

定西市马铃薯块茎和土壤中 3 种农药的残留分析

杨 阳^{1,2}, 解 钧^{1,2}, 吴 迟^{1,2}, 刘新刚^{1,2}, 吴小虎^{1,2}, 董丰收^{1,2}, 徐 军^{1,2}, 郑永权^{1,2}

(1. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193; 2. 植物病虫害生物学国家重点实验室, 北京 100193)

摘要: 对定西市马铃薯示范区以及周围农户 2019 年马铃薯块茎和土壤中啞菌酯、吡唑醚菌酯、吡虫啉的残留进行了测定。结果表明, 啞菌酯、吡唑醚菌酯、吡虫啉在马铃薯块茎中的残留量分别为 0.044、ND、ND mg/kg, 均低于对照组的浓度 0.067、0.218、0.009 3 mg/kg, 并低于国际食品法典委员会(CAC)规定的最高残留量 0.10、0.02、0.50 mg/kg。此外, 在示范区马铃薯土壤中未检出啞菌酯、吡唑醚菌酯、吡虫啉。表明示范区啞菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉的使用, 在马铃薯上是安全的, 且对土壤无污染。

关键词: 马铃薯; 啞菌酯; 吡唑醚菌酯; 吡虫啉; 残留

中图分类号: S532 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2020)10-0040-05

[doi:10.3969/j.issn.1001-1463.2020.10.009](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1463.2020.10.009)

Residue Analysis of Three Pesticides in Potato Tuber and Soil in Dingxi

YANG Yang^{1,2}, XIE Jun^{1,2}, WU Chi^{1,2}, LIU Xingang^{1,2}, WU Xiaohu^{1,2}, DONG Fengshou^{1,2}, XU Jun^{1,2}, ZHENG Yongquan^{1,2}

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China; 2. State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China)

Abstract: In this study, the residues of azoxystrobin, pyrazolide and imidacloprid in potato tuber and soil in Dingxi demonstration and surrounding farms in 2019 were measured. The results showed that the residue of azoxystrobin, pyrazolide and imidacloprid in potato tuber were 0.044, ND and ND mg/kg, respectively, which were lower than the concentrations of 0.067 mg/kg, 0.218 mg/kg and 0.009 3 mg/kg in the surrounding farms, and also lower than the maximum residue limit (MRL) of 0.1 mg/kg, 0.02 mg/kg and 0.5 mg/kg as determined in

收稿日期: 2020-07-03

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0800806)。

作者简介: 杨 阳(1987—), 女, 安徽淮北人, 助理研究员, 博士, 主要从事农药风险评估工作。联系电话: (010)62815938。Email: 80mars@163.com。

通信作者: 郑永权(1987—), 男, 广东高州人, 研究员, 主要从事农药科学使用、农药残留、农药环境毒理、农药污染生物修复、植物源农药和化学生态学等研究工作。联系电话: (010)62815938。Email: zhengyongquan@ippcaas.cn。

- detecting sorting signals in proteins and predicting their subcellular localization[J]. Trends in Biochemical Sciences, 1999, 24(1): 34-36.
- [9] 张小雪, 潘香羽, 李发弟, 等. 绵羊 ESR 基因生物信息学分析[J]. 甘肃农业科技, 2014 (9): 30-33.
- [10] 张小雪, 李发弟, 王维民. 绵羊 ANXA10 基因生物信息学分析[J]. 甘肃农业科技, 2016(6): 5-8.
- [11] 叶方寅. 信号肽假说的提出及证实[J]. 国外医学分子生物学分册. 1999, 21(6): 377-379.
- [12] 孔繁良. 基于二级结构的蛋白质三级结构预测[D]. 济南: 济南大学, 2016: 3-27.

(本文责编: 郑立龙)

the International Food Code Commission (CAC). Moreover, azoxystrobin, pyrazolide and imidacloprid were not detected in potato soil in the demonstration area. The results showed that the application scheme of pyrazolides, pyrazoides and imidacloprid in the demonstration area was safe in potato and had no pollution to the soil.

Key words: Potato; Azoxystrobin; Pyrazolide; Imidacloprid; Residue

甘肃定西市地处内陆腹地，地形复杂，气候差异大，中北部干旱少雨，南部高寒阴湿，其气候类型属南温带半湿润—中温带半干旱区，大陆性季风气候明显。总的特征是光能较丰富，热量资源不足，雨热同季，降水稀少且变率大，气候干燥，气象灾害频繁。年均气温 5.7~7.7℃，东南暖湿气流受阻，大陆性气候特征明显，四季分明，夏无酷暑，冬无严寒。年降水量 400~600 mm，无霜期 142 d，日照充足，适宜种植马铃薯。马铃薯是定西特产、中国国家地理标志产品。十二五以来，定西市马铃薯种植规模趋于稳定，产业效益不断增加，繁育体系不断完善，良种推广步伐加快，产业链条有效延伸，技术集成日益成熟。经过不懈的努力，甘肃省定西市已成为脱毒种薯生产力全国第一的地区，为马铃薯种植全国三大主产区之一，所产马铃薯品质上佳^[1-3]。

马铃薯由于其自身特点，在生长发育过程中病虫害发病率较高。随着市场上对马铃薯品质要求的不断提高，对绿色有机生态马铃薯的需求日益增加，而病虫害以及农药残留污染无疑成为阻碍马铃薯品质提高的障碍。晚疫病是马铃薯生产中最主要的常发性病害^[4-5]，在定西市不同地区、不同品种间均有不同程度的发生，平均病田率 68.2%。发生面积占马铃薯播种面积的 45.35%，平均发病率 78.4%，经测平均产量损失率 17.15%。鉴于马铃薯病虫害发病率较高，在马铃薯生长过程中化学农药的使用量还是相当大。目前，防治马铃薯晚疫病的主要方法仍为培育抗病品种与化学防治相结合的防治措施^[6]。此外，蚜虫是马铃薯的主要虫害之一，近年来有爆发趋势^[7-8]。现阶段蚜虫的防治还主要是依靠化学农药。嘧菌酯是甲氧

基丙烯酸酯类杀菌剂^[9]，通过抑制真菌的呼吸作用破坏病菌的能量合成，高效、广谱，可用于马铃薯晚疫病防治^[10]。吡唑醚菌酯为新型广谱杀菌剂，为线粒体呼吸抑制剂。即在细胞色素合成中阻止电子转移，具有保护、治疗、叶片渗透传导作用对黄瓜白粉病、霜霉病和香蕉黑星病、叶斑病、菌核病等有较好的防治效果，亦可防治马铃薯晚疫病^[11-12]。吡虫啉是烟碱类超高效杀虫剂，具有广谱、高效、低毒、低残留的特点，害虫不易产生抗性，并有触杀、胃毒和内吸等多重作用，可用于蚜虫防治^[13-15]。为了提高定西市马铃薯安全质量管理水平，根据定西市当地农药使用情况，我们对 2019 年定西市马铃薯示范区以及周围农户马铃薯块茎以及土壤中嘧菌酯、吡唑醚菌酯、吡虫啉进行定性、定量检测。

1 材料与方法

1.1 试验设备与仪器

1.1.1 仪器设备 安捷伦 6470LC/TQ、高速匀浆机、离心机、恒温水浴振荡器、快速混匀器、电子天平、精密移液枪、氮吹仪以及其他实验室常用设备。

1.1.2 试剂 嘧菌酯(99%，沈阳化工研究院)、吡唑醚菌酯(98%，沈阳化工研究院)、吡虫啉(99.1%，沈阳化工研究院)、甲酸胺(色谱纯)、乙腈(分析纯)、氯化钠(分析纯)、PSA(乙二胺-N-丙基硅烷)、无水硫酸镁(分析纯)。

1.2 试验方法

1.2.1 标准曲线绘制 将 0.005、0.010、0.020、0.050、0.080 以及 0.100 mg/L 工作溶液，采用高效液相色谱—质谱系统，以标准工作液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

1.2.2 最终残留试验 从定西市安定区鲁家沟镇小岔口村马铃薯示范区田块中随机采集生长正常、无病害、成熟的马铃薯块茎 2 kg。用土钻随机取 5~10 个点, 采土样 1~2 kg, 去除草木土块等杂物, 8 h 内运回实验室, 混匀缩分至 250 g。土样同时测定水分含量, 用于校正至干基残留量。采集南寨镇三合村、海升果业 A 区以及南寨镇庄科村农户区马铃薯及土壤样品为对照。保存至温度为 -20 ℃ 的冰柜中备用。

1.2.3 样品前处理 马铃薯块茎样品参考 GB 23200.113 前处理方法: 准确称取样品 10.0 g, 加 4 g 硫酸镁和 1 g 氯化钠, 加 10 mL 酸化乙腈提取, 震荡 1 min 离心, 取 1 mL 用 25 mg PSA 和 150 mg 硫酸镁净化离心, 待测。土壤样品参考 GB 23200.113 前处理方法: 称 5 g 样品, 加 4 g 硫酸镁和 1 g 氯化钠, 加 10 mL 酸化乙腈提取, 震荡 1 min 离心, 取 1 mL 用 25 mg PSA 和 150 mg 硫酸镁净化离心, 待测。

1.2.4 仪器条件 色谱柱: Agilent Eclipse PlusC₁₈, RRHD 1.8 μm, 2.1 mm × 50 mm; 柱温: 40 ℃; 进样量: 2 μL; 电离源模式: 电喷雾离子化; 电离源极性: 正模式; 雾化气: 氮气; 离子喷雾电压: 4 000 V; 干燥气温度: 250 ℃; 干燥气流速: 11 L/min。

2 结果与分析

2.1 方法标准曲线

马铃薯块茎中的嘧菌酯、吡唑醚菌酯

以及吡虫啉标准工作溶液的进样量与色谱峰面积存在显著的线性关系, 其线性方程分别为: $y=6\ 771.5x-4\ 251.4$ ($R^2=0.999\ 8$); $y=3\ 724.3x-3\ 626.8$ ($R^2=0.999\ 6$); $y=708.8x$ ($R^2=0.998\ 1$)(表1), 在 0.005~0.100 mg/L 质量浓度范围内, 线性关系良好。

土壤中的嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉标准工作溶液的进样量与色谱峰面积存在显著的线性关系, 其线性方程分别为: $y=8\ 477.4x$ ($R^2=0.998\ 6$); $y=4\ 753.9x-102.5$ ($R^2=0.999\ 4$); $y=479.5x-126.1$ ($R^2=0.999\ 5$)(表2), 在 0.005~0.100 mg/L 质量浓度范围内, 线性关系良好。

2.2 方法灵敏度、准确度及精密度

2.2.1 方法灵敏度 采用最低检出浓度来表征本方法的灵敏度。在上述实验条件下, 嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉最低检出浓度均为 0.001 mg/kg。

2.2.2 准确度及精密度 准确度及精密度采用添加回收率和相对标准差(RSD)来表示。按上述方法, 得到 0.001、0.010、0.050 mg/kg 3 个浓度的添加回收率结果(表 3、表 4), 均符合农药残留分析的要求。

2.3 最终残留量

2.3.1 嘧菌酯最终残留量 示范区马铃薯块茎中嘧菌酯的残留量为 0.044 mg/kg, 低于对照组的 0.067 mg/kg; 示范区、对照组土壤中均未检出嘧菌酯(表 5、表 6)。

2.3.2 吡唑醚菌酯最终残留量 示范区的马

表 1 马铃薯茎中嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉标准曲线方程及相关系数

农药	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
嘧菌酯	0.005~0.100	$y=6\ 771.5x-4\ 251.4$	0.999 8
吡唑醚菌酯	0.005~0.100	$y=3\ 724.3x-3\ 626.8$	0.999 6
吡虫啉	0.005~0.100	$y=708.8x$	0.998 1

表 2 土壤中嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉标准曲线方程及相关系数

农药	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数
嘧菌酯	0.005~0.100	$y=8\ 477.4x$	0.998 6
吡唑醚菌酯	0.005~0.100	$y=4\ 753.9x-102.5$	0.999 4
吡虫啉	0.005~0.100	$y=479.5x-126.1$	0.999 5

表3 马铃薯块茎中嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉的添加回收率

农药	添加浓度 /(mg/kg)	添加回收率/%					平均回收率 /%	相对标准偏差 /%
		1	2	3	4	5		
嘧菌酯	0.001	101.6	93.1	98.3	98.7	91.6	96.7	4.3
	0.010	101.0	100.7	103.6	99.1	102.6	101.4	1.7
	0.050	91.9	94.4	92.0	92.7	93.0	92.8	1.1
吡唑醚菌酯	0.001	106.9	103.4	105.0	98.9	107.2	104.3	3.2
	0.010	112.8	108.3	110.5	106.5	112.2	110.1	2.4
	0.050	99.4	105.4	102.1	99.9	98.6	101.1	2.7
吡虫啉	0.001	133.3	127.9	131.6	134.0	124.1	130.2	3.2
	0.010	72.8	72.4	73.2	69.1	71.4	71.8	2.3
	0.050	67.9	68.3	66.3	68.6	67.3	67.7	1.3

表4 马铃薯田土壤中嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉的添加回收率

农药	添加浓度 /(mg/kg)	添加回收率/%					平均回收率 /%	相对标准偏差 /%
		1	2	3	4	5		
嘧菌酯	0.001	84.4	84.1	85.5	85.3	86.3	85.1	1.0
	0.010	93.7	96.6	93.7	97.6	93.6	95.0	2.0
	0.050	93.9	93.1	91.0	91.2	92.0	92.2	1.3
吡唑醚菌酯	0.001	104.0	98.7	95.5	97.9	101.9	99.6	3.4
	0.010	101.4	100.4	100.3	99.7	98.9	100.1	0.9
	0.050	103.2	102.4	101.5	95.6	97.1	100.0	3.4
吡虫啉	0.001	92.0	88.6	84.7	106.9	108.0	96.0	11.2
	0.010	85.0	85.7	82.6	94.2	91.8	87.9	5.6
	0.050	88.7	86.6	88.1	87.8	88.4	87.9	0.9

铃薯块茎中未检出吡唑醚菌酯, 低于对照组的 0.218 mg/kg; 示范区、对照组土壤中均未检出吡唑醚菌酯(表5、表6)。

表5 2019年甘肃定西市马铃薯示范区与对照组马铃薯块茎中农药残留

地点	检测农药	平均残留量 /(mg/kg)	残留降低值 ^① /%
示范区	嘧菌酯	0.044*	34
	吡唑醚菌酯	ND*	100
	吡虫啉	ND*	100
对照组	嘧菌酯	0.067	
	吡唑醚菌酯	0.218	
	吡虫啉	0.009 3	

①残留降低值= [(对照组-示范区)/对照组], 下表同。

表6 2019年甘肃定西市马铃薯示范区与对照组马铃薯土壤中农药残留

地点	检测农药	平均残留量 /(mg/kg)	残留降低值 /%
示范区	嘧菌酯	ND	
	吡唑醚菌酯	ND	
	吡虫啉	ND	
对照组	嘧菌酯	ND	
	吡唑醚菌酯	ND	
	吡虫啉	ND	

2.3.3 吡虫啉最终残留量 示范区马铃薯块茎中未检出吡虫啉, 低于对照组的 0.009 3 mg/kg; 示范区、对照组土壤中未检出吡虫啉(表5、表6)。

3 小结与讨论

甘肃定西市安定区是全国马铃薯主产区之一, 所产马铃薯产量高、品质好。但是由于种植年限长, 重茬普遍, 以及其干旱少雨的气候原因, 致使马铃薯病害严重、产量下降、品质降低^[16-19]。为防治其病虫害, 目前仍多采用化学防治方法。导致农药残留严重^[20]。甘肃省定西市安定区示范区采用绿色防控技术, 即农业防控、物理防控、化学防控、生物防控等相结合, 以期达到农药残留量降低的目的。

本研究采集示范区和对照组中的马铃薯以及土壤, 利用一系列化学分析手段, 检测示范区以及农户区在防治马铃薯晚疫病以及蚜虫过程中使用的嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉的残留量, 进而评价示范区农药残留

是否降低。结果表明, 嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉的标准曲线符合线性关系, 且标准溶液的准确度和精确度符合《农药残留试验准则》的要求。马铃薯块茎中的嘧菌酯、吡唑醚菌酯、吡虫啉的残留量为 0.044、ND、ND mg/kg, 低于对照组 0.067、0.218、0.009 3 mg/kg, 且均低于国标规定的相应最大残留限量。示范区、对照组土壤中嘧菌酯、吡唑醚菌酯均未检出。表明甘肃省定西市安定区示范区马铃薯块茎中嘧菌酯、吡唑醚菌酯以及吡虫啉残留量降低 25% 以上, 3 种农药制剂在马铃薯上施用是安全的, 尚未对土壤造成污染。

参考文献:

- [1] 魏周全, 陈爱昌, 韩相鹏, 等. 定西市马铃薯晚疫病发病原因及防控措施[J]. 甘肃农业科技, 2013(8): 39-40.
- [2] 马海龙, 王小平. 定西市水土保持生态建设中存在的问题及建议[J]. 甘肃农业科技, 2013(8): 40-41.
- [3] 康明蛟, 陈相伟. 定西市马铃薯重金属残留监测[J]. 农技服务, 2020, 37(4): 23-24.
- [4] 肖春芳, 田恒林, 张舒, 等. 45% 霜霉威·咪唑菌酮悬浮剂对马铃薯晚疫病的防治效果[J]. 植物保护, 2014, 40(2): 171-174; 183.
- [5] 先丹, 李丹, 郭国雄, 等. 五种不同药剂防控马铃薯晚疫病田间效果研究[J]. 农技服务, 2014, 31(8): 72; 74.
- [6] 高雪, 赵冬梅, 朱杰华, 等. 5 种杀菌剂对马铃薯晚疫病田间防效比较[J]. 中国植保导刊, 2016, 36(5): 51-53; 28.
- [7] 陈元生, 廖忠明, 涂小云. 赣南桉树品种(系)对桉树枝瘿姬小蜂的抗性研究[J]. 北方园艺, 2015, 39(11): 106-109.
- [8] EDWARD B R, DAVID W R. Aphid-transmitted potato rnmases: the importance of understanding vector biology[J]. American Journal of Potato Research, 2002, 79(5): 353-386.
- [9] 陈勇达, 钱训, 郑振山, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜中嘧菌酯残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(10): 2955-2960.
- [10] 范朝辉, 王利超, 高永民, 等. 一种制备嘧菌酯及其中间体的高效催化剂[J]. 农药, 2019, 58(7): 483-486.
- [11] 范子耀, 王文桥, 孟润杰, 等. 吡唑醚菌酯与苯醚甲环唑混合物对茄链格孢的联合毒力及其对马铃薯产量的影响[J]. 农药学报, 2011, 13(6): 591-596.
- [12] 杨丽娟, 柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂—吡唑醚菌酯[J]. 现代农药, 2012, 11(4): 46-50; 56.
- [13] ELHAMADY S E, KUBIAK R, DERBALAH A S, et al. Fate of imidacloprid in soil and plant after application to cotton seeds [J]. Chemosphere, 2008, 71(11): 253-257.
- [14] SIMMS L C, ESTER A, WILSON M J. Control of slug damage to oilseed rape and wheat with imidacloprid seed dressings in laboratory and field experiments [J]. Crop Protection, 2005, 25(6): 549-555.
- [15] 王圣印, 刘永杰, 周仙红, 等. 新烟碱类杀虫剂吡虫啉的研究进展[J]. 江西农业学报, 2012, 24(3): 76-79.
- [16] 王培伦, 马伟青. 脱毒马铃薯 X 病毒再感染及运转速度研究[J]. 山东农业科学, 1999(6): 36-37.
- [17] 姜华年, 刘喜才, 郭志平. 马铃薯高产施肥效果的研究[J]. 安徽农业科学, 2005(12): 2282
- [18] 凌永胜, 沈清景, 叶贻勋, 等. 加工型马铃薯原原种扩繁的种植密度研究[J]. 福建农业学报, 2004(1): 24-27.
- [19] 肖莉, 胡建风. 净作条件下马铃薯不同密度群体产量初探[J]. 贵州农业科学, 2003(3): 46-47.
- [20] 杨莹. 定西市安定区马铃薯土传病害综合防治试验[J]. 现代农业科技, 2020(1): 99-101.

(本文责编: 杨杰)