

波尔多液在苹果和土壤中残留动态及环境风险评价

卜元卿, 石利利, 单正军*

(环境保护部南京环境科学研究所, 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘要:波尔多液是以碱式硫酸铜为活性成分的果园杀菌剂。为明确波尔多液中铜离子在苹果果实和土壤中的残留动态, 评价波尔多液施用的环境风险, 选择 80%波尔多液可湿性粉剂, 在江苏徐州和河北石家庄两地分别开展铜在苹果和土壤中残留特征试验。结果表明, 波尔多液按照推荐剂量和施药次数施用后, 铜在苹果果实上的残留浓度 $<2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 符合我国食品卫生标准铜残留量规定($10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。徐州和石家庄土壤中铜原始沉积量分别为 $36.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $28.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最终残留量最大值分别为 $128.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $39.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在土壤中有积累效应。徐州果园长期使用波尔多液, 土壤铜残留量较高, 已接近国家土壤铜环境标准限值, 其安全施用年限约为 10 年, 建议慎重施用铜制剂。

关键词:波尔多液; 铜; 土壤残留; 环境风险评价

中图分类号: X820.4 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)05-0972-07 doi:10.11654/jaes.2013.05.014

Residue Dynamic and Environmental Risk Assessment of Bordeaux Mixture in Apple and Soil

BU Yuan-qing, SHI Li-li, SHAN Zheng-jun*

(Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China)

Abstract: Copper-based fungicides are among the most widely used pesticides, particularly in orchards. The use of copper-based fungicides leads to an accumulation of copper (Cu) in orchard soils, potentially causing adverse effects to the soil environment and ecological system. Bordeaux mixture (also called Bordo Mix) is a mixture of copper (II) sulfate (CuSO_4) and slaked lime used as a fungicide in orchards. In order to determine the dynamic of the residue of copper ion, the active substance of Bordeaux mixture, in apple fruit and soil, and to assess environmental risk of the application of this fungicide. Bordeaux mixture 80% WP residue trials were carried out in Xuzhou and Shijiazhuang. Bordeaux mixture 80% WP applied at recommended amount left low levels of residue ($<2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) on apple fruits, which is much lower than the maximum copper residue amount ($10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) allowed in food in accordance with China National Standard for Copper Residue in Food (GB 15199—1994). The original deposition of copper ion in orchard soils of Xuzhou and Shijiazhuang were $36.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $28.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. While the maximum copper ion residue in orchard soils of Xuzhou and Shijiazhuang were found to be $128.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $39.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, indicating that soil copper residue level was increasing with the application of Bordeaux mixture. The results of environmental risk assessment show that the copper residue level in Xuzhou orchard soil, is close to the maximum value in China Soil Quality Standard. According to the calculation only 10 years are left for safe application of Bordeaux mixture in orchard of Xuzhou. It is concluded that this copper-based fungicide should not be used in abundance in Xuzhou orchard.

Keywords: Bordeaux mixture; copper; soil residue; environmental risk assessment

波尔多液是一种含铜杀菌剂, 有效成分为碱式硫酸铜 $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, 喷洒药液后在植物体和病

菌表面形成一层很薄的药膜, 在二氧化碳、氨等作用下可溶性铜离子逐渐增加而起杀菌作用, 可有效地阻止病菌孢子发芽, 防止侵染, 并能促使植物叶色浓绿、生长健壮, 提高抗病能力。波尔多液可用于防治苹果炭疽病、轮纹病、早期落叶病、梨黑星病等, 由于其价格低廉、防病效果较好, 在苹果果园中长期且大量施用。

铜虽然是植物和人类生长的必需微量元素, 但铜

收稿日期: 2012-10-28

基金项目: 农药临时登记超过有效期限产品清理项目; 国家水体污染控制与治理重大专项课题 (2008ZX07101-006-05); 环境保护部农村与农业环境保护监管事业费项目

作者简介: 卜元卿 (1977—), 女, 博士, 副研究员, 从事农药生态效应与污染控制研究工作。E-mail: buyuanqing@sina.com

* 通信作者: 单正军

在环境中移动性差,不可降解,易在土壤中大量积累,农作物和土壤铜污染会对生物体和人类健康产生严重危害^[1-5]。铜制剂的大量、长期施用导致农田(特别是果园)土壤表层中铜不断累积^[6],澳大利亚葡萄园土壤铜含量为 24~159 mg·kg⁻¹^[7],欧洲葡萄种植区土壤中铜含量更是高达 130~1280 mg·kg⁻¹^[8]。美国已将铜等重金属元素的监测纳入到果园营养的管理制度当中,成为农田土壤可持续发展的重要评价指标^[9]。但我国铜制剂农药对农产品残留和环境行为特征方面的科学研究较少,缺乏铜制剂合理使用和环境风险评价的基础数据。本文开展了 80%波尔多液可湿性粉剂在苹果和土壤中的残留特征研究,旨在为铜制剂安全使用、保障农产品质量和环境污染风险提供基础数据和科学管理依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

农药:80%波尔多液可湿性粉剂(广西农药检定所提供)。

试剂:浓盐酸、浓硝酸、高氯酸,均为优级纯;硫酸铜标准贮备液 $\rho(\text{Cu})=1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (国家钢铁材料测试中心提供);铜标准工作液 $\rho(\text{Cu})=100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;吸取 10.00 mL 上述铜标准贮备液,1%硝酸定容至 100 mL。

仪器设备:Varian 220FS 原子吸收光谱仪/火焰检测器、空气压缩机、乙炔钢瓶、铜空心阴极灯、电热板、组织匀浆机、超低温冰箱。

1.2 田间试验方案

根据《农药残留试验准则》(NY/T 788—2004)要求,选择我国典型的苹果生产地江苏徐州市和河北石家庄市作为试验地点。

徐州:属暖温带季风气候,年日照时数为 2284~2495 h,日照率 52%~57%,年均气温 14 ℃,年均无霜期 200~220 d,年总降水量 800~930 mm,雨季降水量

占全年的 56%。土壤为砂壤土,pH 值 8.5。

石家庄:属于暖温带大陆性季风气候,年平均气温偏高,春温夏热秋凉冬冷,年总日照时数为 1 916.4~2 571.2 h,年总降水量为 401.1~752.0 mm,时空分布不均。土壤为壤土,pH 值 8.3。

试验作物:徐州苹果树、10~20 年树龄;石家庄苹果树,10~15 年树龄。

田间设计:每小区 2 棵苹果树,设 6 个处理,每个处理 3 个重复,共 18 个小区,36 棵苹果树。小区按随机排列。其中处理 A 用于残留动态试验,处理 B~E 用于最终残留试验(表 1)施药后 0、3、7、14、21、30、45、60 d,定期采集高量组、处理区及对照区的苹果样品,-20 ℃保藏。

残留动态试验:试验浓度为常量 600 倍稀释液,1.5 倍量为 400 倍,喷药 1 次,分别于施药当天及施药后 0、3、7、14、21、30、45、60 d,采集苹果果实和土壤样品,均采用多点取样,混匀后四分法留取 2 kg,测定样品中铜含量。

最终残留试验:根据推荐剂量,施药量设常量 3.40 kg(Cu)·hm⁻²、1.5 倍量 5.04 kg(Cu)·hm⁻² 两个剂量,分别设 4 次与 5 次施药,共 4 组试验,每组设 3 个处理,共 12 个处理,每一处理 3 个重复。

根据苹果树的大小,每重复各设 1~2 株果树。每一处理喷药间隔时间均为 10 d,自最后一次喷药当天起间隔 10 d、20 d 与 30 d 分别采集苹果果实与土壤样,测定样品中铜含量。

1.3 仪器分析方法

样品制备:苹果,所采苹果果实样经四分法选取一定量的样本,然后经切碎、组织捣碎机匀浆处理后,待测。土壤,多点采集 0~15 cm 表层土壤,每小区样点数为 5~10 个,土壤样品量不小于 1 kg。土壤样品在阴凉通风处风干后,经陶瓷研钵研磨,通过 100 目尼龙筛,待测。

硫酸铜标准溶液的配制:吸取 100 mg·L⁻¹ 硫酸铜

表 1 波尔多液农作物残留试验设计
Table 1 Desigh of field trial for Bordeaux Mixture residue on apple trees

处理	施药剂量 kg(Cu)·hm ⁻² ·time	施药次数	施药间隔时间/d	采样时间
A	5.04	1	—	施药后 0、3、7、14、21、30、45、60 d 采样
B	3.40	4	10	第一次采收时采样,后间隔 10 d 采样一次,共采样 3 次
C		5	10	
D	5.04	4	10	
E		5	10	
F	—	—	—	

标准工作液 20 mL 于 250 mL 容量瓶中, 加入 1% 硝酸定容, 得 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜标准溶液; 然后分别吸取 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜标准溶液 10 mL、40 mL 和 70 mL 到 100 mL 容量瓶中, 1% 硝酸定容后, 形成铜浓度为 0.80、3.20、5.60 和 8.00 系列浓度的标准曲线。以 1% 硝酸溶液作为空白, 上机测定标准溶液吸光值, 得到回归方程: $y=20.336x-0.0633$ ($R^2=0.9995$)。其中 y 为铜浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), x 为吸光度。

样品消煮方法: 苹果果实样品经匀浆机处理后, 称取 20.00 g 于 150 mL 三角瓶中, 经 $\text{HCl}/\text{HNO}_3=1/3$ 消化过夜后, 按照 60~70 °C 约 2 h, 100 °C 约 1 h, 120 °C 约 2 h, 160 °C 约 2 h 的程序消煮, 待三角瓶内所剩体积相近, 约 2 mL 左右取下冷却后, 再向三角瓶内加入 2 mL 高氯酸, 电热板预热后在小电炉上赶高氯酸, 冷却后加入 1% 稀硝酸摇匀, 80 °C 加热溶解 0.5 h, 冷却后转移定容, 待上机测定。

土壤样品经风干、研磨、过筛处理后, 称取 0.3000 g 于 50 mL 三角瓶中, 经 $\text{HCl}/\text{HNO}_3=3/1$ 消化过夜后, 按照 60~70 °C 约 2 h, 100 °C 约 1 h, 120 °C 约 2 h, 160 °C 约 2 h 的程序消煮, 待三角瓶内所剩体积相近, 约 2 mL 左右取下冷却后, 再向三角瓶内加入 2 mL 高氯酸, 电热板预热后在小电炉上赶高氯酸, 冷却后加入 1% 稀硝酸摇匀, 80 °C 加热溶解 0.5 h, 冷却后转移定容, 待上机测定。

原子吸收测定方法: 贫燃性空气-乙炔火焰参数设置: 空气压缩机出口压力为 0.3 MPa, 空气流量 $13.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 乙炔钢瓶调节出口压力为 0.05 MPa, 乙炔流量 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 燃烧器高度 5.5 mm。铜离子检测波长 324.8 nm; 光谱带宽 0.5 nm; 空心阴极灯电流 10 mA。每批样品有两个空白样品与试验样品同步分析。

苹果中铜添加回收率测定: 分别称取 20.00 g 空

白苹果样品于 150 mL 三角瓶中, 取铜的标准溶液, 用 1% 的稀硝酸对其稀释, 配置成浓度分别为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 加标样, 混匀, 进行添加回收率测定试验, 回收率为 98.9%~106.2%, 相对标准偏差为 4.36%~6.63%。土壤中铜添加回收率测定: 分别称取 0.3000 g 土壤样品于 50 mL 三角瓶中, 取铜的标准溶液, 用 1% 的稀硝酸对其稀释, 配制成浓度分别为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 加标样, 混匀, 进行添加回收率测定试验, 回收率为 99.0%~103.4%, 相对标准偏差为 5.14%~14.23%。

方法检出限: 测铜溶液标准曲线后获得斜率 K , 将空白溶液连续测定 10 次计算其标准偏差, 按照 3 倍空白浓度偏差得到方法对稀释液中铜的检出限为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

样品铜残留量计算公式:

$$C = \frac{c \times v}{w}$$

式中: C 为样品中铜残留量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c 为铜测定浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; v 为定容体积, mL; w 为所称样重, g。

1.4 数据处理

本研究中数据统计和差异性检验用 Microsoft Office Excel 2007 和 SPSS 16.0 软件进行处理。试验结果以平均值±标准偏差表示, 数据的显著性差异用 ANOVA 的最小显著性比较 (LSD) 检验。

2 结果与分析

2.1 波尔多液在苹果中的残留动态

波尔多液按照推荐的 1.5 倍喷施后, 徐州和石家庄苹果铜残留动态变化如图 1。徐州和石家庄苹果原始沉积量分别为 $1.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 喷施药液显著增加了苹果铜残留量, 比空白对照约高 2 倍。

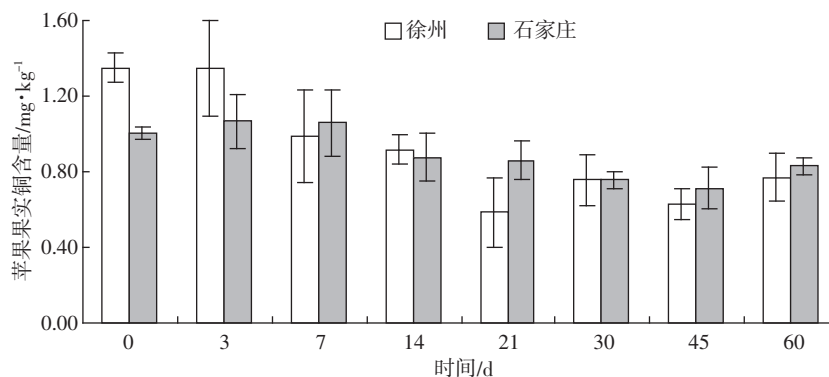


图1 波尔多液对苹果果实铜残留的动态影响

Figure 1 Dynamic effect of Bordeaux mixture on copper residue in apple fruits

喷药后 7 d 内,两地苹果铜残留量均没有发生显著变化;徐州苹果喷药后 14~60 d,果实铜残留量呈显著下降趋势,比原始沉积量减少 43%~57%;石家庄苹果喷药后的 14~60 d,果实铜残留量也呈下降趋势,喷药后 45 d 时,铜残留量比原始沉积量减少 29%,达到施用后的最小值 $0.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.2 波尔多液在土壤中的残留动态

图 2 是施用波尔多液后土壤铜残留量的动态变化。徐州和石家庄果园喷施波尔多液后,土壤铜原始沉积量分别为 $36.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $28.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,3~60 d 土壤铜含量与原始沉积量相比略有升高:徐州土壤铜残留量在施药 14 d 时,达到最大值为 $46.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;石家庄土壤在施药 21 d 时,达到最大值为 $32.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。铜是重金属元素,不可降解,土壤铜残留量变化不大,后期铜含量略有升高,可能是附着于植株上的铜制剂被灌溉或雨水冲刷下来。

2.3 波尔多液在苹果中的最终残留

表 2 数据显示,喷施波尔多液后,徐州苹果的铜残留量在 $1.06 \sim 1.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,是没有施用药液对照组果品铜残留量的 1.49~2.66 倍,差异达到显著水平($P < 0.05$)。

2000 年,本课题组曾对江苏徐州苹果铜残留状况进行调研,苹果铜残留平均值为 $3.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (范围 $1.27 \sim 4.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),对照区平均值为 $0.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (范围 $0.63 \sim 0.82 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),与本次试验结果一致。喷药结束后第一次采样时,1.5 倍量施药 4 次处理组的苹果铜残留量最高,但与相同采样时间的样品处理组没有显著差异;第二次采样时,无论常量组还是倍量组,喷药 5 次处理组苹果铜残留量均高于喷药 4 次处理组;第三次采样时,所有处理组苹果铜残留量下降,显著低于前 10 d 果实中铜的残留量。

表 2 波尔多液在苹果上的最终残留($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 The final residue of copper in apple fruit after application of Bordeaux mixture (Mean $\pm$ stdev)($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

处理名称	取样时间 */d	江苏徐州	河北石家庄
对照	—	0.71 ± 0.19	0.91 ± 0.18
B	10	$1.47 \pm 0.28\text{a}$	$1.23 \pm 0.19\text{a}$
	20	$1.34 \pm 0.25\text{a}$	$1.25 \pm 0.11\text{a}$
	30	$1.06 \pm 0.11\text{a}$	1.29 ± 0.25
C	10	$1.61 \pm 0.11\text{a}$	$1.41 \pm 0.03\text{a}$
	20	$1.89 \pm 0.05\text{a}$	$1.51 \pm 0.16\text{a}$
	30	$1.15 \pm 0.05\text{a}$	$1.35 \pm 0.07\text{a}$
D	10	$1.73 \pm 0.27\text{a}$	$1.70 \pm 0.29\text{a}$
	20	$1.44 \pm 0.11\text{a}$	$1.51 \pm 0.28\text{a}$
	30	$1.06 \pm 0.05\text{a}$	$1.50 \pm 0.07\text{a}$
E	10	1.32 ± 0.41	$1.64 \pm 0.24\text{a}$
	20	$1.83 \pm 0.29\text{a}$	$1.58 \pm 0.08\text{a}$
	30	$1.23 \pm 0.18\text{a}$	$1.74 \pm 0.44\text{a}$

注:* 取样时间为距最后一次施药时间;a 在 $P < 0.05$ 水平存在显著差异。

石家庄苹果的铜残留量在 $1.23 \sim 1.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,是对照组的 1.35~1.91 倍,除最小总施用剂量 B 组(单次施用剂量 $\times$ 次数)外,其他处理组苹果中铜残留量都显著高于对照组($P < 0.05$)。常量、倍量处理组中,随着喷药次数增加,果实铜残留量略有增加,但差异不显著。喷药结束后第一次采样时,喷药剂量和次数增加,果实铜残留量增加;第二次采样时,喷药剂量和次数对铜残留量的影响减小,果实铜浓度趋于一致;第三次采样时,所有处理组中,苹果铜残留量也显著低于第二次采样时结果。

以上结果显示,波尔多液铜在果实上的残留量与喷药剂量和次数呈正相关性,与喷药时间呈负相关性。80%波尔多液可湿性粉剂按照推荐使用量施用,

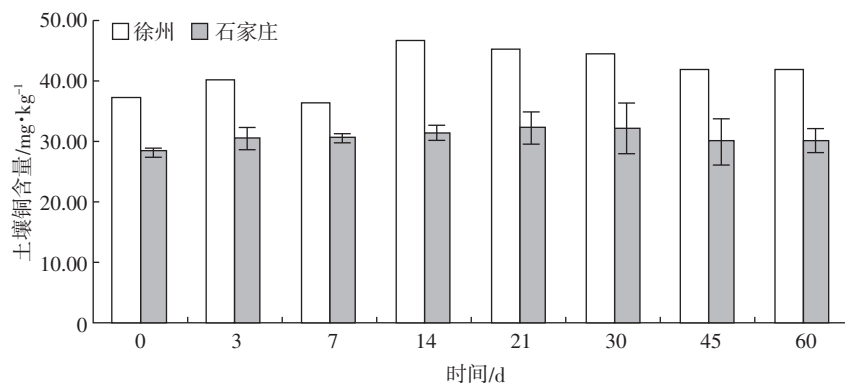


图 2 波尔多液对土壤铜残留的动态影响

Figure 2 Dynamic change of copper residue in soil after application of Bordeaux mixture

铜在苹果上的残留量小于 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 符合我国食品卫生标准(GB 15199—1994)中铜最大残留量不得高于 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的规定。

2.4 波尔多液在土壤中的最终残留

图 3 是以不同方式施用铜制剂对果园土壤铜含量影响的试验结果。土壤铜含量随着铜制剂总施用量增加有升高趋势;不同采收期的土壤样品铜含量也有随着时间延长而升高的趋势。

徐州的对照土壤中铜含量为 $117.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。喷施波尔多液 4~5 次后, 处理组土壤铜残留量在 $113.6\sim 128.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。随着采样时间的延长,土壤铜残留量不发生消减,反而会有所增加,土壤铜残留与果实残留规律明显不同。常量组喷药 4 次和 5 次的 B 和 C 处理组,在距最后一次喷药 30 d 后采样时,土壤铜残留量均比第一次有所增加,达到最大值,分别为 $115.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $128.44\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

石家庄对照土壤铜含量为 $28.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。喷施波尔多液后, 土壤铜残留量在 $30.1\sim 39.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 处理组土壤铜残留量都高于对照组。常量、倍量处理组中,随着喷药次数增加,土壤铜残留量增加。喷药结束后第一次采样时,不同喷药剂量和次数对土壤铜残留量的影响不显著;第二次采样时,喷药剂量和次数

对铜残留量的影响较大,E 处理组土壤铜残留量达到处理组的最大值,为 $39.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;第三次采样时,各处理组土壤铜残留量比第一次采样时显著增加,但处理组间无显著差异。

2.5 土壤铜残留环境风险评价及安全使用年限预测

波尔多液中铜离子进入土壤后主要沉积于耕层,既不会降解也难以迁移,逐渐在土壤中累积,当土壤中铜含量达到 $150\sim 400\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 就会对植物产生毒害^[10],因此土壤铜污染也是农产品质量安全和健康风险评价的关注因子。随着人类食品安全意识的提高,我国在“土壤环境质量标准(GB 15618—1995)”的基础上,制定了“绿色食品产地环境质量标准(NY/T 391—2000)”,其内容见表 3。

对照我国相关环境质量标准,徐州大沙河果园和石家庄果园土壤铜含量均低于果园现行标准限值,但徐州果园土壤铜含量已经高于绿色食品旱地限值,接近绿色食品果园和农田土壤质量二级标准,这意味着该地区不能生产高品质果蔬。

蔡道基等^[11]认为铜土壤积累量可用每年实际施入农田的药量,结合土壤铜的环境标准值与土壤本底值,求出各种铜制剂农药在各类农田中的安全使用年限,计算公式如下:

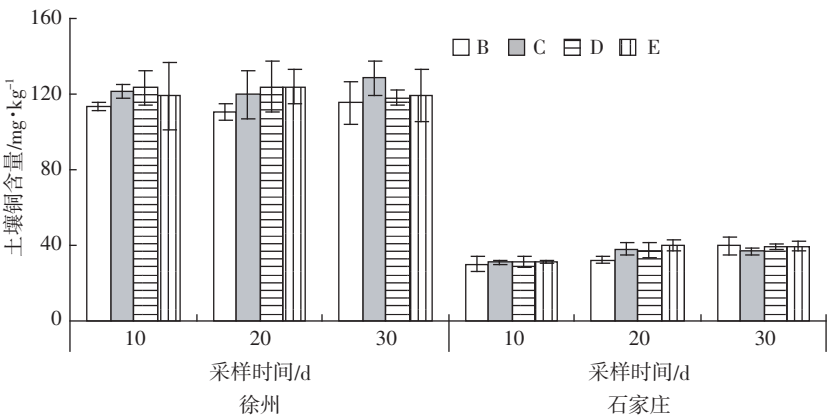


图 3 波尔多液施用方式对土壤铜残留的影响

Figure 3 Final residue of copper in soil after application of Bordeaux mixture

表 3 土壤铜环境质量标准($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 China national environmental quality standard for copper in soils($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土地类型	一级	二级			三级
	自然背景值	pH<6.5	6.5≤pH≤7.5	pH>7.5	pH>6.5
农田等≤	35	50	100	100	400
绿色食品旱地≤	—	50	60	60	—
果园≤	—	150	200	200	400
绿色食品果园≤	—	100	120	120	—

安全使用期(年)=(土壤铜环境标准值-土壤铜背景值)/土壤铜年增值

表 4 是根据波尔多液的年推荐用量以及果园土壤环境铜限值标准值,计算得到的徐州和石家庄果园连续安全使用年限。针对波尔多液农药的施用,徐州果园历史较长,土壤铜累积量高,根据土壤铜环境质量二级标准限值,波尔多液等铜制剂作为果园杀菌剂使用的安全年限约为 10 年。

表 4 铜制剂农药的安全使用期估算

Table 4 Estimation of safety period for application of copper-based pesticides

地点	土壤铜年增加量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	pH>7.5 安全使用期(年)	
		果园	绿色果园
徐州	7.56	10.9	0.4
石家庄		22.6	12.1

注:(1)按照铜制剂推荐使用剂量,每公顷土壤重量为 $2.25\times 10^3\text{ t}$ 估算土壤铜年增加量;(2)苹果园中的安全使用期按果园土壤铜的二级标准预测;(3)土壤铜背景值按照各地对照土壤铜含量计算。

3 讨论

土壤中铜除来自于土壤母质外,主要还是来源于人类的生产过程,包括电镀、冶金、采矿等。随着电镀、冶金等铜工业污染源控制措施的加强,以农药、化肥、污水灌溉等农业形式进入环境的铜逐渐成为某些环境土壤中重金属污染的主要来源之一。

Besnard 等^[12]研究认为葡萄园铜制剂的使用导致了土壤中铜的积累,众多研究证实长期使用将导致土壤铜含量显著增加^[13-15],连续使用波尔多液 10 年的果园土壤全铜含量通常可达 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[16]。法国具有 130 年铜制剂使用历史的葡萄园,土壤铜含量高达 $1500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,远远超过了欧盟土壤铜限值($100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[17];巴西可可园和葡萄园施用波尔多液 16 年后,表层土壤铜含量分别为 $993\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[18];地中海地区长期施用铜制剂的葡萄园,随着种植年代的增加,22 个葡萄园土壤铜含量增加,均超过当地(斯洛文尼亚)土壤铜污染评价标准(全铜 $60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[19]。特别引起注意的是,波尔多液中除了含有铜之外往往还含有 Zn、Cr、Cd 等多种金属,巴西葡萄产品重金属残留浓度达到显著水平^[20]。

相对高毒性化学合成农药而言,一般认为矿物源性农药对人类健康危害相对较小,因此铜制剂农药的使用范围很广。但铜制剂属于较低药效农药,每公顷单次推荐使用量高于 750 g (为符合我国农药高效化的

国际发展趋势,将设定每公顷单次推荐用量 $\leq 150\text{ g}$ 为高效农药; $\leq 450\text{ g}$ 为中效; $\leq 750\text{ g}$ 为较低效; $>750\text{ g}$ 为低效)^[21],每年我国硫酸铜(波尔多液等)杀菌剂需求量在 5000 t 以上,随着全球农作物种植结构的调整,经济作物(如蔬菜、水果等)种植种类和面积的扩大,含铜杀菌剂的需求还在不断攀升。但土壤一旦发生铜污染则很难去除,由于长期施用波尔多液,以徐州大沙河为代表的一些老果园的土壤铜含量显著增加,环境容量即将消耗殆尽,农产品产地环境质量不容乐观。

4 结论

(1)80%波尔多液可湿性粉剂在 $1333\sim 2000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 推荐剂量下,喷施 4~5 次,铜在苹果上的残留量小于 $2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,符合我国食品卫生标准(GB 15199—1994)规定。

(2)施用波尔多液将导致果园土壤铜原始沉积量增加,其使用对土壤污染将产生积累性污染影响。徐州果园由于施用波尔多液历史较长,土壤铜残留量高达 $115.1\sim 120.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,已接近我国土壤环境质量标准($200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH>6.5),波尔多液在徐州果园安全使用年限为 10 年,因此建议在该地区慎重使用铜制剂农药。

参考文献:

- [1] Wang Q-Y, Zhou D-M, Cang L. Microbial and enzyme properties of apple orchard soil as affected by long-term application of copper fungicide[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(7): 1504-1509.
- [2] 徐 钰,刘兆辉,江丽华,等. 3 种铜制剂对作物种子的生态毒性效应[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(10): 2010-2016.
XU Yu, LIU Zao-Hui, JIANG Li-Hua, et al. Eco-toxicological effects of three kinds of copper-based pesticides on crop seeds[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(10): 2010-2016.
- [3] Fernández-Calviño D, Soler-Rovira P, Polo A, et al. Enzyme activities in vineyard soils long-term treated with copper-based fungicides[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42(12): 2119-2127.
- [4] Maderova L, Watson M, Paton G I. Bioavailability and toxicity of copper in soils: Integrating chemical approaches with responses of microbial biosensors[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(6): 1162-1168.
- [5] ZHOU D M, WANG Q Y, CANG L. Free Cu^{2+} ions, Cu fractionation and microbial parameters in soils from apple orchards following long-term application of copper fungicides[J]. *Pedosphere*, 2011, 21(2): 139-145.
- [6] Wightwick A M, Salzman S A, Reichman S M, et al. Inter-regional variability in environmental availability of fungicide derived copper in vineyard soils: An Australian case study[J]. *J Agr Food Chem*, 2010, 58(1): 449-457.
- [7] Wightwick A, Mollah M, Partington D, et al. Copper fungicide residues

- in Australian vineyard soils[J]. *J Agr Food Chem*, 2008, 56(7):2457–2464.
- [8] Komárek M, Cadková E, Chrástná V, et al. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects[J]. *Environ Int*, 2010, 36(1):138–151.
- [9] Peryea F J. Heavy metal contamination in deciduous tree fruit orchards: Implications for mineral nutrient management[J]. *Acta Hort*, 2001, 564(1):31–39.
- [10] Adriano D C. Trace elements in the terrestrial environment[M]. New York: Springer-Verlag, USA, 1986.
- [11] 蔡道基, 单正军, 朱忠林, 等. 铜制剂农药对生态环境影响研究[J]. 农药学学报, 2001, 3(1):61–68.
- CAI Dao-Ji, SHAN Zheng-Jun, ZHU Zhong-Lin, et al. Study on effect of cupric pesticides on eco-environment[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2001, 3(1):61–68.
- [12] Besnard E, Chenu C, Robert M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils[J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112:329–337.
- [13] Morgan R K, Bowden R. Copper accumulation in soils from two different-aged apricot orchards in central Otago[J]. *New Zealand International Journal of Environmental Studies*, 1993, 43(2–3):161–167.
- [14] Josanidia S L. Copper balances in coca agrarian ecosystems: Effects of differential use of cupric fungicides[J]. *Agricultural Ecosystems and Environment*, 1994, 48(1):19–25.
- [15] 王正直, 刘春生, 邱德峰, 等. 果园土壤铜素的含量、形态及剖面特征研究[J]. 土壤通报, 2002, 33(5):39–41.
- WANG Zheng-zhi, LIU Chun-sheng, QIU De-feng. Contents, forms, and characters of copper in orchard soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(5):39–41.
- [16] Deluisa A, Giandon P, Aichner M, et al. Copper pollution in Italian vineyard soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1996, 27(5–8):1537–1548.
- [17] Flores Velez L M, Ducaroir J, Jaunet A M, et al. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods[J]. *European Journal of Soil Science*, 1996, 47(3):523–532.
- [18] Mirlean N, Roisenberg A, Chies J O. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (Southern Brazil)[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 149(1):10–17.
- [19] Rusjan D, Strlič M, Pucko D, et al. Copper accumulation regarding the soil characteristics in Sub-Mediterranean vineyards of Slovenia[J]. *Geoderma*, 2007, 141(1–2):111–118.
- [20] Mirlean N, Roisenberg A, Chies J O. Copper-based fungicide contamination and metal distribution in Brazilian grape products[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2005, 75(5):968–974.
- [21] 张大弟. 我国农用农药环境影响评价[J]. 上海交通大学(农业科学版), 2002, 20(增刊):1–5.
- ZHANG Da-di. Environmental impact assessment of pesticides used in the agriculture of China[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University(Agricultural Science)*, 2002, 20(Suppl):1–5.