



常雪森,王宇欣,张明,王召,孙楠,陈建华,胡彬,马金海,马栋豪,李劲松. 基于LC-MS/MS技术土壤中14种除草剂残留的检测方法[J]. 中国农业大学学报, 2025,30(07):184-195.

CHANG Xuemiao, WANG Yuxin, ZHANG Ming, WANG Zhao, SUN Nan, CHEN Jianhua, HU Bin, MA Jinhai, MA Donghao, LI Jinsong. Detection method for 14 herbicide residues in soil based on LC-MS/MS technology[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2025,30(07):184-195.

DOI: 10.11841/j.issn.1007-4333.2025.07.16

基于LC-MS/MS技术土壤中14种除草剂残留的检测方法

常雪森¹ 王宇欣^{1*} 张明² 王召² 孙楠¹ 陈建华³ 胡彬⁴
马金海⁵ 马栋豪⁵ 李劲松⁶

- (1. 中国农业大学 水利与土木工程学院, 北京 100083;
2. 平顶山市平丰种业有限责任公司, 河南 平顶山 467001;
3. 平顶山市农业科学院, 河南 平顶山 467001;
4. 北京市植物保护站, 北京 100193;
5. 平顶山市韭都农业科技有限公司, 河南 平顶山 467001;
6. 杭州谱育科技发展有限公司, 杭州 311305)

摘要 以河南省平顶山市现代农业研发基地为研究对象,建立土壤中苯达松、2甲4氯及氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂的快速检测方法,采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS),通过分步提取结合C₁₈固相萃取净化,使用ACQUITY UPLC® HSS T3柱,以体积分数为1%甲酸水溶液-乙腈为流动相梯度,结合电喷雾正/负离子切换多反应监测模式进行定量分析,采用LC-MS/MS进行定量。试验结果表明:1)14种除草剂的质量分数为0.05~10 μg/kg时,进样量与对应的峰面积间呈良好的线性关系,相关系数 $r \geq 0.99$,加标回收率为88.79%~119.48%;2)非健康生长地块中健康和非健康韭菜根际土中乙草胺的残留量均高于健康生长地块的健康韭菜根际土,表明乙草胺的残留可能与韭菜非健康生长存在潜在关联。本研究为国产LC-MS/MS仪器的应用提供了技术支撑,也为农田除草剂溯源及农产品安全评估提供了技术参考。

关键词 LC-MS/MS; 除草剂残留; 土壤; 检测技术

中图分类号 S481.8;O657.63

文章编号 1007-4333(2025)07-0184-12

文献标志码 A

Detection method for 14 herbicide residues in soil based on LC-MS/MS technology

CHANG Xuemiao¹, WANG Yuxin^{1*}, ZHANG Ming², WANG Zhao², SUN Nan¹,
CHEN Jianhua³, HU Bin⁴, MA Jinhai⁵, MA Donghao⁵, LI Jinsong⁶

- (1. College of Water Resources & Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;
2. Pingfeng Seed Industry Company, Pingdingshan 467001, China;
3. Pingdingshan Academy of Agricultural Sciences, Pingdingshan 467001, China;
4. Beijing Plant Protection Station, Beijing 100183, China;
5. Pingdingshan Jiudu Agricultural Technology Company, Pingdingshan 467001, China;
6. Hangzhou Spectrum Technology Development Company, Hangzhou 311305, China)

Abstract The Modern Agricultural Research and Development Base in Pingdingshan City, Henan Province,

收稿日期: 2024-11-15

基金项目: 平顶山市重大科技专项(2020ZD19);现代农业产业技术研究体系专项(CARS-23-C02)

第一作者: 常雪森(ORCID:0009-0005-2205-7061),博士研究生,E-mail:1239965989@qq.com

通讯作者: 王宇欣(ORCID:0000-0003-0291-495X),副教授,主要从事作物互作机理研究,E-mail:wangyuxin@cau.edu.cn

was selected as the research object. A rapid method for the determination of bendazone, 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, flusulfenoxuron and a total of 11 sulfonylurea herbicides in soil was established. Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) technology was adopted. Samples were cleaned-up by stepwise extraction coupled with C_{18} solid-phase extraction, and quantified by an ACQUITY UPLC® HSS T3 column using a 1% formic acid aqueous solution-acetonitrile as mobile phase gradient. Combined with electrospray positive/negative ion switching multiple reaction monitoring mode, samples were quantitatively analyzed by using LC-MS/MS. The results showed that: 1) A good linear relationship was observed between the injection mass fraction and the corresponding peak areas for the 14 herbicides at mass fractions ranging from 0.05 to 10 $\mu\text{g/kg}$, with the correlation coefficient of $r \geq 0.99$. The spiked recoveries ranged from 88.79% to 119.48%; 2) The residues of acetamiprid in the inter-root soils of healthy and unhealthy leeks in non-healthy growing soil were higher than that in healthy leek inter-root soil, suggesting that ethofumesate residues might be potentially associated with unhealthy leek growth. In conclusion, this study provides technical support for the application of domestic LC-MS/MS instruments, and technical reference for the traceability of herbicides in farmland and the safety assessment of agricultural products.

Keywords LC-MS/MS; herbicide residues; soil; detection technology

为减少杂草竞争以提高作物产量,化学除草剂已成为现代农业不可或缺的一部分^[1]。磺酰脲类除草剂^[2]、2甲4氯^[3]及苯达松^[4]因其对多数阔叶类杂草的去除效果显著,在水稻、小麦、玉米、及棉花田中广泛使用。然而,不正确的施用方式可能导致环境污染^[5],并引起作物药害,影响作物产量和品质^[6],磺酰脲类除草剂在碱性土壤中水解作用较慢导致残留积累^[7];2甲4氯因其具有高毒性已被其他除草剂所取代^[8];苯达松通过径流和沥滤向地表和地下水输送,被世界卫生组织认定为危险污染物^[9]。因此,建立一种操作简单,精确性高的除草剂土壤残留检测方法对保障农业生态环境的安全与可持续发展具有重要的现实意义。

目前,关于除草剂残留检测前处理的技术主要有:1)基质固相分散萃取(MSPDE)^[10]、固相萃取(SPE)^[11]和固相微萃取(SPME)^[12]广泛应用于农药残留分析,但这些方法存在基质适应性差、操作复杂、污染风险高、效率与成本失衡等问题,在农药检测中难以兼顾精准性与经济性;2)动态微波辅助萃取(MAE)结合液相微萃取可用于谷物中有机氯农药的检测^[13],但该方法在操作过程中会导致热不稳定农药的分解,且需要配备专用的微波萃取仪,基层实验室普及率较低;3)凝胶渗透色谱法(GPC)促进了果蔬农残检测技术的发展^[14],但由于其仅能根据分子量大小分离目标化合物,对结构近似或者极性相似的农药难以有效分离,且环保性较差;5)加速溶剂萃取-QuEChERS联用法实现了土壤样品中

增塑剂的有效检测^[15],应用广泛,但缺陷包括有基质适应性不佳、存在热敏性风险及设备依赖性强等。在除草剂残留检测技术方面:1)气相色谱技术(GC)^[16]和高效液相色谱法(HPLC)^[17]仍是主流方法,具有高灵敏度和稳定性,但需复杂的前处理且仪器昂贵;2)气相色谱质谱法(GC-MS)^[18]和高效液相色谱-质谱技术^[19]通过高分辨率质谱实现精准定性和定量,但设备成本高、操作复杂,多用于实验室最终确认。因此,需要构建同时能兼顾精准性、经济性与适用性的解决方案,实现多目标物同步检测与复杂基质干扰的有效克服的除草剂检测方法。

本研究拟采用谱育科技发展有限公司开发的液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS),构建全流程检测技术体系,系统测定土壤中苯达松、2甲4氯及氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂的残留量,以期为农田除草剂溯源及农产品安全评估提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 取样地及取样方法

河南省平顶山市农业科学院现代农业研发基地在育种过程中发现,多年种植玉米(*Zea mays* L.)、小麦(*Triticum aestivum* L.)的地块回收后种植韭菜时出现了非健康生长的现象,表现为韭菜根系无法生长、叶片白化、植株矮小,且影响时间最长可达4年,对当地韭菜品质和产量造成严重影响。这种现象引发了对地块历史管理方式及土壤健康状况的关注。

2022年10月28日,选择管理方式相似的株龄4年左右露天栽培的‘航研998’韭菜,采集健康生长地块的健康韭菜根际土(HH)、非健康生长地块的健康韭菜根际土(NH)、非健康生长地块的非健康韭菜根际土(NN)3个样品,每个样品2次平行取样,采集韭菜田附近未喷施过除草剂的土壤作为空白土壤样本。根据 Courchesne 等^[20]根际区土壤取样方法,沿韭菜基部挖取根系,抖落根部附着的疏松土壤,留下与根系结合紧密且大约附着根系1 mm左右的土壤,pH为7.8,有机质含量28 g/kg,置于聚乙烯袋中,于-40℃冻干8 h后研磨过2 mm筛^[21]。

1.2 主要试剂及仪器

主要试剂:烟嘧磺隆、甲磺隆、胺苯磺隆、噻吩磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、2甲4氯、氟磺胺草醚、苯达松、氯嘧磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、乙草胺,北京百欧博伟生物技术有限公司;甲醇、乙腈均为色谱纯级,Honeywell;去离子水,自制;甲酸铵,CAS编号为540-59-2,西安天茂化工有限公司。

主要仪器:EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪,杭州谱育科技发展有限公司;固相萃取柱,杭州谱育科技发展有限公司;XW-80A 涡旋混合器,上海沪西分析仪器厂;AX224ZH 电子天平,常州奥豪斯仪器有限公司;H1650-W 高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;QB-9002 快速振荡器,中国 Kylin-Bell 公司;KS-500EI 超声波清洗机,宁波海曙科生超声设备有限公司;KL-UP-2V-10 超纯水机,台湾艾柯公司;NDK200-2N 氮吹仪,杭州米欧仪器有限公司;0.22 μm 有机滤膜,芜湖吉豪净化技术有限责任公司及其他实验室常规设备。

1.3 试验方法

1.3.1 样品提取及净化

考虑到14种除草剂结构中含有C—O、C—N或C—F键,为减少前处理时土壤样品中pH和含水量对目标化合物回收率的影响,本研究对不同的除草剂采用不同的前处理方式。

氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂前处理^[22]:称取10 g土壤样品于具塞离心管中,加入30 mL 50 mmol/L 乙酸铵甲醇-水溶液,其中乙酸铵甲醇溶液与水的体积比为9:1;在涡旋混合器上涡旋

2 min,超声20 min,之后于4 500 r/min条件下离心5 min,取上清液于100 mL容量瓶中,按上述步骤重复提取1遍,离心后合并上清液,用去离子水定容到100 mL,调节pH至4.5,待C₁₈固相萃取柱富集并净化。

净化:用5 mL甲醇和5 mL水活化并平衡C₁₈固相萃取柱,当液面到达填料顶部时,迅速将提取液转移至净化柱上,控制流速在6 mL/min,样品全部上样,用10 mL去离子水淋洗,8 mL乙腈洗脱,洗脱液收集于试管中,室温下液氮吹干,采用1 mL初始流动相溶解残渣,过0.22 μm有机滤膜,至进样小瓶中,待LC-MS/MS检测。

苯达松除草剂前处理^[23]:称取5 g土壤样品于100 mL具塞离心管中,加入5 mL体积分数为1%的甲酸溶液、10 mL乙腈和3 g氯化钠,涡旋2 min,之后于4 500 r/min条件下离心5 min,取上清液,过0.22 μm有机滤膜,至进样小瓶中,待LC-MS/MS检测。

2甲4氯除草剂前处理^[24]:准确称取5 g土壤样品,加入0.04 mol/L的氢氧化钠溶液30 mL,室温条件下振荡50 min,超声10 min,之后于3 500 r/min条件下离心5 min,取15 mL上清液,磷酸调至pH<3.0,加入5.0 g氯化钠、20 mL乙酸乙酯后超声20 min,振荡10 min,3 500 r/min离心3 min,取上清液5 mL液氮吹干,2.5 mL体积分数1%的甲酸溶液定容,过0.22 μm有机滤膜,至进样小瓶中,待LC-MS/MS检测。

1.3.2 色谱及质谱条件

色谱条件:三重四极杆液质联用仪,型号为ACQUITY UPLC® HSS T3色谱柱,其中柱长为100 mm,内径2.1 mm,粒径1.8 μm,柱温40℃;流速0.3 mL/min,进样量10 μL;采用梯度洗脱,流动相为体积分数0.1%的甲酸水溶液(A)和乙腈(B)。梯度洗脱程序:0~2 min,90%A,10%B;2~8 min,50%A,50%B;8~10 min,5%A,95%B;10~12 min,90%A,10%B。

质谱条件:采用电喷雾离子源正/负离子扫描;多反应监测模式;毛细管高压4.8 kV,-4.5 kV;真空接口温度110℃;去溶剂气温度450℃;雾化气流量1.5 L/min;反吹气流量1.0 L/min;去溶剂气流量6 L/min。14种除草剂质谱检测条件见表1。

表 1 14 种除草剂质谱检测条件

Table 1 Conditions for mass spectrometry analysis of 14 pesticide components

除草剂 Herbicide	母离子质荷 (m/z) Parent ion mass-to-charge ratio	子离子质荷比 (m/z) Atomic mass-to-charge ratio	锥孔电压/V Cone hole voltage	碰撞能量/eV Collision energy
烟嘧磺隆 Nicosulfuron	411.20	213.10 [*] 、182.10	10	12、18
甲磺隆 Metsulfuron-methyl	382.10	167.10 [*] 、141.10	10	18、18
胺苯磺隆 Amidosulfuron	411.20	196.10 [*] 、168.10	10	12、20
噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	388.10	141.10 [*] 、141.10	10	17、24
甲嘧磺隆 Sulfometuron-methyl	365.00	150.05 [*] 、107.05	10	20、40
醚苯磺隆 Triasulfuron	402.10	167.00 [*] 、141.05	10	18、22
氯磺隆 Chlorsulfuron	358.10	167.10 [*] 、141.10	10	19、18
氟磺胺草醚 Fomesafen	437.00	286.00 [*] 、316.00	50	25、23
氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	415.10	186.10 [*] 、213.00	10	20、14
苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl	411.05	149.15 [*] 、182.15	10	19、20
吡嘧磺隆 Pyrazosulfuron-ethyl	415.00	182.00 [*] 、139.00	10	20、42
乙草胺 Acetochlor	270.50	224.00 [*] 、148.20	10	10、32
2 甲 4 氯 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	199.00	141.10 [*] 、105.00	50	13、34
苯达松 Bentazone	238.90	132.00 [*] 、196.80	50	26、23

注：子离子中有*表示定量离子或主要检测离子，用于目标物的准确定量分析，与碰撞能量第一列相对应；无*表示辅助检测离子，主要用于验证目标物的存在或作为定量离子的补充，与碰撞能量第二列相对应。

Note: Sub-ions with * indicate quantitative ions or primary detection ions, which are used for accurate quantitative analysis of the target and correspond to the first column of the collision energy. No * indicates auxiliary detection ions, which are mainly used to verify the presence of the target or as a supplement to the quantitative ions, and correspond to the second column of the collision energy.

1.4 方法验证

1.4.1 准确度和精密度

根据 NY/T 788—2018《农作物中农药残留试验准则》^[25]，对本方法的准确度和精密度分别用回收率及相对标准偏差进行衡量。在 2 个空白基质中同时添加 14 种除草剂。第 1 个基质中氟磺胺草醚和 11 种磺酰脲类除草剂的质量分数均为 1 μg/kg、苯达松和 2 甲 4 氯均为 0.5 μg/kg；第 2 个基质中氟磺胺草醚和 11 种磺酰脲类除草剂的质量分数均为 10 μg/kg、苯达松和 2 甲 4 氯均为 5 μg/kg。静置约 30 min。按照 1.3.1 节中所述方法进行处理，按 1.3.2 节中所述方法进行检测。

1.4.2 线性关系与检出限

称取 14 种除草剂混合标准溶液 10 mg，置于 10 mL 容量瓶中，用色谱纯乙腈定容至 10 mL，经空白土壤基质液稀释后，氟磺胺草醚和 11 种磺酰脲类除草剂的混合工作液质量分数为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5 μg/kg，苯达松和 2 甲 4 氯工作液的质量分数为 0.1、0.2、0.4、1、2、4、10 μg/kg。按照前述 1.3.1 节和 1.3.2 节进行测定，以待测化合物的质量

分数为横坐标(X)，峰面积(响应值)为纵坐标(Y)建立标准曲线。

1.4.3 基质效应

基质效应(ME)是指样品中目标分析物以外的共洗脱化合物对目标分析物的电离过程有显著的干扰，从而影响目标分析物定量分析的准确度和重现性的现象^[22]。本研究采用基质匹配标曲法降低基质效应的影响。ME 计算公式^[26]为：

$$ME = \left(\frac{S_m}{S_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中： S_m 和 S_s 分别为基质匹配标准曲线和溶剂匹配标准曲线的斜率。当 ME 值为 -20%~20% 时，基质效应可以忽略；否则为基质增强/减弱效应。

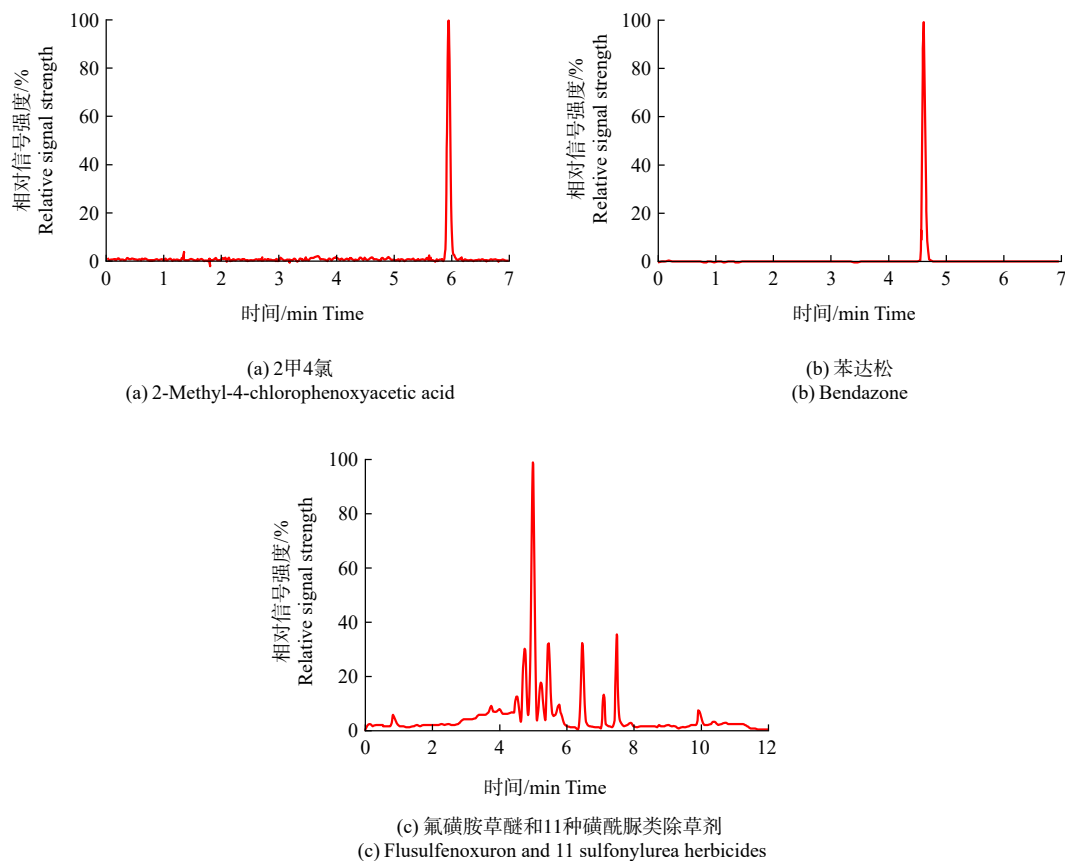
分别取超纯水样品，不添加内标及待测物质，进行 1.3.1 节所述前处理。将最终获得的提取液充分混合，作为基质效应评估的基质空白溶液。向 1 mL 基质空白溶液中加入 2 μg 的 14 种除草剂类混合标准溶液配置质量浓度为 2 μg/mL 的系列标准工作液，用流动相配置相同浓度的纯溶剂标准溶液制作校准曲线，混合完全后进行测定并计算。

2 结果与分析

2.1 空白土壤基质加标测试结果

通过离子色谱法对空白土壤基质分别添加2甲

4氯、苯达松及氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂的检测结果见图1,表明在空白基质土壤中成功检测到了所添加的目标化合物,且未观察到明显的基质干扰,证明了本方法在定量分析目标化合物的有效性。



相对信号强度(纵坐标)为检测信号强度相对于最大信号强度的百分比。

The relative signal strength (vertical coordinate) is the percentage of the detected signal strength relative to the maximum signal strength.

图1 空白土壤基质中加标离子色谱检测图

Fig. 1 Plot of spiked ion flow chromatographic detection in blank soil matrices

2.2 定量限和线性范围的确定

空白土壤基质中添加氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂的质量分数为 $0.05\sim 5\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,12种除草剂的质量分数与峰面积响应值呈良好的线性关系,相关系数 $r\geq 0.9969$;同时2甲4氯、苯达松在 $0.1\sim 10\mu\text{g}/\text{kg}$ 时也与峰面积响应值呈良好的线性关系($r\geq 0.9953$),均满足NY/T 3151—2017《农药登记土壤和水中化学农药分析方法建立和验证指南》^[27]中线性回归方程($Y=aX+b$)的 $r\geq 0.99$ 的要求。并以不同加标水平下空白基质样品的峰面积响应为基准,按信噪比 $S/N=3$ 计算检出限, $S/N=10$ 计算定量下限。14种除草剂的检出限、定量限

及线性关系见表2。

2.3 回收率及精密度

分别选取氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂各 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 的土壤基质溶液,以及 $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 苯达松和2甲4氯,连续进样6次,考察保留时间与峰面积的重复性,该浓度下,14种除草剂峰面积相对标准偏差(RSD)均 $<7.5\%$,保留时间RSD值均 $<0.5\%$,重复性良好,表明本研究所使用的LC-MS/MS仪器具有良好的稳定性,同时验证了操作流程的规范性和方法的准确性。

将14种除草剂的标准溶液添加到空白土壤基质中,进行低、高2个水平的加标回收测试,结果见

表 2 14 种除草剂的检出限、定量限及线性关系

Table 2 Limit of detection, limit of quantification and linearity of 14 herbicide compounds

除草剂 Herbicide	线性范围/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Linear range	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Limit of detection	定量限/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) Limit of quantification
烟嘧磺隆 Nicosulfuron	0.05~5	$Y=957\ 887.143\ 3X+21\ 292.692\ 9$	0.999 1	0.003 8	0.012 8
甲磺隆 Metsulfuron-methyl	0.05~5	$Y=1\ 402\ 020.0317X+38\ 912.958\ 2$	0.998 5	0.002 6	0.008 8
胺苯磺隆 Amidosulfuron	0.05~5	$Y=1\ 774\ 205.380\ 6X+14\ 968.903\ 5$	0.996 9	0.001 8	0.006 0
噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	0.05~5	$Y=923\ 971.971\ 3X+2\ 689.922\ 8$	0.995 8	0.002 8	0.009 2
甲嘧磺隆 Sulfometuron-methyl	0.05~5	$Y=6\ 985\ 990.254\ 7X+276\ 787.410\ 2$	0.997 2	0.000 5	0.001 7
醚苯磺隆 Triasulfuron	0.05~5	$Y=661\ 668.612\ 3X+8\ 345.481\ 2$	0.999 4	0.004 3	0.014 5
氯磺隆 Chlorimuron-ethyl	0.05~5	$Y=638\ 877.978\ 5X+16\ 196.525\ 7$	0.999 8	0.005 2	0.017 2
2 甲 4 氯 2-Methyl-4- chlorophenoxyacetic acid	0.1~10	$Y=77\ 166.344\ 1X+198.778\ 4$	0.999 7	0.003 9	0.006 6
氟磺胺草醚 Fomesafen	0.05~5	$Y=22\ 420.571\ 0X+399.511\ 8$	0.999 9	0.002 3	0.007 6
苯达松 Bentazone	0.1~10	$Y=261\ 300.754\ 9X+17\ 916.349\ 0$	0.995 3	0.002 1	0.012 5
氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	0.05~5	$Y=874\ 236.247\ 8X-5\ 454.397\ 9$	0.995 3	0.001 4	0.004 8
苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl	0.05~5	$Y=2\ 309\ 781.003\ 1X-16\ 464.257\ 1$	0.999 4	0.001 6	0.005 3
吡嘧磺隆 Pyrazosulfuron-ethyl	0.05~5	$Y=2\ 634\ 254.0407X-8\ 725.566\ 7$	0.997 2	0.000 8	0.002 7
乙草胺 Acetochlor	0.05~5	$Y=135\ 336.718\ 4X+684.561\ 1$	0.998 2	0.010 5	0.035 0

注: X 为待测除草剂的质量分数, $\mu\text{g}/\text{kg}$; Y 为峰面积响应值。Note: X denotes the mass fraction of the herbicide to be tested in $\mu\text{g}/\text{kg}$, and Y denotes the peak area response value.

表 3。14 种除草剂峰面积响应值的 RSD 为 2.31%~7.98%, 加标回收率为 88.97%~119.48%, 满足 NY/T 3151—2017《农药登记 土壤和水中化学农药

分析方法建立和验证指南》^[23]对分析方法精密度和准确度的要求, 表明本方法适用于土壤中除草剂的检测。

表 3 空白土壤基质中 14 种除草剂检测的峰面积精密度和不同加标浓度下的回收率

Table 3 Peak area precision and recovery at different spiked concentrations for the detection of 14 herbicides in blank soil matrices							
除草剂 Herbicide	加标量/($\mu\text{g}/\text{kg}$) Marked quantity	RSD ^① /%	回收率 ^② /%	除草剂 Herbicide	加标量/($\mu\text{g}/\text{kg}$) Marked quantity	RSD/%	回收率/% Recovery rate
氟磺胺草醚 Fomesafen	1.0	4.52	117.20	醚苯磺隆 Triasulfuron	1.0	6.77	105.10
	10.0	4.92	111.81		10.0	7.05	101.69
氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	1.0	2.40	100.55	烟嘧磺隆 Nicosulfuron	1.0	5.89	90.71
	10.0	2.97	104.91		10.0	5.23	88.79
吡嘧磺隆 Pyrazosulfuron-ethyl	1.0	3.46	103.13	甲磺隆 Metsulfuron-methyl	1.0	5.09	110.63
	10.0	3.59	102.83		10.0	5.63	113.42
乙草胺 Acetochlor	1.0	2.89	95.27	甲嘧磺隆 Sulfometuron-methyl	1.0	3.81	103.75
	10.0	3.15	94.66		10.0	4.06	98.20
2 甲 4 氯 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	0.5	3.21	98.82	氯磺隆 Chlorsulfuron	1.0	7.13	118.52
	5.0	3.06	102.11		10.0	7.98	119.04
苯达松 Bentazone	0.5	2.51	119.25	胺苯磺隆 Amidosulfuron	1.0	4.37	110.83
	5.0	2.61	119.48		10.0	4.79	101.99
噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	1.0	5.49	102.43	苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl	1.0	2.31	95.37
	10.0	5.92	102.14		10.0	2.64	98.99

注:①RSD,峰面积相对标准偏差,为6次重复试验的标准偏差与其平均值之比;②回收率,能够从样品中准确识别并定量检测出已知添加量的目标除草剂的比例,为6次重复测定的平均值。
Note: ①RSD, relative standard deviation of peak area, is the ratio of the standard deviation of six replicate tests to its mean value. ② Recovery rate, the proportion of target herbicides that can be accurately identified and quantitatively detected from the samples at a known added amount, is the average of six replicate determinations.

2.4 田间实际样品测定

为进一步验证所建立方法在实际田间土壤样本中的应用效果, 根据 NY/T 3151—2017《农药登记土壤和水中化学农药分析方法建立和验证指南》^[23], 对平顶山市农业现代研发基地采集的土壤样品中14种除草剂进行测定。

图2示出不同碰撞能量(CE)下健康生长地块的健康韭菜根际土除草剂检出色谱图。在健康生长地块的健康韭菜根际土中检出了氟磺胺草醚, 保留时间约为6.76 min, 残留量为0.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 乙草胺残留量为0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 而2甲4氯的残留量 $<0.02 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

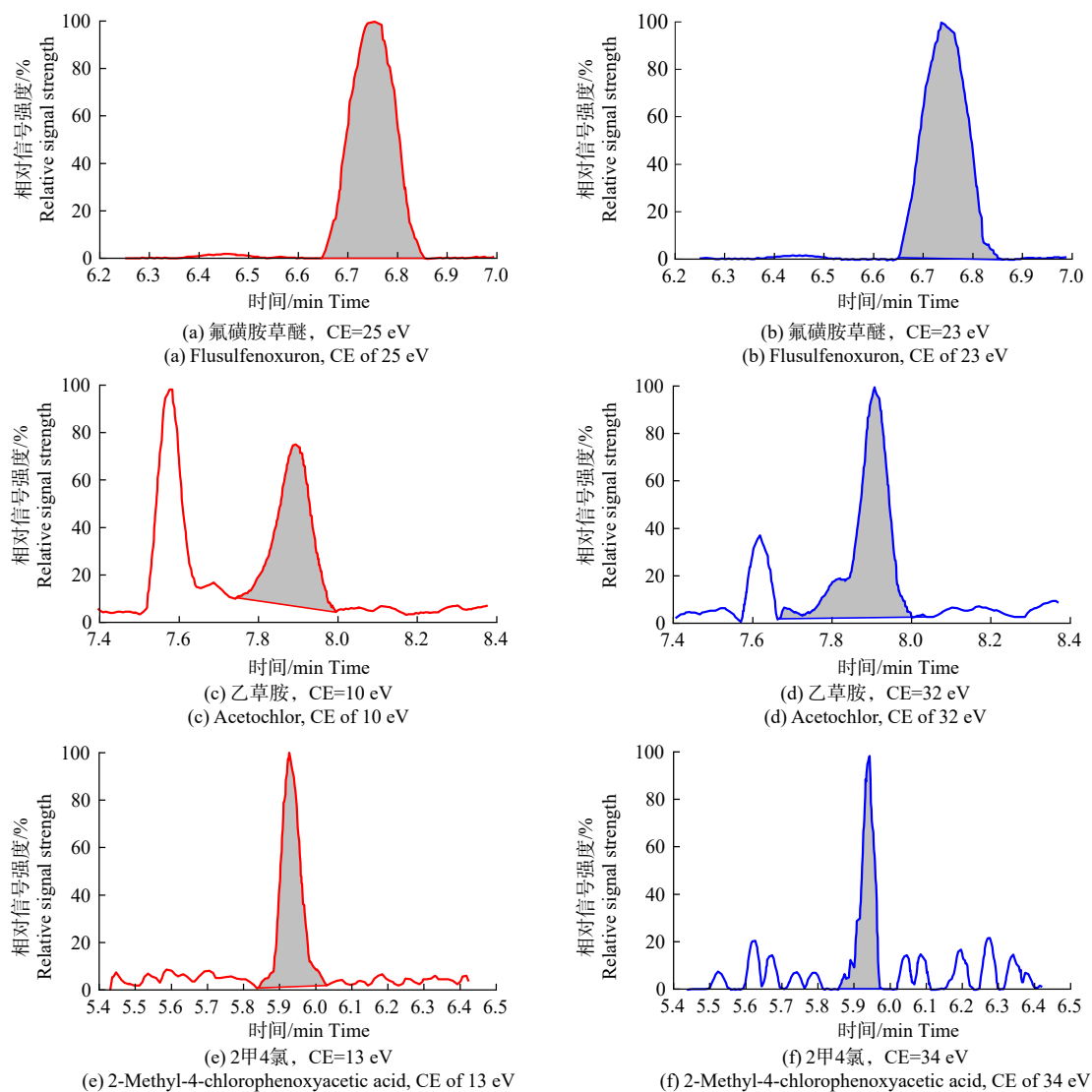


图2 不同碰撞能量(CE)下健康生长地块的健康韭菜根际土除草剂检出色谱图

Fig. 2 Chromatogram of herbicide detection in the inter-root soil of healthy leeks from healthy growing plots at different collision energies (CE)

图3和图4分别示出不同碰撞能量(CE)下非健康生长地块的健康和非健康韭菜根际土中残留的除草剂色谱图。在非健康生长地块的健康和非健康韭菜根际土中, 检出了乙草胺和2甲4氯, 2个重复样本的检测结果显示: 健康韭菜根际土中, 乙草

胺的残留量分别为0.26、0.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 非健康韭菜根际土中乙草胺残留量分别为0.26、0.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 且2甲4氯的残留量仍低于0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均未检出氟磺胺草醚。

田间采集的健康和非健康土壤样品中14种除

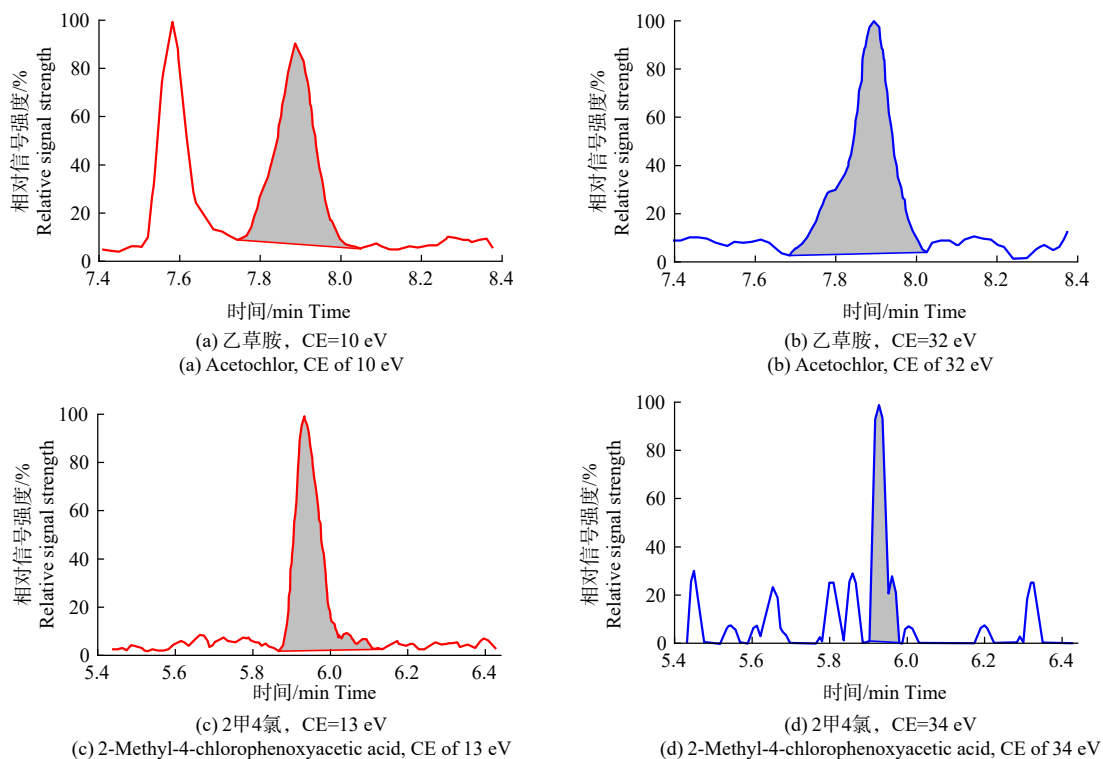


图3 不同碰撞能量(CE)下非健康生长地块的健康韭菜根际土除草剂检出色谱图

Fig. 3 Herbicide detection chromatograms of healthy leek inter-root soil from non-healthy growing plots at different collision energies (CE)

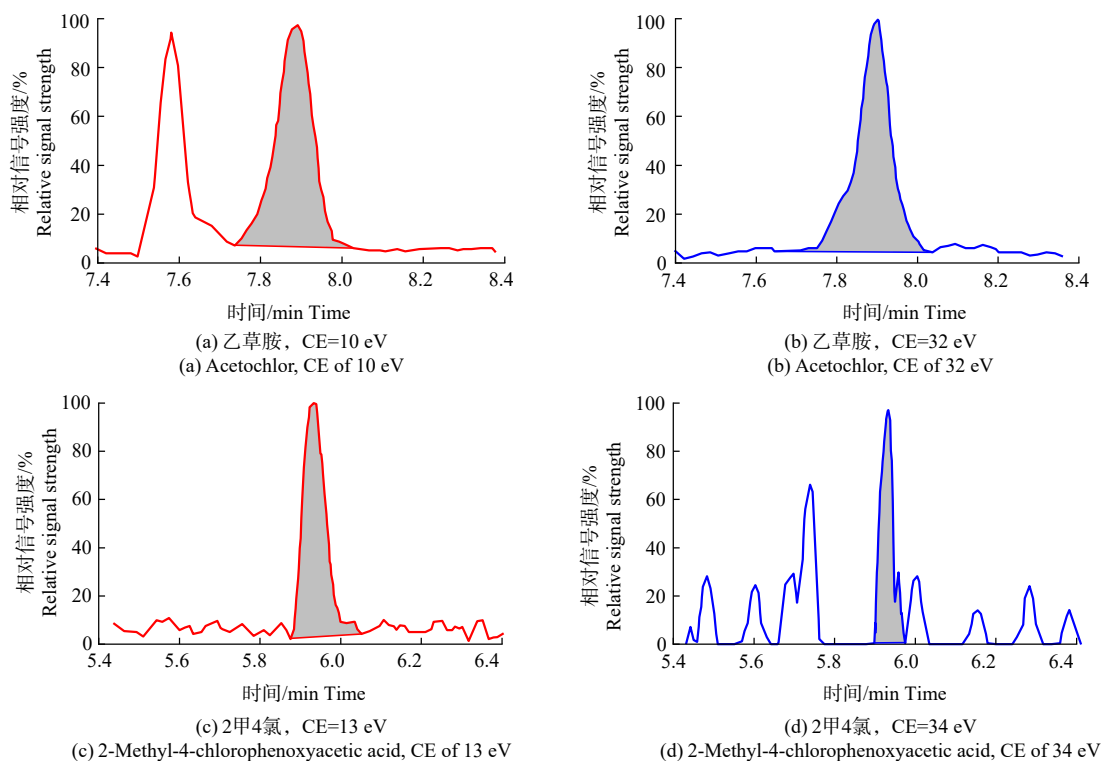


图4 不同碰撞能量(CE)下非健康生长地块的非健康韭菜根际土除草剂检出色谱图

Fig. 4 Chromatogram of herbicide detection in the inter-root soil of non-healthy leeks from non-healthy growing plots at different collision energies (CE)

草剂的质量分数见表 4：所有批次的土壤均有 2 甲 4 氯检出，但低于 0.02 μg/kg；并且所有批次的土壤中也都检出乙草胺的残留，区别在于健康生长地块的健康韭菜根际土中检出的乙草胺残留量低

于 0.21 μg/kg，而非健康生长地块的韭菜根际土中检出的乙草胺残留量均大于健康地块的健康韭菜根际。此外，在健康生长地块的健康韭菜根际土中检出氟磺胺草醚 0.83 μg/kg。

表 4 田间采集的健康和非健康土壤样品中 14 种除草剂的质量分数

Table 4 Mass fractions of 14 herbicides in healthy and non-healthy soil samples collected in the field						μg/kg
除草剂 Herbicide	HH1	HH2	NH1	NH2	NN1	NN2
烟嘧磺隆 Nicosulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲磺隆 Metsulfuron-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
胺苯磺隆 Amidosulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND
噻吩磺隆 Thifensulfuron-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲嘧磺隆 Sulfometuron-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
醚苯磺隆 Triasulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND
氯磺隆 Chlorsulfuron	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2 甲 4 氯 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
氟磺胺草醚 Fomesafen	0.83	0.83	ND	ND	ND	ND
苯达松 Bentazone	ND	ND	ND	ND	ND	ND
氯嘧磺隆 Chlorimuron-ethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苄嘧磺隆 Bensulfuron-methyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
吡嘧磺隆 Pyrazosulfuron-ethyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙草胺 Acetochlor	0.21	0.19	0.30	0.26	0.26	0.34

注：HH 为健康生长地块的健康韭菜根际土；NH 为非健康生长地块的健康韭菜根际土；NN 为非健康生长地块的非健康韭菜根际土；后面数字 1 和 2 表示同一处理内的不同样本。ND 表示该除草剂在对应样本中未被检出。

Note: HH is healthy leek inter-root soil from a healthy growing plot. NH is healthy leek inter-root soil from a non-healthy growing plot. NN is non-healthy leek inter-root soil from a non-healthy growing plot. 1 and 2 indicate different samples within the same treatment. ND denotes the herbicide is not detected in the corresponding sample.

3 讨论与结论

本研究采用 LC-MS/MS 技术对平顶山市农业科学院现代农业研发基地韭菜土壤根际土进行除草剂残留检测，结果显示：虽然 2 甲 4 氯、乙草胺及氟磺胺草醚的残留量均未超出食品安全国家标准，但非健康生长地块的韭菜根际土壤中乙草胺的残留量较高，这可能会对韭菜的生长造成了一定的负面影响。此外，氟磺胺草醚的检出也提示了土壤中可能存在的除草剂残留问题。尽管土壤中除草剂残留可能不是导致韭菜非健康生长的唯一因素，但它们的存在，特别是乙草胺残留量的增加，可能对韭菜的健康生长产生了不利影响。

本研究通过简化流程，缩短操作时间以及降低背景干扰等措施，优化前处理和色谱-质谱条件，实

现了对韭菜栽培土壤中 14 种除草剂残留的高效、准确测定。试验结果表明，在氟磺胺草醚和 11 种磺酰脲类除草剂的质量分数为 0.05 ~10 μg/kg 时，与对应的峰面积呈现良好的线性关系 ($r \geq 0.99$)，以及苯达松和 2 甲 4 氯的质量分数为 0.1 ~10 μg/kg 时，也表现出同样良好的线性关系 ($r \geq 0.99$)。说明本方法的检出限较低，能够满足对土壤中微量除草剂残留的检测需求。同时，加标回收率试验表明，14 种除草剂的加标回收率均在 88.79%~119.48%，重复性良好，表明此方法具有较高的准确度和精密度。

在方法性能方面，本研究对前处理和色谱-质谱条件进行了细致优化。样品采用 50 mmol/L 乙酸铵甲醇-水溶液，其中乙酸铵甲醇溶液与水的体积比为 9:1，并通过 LC-MS/MS 在电喷雾离子源和多反

应检测模式下进行检测。此方法成功测定了包括苯达松、2甲4氯及氟磺胺草醚和11种磺酰脲类除草剂在内的14种除草剂残留,表明该方法具有足够的灵敏度能满足韭菜栽培土壤中除草剂残留的检测需求。

通过对空白基质加标样品的分析,验证了所建立方法的有效性,结合实际田间样品的测试进一步证实了本方法在真实环境中的适用性,为农业生产中除草剂溯源及农产品安全评估提供强有力的支持。该技术在提升检测效率和数据分析能力的同时降低了检测成本,促进了检测体系的标准化建设。本方法的应用推广将助力农田除草剂溯源,为农产品安全评估与农业可持续发展提供技术支持。

参考文献 Reference

- [1] Zhang Z P. Development of chemical weed control and integrated weed management in China[J]. *Weed Biology and Management*, 2003, 3(4): 197-203
- [2] 杨森, 吴勇, 刘洪明. 磺酰脲类除草剂的研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 14-21
Yang S, Wu Y, Liu H M. Research progress of sulfonylurea herbicides [J]. *Modern Agrochemicals*, 2022, 21(2): 14-21 (in Chinese)
- [3] Mäder P, Stache F, Engelbart L, Huhn C, Hochmanová Z, Hofman J, Poll C, Kandeler E. Effects of MCPA and difenoconazole on glyphosate degradation and soil microorganisms [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 362: 124926
- [4] Grillo-Avila D, Antón-Pardo M, Armengol J, Puche E, Carballeira R, Moratalla-López J, Palacios-Abella J F, López I, Crettaz Minaglia M C, Amador P, Rochera C, Picazo A, Mesquita-Joanes F, Camacho A, Rico A. Effects of the herbicide bentazone on the structure of plankton and benthic communities representative of Mediterranean coastal wetlands: A mesocosm experiment[J]. *Hydrobiologia*, 2024: 1-20
- [5] Khalid S, Shahid M, Murtaza B, Bibi I, Natasha, Naeem M A, Niazi N K. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134645
- [6] Carena L, Fabbri D, Passananti M, Minella M, Pazzi M, Vione D. The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide bentazone in natural surface waters[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125705
- [7] 张维, 浦惠明, 胡茂龙, 张洁夫, 朱红利, 高建芹. 磺酰脲类除草剂对抗性油菜田间杂草的防除效果及安全性评价[J]. 中国油料作物学报, 2023, 45(2): 334-340
Zhang W, Pu H M, Hu M L, Zhang J F, Zhu H L, Gao J Q. Control effect and safety evaluation of sulfonylurea herbicides on weeds in resistant rape fields[J]. *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2023, 45(2): 334-340 (in Chinese)
- [8] Chiew A L, Page C B, Clancy D, Mostafa A, Roberts M S, Isbister G K. 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) and bromoxynil herbicide ingestion[J]. *Clinical Toxicology*, 2018, 56(5): 377-380
- [9] 向太和, 杨剑波, 黄大年. 水稻突变体对除草剂苯达松敏感致死的机理研究[J]. 农药, 2004, 43(5): 217-220, 232
Xiang T H, Yang J B, Huang D N. Mechanism of susceptibility in a rice mutation conferring lethal susceptibility to the herbicide bentazon [J]. *Pesticides*, 2004, 43(5): 217-220, 232 (in Chinese)
- [10] Wang X L, Qiao X G, Ma Y, Zhao T, Xu Z X. Simultaneous determination of nine trace organophosphorous pesticide residues in fruit samples using molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(16): 3821-3827
- [11] Martínez-Pérez-Cejuela H, Pravcová K, Česlová L, Simó-Alfonso E F, Herrero-Martínez J M. Zeolitic imidazolate framework-8 decorated with gold nanoparticles for solid-phase extraction of neonicotinoids in agricultural samples[J]. *Mikrochimica Acta*, 2021, 188(6): 197
- [12] 楚耀娟, 张雪娜, 向孝哲, 李秀娟. 分子印迹阵列固相微萃取用于检测果蔬中多种有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 310-315
Chu Y J, Zhang X N, Xiang X Z, Li X J. Determination of multiple organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables by molecularly imprinted array solid phase microextraction [J]. *Food Science*, 2021, 42(6): 310-315 (in Chinese)
- [13] Li G J, Zhang X, Liu T T, Fan H X, Liu H C, Li S Y, Wang D W, Ding L. Dynamic microwave-assisted extraction combined with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop for the analysis of organochlorine pesticides in grains followed by GC[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2021, 10(3): 375-382
- [14] 张新玉, 冯婉莹, 马盛龙. 果蔬农残分析中凝胶渗透色谱法的运用分析[J]. 现代食品, 2018, 24(5): 126-128
Zhang X Y, Feng W Y, Ma S L. Analysis of gel permeation chromatography in fruit and vegetable pesticide analysis [J]. *Modern Food*, 2018, 24(5): 126-128 (in Chinese)
- [15] 唐会智, 宋冬梅. 加速溶剂萃取-QuEChERS-气相色谱质谱联用法测定土壤中增塑剂[J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(1): 105-110
Tang H Z, Song D M. Detection of plasticizers in soil by accelerated solvent extraction-QuEChERS-gas chromatography mass spectrometry [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2023, 29(1): 105-110 (in Chinese)
- [16] 石静. 气相色谱技术在农药残留检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2021(23): 154, 156
Shi J. Application of gas chromatography technology in pesticide residue detection [J]. *China Food Safety Magazine*, 2021(23): 154, 156 (in Chinese)
- [17] 王博, 侯德粉. 4种常用除草剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2020, 59(5): 343-346
Wang B, Hou D F. Determination of four components using in herbicides by HPLC[J]. *Agrochemicals*, 2020, 59(5): 343-346 (in Chinese)
- [18] Nolte J, Mayer H, Khalifa M A, Linscheid M. GC/MS of methylated phenoxyalkanoic acid herbicides[J]. *Science of the Total Environment*, 1993, 132(2-3): 141-146
- [19] Liu L, Rao L, Li W, Zhou W W, Li B T, Tang L M. Detection of Glyamifop residues in rice and its environment by the QuEChERS method combined with HPLC-MS [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105157
- [20] Courchesne F, Krutys N, Legrand P. Labile zinc concentration and free copper ion activity in the rhizosphere of forest soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3): 635-642
- [21] Khaled O, Ryad L, Eissa F. Determination of tetracycline residues in potatoes and soil by LC-MS/MS: Method development, validation, and

- risk assessment[J]. *Food Chemistry*, 2024, 461: 140841
- [22] 曹鑫伟. 几种表面活性剂对苯达松在土壤中吸附淋溶的影响[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2017
- Cao X W. Effects of several surfactants on adsorption and leaching of bentazon in soil [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2017 (in Chinese)
- [23] GA/T 2066—2023 法庭科学 生物检材中甲噻磺隆等21种磺酰胺类除草剂筛选 液相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023
- GA/T 2066—2023 Forensic Sciences: Screening methods for 21 sulfonylurea herbicides including sulfometuron-methyl in biological samples by LC-MS [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023 (in Chinese)
- [24] 廖敏, 单淑芳, 李胜男, 刘琼琼, 潘凡. 二甲四氯在水稻中残留分析方法的研究[J]. 宿州学院学报, 2018, 33(9): 103-106
- Liao M, Shan S F, Li S N, Liu Q Q, Pan F. Exploration into the method of analyzing residue of chipton in paddy [J]. *Journal of Suzhou University*, 2018, 33(9): 103-106 (in Chinese)
- [25] NY/T 788—2018 农作物中农药残留试验准则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018
- NY/T 788—2018 Guidelines for testing pesticide residues in crops [S]. Beijing: China Standard Press, 2018 (in Chinese)
- [26] Ws/T 356—2011 基质效应与互通性评估指南 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2011
- Ws/T 356—2011 Guideline for the evaluation of matrix effects and commutability [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011 (in Chinese)
- [27] NY/T 3151—2017 农药登记 土壤和水中化学农药分析方法建立和验证指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018
- NY/T 3151—2017 Pesticide Registration: Guidelines for the establishment and validation of analytical methods for chemical pesticides in soil and water [S]. Beijing: China Standard Press, 2018 (in Chinese)

责任编辑: 刘迎春



第一作者简介: 常雪森, 中国农业大学博士生在读, 从事农业生物环境与能源工程专业研究。曾参与国家自然科学基金项目、新型DRP温室覆盖材料性能优化项目、北京市自然科学基金、平顶山市重大科技专项及现代农业产业技术研究体系专项。



通讯作者简介: 王宇欣, 博士, 副教授。主要从事农业生物环境与能源工程专业研究, 主持多项省部级科研项目, 发表论文20余篇, 主编或参编《设施园艺工程与栽培技术》《固体废物处理处置与资源化》等著作3部。参与的“优质韭菜新品种选育和高效标准化生产技术集成与应用”项目获得2019-2021年度河南省农牧渔业丰收奖二等奖、参与的“抗逆高产韭菜系列新品种培育与应用”项目获得2023年度河南省科学技术进步奖三等奖。