

苏州生态涵养区农业土壤中农药残留的分布特征及风险评估

郝雨阳, 宋鹏, 徐彦军, 田光明, 许艇

引用本文:

郝雨阳, 宋鹏, 徐彦军, 田光明, 许艇. 苏州生态涵养区农业土壤中农药残留的分布特征及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1974–1982.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1232>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

设施番茄和黄瓜田土壤中农药残留及其对蚯蚓的急性风险

姜林杰, 耿岳, 王璐, 彭伟, 刘海军, 徐亚平, 刘潇威

农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2278–2286 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0275>

QuEChERS方法联合HPLC-MS/MS和GC-MS测定土壤中110种农药残留

蔡霖, 席普宇, 谢晴, 李雪花, 乔显亮, 谢宏彬, 陈景文, 蔡喜运

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1680–1688 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1657>

常用农药对赤子爱胜蚓急性毒性和抗氧化酶系的影响

姜锦林, 单正军, 周军英, 卜元卿, 田丰

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 466–473 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1095>

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 丁工尧, 王素英, 支苏丽

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 202–210 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0694>

桂林会仙湿地表层土壤中有机氯农药污染现状

程钺, 刘威杰, 胡天鹏, 邢新丽, 毛瑶, 石明明, 许安, 苏业旺, 李星谕, 余海阔, 祁士华

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 371–381 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0751>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

郝雨阳, 宋鹏, 徐彦军, 等. 苏州生态涵养区农业土壤中农药残留的分布特征及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1974–1982.

HAO Y Y, SONG P, XU Y J, et al. Residue distribution and risk assessment of pesticides in the farmland soil of Suzhou ecological conservation area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 1974–1982.

苏州生态涵养区农业土壤中农药残留的分布特征及风险评估

郝雨阳^{1,2,3}, 宋鹏^{1,2,3}, 徐彦军⁴, 田光明^{3,5}, 许艇^{1,2,3*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 中国农业大学生物多样性与有机农业北京市重点实验室, 北京 100193; 3. 中国农业大学有机循环研究院(苏州), 苏州 215000; 4. 中国农业大学理学院应用化学系农药创新研究中心, 北京 100193; 5. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要:为评价苏州生态涵养发展实验区农业土壤中农药的污染状况与潜在风险,运用气相色谱-质谱法(GC-MS)检测了苏州生态涵养区63个位点的农业土壤中46种农药的残留水平,结合非度量多维尺度分析其时空分布特征,并以风险商法评估其生态风险。结果显示:土壤样品中共检出有机氯、有机磷、噻二嗪及拟除虫菊酯4类农药,其平均浓度分别为31.8、56.9、109.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和71.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。p,p'-DDE检出范围最广(检出率91%~100%),噻嗪酮检出浓度最高(1 061.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。生态风险评估显示,27%的土壤样点存在潜在生态高风险,风险来自p,p'-DDE、噻嗪酮、水胺硫磷、联苯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯7种农药。

关键词:土壤;农药残留;分布特征;风险评估

中图分类号:X53;X592 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)09-1974-09 doi:10.11654/jaes.2022-1232

Residue distribution and risk assessment of pesticides in the farmland soil of Suzhou ecological conservation area

HAO Yuyang^{1,2,3}, SONG Peng^{1,2,3}, XU Yanjun⁴, TIAN Guangming^{3,5}, XU Ting^{1,2,3*}

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Beijing Key Laboratory of Biodiversity and Organic Farming, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. Organic Cycling Research Institute (Suzhou) of China Agricultural University, Suzhou 215100, China; 4. Innovation Center of Pesticide Research, Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 5. College of Environment and Resources, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To evaluate the pollution status and potential risks of pesticides present in Suzhou Ecological Conservation Area's farmland, a reliable Gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) method was developed for simultaneous analysis of 46 pesticides across 63 sampling sites. A non-metric multidimensional scaling method was used to characterize the spatial-temporal distribution of pesticides. In addition, the risk quotient method was used to quantify the risk assessment of ecosystem exposure to different pesticides. The results revealed that four pesticide categories, including organochlorine, organophosphorus, thiadiazine, and pyrethroid, were detectable in various samples, with an average concentration of 31.8, 56.9, 109.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and 71.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. p,p'-DDE was the most widely

收稿日期:2022-11-30 录用日期:2023-03-09

作者简介:郝雨阳(1995—),女,河南郑州人,硕士研究生,从事生态毒理学研究。E-mail:yyhao@cau.edu.cn

*通信作者:许艇 E-mail:xuting@cau.edu.cn

基金项目:政府间国际科技创新合作重点项目(2019YFE0115800);苏州市农业科技创新项目(SNG2020041)

Project supported: The Key Project of Inter-Governmental International Scientific and Technological Innovation Cooperation (2019YFE0115800); Suzhou Agricultural Science and Technology Innovation Project (SNG2020041)

detected, with a detection rate of 91%~100%. The concentration of buprofezin ($1\ 061.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) was the highest among all pesticides detected. Based on the ecological risk assessment, potentially high ecological risks were observed in 27% of the sampling sites. These risks were caused by seven types of pesticides: p'-p-DDE, buprofezin, isocarbofos, bifenthrin, cypermethrin, fenvalerate, and deltamethrin.

Keywords: soil; pesticides residue; distribution characteristic; risk assessment

农药是农业生产中重要的生产要素之一,用于保护农作物免受病原体、真菌、昆虫和杂草的侵害^[1]。世界范围内农药所避免和挽回的农业病、虫、草害损失占粮食产量的1/3^[2]。然而,农药长期不合理使用造成了地表水、地下水、土壤和空气的污染,并对公众健康产生了负面影响^[3-6]。中国是世界上农药消费量最大的国家^[7-8],有研究指出,2019年我国农药污染土壤达1 600万 hm^2 ,主要农产品的农药残留超标率高达16%~18%^[9]。土壤有一定的自净能力,可以通过光化学、化学、生物等途径降解农药^[10-11],但超过其自净能力时,就会引起土壤的组成、结构和功能发生变化,微生物活动受到抑制,有害物质及其代谢产物在土壤中逐渐积累,这不仅会破坏土壤生态系统,还会通过多种暴露途径给人体带来健康风险^[12-13]。

太湖是长三角地区重要的区域生态屏障,是江浙沪主要供水水源地。然而工农业快速发展引发的水土污染已严重影响该区域的可持续发展。太湖作为国内水污染防治的“三湖”之首,水土污染负荷几经治理仍居高不下^[14]。相关研究结果表明,太湖流域的农业污染正成为继工业污染和城市污染之后最大的污染源之一^[15]。太湖流域是我国农药生产与使用的聚集区域^[16],太湖沉积物中已广泛检出滴滴涕、六六六、六氯苯和七氯环氧等有机污染物^[17-18]。王毅^[19]对太湖主要入湖河流中的有机污染物进行高通量筛查,筛查出9种杀菌剂、7种杀虫剂、6种除草剂;刘帆等^[16]和陈燕等^[20]分别对太湖流域地表水做了有机磷、有机氯农药的筛查与评价;方淑红等^[21]对太湖流域表层沉积物中8种常见的拟除虫菊酯进行了分析测定。然而相关研究多集中于对太湖流域水体及沉积物的检测,却少有对太湖沿岸农业土壤的农药风险进行评估。土壤是农药在环境中的“贮藏库”与“集散地”^[22],太湖周边茶叶、水果、蔬菜等生产输入的农药污染不容忽视。

本研究的目标区域为苏州生态涵养区,包括苏州市吴中区东山镇与金庭镇,两镇为典型的农业种植区域,盛产碧螺春茶、杨梅、枇杷等农产品。基于初步调研结果,选定包括有机氯农药在内的46种目标农药,进行区域土壤农药残留检测及风险评估,以为该区域种植业农药的合理使用及风险识别提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器:TRACE1300 ISQ7000 配有 TG-5SILMS 毛细管柱($30\ \text{m}\times 0.25\ \text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$)气相色谱-质谱仪(GC-MS,美国 Thermo 公司);5804R 台式高速冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司);SJIA-10N-50A 真空冷冻干燥机。

主要试剂:乙腈、正己烷均为色谱纯,46种农药混合标准溶液(包含有机磷杀虫剂、有机氯杀虫剂、氨基甲酸酯杀虫剂、拟除虫菊酯类杀虫剂、噁二嗪类杀虫剂、三氮苯除草剂、三嗪类除草剂)、乙二胺-N-丙基硅烷(PSA, $40\sim 63\ \mu\text{m}$)、石墨化碳黑(GCB, $120\sim 400$ 目)、QuEChERS 萃取盐包(6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 无水乙酸钠)均购自德国 CNW 公司。

1.2 研究区域概况

苏州生态涵养区位于苏州市吴中区($31^{\circ}00'00''\sim 31^{\circ}10'00''\text{N}$, $120^{\circ}10'00''\sim 120^{\circ}30'00''\text{E}$),总面积为 $285\ \text{km}^2$,常驻人口为 103 674 人(2017 年),属北亚热带湿润性季风气候区,农林业用地超过 $35.8\ \text{km}^2$,区域内以海拔在 $100\sim 300\ \text{m}$ 的丘陵地区和冲积平原为主,土壤母质为石英砂岩及湖相沉积物,土壤类型主要为酸性黄棕壤^[23]。

1.3 农药施用情况调查

根据对农户的走访调查,当地果树虫害主要有苹果密蚜蚧、刺皮瘿螨、黄毛虫、梢小蠹、赤毛虫、介壳虫等,高发于 6—9 月份;果树病害主要有叶斑病以及炭疽病,高发于 3—7 月份和 9—10 月份。大多数农户偏好使用化学农药及生物农药来防治病虫害,使用阿维菌素、噁嗪酮、哒螨灵等防治螨虫,菊酯类杀虫剂防治昆虫,吡啉啉菌酯、代森锰锌、多菌灵等杀菌剂防治病害。施药时间集中于 4、6、10 月,一年施药 2~4 次。部分农户会结合物理防治如设置诱杀虫灯、粘虫板、人工捉虫(用铁丝钩杀害虫)等来控制虫害。施药方式主要是人力背负喷雾,用药类型及施药量主要根据个人经验及当地放心农药店推荐。

对东山镇有农药经营许可证的 3 家农药销售点进行了主要农药产品零售量的汇总(直接销售给农户

使用者的零售产品)。如图1所示,2020—2021年农药零售额集中于二、三季度,农药零售量最高的依次是阿维菌素、多菌灵、草铵膦水剂、甲维·丁醚脲、咪唑·代森联、联苯·呋虫胺、丁醚脲·呋虫胺、高效氯氟菊酯、吡虫·噻嗪酮,其中多菌灵及吡虫·噻嗪酮在2020—2021年呈较明显的上升趋势。

1.4 样品采集及前处理

采用简单随机布点方法布置土壤样品采集点位,如图2所示,设置63个采样点覆盖研究区域各行政村落以及主要作物类型(枇杷、杨梅、茶叶)。在每个采样单元范围内,采集深度为0~5 cm的表层土壤,采用“梅花形”布点法,在植株0.5 m范围内采集3个土壤子样,混合成1个土壤样品,装入洁净的聚乙烯袋运回实验室。使用冷冻干燥仪将土壤样品冷冻干燥48 h以上,使用球磨仪将样品磨细后装袋封存于低温冰

箱(-20℃)避光保存,以备后续处理。

土壤样品前处理使用改进 QuEChERS 方法。称取土样 5.0 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈、10 mL 纯水,涡旋振荡 5 min,加入萃取盐包(6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 无水乙酸钠),涡旋振荡 1 min,使用冰水冷浴至室温,6 000 r·min⁻¹ 下离心 5 min,取 5 mL 上清移入装有 50 mg N-丙基乙二胺(PSA)、10 mg 石墨化炭黑(GCB)、150 mg 无水硫酸镁的 2 mL 离心管中,高速涡旋 1 min,10 000 r·min⁻¹ 下高速离心 1 min,取 4 mL 上清 40℃ 氮吹近干,正己烷复溶至 1 mL,过 0.22 μm 有机滤膜后上机。

1.5 仪器分析条件

色谱条件:色谱柱 TG-5SILMS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。载气为氦气(纯度 99.999%);恒流模式,流速 1.0 mL·min⁻¹;进样口温度 280℃;不分

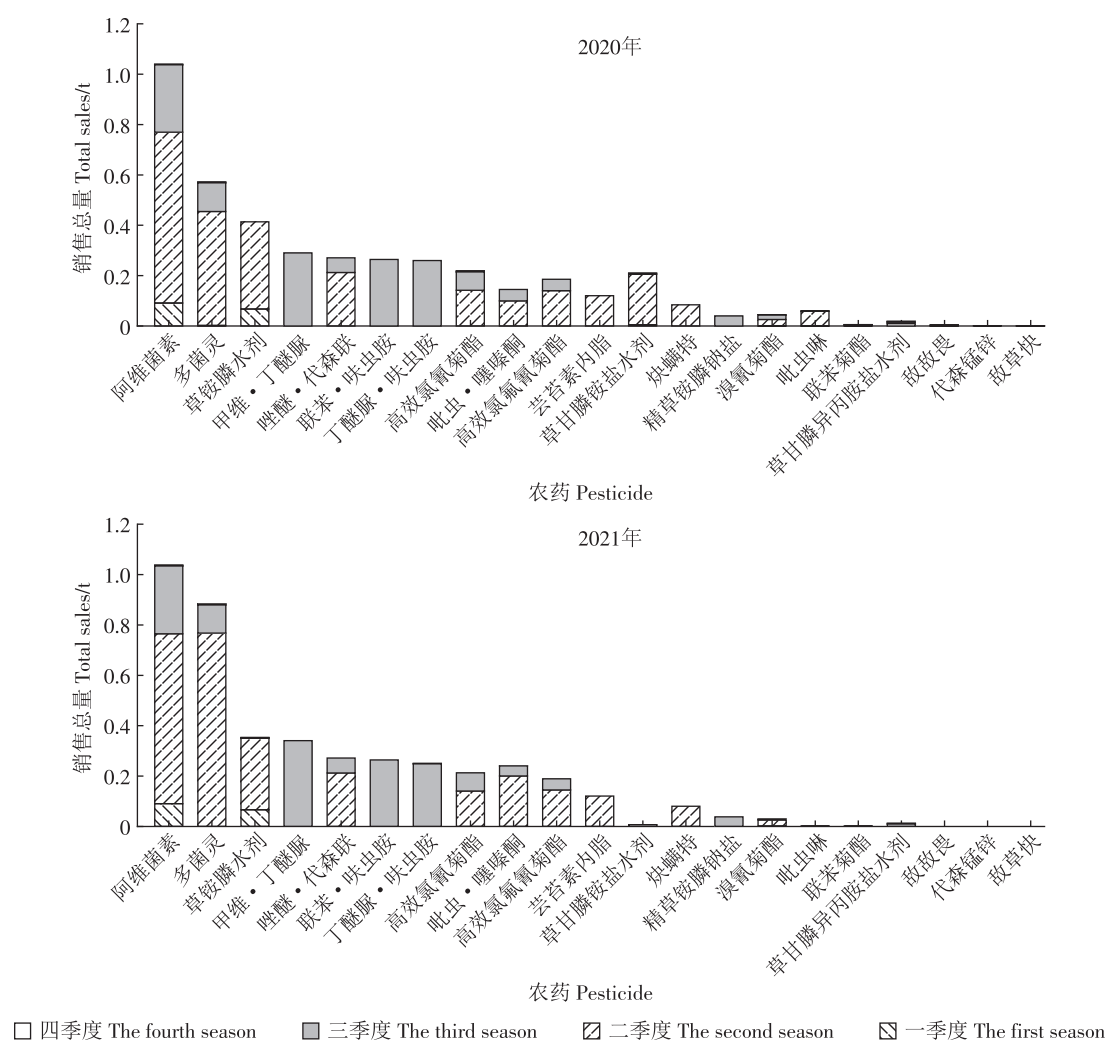
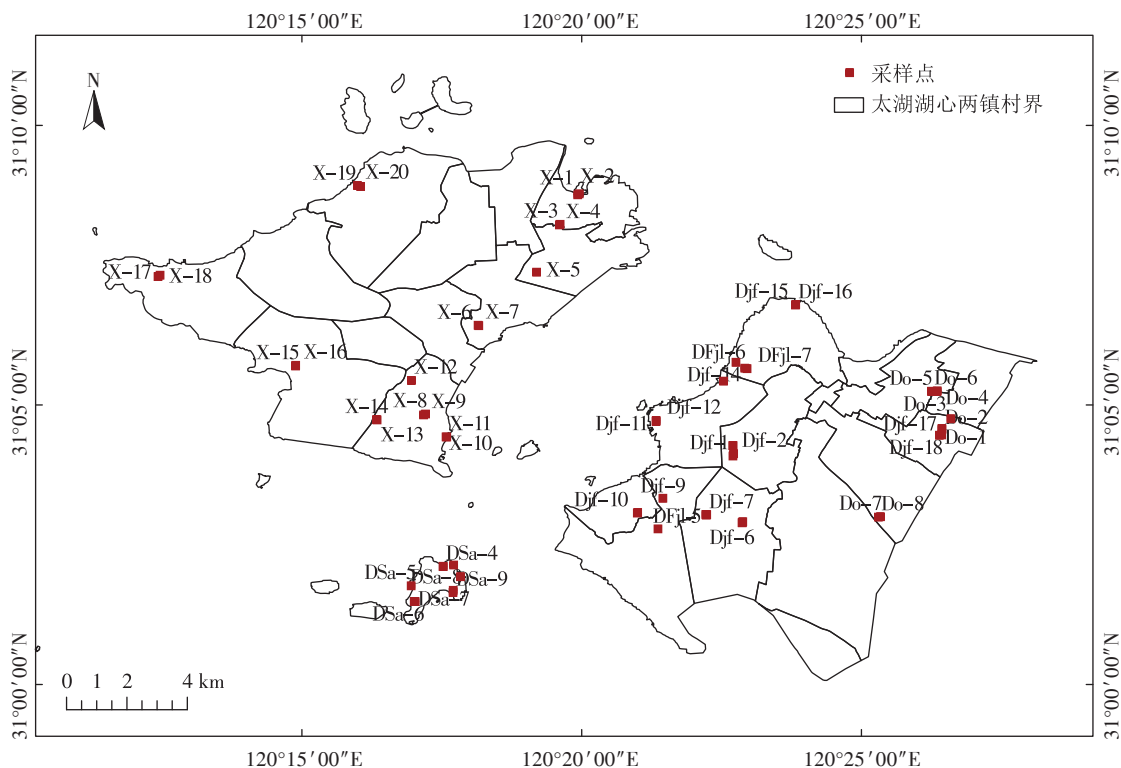


图1 东山镇2020—2021年农药经营数据汇总

Figure 1 Summary of pesticide management data in Dongshan Town from 2020 to 2021



X-1~X-20为6月份采集的金庭镇土壤样品,DSa-1~DSa-9为4月份采集的三山岛土壤样品,Djf-1~Djf-19、DFjl-1~DFjl-7、Do-1~Do-8分别为6月初、6月末、10月份采集的东山样品。下同。

X-1~X-20 represents soil samples collected from Jinting town in June, DSa-1~DSa-9 represents soil samples collected from Sanshan Island in April; Djf-1~Djf-19, DFjl-1~DFjl-7, Do-1~Do-8 represent samples collected from Dongshan town in early June, late June and October respectively. The same below.

图2 研究区域和采样点位分布图

Figure 2 Study area and sampling sites

流进样 1 μL ;柱温, 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 然后以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。

质谱条件: 离子源为 EI 源(电子轰击源)且电压设为 70 eV; 离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 采集方式选择离子监测(SIM)模式。

1.6 质量控制

利用空白实验、平行样品、空白加标等方法控制检测结果的准确性。每 10 个样品设置 1 个空白样品, 1 个平行样品, 空白样品中目标物浓度低于方法检出限, 平行样品测定结果的相对偏差小于 30%。向未检测出目标化合物的空白样品中分别添加浓度水平为 0.01、0.05、0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的混合标准液进行添加回收实验, 每个添加水平重复 5 次, 46 种农药的回收率在 64.8%~124.3% 之间, 相对标准偏差在 0.01~4.38 之间。根据环境标准 HJ 168—2020 中的方法(公式 1)计算出方法检出限为 1.03~9.40 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。通过对 5 个浓度的基质标和溶剂标检测, 确定方法的线性, 所有化

合物的线性表现良好, $R^2>0.99$ 。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\times S \quad (1)$$

式中: MDL 为方法检出限; n 为样品的平行测定次数; $t_{(n-1,0.99)}$ 为自由度为 $n-1$ 、置信度为 99% 时的 t 分布(单侧); S 为 n 次平行测定的标准偏差。 n 为 10 时, $t=2.821$ 。

2 结果与分析

2.1 农药残留的种类与分布特征

由表 1 可知, 东山和金庭两镇共检出 11 种农药。其中有 3 种持久性污染物: p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT; 8 种现行使用农药: 毒死蜱、水胺硫磷、噻嗪酮、联苯菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。所检出农药分别属有机氯类、有机磷类、噻二嗪类及拟除虫菊酯类, 平均浓度分别为 31.8、56.9、109.8、71.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中检出率最高的是有机氯类, 检出浓度最高的为噻二嗪类。

有机氯类农药广泛检出(p,p' -DDE 检出率 91%~

100%),整体浓度偏低(平均值 $31.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),与南京、上海、苏州吴江农田土壤检出水平接近(检出率91%,残留范围 $\text{ND}\sim 119.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[24],低于吉林省主要城郊蔬菜地土壤检出水平(平均值 $43.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[25]。有机氯农药为持久性有机污染物,可通过各种暴露途径进入动物和人体的各个器官和组织^[26],具有致癌性。中国的农业生产中禁用有机氯农药已近40 a,本研究中9.5%的土壤样点DDT残留总量仍大于农用地土壤污染风险筛选值($0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,GB 15618—2018),非常值得关注。

各样点DDTs的组成差异较大,大部分以 p,p' -DDE和 o,p' -DDT为主。分析DDTs来源时,常用DDE/DDD是否大于1和 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\Sigma\text{DDT}$ 是否大于0.5来表征其降解程度、输入情况和降解过程的氧

化还原条件。如图3所示,除样点Do-7、DFjl-1外,其余样点DDE/DDD的比值范围为1.20~17.17,表明研究区域土壤环境中以DDT好氧分解产生DDE的降解行为为主,Do-7和DFjl-1位点则以发生DDT厌氧产生DDD的降解行为^[27]。 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\Sigma\text{DDT}$ 除在X-16位点为0.46外,其余位点均大于0.5,表明环境中DDT主要来自旧污染源。X-16位点的比值小于0.5则代表可能有新DDTs污染源的输入^[28]。三氯杀螨醇是DDT禁用后的一种替代杀虫剂,在国内已成为土壤中DDT的又一重要输入源^[29]。三氯杀螨醇DDT的显著特点是富含 o,p' -DDT,其 o,p' -DDT/ p,p' -DDT为1.3~9.3或更高,工业DDT中该比值为0.2~0.3^[30]。X-16的 p,p' -DDT浓度低于方法检出限($8.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),而 o,p' -DDT高达 $240.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,即 o,p' -DDT/

表1 生态涵养区土壤农药检出情况

Table 1 Pesticides detected in soil of the ecological conservation area

农药 Pesticide		东山镇 Dongshan town (n=43)			金庭镇 Jinting town (n=20)			方法检出限 MDL
		浓度范围 Concentration range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均值 Average/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出率 Detection rate/%	浓度范围 Concentration range/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均值 Average/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出率 Detection rate/%	
有机氯类 Organochlorines	p,p' -DDE	5.8~205.9	33.7	91	6.7~128.8	32.0	100	5.2
	p,p' -DDD	6.0~9.2	8.1	26	5.6~60.5	26.4	15	4.8
	o,p' -DDT	8.0~236.1	32.3	54	10.7~240.6	58.5	35	4.9
有机磷类 Organophosphorus	毒死蜱	ND	—	—	24.2	24.2	5	4.5
	水胺硫磷	ND	—	—	89.6	89.5	5	4.3
噻二嗪类 Thiadiazines	噻嗪酮	8.9~1 061.1	138.4	74	7.7~309.8	81.2	65	5.1
菊酯类 Pyrethroid	联苯菊酯	11.8~105.1	23.9	63	39.8~232.3	96.0	35	7.9
	高效氯氟氰菊酯	17.4~30.5	22.5	29	ND	—	—	4.7
	氯氰菊酯	22.0~173.3	87.8	40	67.5~183.1	144.0	15	1.5
	氰戊菊酯	12.0~53.7	32.8	6	136.1	136.1	5	2.5
	溴氰菊酯	19.9~55.9	31.8	23	ND	—	—	3.7

注:ND:未检出。
Note:ND:Not detected.

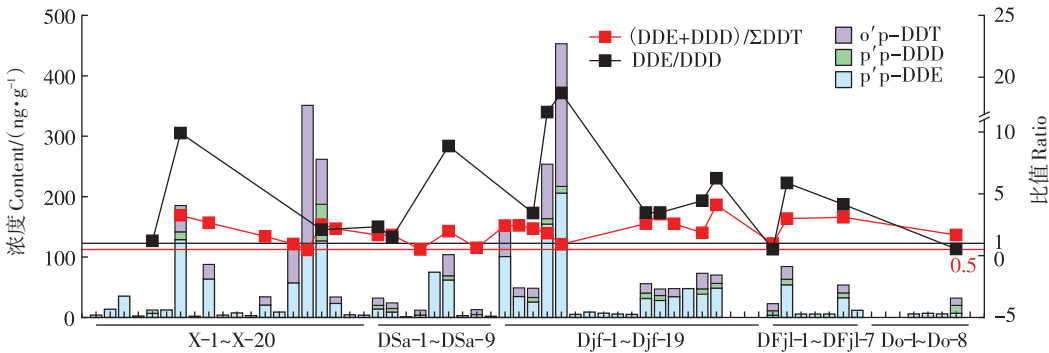


图3 生态涵养区农业土壤中有有机氯农药残留特征

Figure 3 Characteristics of OCPs in soil samples of the ecological conservation area

p, p'-DDT > 27, 加之该地(X-16)长期为果园用地, 无工业历史, 故推测土壤DDT新的污染源是三氯杀螨醇等新配方农药。三氯杀螨醇在苏北地区因棉花种植所需曾大量使用, 苏州南部果园在2018年之前也曾广泛使用三氯杀螨醇, 它的原料及代谢产物都含有DDT^[31]。三氯杀螨醇残留时间久, 在土壤中的半衰期为313 d, 推测本研究检出的DDT为2018年以前使用三氯杀螨醇的历史残留或近年的违规用药。

拟除虫菊酯类农药检出种类最多, 检出的浓度范围为11.8~232.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 各类菊酯类农药平均值为22.5~144.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中联苯菊酯检出率最高, 分别为63%及35%。本研究中菊酯类农药的浓度水平与江苏省茶园和农田土壤中的水平接近(56.9~97.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[32], 与国内其他地区土壤相比(山东大棚土、四川茶园土)^[33], 处于中等水平。菊酯类农药是广谱性杀虫剂, 在该研究区域主要用于防治枇杷上的虫害, 特别是黄毛虫, 其杀虫毒力比老一代杀虫剂如有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类提高10~100倍。菊酯类农药不能在同一果园或同一地区连续多年多次使用, 否则会导致害虫、害螨产生极强的抗药性, 施用无杀虫活性的菊酯类农药会刺激害虫、害螨繁殖, 杀灭天敌, 且对一种菊酯类杀虫剂有抗性的害虫, 往往对其他的菊酯类药剂也会产生抗性^[34], 低有效性会促使农户增大菊酯类农药的使用剂量, 从而对区域土壤环境造成严重负荷。美国环保局发布的区域土壤筛选值标准(Regional Screening Levels, RSLs)将菊酯类农药筛选值定为 $\leq 91 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[35], 本研究检出的联苯菊酯浓度接近筛选值, 且菊酯类农药检出类型多、检出率较高, 在调研中也发现多种果树害虫已存在对菊酯类农药的抗性, 相关风险亟需评估。

研究区土壤中检出的噻嗪酮分布广(检出率

65%~74%), 浓度高(平均值109.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 且远高于陕西省苹果种植土壤中的检出水平(平均值3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[36]以及海南南渡江流域瓜菜地检出水平(平均值12.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[37]。噻嗪酮是噻二嗪类昆虫生长调节剂, 能抑制昆虫几丁质合成和干扰其新陈代谢, 在我国茶区广泛使用^[38]。本研究区果树施用噻嗪酮主要用于防治枇杷害虫密蚜蚧、介壳虫, 同时因研究区内多茶果树间作, 所以一部分土壤农残来自茶树的农药管理。噻嗪酮具有形成微量苯胺的潜力, 具有启发性的致癌毒性证据^[27], 而目前国内外尚无对噻嗪酮土壤残留限量的相关规定。

从图3、图4可看出涵养区两镇土壤中有有机氯农药及现行使用农药残留的区域分布情况。金庭镇(X-)土壤农药污染程度较低, 各位点的农药累积浓度平均值为196.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 无农残检出的样点占比多(40%)。东山镇的行政村三山岛(DS-)由于地理位置隔离, 产业以旅游业为主, 整体的土壤农药残留程度最低, 农药累积浓度平均值为72.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。东山镇(D-)为农业重镇, 农药残留水平稍高于金庭镇, 农药累积浓度平均值为259.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 检出农药水平最高的样点Djf-5(1 061.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)紧邻居民区, 该样点土样为2021年6月初采集的枇杷树土壤样品, 其数值远高于数据集1.5倍的四分位距(Interquartile range, IQR), 推测其高浓度与施药间隔时间短、土壤环境的残留背景值差异大有关。

2.2 非度量多维尺度分析

为了研究土壤农药残留种类的时间与空间差异, 以不同时期采样点为单元, 以各样地的检出农药种类为依据进行非度量多维尺度分析(Non-metric multidimensional scaling, NMDS), 应力函数值(stress值)为0.16, 具有解释意义。在NMDS的分析中(图5), 点之

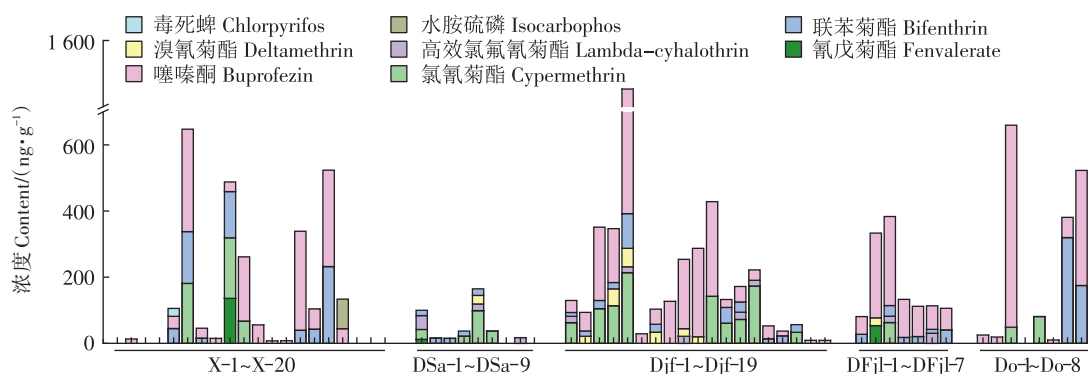
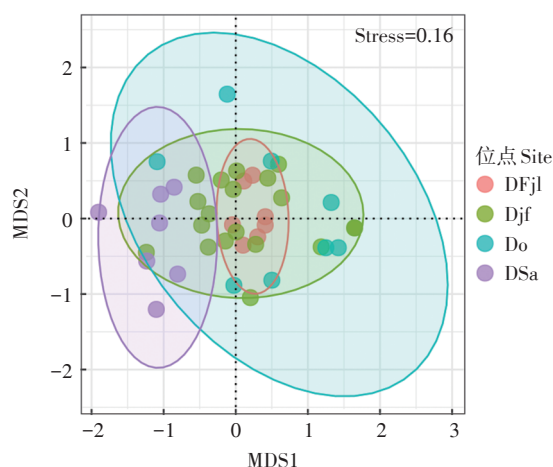


图4 生态涵养区农业土壤中现行使用农药残留特征

Figure 4 Residues of current use pesticide in soil samples of the ecological conservation area

间的距离近似于农药种类差异的秩次,空间中距离较近的点具有较高的相似性^[39]。NMDS揭示了不同时期采样点检出农药种类的相似性。组间分布中,DSa与其他组样本距离远,表明其与其他组的组间差异大;DFjl、Djf、Do 3组距离近,表明其组间差异小。DSa组的离群代表了空间差异,表明三山岛土壤农药残留种类特征与东山镇差异显著。组内分布中,样本点的分离度为DFjl<Djf<Do。DFjl组内的样本点最为集中,DFjl为预防病虫害关键期,即水果采摘前期,农户有相似的用药习惯;Djf为水果采摘后期,农户普遍有施药预防疾病与杀虫的习惯;而Do仅有部分农户



DSa为4月份采集的三山岛土壤样品,DFjl、Djf、Do分别为6月初、6月末、10月份采集的东山镇样品。

DSa represents soil samples collected from Sanshan Island in April; DFjl, Djf, Do represent samples collected from Dongshan Town in early June, late June and October respectively.

图5 涵养区土壤农药残留非度量多维尺度分析

Figure 5 Non-metric multidimensional scaling of pesticide residues in the ecological conservation area

选择施药。NMDS数据分析表明,三山岛与东山镇的农药残留类型有显著差异,在6月初、6月末病虫害防治的关键期,果农施药行为高度一致。

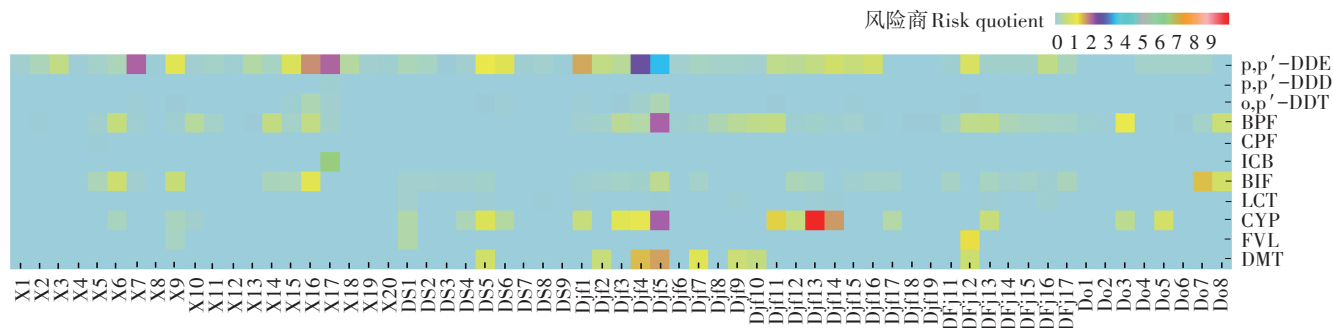
2.3 风险评估

使用风险商值法(Risk quotient, RQ)评估土壤中农药残留的生态风险, RQ值为实测环境浓度(Measured environmental concentration, MEC)与预测无效应浓度(Predicted no-effect concentration, PNEC)的比值^[40]。在计算PNEC时,使用最低无观察效应浓度(The lowest no observed effect concentration, NOEC)值。NOEC缺失时,使用农药特性数据库的中值有效浓度(EC₅₀)或中值致死浓度(LC₅₀)值^[41]。

根据RQ值大小将生态风险分为3个等级: RQ>1为高风险, 1≥RQ>0.1为中等风险, RQ≤0.1为低风险。如图6所示,在研究的63个土壤样品中,有17个样品RQ值大于1;在检出的11种农药中,有7种农药具有生态高风险,分别是p,p'-DDE、噻嗪酮、水胺硫磷、联苯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯。Djfl3因氯氰菊酯浓度较高(987.8 μg·kg⁻¹), RQ值高达9.9, 氯氰菊酯对哺乳动物的生殖、免疫和神经等多方面有明显的毒副作用, LC₅₀值较低。另外有4个位点(X-16、X-17、Djf-4、Djf-5)存在多种农药的复合生态高风险, ΣRQ值在2.2~9.3之间。

3 结论

(1)在涵养区均匀分布的63个土壤样品中,共检出11种农药。检出有机氯农药3种,其中p,p'-DDE被广泛检出,浓度范围为5.6~236.1 μg·kg⁻¹。检出现行使用农药8种,检出率最高的是噻嗪酮和联苯菊酯,平均浓度分别为109.8 μg·kg⁻¹和71.9 μg·kg⁻¹, 噻



BPF. 噻嗪酮; CPF. 毒死蜱; ICB. 水胺硫磷; BIF. 联苯菊酯; LCT. 高效氯氟氰菊酯; CYP. 氯氰菊酯; FVL. 氰戊菊酯; DMT. 溴氰菊酯。

BPF. Buprofezin; CPF. Chlorpyrifos; ICB. Isocarbophos; BIF. Bifenthrin; LCT. Lambda-cyhalothrin;

CYP. Cypermethrin; FVL. Fenvalerate; DMT. Deltamethrin.

图6 农药的风险商值法评估

Figure 6 Risk quotient of pesticides

噻嗪酮单点检出浓度高达 $1\,061.1\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,为所有检出农药浓度的峰值。

(2)涵养区97%的样点DDE/DDD比值范围为1.20~17.17,表明研究区域土壤环境中以DDT好氧分解产生DDE的降解行为为主;各样点 $(\text{DDE}+\text{DDD})/\Sigma\text{DDT}$ 除在X-16外均大于0.5,表明环境中DDT主要来自旧污染源。X-16位点无工业历史且 $\text{o,p}'\text{-DDT}/\text{p,p}'\text{-DDT}>27$,推测该样点土壤DDT新输入的污染源是三氯杀螨醇等新配方农药。

(3)使用风险商值法筛选出17个位点存在土壤环境的生态高风险,风险来自 $\text{p,p}'\text{-DDE}$ 、噻嗪酮、氰戊菊酯、溴氰菊酯、水胺硫磷、联苯菊酯、氯氰菊酯7种农药。

参考文献:

- [1] SJERPS R. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources [J]. *Chemosphere*, 2019, 235:510–518.
- [2] 刘长江, 门万杰, 刘彦军, 等. 农药对土壤的污染及污染土壤的生物修复[J]. 农业系统科学与综合研究, 2002, 18(4): 291–292, 297. LIU C J, MEN W J, LIU Y J, et al. The pollution of pesticides in soils and its bioremediation[J]. *System Sciences and Comprehensive Studies in Agriculture*, 2002, 18(4): 291–292, 297.
- [3] FANTKE P. Pesticide emission quantification for life cycle assessment: a global consensus building process[J]. *Nihon LCA Gakkaishi*, 2017, 13(3): 245–251.
- [4] FANTKE P. Plant uptake of pesticides and human health: dynamic modeling of residues in wheat and ingestion intake[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(10): 1639–1647.
- [5] CLIMENT M J. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 90–101.
- [6] CLOSE M E, HUMPHRIES B, NORTHCOTT G, et al Outcomes of the first combined national survey of pesticides and emerging organic contaminants (EOCs) in groundwater in New Zealand 2018[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142005.
- [7] LAPWORTH D J. Deep urban groundwater vulnerability in India revealed through the use of emerging organic contaminants and residence time tracers[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 938–949.
- [8] DA SILVA SOUSA J, DO NASCIMENTO H O, DE OLIVEIRA GOMES H, et al. Pesticide residues in groundwater and surface water: recent advances in solid-phase extraction and solid-phase microextraction sample preparation methods for multiclass analysis by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 168: 106359.
- [9] WANG X. Using big data searching and machine learning to predict human health risk probability from pesticide site soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115798.
- [10] 权桂芝. 土壤的农药污染及修复技术[J]. 天津农业科学, 2007, 13(1): 35–38. QUAN G Z. Soil pesticide pollution and recovery techniques[J]. *Tianjin Agriculture Science*, 2007, 13(1): 35–38.
- [11] YANG Y. Ecological risk assessment and environment carrying capacity of soil pesticide residues in vegetable ecosystem in the Three Gorges Reservoir area[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128987.
- [12] LI Z. Introducing relative potency quotient approach associated with probabilistic cumulative risk assessment to derive soil standards for pesticide mixtures[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 198–208.
- [13] JIAO C. Evaluating national ecological risk of agricultural pesticides from 2004 to 2017 in China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113778.
- [14] WANG X, YU D, MA L, et al. Using big data searching and machine learning to predict human health risk probability from pesticide site soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115798.
- [15] 蒋思丝, 管益东, 徐德福. 太湖流域水土环境污染源与政府影响分析[J]. 安徽农学通报, 2021, 27(18): 134–137. JIANG S S, GUAN Y D, XU D F. Analysis of water and soil environment pollution sources and government factors in Taihu Lake watershed[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2021, 27(18): 134–137.
- [16] 刘帆, 孔昊玥, 刘红玲. 基于权重敏感度分布研究太湖有机磷农药单一和复合风险[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(2): 130–140. LIU F, KONG H Y, LIU H L. Study on risk of organophosphate pesticides mixture in Tai Lake based on weight species sensitivity distribution [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(2): 130–140.
- [17] 蒋豫, 魏永军, 蔡永久, 等. 太湖流域沉积物中有机氯农药空间分布特征及风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2019, 28(2): 387–395. JIANG Y, WEI Y J, CAI Y J, et al. Spatial distribution and risk assessment of organochlorine pesticides in surface sediments of Taihu Lake basin[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2019, 28(2): 387–395.
- [18] 鹿建霞. 太湖沉积物中毒害有机污染物的分析及分布特征研究[D]. 上海: 上海大学, 2015: 124. LU J X. Study of analysis and distribution characteristics of hazardous organic pollutants in sediments from Taihu Lake[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015: 124.
- [19] 王毅. 水环境中新型有机污染物高通量筛查研究[D]. 南京: 南京大学, 2019: 60. WANG Y. High-throughput screening of emerging organic contaminants in water environments[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019: 60.
- [20] 陈燕, 任晓鸣, 邱阳, 等. 太湖生态保护引领区水体有机氯农药分布特征及生态风险评价[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(7): 886–892. CHEN Y, REN X M, QIU Y, et al. Distribution and risk assessment of organochlorine pesticide in waters of ecological protection leading area in Taihu[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2021, 43(7): 886–892.
- [21] 方淑红, 陈鹏, 卞京娜, 等. 太湖及辽河流域表层沉积物中拟除虫菊酯的浓度水平及毒性评估[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10): 2600–2606. FANG S H, CHEN P, BIAN J N, et al. Levels and toxicity assessment of pyrethroids in the surface sediments of Taihu Lake and Liaohu River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10):

- 2600-2606.
- [22] 李涓琳. 农药残留及其对环境的污染[J]. 环境与发展, 2017, 29(9):56, 58. LI M L. Pesticide residues and their environmental pollution[J]. *Inner Mongolia Environmental Sciences*, 2017, 29(9): 56, 58.
- [23] 董立宽, 方斌. 茶园土壤重金属乡镇尺度下空间异质性分析——以江浙优质名茶种植园为例[J]. 地理研究, 2017, 36(2):391-404. DONG L K, FANG B. Analysis of spatial heterogeneity of soil heavy metals in tea plantation: Case study of high quality tea garden in Jiangsu and Zhejiang[J]. *Geographical Research*, 2017, 36(2):391-404.
- [24] 邵波, 刘勇, 李鑫, 等. 长三角地区土壤中有机氯农药残留量及其分布特征[J]. 环境化学, 2018, 37(4):824-835. SHAO B, LIU Y, LI X, et al. Residues and distribution of organochlorine pesticides in soils in Yangtze River Delta region[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(4):824-835.
- [25] 张静静. 吉林省主要城市城郊土壤-蔬菜系统中有机氯农药残留及风险研究[D]. 哈尔滨:中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所), 2016:134. ZHANG J J. Residues and environmental effects of organochlorine pesticides in peri-urban soil-vegetable system in major cities of Jilin Province[D]. Harbin: University of Chinese Academy of Sciences(Northeast Institute of Geography and Agroecology), 2016:134.
- [26] 常娜, 袁聚祥. 有机氯农药对人体健康的危害及其研究进展[J]. 华北煤炭医学院学报, 2008, 10(2):174-176. CHANG N, YUAN J X. The harm of organochlorine pesticides on human health and its research progression[J]. *Journal of North China Coal Medical University*, 2008, 10(2):174-176.
- [27] 赵起越, 夏夜, 邹本东. 使用DDT异构体及其代谢物追溯土壤中DDT来源[J]. 现代农药, 2021, 20(6):53-55, 59. ZHAO Q Y, XIA Y, ZOU B D. Residue in soil assessment by using DDT isomers and metabolites[J]. *Modern Agrochemicals*, 2021, 20(6):53-55, 59.
- [28] 蔡一枝, 李发明, 刘凌峰, 等. 汕尾近岸水体和沉积物中有机氯农药的残留特征及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2022, 41(3):387-394. CAI Y Z, LI F M, LIU L F, et al. Residue characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in coastal waters and sediments of Shanwei[J]. *Marine Environmental Science*, 2022, 41(3):387-394.
- [29] ZENG F M. Evaluation of Bayesian approaches to identify DDT source contributions to soils in southeast China[J]. *Chemosphere*, 2017, 176:32-38.
- [30] 程晓平, 郭建丽. 济宁地区土壤中有机氯农药残留现状调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(4):475-477. CHENG X P, GUO J L. Status study of organochlorine pesticide residues in soil of Ji'ning Area[J]. *Chinese Health Laboratory Technology*, 2019, 29(4):475-477.
- [31] QIU X H. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12):4385-4390.
- [32] 陈小宇, 孙树洲, 周国英, 等. 山东省农田土壤中拟除虫菊酯类农药污染特征与风险评价[J]. 环境化学, 2020, 39(7):1851-1859. CHEN X Y, SUN S Z, ZHOU G Y, et al. Pollution characteristics and risk assessment of pyrethroid pesticides in agricultural soil in Shandong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(7):1851-1859.
- [33] 赵建载, 王引弟. 苹果园慎用拟除虫菊酯类杀虫剂[J]. 西北园艺, 2009(8):36-37.
- [34] 尹可锁, 张雪燕, 徐汉虹, 等. 滇池周边农田中拟除虫菊酯农药残留研究[J]. 西南农业学报, 2011, 24(4):1367-1371. YI K S, ZHANG X Y, XU H H, et al. Study on characteristics of pyrethroid pesticides residues in Dianchi Lakeshed[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2011, 24(4):1367-1371.
- [35] 朱恒, 张丹, 张进忠, 等. 液相色谱-串联质谱法测定果园土壤中的多种农药及其代谢产物[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2015, 37(11):144-150. ZHU H, ZHANG D, ZHANG J Z, et al. Determination of multiple pesticides and their metabolites in orchard soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC MS/MS)[J]. *Journal of Southwest University(Natural Science Edition)*, 2015, 37(11):144-150.
- [36] 谭和平, 陈能武, 黄苹, 等. 四川茶园土壤中农药残留现状分析[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊1):58-60. TAN H P, CHEN N W, HUANG P, et al. Study on the residues of pesticides in the soil of tea garden in Sichuan[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(Suppl 1):58-60.
- [37] 张娇娇, 王瑞国, 许育民, 等. 茶叶中的甲氰菊酯、噻嗪酮含量的测定能力验证研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(10):4210-4215. ZHANG J J, WANG R G, XU Y M, et al. Study on the proficiency testing of determination of fenpropathrin and buprofezin content in tea[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(10):4210-4215.
- [38] 张存政, 孙星, 张志勇, 等. 噻嗪酮在茶园环境中的残留行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(8):1483-1489. ZHANG C Z, SUN X, ZHANG Z Y, et al. Dissipation behavior of pesticide buprofezin in tea garden under different climate conditions in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(8):1483-1489.
- [39] RABY M, LISSEMORE L, KALTENECKER G, et al. Characterizing the exposure of streams in southern Ontario to agricultural pesticides[J]. *Chemosphere(Oxford)*, 2022, 294:133769.
- [40] PALMA P. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal)[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488/489:208-219.
- [41] EISSA F, AL-SISI M, GHANEM K. Occurrence and ecotoxicological risk assessment of pesticides in sediments of the Rosetta branch, Nile River, Egypt[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2022, 118:21-31.