜱、三唑酮及其代谢物三唑醇、戊唑醇、多菌灵、三环唑、苯醚甲环唑、2,4-滴丁酯、苯磺隆、炔草酯及其代谢物炔草酸、精噁唑禾草灵),优化建立了小麦籽粒和土壤中农药残留测定的方法,并利用所建方法对9个西北春小麦主产区的小麦籽粒和麦田土壤中的农药残留进行测定分析,研究结果可为掌握西北春小麦主产区的小麦食品安全状况和土壤环境农药污染情况提供必要的研究数据。

1 材料与方法

1.1 西北春小麦田病虫草害发生和防治情况的调查和分析

为掌握我国西北春小麦生产中病虫草害发生和防治情况,确定西北春小麦籽粒和麦田土壤中农药残留检测的农药品种指标,本研究通过实地调研和文献查阅,总结分析了西北春小麦生产中的病虫草害发生情况和化学防治情况。

1.2 春小麦籽粒和麦田土壤中农药残留检测方法的建立

1.2.1 仪器设备

三重四级杆串联质谱仪(Agilent 6410B,美国Agilent公司)和气相色谱质谱仪(Agilent 6890N/5793I,美国Agilent公司),均配有Agilent化学工作站。电子天平(JA2003B,上海越平科学仪器有限公司);旋涡混合器(VORTEX-5,海门市其林贝尔仪器制造有限公司);低速台式离心机(RJ-TDL-40B,无锡市瑞江分析仪器有限公司);高速离心机(HC-2571,安徽中科中佳科学仪器有限公司);手掌型离心机(LX-100,海门市其林贝尔仪器制造有限公司);精密移液器及其他实验室常用仪器设备。

1.2.2 试剂与材料

4种杀虫剂(高效氯氟菊酯、吡虫啉、辛硫磷、毒

死蜱)、6 种杀菌剂(三唑酮及其代谢物三唑醇、戊唑醇、多菌灵、三环唑、苯醚甲环唑)和 5 种除草剂(2,4-滴丁酯、苯磺隆、炔草酯及其代谢物炔草酸、精噁唑禾草灵)等共 15 种农药的标准品购于北京博菲特科技有限公司,纯度均大于 98%。乙腈(色谱纯)购自美国 Fisher 公司;甲酸(纯度 98%)与氯化钠(分析纯)购于北京化学试剂公司;十八烷基键合硅胶吸附剂(C₁₈)购于天津博纳艾杰尔公司。

1.2.3 标准溶液的配制

分别准确称取 15 种农药标准品 0.010 0 g(精确至 0.010 0 g),置于 10 mL 容量瓶中,利用乙腈溶解定容,得到 1 000 mg/L 的混合标准储备溶液。将储备液用乙腈逐级稀释配制成一系列的标准工作液,于-20℃的冰箱中保存备用。此外,为减少基质效应影响,本研究均使用基质匹配标准溶液。

1.2.4 样品的提取与净化

准确称取 5.0 g±0.02 g 的春小麦籽粒样品或麦田土壤样品置于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 0.1%甲酸水和 10 mL 乙腈,涡旋 5 min,加入 3 g NaCl,涡旋 3 min后将离心管置于 3 800 r/min 的转速下离心 5 min。取上清

液 1 mL 放入装有 100 mg C₁₈和150 mg无水 MgSO₄ 的 2 mL 离心管中,涡旋 1 min,10 000 r/min 下高速离心 1 min,将上清液过 0.22 μm 有机系滤膜,分别进行 HPLC-MS/MS 以及 GC-MS 检测。

1.2.5 仪器检测条件

使用 Agilent 6410B 高效液相色谱三重四级杆质谱联用仪(LC-MS/MS)对小麦籽粒、麦田土壤中的吡虫啉、辛硫磷、三唑酮、三唑醇、戊唑醇、多菌灵、三环唑、苯醚甲环唑、苯磺隆、炔草酯、炔草酸、精噁唑禾草灵等 12 种农药残留进行定性定量检测。

色谱条件如下:色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)美国 Agilent 公司;柱温为 30℃;采用 80:20(V/V)的甲醇:水(0.1%甲酸)做流动相。流动相流速为 0.2 mL/min;进样量为 5 μL。质谱条件如下:电喷雾离子源为 ESI;干燥气温度为 350℃;气体流速(N₂)为 8 L/min;雾化器压力为 35 psi;毛细管电压为 4 kV;扫描方式为正离子模式。对这 12 种农药采用多重反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)进行分析,各农药的保留时间、监测离子和监测条件如表 1 所示。

表 1 12 种农药的 LC-MS/MS 检测参数
Table 1 Parameters of 12 pesticides determined by HPLC-MS/MS

农药 Pesticide	保留时间/min Retention time	定性离子对(<i>m/z</i>) Qualitative ion pair		定量离子对(<i>m/z</i>) Quantitative ion pair	碎裂电压/V Fragmentor voltage	碰撞能/eV Collision energy
吡虫啉 imidacloprid	0.9	256.4/209.1	256.4/175.1	256.4/175.1	110	10/10
辛硫磷 phoxim	2.4	299.1/129.1	299.1/97.1	299.1/129.1	100	15/15
多菌灵 carbendazim	0.8	192.2/160.1	192.2/132.1	192.2/160.1	100	10/10
三环唑 tricyclazole	1.0	190.1/163.2	190.1/136.4	190.1/163.2	130	25/25
三唑酮 triadimefon	1.5	294.1/69.3	294.1/197.2	294.1/69.3	135	25/25
三唑醇 triadimenol	1.7	296.4/99.3	296.4/70.1	296.4/70.1	135	25/25
戊唑醇 tebuconazole	2.1	308.1/70.1	308.1/124.8	308.1/70.1	110	20/20
苯醚甲环唑 difenoconazole	2.5	406.2/251.0	406.2/337.0	406.2/251.0	130	30/10
炔草酯 clodinafop-propargyl	1.9	350.3/266.2	350.3/91.3	350.3/266.2	100	10/25
炔草酸 clodinafop	1.5	312.3/266.2	312.3/91.2	312.3/266.2	120	10/10
精噁唑禾草灵 fenoxaprop-P-ethyl	3.3	362.5/288.3	362.5/244.2	362.5/288.3	115	15/15
苯磺隆 tribenuron-methyl	1.2	396.2/155.3	396.2/181.1	396.2/181.1	105	10/15

对毒死蜱、高效氯氰菊酯和 2,4-滴丁酯 3 种农药的残留采用 Agilent 6890N/5793I 气相色谱质谱仪(GC-MS)进行检测。

GC 条件如下:气相色谱柱选用 HP-5 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度为 250℃;检测器温度为 280℃;采用程序升温分离,初始温度 120℃,保持 1 min;以 30℃/min 的速率升温至 220℃,最后以 10℃/min 的速率升温至 300℃,

保持 2 min。载气为高纯氦气,流速 1 mL/min。进样量为 2 μL,不分流进样;溶剂延迟为 4 min。质谱条件如下:采用电子轰击(EI)离子源,离子源的温度为 250℃。传输线的温度为 250℃。采用 70 eV 能量碰撞电离。溶剂延迟 3 min。四级杆质谱的质量扫描范围为 35~550 amu。对这 3 种农药采用选择离子模式(select ion monitoring, SIM)进行分析,检测条件如表 2 所示。

表 2 3 种农药的 GC-MS 选择离子监测条件

Table 2 Monitoring conditions for GC-MS analysis of three pesticides

农药 Pesticide	保留时间/min Retention time	定性离子(<i>m/z</i>) Qualitative ion	定量离子(<i>m/z</i>) Quantative ion
毒死蜱 chlorpyrifos	6.83	314, 258	314
高效氯氟菊酯 <i>beta</i> -cypermethrin	13.01	127, 163	163
2,4-滴丁酯 2,4-D butyl ester	6.23	175, 185, 162	175

1.2.6 农药残留检测方法的确定

按照不同农药的响应,分别配制 0.005、0.025、0.05、0.1、0.5、1 mg/L(三环唑、吡虫啉、辛硫磷、戊唑醇、炔草酯、炔草酸、精噁唑禾草灵、苯磺隆、苯醚甲环唑、2,4-滴丁酯)以及 0.025、0.05、0.1、0.5、1 mg/L(多菌灵、三唑醇、高效氯氟菊酯、三唑酮、毒死蜱)基质匹配标准溶液,在上述仪器条件下进行测定,检测其色谱峰面积,以基质匹配标样进样浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线图,以考察 15 种供试农药在各基质中的线性相关性。此外,根据添加回收试验,选择最小添加浓度作为方法的定量限(limit of quantification, LOQ)并验证。

在春小麦的麦粒空白和土壤空白基质中,分别添加 15 种供试农药混合标准液,按照 0.01、0.05、0.5 mg/kg 共 3 个添加水平分别进行添加回收试验,每个浓度设置 5 个重复,用上述分析方法测定回收率,以考察所建方法的准确度和精密度。

1.3 麦粒和麦田土壤中 15 种农药残留的检测

为掌握我国西北春小麦主产区的小麦籽粒和麦田土壤的农药残留情况,在甘肃、宁夏、青海等西北春小麦主产区,共采集了 9 个地区的 9 个小麦籽粒样品和 9 个麦田土壤样品。采样地点包括甘肃省河西走廊春小麦主产区:酒泉市肃州区(39.75°N, 98.52°E)、张掖市山丹县(38.78°N,101.08°E)、武威市凉州区黄羊镇(37.93°N,102.63°E)、金昌市永昌县(38.25°N,101.97°E);宁夏回族自治区春小麦主产区:中卫市海原县(36.57°N,105.65°E)、中卫市中宁县(37.48°N,105.67°E)、吴忠市同心县(36.98°N,105.92°E)、固原市隆德县(35.00°N,106.28°E);青海省春小麦主产区:海东市民和县(36.33°N, 102.80°E)。采取随机取样的方式在 5 个以上的采样点采集小麦籽粒和土壤样品,在田间试验小区收获的小麦籽粒,采样量不少于 3 kg,将所采的麦粒充分混匀,用四分法分取 150 g 两份,装入封口袋中。取土的深度为 0~15 cm,每个地区的采样量为 3 kg,将所采集的土壤样品除去杂物,碾碎后过 1 mm 孔径分样筛,充分混匀,采用四分法取样约 500 g,将其

装入封口袋中,所有样品均贴上标签,并放入-20℃冰箱中保存待测。

对采集的 9 个小麦籽粒样品和 9 个麦田土壤样品进行上述 15 种农药残留测定。

2 结果与分析

2.1 西北春小麦田的病虫草害发生和防治情况

经过实地调研和文献查阅,基本掌握了西北春小麦田的病虫草害发生情况。为害西北春小麦的害虫主要有麦蚜(麦长管蚜 *Sitobion miscanthi*、麦二叉蚜 *Schizaphis graminum*、禾谷缢管蚜 *Rhopalosiphum padi*)^[13]、灰翅麦茎蜂 *Cephus fumipennis*、吸浆虫(主要是麦红吸浆虫 *Sitodiplosis mosellana* 和麦黄吸浆虫 *Contarinia tritici*)、麦穗夜蛾 *Apamea sordens*、东方黏虫 *Mythimna separata*、麦蛾类(主要有麦叶爪蛾 *Penthaleus major* 和麦岩蛾 *Petrobia latens*)、麦秆蝇 *Meromyza saltatrix*,以及地下害虫金针虫、蛴螬、蝼蛄等^[4,6]。春小麦常见病害主要有条锈病(病原 *Puccinia striiformis* f. sp. *tritici*)、叶锈病(病原 *Puccinia triticina*)、白粉病(病原 *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*)、赤霉病(主要病原 *Fusarium graminearum*)、黑穗病(以由 *Tilletia foetida* 引起的光腥黑穗病和由 *Ustilago tritici* 引起的散黑穗病为主)、根腐病(病原 *Bipolaris sorokiniana*)、纹枯病(病原 *Rhizoctonia cerealis*)、全蚀病(病原 *Gaeumannomyces graminis* var. *graminis*、*G. graminis* var. *tritici*)、禾谷孢囊线虫病(病原 *Heterodera avenae*)及黄矮病(病原 *Barley yellow dwarf virus*, BYDV)^[4,6]。春小麦田的杂草主要有野燕麦 *Avena fatua* 等禾本科杂草和藜 *Chenopodium album* 等阔叶杂草。

目前,在西北春小麦生产中,化学防治措施仍被广泛用于病虫草害的防控^[7]。对于苗期麦蚜,可在播种前使用吡虫啉拌种或种衣剂进行种子包衣进行防治,兼治小麦黄矮病。此外,在麦蚜发生时,常用高效氯氟氰菊酯、抗蚜威、吡虫啉、吡蚜酮、噻虫嗪与高效氯氟氰菊酯复配剂、辛硫磷与三唑酮复配剂等

喷雾防治^[3,14-16]。对灰翅麦茎蜂,可通过秋季深翻,消灭越冬老熟幼虫,降低其羽化率和危害,也可使用高效氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、毒死蜱等进行防治。在防治中应注意统防统治,防止其迁飞^[17]。对于麦穗夜蛾,可使用拟除虫菊酯类杀虫剂氰戊菊酯、高效氯氰菊酯进行防治^[14,17]。对于小麦吸浆虫,可在预测预报的基础上^[18],一方面可采用将毒死蜱颗粒剂、毒死蜱与辛硫磷的复配颗粒剂与干细土充分搅拌均匀制成毒土后,在麦田撒施毒土防治蛹期小麦吸浆虫;另一方面,在成虫期可使用高效氯氟氰菊酯、高效氯氟氰菊酯与吡虫啉复配剂、阿维菌素与吡虫啉复配剂等喷雾防治^[3]。对于东方黏虫,可使用黑光灯、糖醋液进行物理防治,还可使用溴氰菊酯和敌百虫进行化学防治。对于麦蚜,常用吡蚜灵、阿维菌素、联苯菊酯、螺螨酯等喷雾防治。对地下害虫金针虫、蛴螬、蝼蛄,可使用辛硫磷、辛硫磷与三唑酮组成的混配剂进行种子包衣或拌种防治,兼具杀虫、杀菌活性,或使用辛硫磷颗粒剂拌毒土撒施,也可使用毒死蜱或辛硫磷灌根防治^[16,19]。

虽然可通过抗病品种的使用有效降低小麦病害的发生,但是化学防治仍在小麦病害防治中发挥着重要作用。对于小麦条锈病,除可通过选用抗锈病品种,消灭菌源,合理密植,合理施肥等措施进行预防外,还可使用三唑酮、烯唑醇、丙环唑、粉唑醇等进行拌种或喷雾防治^[3,14-16,20-21]。对于白粉病,可通过选用抗病品种,合理施用氮肥,改善田间通风透光条件,降低田间湿度,提高植株抗病性等措施进行预防^[22-23],也可用三唑酮拌种预防,或用三唑酮、丙环唑、烯唑醇、腈菌唑等喷雾治理^[16]。小麦赤霉病可通过使用抗病品种、清除田间带菌残体进行预防,此外,用多菌灵、戊唑醇、福美双、氰烯菌酯、多菌灵与三唑酮复配剂等喷雾对此病亦有较好防治效果^[24-25]。对于小麦黑穗病,可通过选用抗病品种,及早拔除病穗,防止病菌传播进行预防,也可用苯醚甲环唑、咯菌腈、戊唑醇等拌种,从根本上预防黑穗病发生^[3],此外,及时喷洒福美双或三唑酮等进行防治,也可保证小麦正常生长。对小麦根腐病,主要采用预防与加强栽培管理相结合进行治理,选择抗性较好的品种或在播种前利用丙环唑、咯菌腈、多菌灵与福美双复配剂等进行浸种和种子包衣,预防效果均较好。对于根腐病,可在发病初期利用丙环唑、多菌灵、三唑酮等喷雾进行防治,同时及时对地下害虫

进行防治,亦会取得较好防治效果^[15,26]。小麦黄矮病只能通过蚜虫传播,可通过防治蚜虫预防黄矮病的发生^[3-4,7]。

对小麦田的野燕麦等禾本科杂草,可通过深耕、适时早播、带肥下种、轮作等措施进行防治,也可通过喷施精噁唑禾草灵、炔草酯、禾草灵、野麦畏等除草剂进行防治^[7]。其中,禾草灵是一种高效选择性内吸除草剂,防治禾本科杂草效果好。随着野麦畏等除草剂的单一、长期使用,近年来,在春小麦田,双子叶杂草逐渐发展起来,危害逐年加重。对双子叶杂草如播娘蒿 *Descurainia sophia*、蒺藜 *Polygonum aviculare*、藜和芥菜 *Brassica juncea*,可采用 2,4-滴丁酯、苯磺隆、溴苯腈等除草剂进行喷雾处理,这是防除麦田阔叶杂草的有效途径。目前,在春小麦田,播前对土壤喷洒野麦畏可以防除野燕麦,在苗期喷施 2,4-滴丁酯可防除阔叶杂草^[27]。

2.2 农药残留分析方法的建立和验证

2.2.1 小麦籽粒和土壤样品的农药残留分析方法

农产品的农药残留测定,具有样品基质复杂、干扰多、农药残留量低的特点,必须进行样品的提取、净化、浓缩,再使用 GC-MS 或 LC-MS/MS 等方法检测^[28-29]。使用 10:15 的乙腈与水混合溶液作为提取液,提取小麦籽粒和土壤样品的农药残留后,再使用 100 mg C₁₈ 与 150 mg MgSO₄ 的混合物进行净化后,可成功测定小麦籽粒和土壤基质中添加的 15 种农药残留,回收率和重复性均较好。

在 LC-MS/MS、GC-MS 的分析条件下,分别测定空白小麦籽粒样品、添加农药的小麦籽粒样品、空白土壤样品、添加农药的土壤样品的 15 种农药残留情况。结果表明,在 12 种农药的多重离子检测条件下,样品基质均不干扰农药的检测,多重离子检测条件对每一种农药的特异性均较好。此外,在 GC-MS 的选择离子监测条件下,空白样品基质未干扰毒死蜱等 3 种农药的检测,SIM 对每一种农药的特异性也较好。因此,优化建立的检测小麦籽粒和土壤样品中 12 种农药的 LC-MS/MS 方法和检测 3 种农药的 GC-MS 方法,具有良好的专一性和特异性,样品基质没有产生干扰,所建相应方法可用于小麦籽粒和土壤中 15 种农药残留检测。

2.2.2 方法的准确度和灵敏度

为验证所建立的农药残留检测方法的准确度和灵敏度,测定了所建方法的线性范围、定量限、回收

率和相对标准偏差。结果表明 15 种农药在各基质中的线性相关性良好,决定系数 R^2 均在 0.99 以上。15 种农药在小麦籽粒中的回收率在 73.9% 至 107% 之间,相对标准偏差(RSD)范围为 0.3%~13.8%;土壤中 15 种农药的回收率在 70.1% 至 115.1% 之间,RSD 范围为 1.1%~15.3%。所建方法具有良好的准确性和重复性,均满足农药残留测定试验要求。

2.3 麦粒和麦田土壤实际样品中 15 种农药残留的检测

使用建立的 HPLC-MS/MS 和 GC-MS 方法,测定了 15 种农药和代谢物在小麦籽粒和麦田土壤中的残留量,结果如表 3 和表 4 所示。与 15 种农药在

我国小麦上的最大残留限量(表 3)相比,在采自西北春小麦主产区的 9 个小麦籽粒样品中,除了采自甘肃金昌的麦粒中检出戊唑醇(含量为 0.037 mg/kg),且未超标外,其余样品中 15 种农药的残留均为未检出(低于方法的定量限)(表 3)。表明,在西北春麦主产区的甘肃、宁夏、青海的小麦籽粒中,15 种农药的残留量均处于较低水平,远小于《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2016)规定的最大残留限量值。这应与在西北春小麦生产中,因为气候干燥、气温较低,病虫害发生较轻,农药施用较少有关。可见,西北春小麦的农药安全性较高。

表 3 9 个西北春小麦籽粒样品中 15 种农药残留的检测结果¹⁾

Table 3 The residue detection results of 15 pesticides in 9 spring wheat grain samples from Northwest China										
农药 Pesticide	农药残留/mg · kg ⁻¹ Pesticide residue									农药在我 国小麦上 的 MRL 值/ mg · kg ⁻¹ (GB2763- 2016)
	宁夏回族自治区 Ningxia Hui autonomous region				甘肃省 Gansu province				青海省 Qinghai province	
	中卫市 中宁县 Zhongning county, Zhongwei	中卫市 海原县 Haiyuan county, Zhongwei	吴忠市 同心县 Tongxin county, Wuzhong	固原市 隆德县 Longde county, Guyuan	张掖市 山丹县 Shandan county, Zhangye	武威市 凉州区 Liangzhou district, Wuwei	酒泉市 肃州区 Suzhou district, Jiuquan	金昌市 永昌县 Yongchang county, Jinchang	海东市 民和县 Minhe county, Haidong	
吡虫啉 imidacloprid	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05
辛硫磷 phoxim	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05
毒死蜱 chlorpyrifos	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.5
高效氯氟菊酯 beta-cypermethrin	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.2
多菌灵 carbendazim	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.5
三环唑 tricyclazole	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01*
三唑酮 triadimefon	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.2
三唑醇 triadimenol	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.2
戊唑醇 tebuconazole	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.037	<0.01	0.05
苯醚甲环唑 difenoconazole	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1
炔草酯 clodinafop-propargyl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1
炔草酸 clodinafop	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1
精噁唑禾草灵 fenoxaprop-P-ethyl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1
苯磺隆 tribenuron-methyl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05
2,4-滴丁酯 2,4-D butyl ester	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05

1) * 我国暂无三环唑在小麦上的限量信息,国际食品法典农药残留委员会(Codex Committee on Pesticide Residues, CAC)确定的临时限量值为 0.01 mg/kg。
* The MRL of tricyclazole in wheat in China does not exist. The Codex Committee on Pesticide Residues (CAC) announces that the temporary MRL of tricyclazole in wheat is 0.01 mg/kg.

西北春小麦主产区的 9 个麦田土壤样品中 15 种农药残留量的检测结果如表 4 所示。结果表明,采自甘肃、宁夏、青海的 9 个麦田土壤样品中,15 种农药均为未检出(低于方法的定量限),说明在西北春小麦主产区的甘肃、宁夏、青海的麦田土壤中农药残留水平较低。这应与西北春麦田的病虫草害发生

较轻、农药施用较少有关。另外,虽然在小麦生产中,除草剂的使用愈来愈多,对土壤的污染风险也有所增加,但是,本研究在西北春小麦主产区土壤中未检测出 5 种常用除草剂的残留,说明西北春小麦主产区土壤未被这 5 种除草剂污染。

表 4 9 个西北小麦田土壤样品中 15 种农药残留的检测结果

Table 4 The residue detection results of 15 pesticides in soil from 9 wheat fields in Northwest China

农药 Pesticide	农药残留/mg · kg ⁻¹ Pesticide residue								
	宁夏回族自治区 Ningxia Hui autonomous region				甘肃省 Gansu province				青海省 Qinghai province
	中卫市 中宁县 Zhongning county, Zhongwei	中卫市 海原县 Haiyuan county, Zhongwei	吴忠市 同心县 Tongxin county, Wuzhong	固原市 隆德县 Longde county, Guyuan	张掖市 山丹县 Shandan county, Zhangye	武威市 凉州区 Liangzhou district, Wuwei	酒泉市 肃州区 Suzhou district, Jiuquan	金昌市 永昌县 Yongchang county, Jinchang	海东市 民和县 Minhe county, Haidong
吡虫啉 imidacloprid	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
辛硫磷 phoxim	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
毒死蜱 <i>chlorpyrifos</i>	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
高效氯氟菊酯 <i>beta-cypermethrin</i>	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
多菌灵 carbendazim	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
三环唑 tricyclazole	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
三唑酮 triadimefon	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
三唑醇 triadimenol	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
戊唑醇 tebuconazole	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
苯醚甲环唑 difenoconazole	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
炔草酯 clodinafop-propargyl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
炔草酸 clodinafop	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
精噁唑禾草灵 fenoxaprop-P-ethyl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
苯磺隆 tribenuron-methyl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2,4-滴丁酯 2,4-D butyl ester	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

3 结论与讨论

本研究在调研和总结分析西北春小麦的病虫草害发生和防治情况基础上,建立了检测小麦籽粒和麦田土壤中 15 种常用农药残留的 LC-MS/MS 和 GC-MS 方法,所建方法具有良好的线性、灵敏度和特异性,方法的准确度和精密度均符合农药残留检测要求。使用所建方法检测了采自西北春小麦主产区甘肃、宁夏、青海的 9 个地区的小麦籽粒和麦田土壤样品中的 15 种常用农药残留,结果表明,仅在采自甘肃金昌的小麦籽粒样品中检出了戊唑醇,且未超过最大残留限量,在其他样品中均未检出 15 种农药的残留。由此可见,在西北春小麦和土壤中常用农药残留水平很低,低于仪器检测限,食品安全性和环境的农药安全性均较高。在后续评估中,可根据病虫害的发生和农药使用情况,继续评估小麦和土壤环境的农药残留,为指导农药的减量安全使用、保障小麦食品安全、土壤环境安全提供依据。

参考文献

[1] 雷仲仁,郭予元,李世访. 中国主要农作物有害生物名录 [M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2014: 26.

[2] 李光博,曾士迈,李振歧. 小麦病虫草鼠害综合治理[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,1990: 532.

[3] 陈万权. 小麦重大病虫害综合防治技术体系[J]. 植物保护, 2013, 39(5): 16-24.

[4] 张旭东,万信,王德民,等. 甘肃省小麦主要病虫害及预报方法概述[J]. 甘肃气象,1999,17(3): 10-13.

[5] 王鹤龄,张强,王润元,等. 增温和降水变化对西北半干旱区春小麦产量和品质的影响[J]. 应用生态学报,2015,26(1): 67-75.

[6] 张庆和. 春小麦病虫害发生及防治措施[J]. 河南农业,2018 (5): 16-17.

[7] 中国农药信息网[EB/OL]. <http://www.icama.org.cn/hysj/index.jhtml>.

[8] 沈燕,封超年,范琦,等. 苏中地区小麦籽粒和土壤中有机磷农药残留分析[J]. 扬州大学学报(农业与生命科学版),2004, 25(4): 30-34.

[9] 金涛,段劲生,高同春. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定双氯磺草胺和氟氯吡氧乙酸在小麦和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报,2018,20(4): 468-476.

[10] 袁河,赵振宇,吴建霞,等. 程序升温汽化-气相色谱-三重四级杆串联质谱法(PTV-GC-MS/MS)同时测定小麦中的 109 种农药残留[J]. 酿酒科技,2016(6): 120-128.

[11] 刘丽,彭茂民,夏虹. 湖北省小麦质量状况调查与分析[J]. 湖北农业科学,2017,56(24): 4872-4873.

[12] 史晓婷,陈婷. 徐州市 2018 年收获的小麦质量调查报告[J]. 现代面粉工业,2018(6): 30-33.

药性的比较[J]. 植物保护, 1996, 22(5): 3-6.

- [16] 蔡春霞, 李茂业, 陈德鑫, 等. 八株蜡蚧轮枝菌的生物学特性及其对烟蚜致病性的影响[J]. 中国烟草科学, 2018, 39(5): 86-93.
- [17] 张慧, 吴圣勇, 李娟, 等. 不同培养基继代培养球孢白僵菌对西花蓟马毒力和产孢量的影响[J]. 中国农业科学, 2016, 49(15): 2977-2987.
- [18] 张璐璐, 吴圣勇, 王帅宇, 等. 防治蓟马的球孢白僵菌 SDDZ-9 菌株液体发酵工艺优化[J]. 中国农业科学, 2015, 48(15): 2985-2994.
- [19] 方大琳. 4 株蜡蚧轮枝菌对扶桑绵粉蚧的毒力测定[J]. 福建林业, 2018(1): 42-45.
- [20] 韩珍珍, 谢映平, 薛皎亮, 等. 不同基质多代培养对蛱虫病原真菌蜡蚧霉毒力的影响[J]. 微生物学报, 2010, 50(2): 211-221.
- [21] 黄鹏, 余德亿, 姚锦爱, 等. 蜡蚧轮枝菌生物学特性及其与榕

母管蓟马毒力的相关性[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(11): 172-177.

- [22] 黄大庆, 姚剑. 球孢白僵菌菌株产孢量及其与毒力关系的研究[J]. 宿州师专学报, 2004(2): 106-108.
- [23] 刘智辉, 陈守文, 郭志红, 等. 球孢白僵菌胞外蛋白酶和几丁质酶活性与对亚洲玉米螟毒力的相关性分析[J]. 华中农业大学学报, 2005, 24(4): 364-368.
- [24] 林海萍, 魏锦瑜, 毛胜凤, 等. 球孢白僵菌蛋白酶、几丁质酶、脂肪酶活性与其毒力相关性[J]. 中国生物防治, 2008(3): 290-292.
- [25] 蒲蛰龙, 李增智. 昆虫真菌学[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1996: 76-111.
- [26] 彭国雄, 张永军, 杨星勇, 等. 球孢白僵菌不同世代菌株胞外蛋白酶与毒力的关系[J]. 中国生物防治, 2000(2): 61-64.

(责任编辑: 田 喆)

(上接 59 页)

- [13] 张乃芹, 于凌春, 王明友, 等. 小麦蚜虫抗性现状 & 综合治理策略[J]. 江西农业学报, 2007, 19(8): 50-52.
- [14] 韩启虎. 大通县春小麦主要病虫害的发生特点及防治措施[J]. 现代农业科技, 2013(14): 149-150.
- [15] 孟克. 柴达木盆地春小麦病虫害防治措施和技术[J]. 青海农技推广, 2017(4): 39-40.
- [16] 孙向春, 贾玉娟. 酒泉市春小麦复种冬油菜套种饲用甜高粱高效栽培技术[J]. 中国糖料, 2018, 40(3): 63-64.
- [17] 马麟, 侯生英, 张贵. 青海春小麦主要病虫害的发生与综合防治[J]. 青海农林科技, 2004(2): 14-16.
- [18] 武予清, 赵文新, 蒋月丽, 等. 小麦红吸浆虫成虫的黄色粘板监测[J]. 植物保护学报, 2009, 36(4): 381-382.
- [19] 曹雅忠, 李克斌, 尹姣. 浅析我国地下害虫的发生与防治现状[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 389.
- [20] 谢水仙, 陈万权, 陈扬林, 等. 天水市小麦有害生物综合防治技术体系[J]. 植物保护学报, 1995, 22(3): 251-255.
- [21] 曹世勤, 何理, 陈杰新, 等. 平凉市崆峒区小麦条锈菌越冬调查初报[J]. 中国植保导刊, 2018, 38(1): 34-36.
- [22] 王万军, 曹世勤, 王晓明, 等. 小麦已知抗白粉病基因在甘肃省的有效性及其在抗病育种中的利用价值[J]. 江苏农业科学,

2016, 44(6): 187-190.

- [23] 曹世勤, 何理, 陈杰新, 等. 2016 年平凉市崆峒区小麦白粉病发生特点及防控策略[J]. 甘肃农业科技, 2017(7): 64-66.
- [24] 邵振润, 周明国, 仇剑波, 等. 2010 年小麦赤霉病发生与抗性调查研究及防控对策[J]. 农药, 2011, 50(5): 385-389.
- [25] 钱兰娟, 李宝, 许永进, 等. 防治小麦赤霉病的杀菌剂应用情况分析[J]. 农药科学与管理, 2019, 40(5): 18-22.
- [26] 侯生英. 24%福·醇悬浮种衣剂包衣防治春小麦根腐病[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2007, 25(4): 52-54.
- [27] 陈志国, 郜和臣, 张怀刚, 等. 青海柴达木盆地都兰地区农田杂草的综合防治[J]. 安徽农业科学, 2003, 31(3): 363-364.
- [28] FAN Yinjun, SHI Xueyan. Characterization of the metabolic transformation of thiamethoxam to clothianidin in *Helicoverpa armigera* larvae by SPE combined UPLC-MS/MS and its relationship with the toxicity of thiamethoxam to *Helicoverpa armigera* larvae [J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1061-1062: 349-355.
- [29] 刘丰茂. 农药质量与残留实用检测技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

(责任编辑: 田 喆)

(上接 63 页)

- [4] 金怡, 石利利, 单正军, 等. 代森锰锌及其代谢产物在荔枝与土壤中的残留动态[J]. 农村生态环境, 2005, 21(2): 58-61.
- [5] 秦冬梅, 徐应明, 黄永春, 等. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 305-309.
- [6] 冯秀琼, 李璇, 赵秋霞, 等. 代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在苹果及土壤中的残留研究[J]. 农药, 1997, 36(5): 31-33.
- [7] 简韬, 杨仁斌, 杨周宁, 等. 代森锰锌在辣椒和土壤中的残留动态[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14167-14169.

- [8] JIAN Tao, YANG Renbin, ZHOU Yang, et al. Residue dynamics of mancozeb in *Capsicum annuum* Linn and soil [J]. Plant Diseases and Pests, 2011, 2(3): 45-48.
- [9] 方楠, 侯志广, 张中北, 等. 代森锰锌在芦笋和豇豆中的残留消解动态[J]. 农药, 2018, 57(2): 127-129.
- [10] 吴振旺, 余宏傲, 黄金生. 代森锰锌在杨梅果实中的残留动态及安全使用技术研究[J]. 现代农业科技, 2009(24): 169.

(责任编辑: 田 喆)