

农业生产中除草剂VOCs的实际排放及其与气象环境响应关系

杨晶金, 吴根义, 龙雯琪

引用本文:

杨晶金, 吴根义, 龙雯琪. 农业生产中除草剂VOCs的实际排放及其与气象环境响应关系[J]. 农业环境科学学报, 2026, 415(1): 61-68.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2025-0133>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

除草剂对茶园土壤尿素态氮转化和温室气体排放的影响

王峰, 陈玉真, 吴志丹, 江福英, 翁伯琦, 尤志明

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1649-1657 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1422>

低浓度除草剂对植物及土壤线虫群落的影响

齐月, 闫冰, 关潇, 陈法军, 肖能文, 付刚, 李俊生

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 600-608 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0603>

土壤跳虫对转EPSPS基因抗除草剂玉米CC-2种植的响应

范春苗, 王柏凤, 周蕾, 尹俊琦, 宋新元

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1203-1210 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1423>

不同水稻品种甲烷排放与土壤酶的关系

周文涛, 戈家敏, 王勃然, 龙攀, 徐莹, 傅志强

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2675-2682 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0517>

氮肥品种对露地蔬菜NH₃挥发及经济效益的影响

李晓明, 居静, 夏永秋, 钱晓晴, 颜晓元, 周伟

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1337-1343 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1482>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨晶晶, 吴根义, 龙雯琪. 农业生产中除草剂 VOCs 的实际排放及其与气象环境响应关系[J]. 农业环境科学学报, 2026, 45(1): 61-68.

YANG J J, WU G Y, LONG W Q. Herbicide VOCs and their correlations between actual agricultural emissions and meteorological factors [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2026, 45(1): 61-68.



开放科学 OSID

农业生产中除草剂 VOCs 的实际排放及其与气象环境响应关系

杨晶晶^{1,2,3}, 吴根义^{2*}, 龙雯琪^{3,4}

(1. 湖南工艺美术职业学院, 湖南 益阳 413000; 2. 湖南农业大学环境与生态学院, 长沙 410128; 3. 生态环境部重金属污染监测重点实验室, 长沙 410019; 4. 湖南省生态环境监测中心, 长沙 410014)

摘要:为探究除草剂在实验室和农业实际使用过程中挥发性有机化合物(VOCs)的排放规律,本研究分别测算了除草剂施用引起的 VOCs 排放潜力(EP)和实际排放量(AE),深入探究了除草剂 VOCs 的实际排放及其气象环境响应关系,确定了实际排放比(AER)。结果表明:7个典型农药品种的 EP 为 6.57%~64.37%,中位数为 14.10%,全部受试品种平均值为 27.80%;不同农药制剂品种的平均 AER 在 47.366%~71.584%之间。AER 值与温度呈显著正相关,与相对湿度和大气压强呈显著负相关。研究表明,除草剂施用过程中 VOCs 的排放潜力与实际排放量存在剂型差异,且表现出明显的气象环境响应机制。

关键词:除草剂;农药 VOCs;气象环境响应;排放特征

中图分类号:X592;X701;X16 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2026)01-0061-08 doi:10.11654/jaes.2025-0133

Herbicide VOCs and their correlations between actual agricultural emissions and meteorological factors

YANG Jingjin^{1,2,3}, WU Genyi^{2*}, LONG Wenqi^{3,4}

(1. Hunan Arts and Crafts Vocational College, Yiyang 413000, China; 2. College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3. Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Ministry of Ecology and Environment, Changsha 410019, China; 4. Hunan Provincial Ecological Environment Monitoring Center, Changsha 410014, China)

Abstract: As there appears to be a notable lack of research on the volatile organic compounds (VOCs) pollution of herbicides, we aimed to assess the occurrence of herbicide VOCs in the laboratory and during the agricultural process in China that have not been previously investigated. For this purpose, we discuss the estimation of VOCs emission potentials (EP) and actual emissions (AE) posed by herbicide applications in depth exploration of the actual VOCs emissions and meteorological factor response relationship of herbicides in agricultural production applications. The results showed that the EP of seven herbicide samples ranged from 6.57% to 64.37%, with a median of 14.10% and a mean of 27.80%. The average actual emission ratio (AER) for the different formulations ranged from 47.366% to 71.584%. AER value was significantly positively correlated with temperature, but significantly negatively correlated with relative humidity and atmospheric pressure. This study indicated that the formulation differences between the potential and actual emissions of VOCs existed during herbicide application, and the change responded to the driving mechanism of significant meteorological and environmental factors.

Keywords: herbicide; pesticide VOCs; responses of meteorological factors; emission character

收稿日期:2025-02-15 录用日期:2025-05-26

作者简介:杨晶晶(1986—),女,湖南益阳人,博士,讲师,从事农业污染监测、控制与修复研究。E-mail: pourlein001@163.com

*通信作者:吴根义 E-mail: wugenyi99@163.com

基金项目:生态环境部重金属污染监测重点实验室开放基金资助项目(KLMHM202442);益阳市科技创新计划项目(2024YR07);湖南工艺美术职业学院课题(MY024D03)

Project supported: Open Funding of Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Ministry of Ecology and Environment (KLMHM202442); Yiyang Scientific and Technical Innovation Program (2024YR07); Hunan Arts and Crafts Vocational College Project (MY024D03)

除草剂生产与使用过程中排放的挥发性有机化合物(VOCs)中以甲醛、苯、甲苯、三氯乙烯、二氯甲烷等为代表^[1-4],其不仅会造成雾霾、光化学烟雾等大气环境问题^[5-9],而且作为臭氧、气溶胶和细颗粒物等二次污染物的重要前体物质,还可能影响周边生态系统和人体健康^[10-12]。在除草剂行业,VOCs的排放源包括工业生产溶剂使用的各个环节、除草剂制剂的运输过程,以及最终使用的过程^[13-14]。我国农药工业在2011年至2018年的VOCs排放量增速与工业领域年均高达5.2%的增长率基本吻合^[15]。同样,2015年欧盟溶剂源VOCs总排放量高达198.1万t^[6],到2017年仅英国的溶剂源VOCs排放量就达到81万t^[7],液体剂型除草剂的有机溶剂成分成为其重要来源之一^[18]。除生产过程外,除草剂在使用过程中涉及到大量的溶剂暴露,农药迅速挥发进入大气环境中^[19-23]。在非洲摩洛哥部分地区,除草剂与杀虫剂的农业使用已成为VOCs溶剂源的主要构成之一^[19]。

在某些农业生产活动密集的地区,农药使用甚至可能成为VOCs总量排放的主要来源。美国加利福尼亚州从1990年开始持续监测农药使用及其VOCs排放清单,并公开发布相关报告^[24-25]。我国的农药使用量居世界第一,施用强度居世界第三^[26],但对于农药实际使用中的VOCs排放,国内很少有详细的研究报告。目前,以大棚种植为代表的反季果蔬有相当大的市场利润空间,然而,为严格控制大棚农业生产环境,其农药用量远高于传统的露天农田生产模式^[22]。《农药管理条例》(2022年修订,中华人民共和国国务院令677号)对农药一词的定义如下:“是指用于预防、控制危害农业、林业的病、虫、草、鼠和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂”^[27]。其中,除草剂可定义为专门用于去除杂草的农药类别,作为去除危害农业、林业生产的杂草的辅助工具,除草剂的使用历史悠久,其繁复的配方和种类涵盖了广泛的适用领域^[28],因此本研究选定典型除草剂作为研究对象探讨农药VOCs的排放特征。

本研究旨在探讨农药VOCs排放与农业应用之间的潜在相关性:基于除草剂样品的热重分析法测算除草剂VOCs排放潜力值;用便携式VOCs气体检测仪监测农药制剂使用后VOCs的实际排放量,比较该农药品种的VOCs实际排放量和潜在排放量,并探究两者之间的关联机理;分析除草剂施用过程中的VOCs排放特征及其气象环境响应关系。本研究是国

内首次进行的与除草剂类农药施用过程中VOCs排放相关的农田应用试验研究。

1 材料与方法

1.1 除草剂排放潜力的测定

本研究中VOCs的排放潜力(*EP*)系数根据农药产品的热质量损失(*TM*)和水分含量(*MC*)计算,参考美国加州农药法规部(CDPR)的测定方法^[29]。由于我国的商品农药产品没有标示出溶剂豁免成分与水分含量,所以*EP*的计算不能像CDPR方法那样直接使用产品成分说明中的*MC*。CDPR规定的豁免溶剂成分是基于满足农药基本应用功能的考虑,但其成分仍然是农药VOCs的来源。本研究的目的在于估算农药VOCs的总量而非农药使用的效能,因此试验设定仅考虑*MC*对*EP*系数的影响,在试验过程中未考虑排除豁免溶剂成分含量。

除草剂样品的*TM*采用CDPR^[29]与以往相关文献^[22,30]中的热重分析法(TGA)测定,除草剂样品的*MC*采用卡尔·费休库仑滴定法测定,标准参照我国最新版《农药水分测定方法》(GB/T 1600—2021)。7种受试农药品种从658种除草剂制剂中筛选,基于第二次全国污染源普查调研用量、大棚适用性、试验地匹配性及喷洒便捷性四大原则,选择全国主流剂型,针对试验地轮作模式选择对稗草等优势杂草防效强的制剂品种。由于农药VOCs的产生主要来自液体剂型的使用,本研究筛选的7种液体剂型除草剂典型农药品种包括3种乳油制剂,以及悬浮剂、微乳剂、水剂、可分散油悬浮剂各1种(表1)。在*EP*测试过程中,每个品种的除草剂样品进行3次平行试验,某一特定除草剂品种的*EP*的计算公式如下:

$$EP = \overline{TM} - \overline{MC} \quad (1)$$

式中: \overline{TM} 指3次平行试验中*TM*的平均值,%; \overline{MC} 指3次平行试验中*MC*的平均值,%。对于同一品种的农药,单次测试的*MC*不可能大于*TM*,但由于质量约为10.00 mg的3个平行样品在人工采样过程中会有 ± 1.00 mg的公差,理论上有可能导致计算中 \overline{MC} 大于 \overline{TM} ,如果因为 \overline{MC} 大于 \overline{TM} 而导致*EP*为负,则认定该除草剂品种的*EP*为0。

根据CDPR的方法及相关文献纪录^[24-25,29],使用TGA热重分析仪(METTLER TOLEDO, Schwerzenbach, 瑞士)一式三份平行测定每种除草剂样品的*TM*。称质量盘(铂)在125℃条件下放置1 h,使用前保存在干燥器中。样品盘称质量后,将10.00 mg液体

表1 试验用除草剂抽样表

Table 1 General list of sampling herbicides

受试编号 Tested No.	农药登记号 Product No.	剂型 Pesticide formulation	有效成分 Active ingredient	推荐稀释范围(倍数) Recommended dilution range(Multiples)
A0101	PD20070415	乳油	丙草胺 30%	1 500~2 500
A0102	PD20160415	乳油	烯草酮 24%	1 000~2 000
A0103	PD20082152	乳油	乙氧氟草醚 C#30-24	1 200~2 400
B0101	PD20150555	水剂	草铵膦 C#30-20	800~1 600
C0101	PD20171895	悬浮剂	双草醚 25%	1 000~3 000
E0101	PD20097514	可分散油悬浮剂	烟嘧磺隆 40%	1 500~3 600
F0101	PD20151235	微乳剂	炔草酯 C#30-15	1 200~2 400

样品准确称质量至样品盘中。当样品达到稳定的最大质量时,立即记录为初始质量。然后,使用以下温度程序对样品进行分析:以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持至质量稳定,以 5 min 内质量变化小于 0.5% 作为质量稳定的判定标准,结合微商热重曲线(DTG)分析质量损失速率。若 DTG 曲线峰值平缓,表明物质分解过程趋于稳定,未发生剧烈反应。再保持 15 min 后记录结束质量。对于一些明确鉴定为热不稳定农药和在 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ (超过 80 min) 下未达到稳定质量的不确定农药样品,其附加检测程序为在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下重新运行 11 h 。TM 的计算公式如下:

$$TM=(m_0-m_1)/m\times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 表示除草剂样品的初始质量,mg; m_1 表示除草剂样品的结束质量,mg; m 表示除草剂样品的称量质量,mg。

除草剂样品的 MC 采用国产卡尔·费休库伦滴定法(GB/T 1600—2021)检测,使用自动微量水分测试仪(ZDJ-1S,北京),将样品等量分为 3 份作平行检测。卡尔·费休试剂的水当量浓度($C,\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)由下式计算:

$$C=m_2\times 1\ 000/V_1 \quad (3)$$

式中: m_2 表示加入水的质量,g; V_1 表示校准过程中卡尔·费休试剂的消耗量,mL。

农药样品 MC 的计算公式如下:

$$MC=C\times V_2/(m_3\times 1\ 000)\times 100\% \quad (4)$$

式中: V_2 表示测量过程中卡尔·费休试剂的消耗量,mL; m_3 表示除草剂样品的质量,g。

1.2 除草剂实际应用后的 VOCs 测定

CDPR 报告中没有涉及到关于除草剂大田实际使用后 VOCs 的测定方法,而是使用了农药使用报告(Pesticide Usage Report, PUR)数据来估算 VOCs 排放,包括产品的使用量、EP 等信息,并加入了应用方

法调整因子(AMAF)来确定实际排放量^[24-25,29]。为使研究内容更具有现实意义与可操作性,本研究首次将除草剂类农药田间实际生产过程纳入试验范围,为该研究方向提供农业生产实践的一手研究数据支撑。

采用 PGM-7300 型泵吸式光离子化检测(PID)气体检测器(RAE SYSTEMS, Sunnyvale, 美国)检测除草剂 VOCs 总量,检测仪器根据《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》(HJ 1019—2019)选择。大棚封闭环境易导致 VOCs 累积,PID 的广谱性(可检测 216 种 VOCs)适合评估 VOCs 总量水平,反映除草剂的整体暴露风险。PID 通过高能紫外线电离 VOCs 分子,产生的电流强度与 VOCs 浓度成正比,除草剂 VOCs 中多含苯环或共轭结构,易被电离,检测灵敏度较高。测试前,该仪器已接受第三方检测机构的计量校准,并在有效期内。VOCs 检测器的浓度检测限值为 $5\ 000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

试验场($28^{\circ}32.000'\text{ N}$, $113^{\circ}28.416'\text{ E}$)位于湖南省长沙市。长沙地处温带气候区,夏长冬长。根据中国气象局的数据,试验全年的总降雨量为 $1\ 181.6\text{ mm}$,年平均气温为 $18.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。春季气温变化较大,初夏雨水较多,秋季气温较高,冬季寒冷较少。试验点位于丘陵地区,试验期间没有降雪。在计算温室施用除草剂期间排放的 VOCs 总量之前,已经监测了环境中的 VOCs 浓度作为背景基准。

PID 便携式气体检测器用于监测设施大棚内的除草剂 VOCs。试验设置 4 个小白菜种植大棚(每个大棚体积约 50 m^3),小白菜按当地正常生长周期种植,一次播种到收获的总时长约 $1\sim 2$ 个月,种植过程未施用任何化学肥料。其中,3 个种植大棚被设置为平行试验点,每个大棚在试验过程中都以同样的试验量喷洒除草剂。另有一个种植大棚设置为对照以观测同等环境中 VOCs 的背景值。试验期间,每次试验

将1 000 mg的某一种除草剂制剂与水混合,为使大棚试验结果可以直接与实验室 EP 建立响应拟合关系,试验过程中将统一全部除草剂品种的稀释倍数。参考田间实际配药中农民常用的容量法(15 kg喷雾器加10 mL药剂配成1 500倍),1 300倍接近农业生产日常稀释倍数,可减少量具误差。另如表1中推荐稀释范围所示,1 300倍可覆盖60%品种的核心稀释区间(如A0102的1 000~2 000倍、A0103的1 200~2 400倍),同时避免B0101(800倍)和E0101(3 600倍)的极端值干扰。CDPR报告中显示,除草剂田间稀释倍数的中位数为1 250倍(范围为800~3 200倍)^[24],与本研究1 300倍高度吻合。喷药后1 h内监测棚内除草剂VOCs的浓度峰值。设施大棚内温湿度波动可能加速除草剂挥发,PID的实时响应特性(响应时间通常<3 s)可捕捉瞬时浓度变化,适合研究VOCs的释放规律。对于每种除草剂样品的同一批次试验,分别测量和记录3个平行样品的数据。除草剂VOCs的实际排放量(AE)根据以下公式计算的:

$$AE=CP \times V/m \quad (5)$$

式中: CP 为除草剂施用后的VOCs浓度峰值, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; V 为试验所用的大棚体积, m^3 ; m 为所用制剂的量, mg 。 AE 以百分比形式记录,以分析其与 EP 的相关性。以监测的大棚温度作为基准参考,选定试验中涉及的测试样品及其具体测试时间。

本研究共对表1中7个品种的除草剂产品进行了56轮测试,每次测试包含3个平行样本,试验时段覆盖2023年全年。在试验过程中记录了大棚内的温度和相对湿度。该试验蔬菜大棚使用塑料防老化无滴大棚膜,以竹篾片为框架基础进行搭建,并不是完全密闭的生产环境,参照中国气象局《农业气象观测规范》与《自动气象站观测规范》(GB/T 33703—2017),农用塑料大棚小气候观测中,当风速<2.5 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,允许使用外部气压数据。试验期间符合风速要求且棚膜无破损,符合规范要求。气象要素特征值统计显示,试验期间棚内温度在9.0~41.0 $^{\circ}\text{C}$ 之间,平均值为25.6 $^{\circ}\text{C}$ 。相对湿度在45.0%~95.0%之间,平均值为77.4%。由于56轮测试中有一部分是在雨天进行的,部分环境湿度达到80%以上。此外,测试期间的气压在996.0~1 025.0 hPa之间,平均值为1 007.5 hPa。

2 结果与分析

2.1 不同品种农药制剂的 EP 、 MC 与 TM 值的相关性

除草剂样品 EP 值分布如图1所示,7种受试农药

产品的 EP 在6.57%~64.37%之间(表2),中位数为14.10%,平均值为27.80%。不同制剂的平均 EP 排序为乳油(43.75%)>微乳剂(33.84%)>可分散油悬浮剂(12.49%)>悬浮剂(10.45%)>水剂(6.57%)。 EP 最高的除草剂品种为A0103, EP 高达64.37%,表明其有效成分极易挥发,环境暴露风险高,施用后可能通过飘移污染邻近区域,从而对敏感作物、水生生物及人类造成危害。在实际除草剂施用过程中,可推荐优先选用挥发性低、环境友好的除草剂,如 EP 最低的除草剂品种为B0101, EP 仅为6.57%。不同制剂的平均 MC 顺序为水剂(48.16%)>微乳剂(14.78%)>悬浮剂(2.50%)>可分散油悬浮剂(2.04%)>乳油(0.41%)。 MC 最高的品种为B0101,最低品种为A0101。通常,乳油和微乳剂制剂在农药产品中具有较高的 EP 值,水剂和微乳剂制剂具有较高的 MC 值。

为了探讨不同制剂的 EP 、 MC 和 TM 值之间的相关性,对所有样品进行了比较研究,结果如图2所示。 EP 和 MC 之间没有显著相关性, MC 和 TM 之间也没有显著相关性,其相关系数(R^2)分别为0.161和0.138($P<0.01$),均小于0.3。 TM 和 EP 之间存在显著的正相关性($R^2=0.491$, $P<0.01$)。

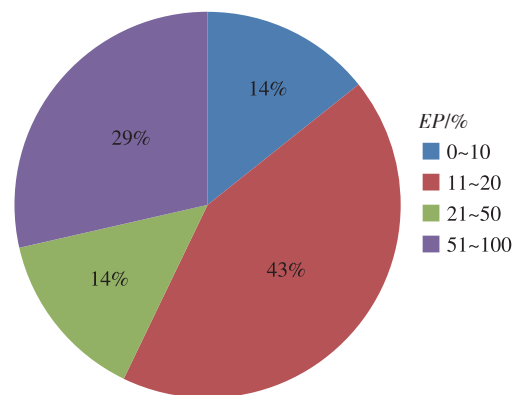


图1 受试除草剂样品 EP 值分布

Figure 1 EP value distribution of herbicide samples

表2 受试除草剂品种的 EP 、 MC 与 TM (%)

Table 2 EP , MC , and TM of tested herbicides (%)

受试编号 Tested No.	EP	MC	TM
A0101	52.78	0.60	53.44
A0102	14.10	0.18	14.28
A0103	64.37	0.45	64.82
B0101	6.57	48.16	54.73
C0101	10.45	2.50	12.95
E0101	12.49	2.04	14.53
F0101	33.84	14.78	48.61

2.2 除草剂实际施用后 VOCs 排放总量的变化特征

表3显示了典型除草剂施用后 VOCs 总量的实际排放率(AER),AER为AE与EP的比值。每种制剂的平均 AER 排名为微乳剂(71.584%)>悬浮剂(65.933%)>水剂(63.638%)>乳油(62.641%)>可分散油悬浮剂(47.366%)。在所有受试除草剂中,F0101的 AER 的平均、最大、最小值分别为 71.584%、84.968%、56.551%,均为7种除草剂中最大值;E0101的 AER 的平均、最大、最小值分别为 47.366%、70.616%、27.774%,均为7种除草剂中的最小值。

F0101的 AER 变化幅度为 28.417 个百分点,为7种除草剂中变化最小的,说明该微乳剂品种农药 VOCs 排放总量变化程度较其他农药小。F0101 为微乳剂,该剂型由液态农药、表面活性剂、水、稳定剂等组成,属于能长期保持热力学稳定状态的分散体系,因此微乳剂的低挥发性可能是导致其 AER 变化幅度小的主要原因。其以水为介质,减少了有机溶剂的使用,从而降低了 VOCs 挥发的变化幅度。同时,微乳剂的高稳定性也减少了有效成分和辅助成分的挥发损失,使得 AER 在不同条件下波动较小。

E0101的 AER 变化幅度高达 42.842 个百分点,在7种除草剂中变化幅度最大,说明该可分散油悬浮剂剂型农药 VOCs 排放总量变化程度较其他农药更显著。可分散油悬浮剂具有较强的环境相容性,但与其他剂型相比,制剂中的油基介质在一定程度上增加了 VOCs 挥发变化幅度。E0101 制剂由固体原药、分散剂、乳化剂、结构调节剂及油基介质组成,物理稳定性相对低于其他剂型,这也在一定程度上影响了该品种在不同气象环境条件下的 AER 值的稳定性,从而导致 AER 值的变化幅度变大。

2.3 除草剂施用后 VOCs 排放量对气象环境的响应

在系列试验进行期间,不同试验批次的试验大棚

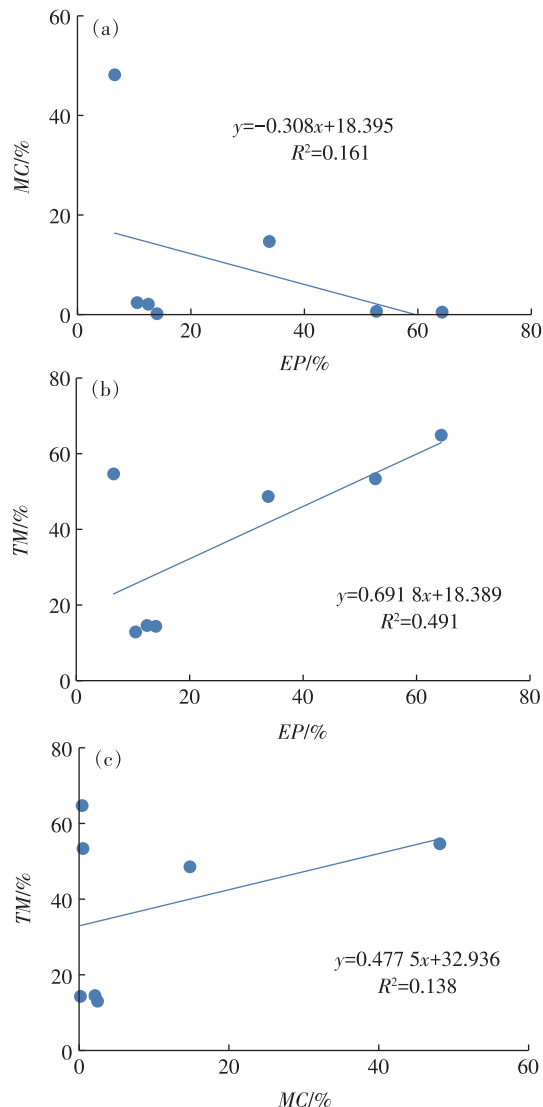


图2 受试除草剂样品 MC、EP 与 TM 间的相关性分析
Figure 2 Correlation analysis between MC, EP, and TM of herbicide samples

内的温度数值变化范围大。从 AER 和棚内气温的相关分析来看,AER 与温度呈正相关(图 3a)。根据除草剂样品与气温的相关性分析可以看出,所有除草剂品

表3 受试除草剂品种的 AE 与 AER

Table 3 AE and AER of tested herbicides

受试编号 Tested No.	AE/%			AER/%		
	平均值 Average	最大值 Maximum	最小值 Minimum	平均值 Average	最大值 Maximum	最小值 Minimum
A0101	34.231	43.642	27.197	64.856	82.687	51.530
A0102	9.073	11.332	6.426	64.348	80.371	45.572
A0103	37.797	52.005	26.559	58.718	80.790	41.260
B0101	4.181	5.356	3.029	63.638	81.527	46.109
C0101	6.890	8.568	4.540	65.933	81.990	43.445
E0101	5.916	8.820	3.469	47.366	70.616	27.774
F0101	24.224	28.753	19.137	71.584	84.968	56.551

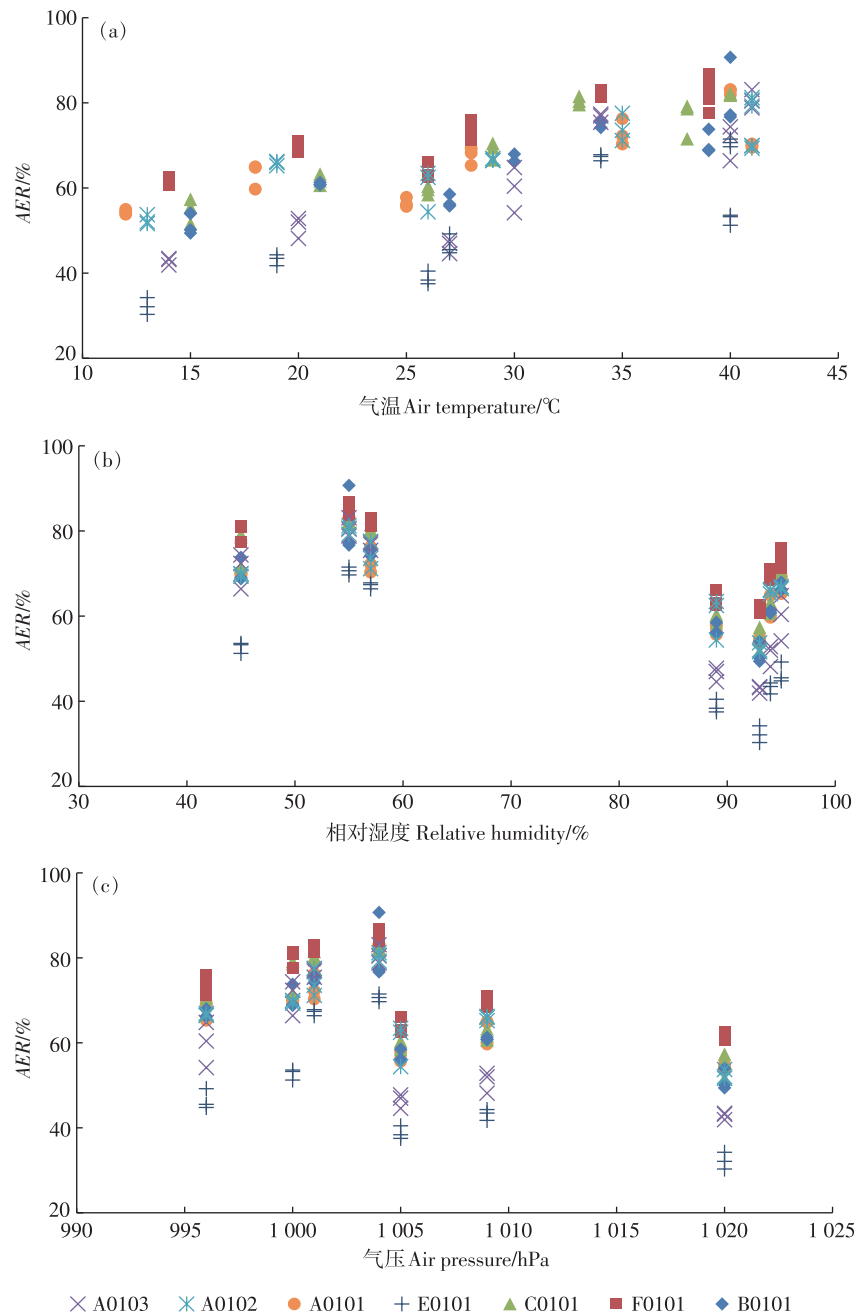


图3 除草剂AER与气温、相对湿度和气压的响应关系

Figure 3 Relationship between AER and air temperature, relative humidity and air pressure

种的AER均与气温变化呈显著正相关。根据亨利定律可知,气体在液体中的溶解度与液体上方气体的分压成正比。温度升高时,液体表面VOCs分子的动能增加,更多的VOCs分子能够从液体表面逸出进入大气,从而增加挥发率。除草剂中同一剂型的AER值受气温影响趋势非常接近,其中A0102与A0101的相关性曲线接近重合;不同剂型之间也存在趋势相近的情况,如E0101也与A0102、A0101有相似的变化趋

势,但整体AER低于乳油剂型。乳油制剂由于含有较多不同的挥发性溶剂成分,其AER对温度变化更为敏感;而可分散油悬浮剂(E0101)由于活跃成分被包裹在油相中,挥发率相对较低,因此AER整体较低。在高温天气下,除草剂VOCs的排放率增加,可能导致大气中VOCs浓度升高,增加臭氧等光化学污染物的生成风险。

通过对除草剂样品实测AER与相对湿度的分析

(图3b)可以看出,所有受试除草剂的AER与空气相对湿度的变化都呈现显著负相关,同剂型的AER与湿度的相关性有着相近的趋势,与制剂相比,有效成分对相关性趋势的影响不大。相对湿度较高时,空气接近饱和状态,水分子的存在可能阻碍VOCs分子从地表向大气的扩散过程。此外,高湿度条件下,液体除草剂样品的表面会形成一层水膜,进一步降低VOCs的挥发率。除草剂中同一剂型的AER与相对湿度的趋势关系非常接近,其中A0102与A0103的相关曲线接近重合,同时这两者与A0101在55%湿度时的样品AER重合。同一剂型的除草剂由于成分类别存在相似性,其AER对湿度的响应趋势相近。有效成分对AER与湿度相关性的影响较小,说明湿度主要通过影响扩散过程来调控AER。在高湿度天气下,除草剂VOCs的排放率降低,但高湿度本身仍可能促进其他大气化学反应(如气溶胶的形成),对空气质量产生综合影响。

通过对除草剂样品与气压的相关性分析(图3c)可以看出所有受试除草剂品种的AER都与气压的变化表现出显著负相关,同剂型的AER与气压的相关性有着相近的趋势。根据菲克定律可知,气体扩散速率与浓度梯度成正比。气压升高时,地表与大气之间的VOCs浓度梯度减小,导致扩散率降低,AER随之下降。乳油制剂A0101与A0102的相关性曲线接近重合,与不同剂型的B0101变化趋势相似,但与E0101分布趋势差异明显。2种受试乳油制剂(A0101与A0102)由于挥发速率较高,其AER对气压变化的响应更为显著;受试水剂(B0101)由于挥发速率较低,AER对气压的敏感性相对较低。在低气压天气下,大气扩散条件较好,AER可能升高,导致VOCs排放率增加。然而,低气压天气通常伴随强风和降水,从而可能通过稀释和沉降影响大气中VOCs的浓度。

从数据监测结果来看,AER与温度呈正相关、与湿度和气压呈负相关,但由于试验环境中的湿度与温度也呈现出显著负相关,鉴于温湿度间存在互作效应,需采用复相关分析解析气象因子对VOCs排放的综合影响,进而厘定AER与温湿度的关联模式。气象因子之间存在一定的相关性,单个要素对于农药挥发的影响很难用各自相关性来描述,所以另需采用主成分分析(PCA)方法来讨论试验数据中各因素之间的相关性。通过对整体样本和不同剂型试验过程中气温、相对湿度与气压进行PCA得出,第一主成分(M1)的特征值均大于3,而其余主成分的特征值

均小于1,说明M1已包含气象环境因子的大部分信息。除草剂共56个样本,试验测得的AER与气温、相对湿度和气压的 R^2 分别为0.605、0.441和0.415,AER与M1呈线性相关, R^2 为0.761($P<0.01$)。因此,除草剂VOCs的AER与气象环境之间存在显著响应关系,AER与气温、相对湿度和气压分别呈正相关、负相关和负相关。在所有气象环境因子中,AER与温度的相关性最强($R^2=0.605$, $P<0.01$)。

3 结论与展望

(1)7种除草剂的VOCs的EP范围为6.57%~64.37%,平均值达52.78%,其中乳油和微乳剂制剂的EP显著高于其他剂型,水剂和微乳剂制剂具有较高的MC。

(2)PCA表明,AER与气温呈显著正相关($R^2=0.605$),与相对湿度和气压呈显著负相关,气温是影响VOCs排放的核心气象环境因子。

(3)比较除草剂VOCs的实际排放和潜在排放可知,不同剂型的平均AER排序为微乳剂(71.584%)>悬浮剂(65.933%)>水剂(63.638%)>乳油(62.641%)>可分散油悬浮剂(47.366%)。AER呈现剂型相关性,微乳剂最高,可分散油悬浮剂最低。

通过农药用量、施用面积、EP与AER估算区域VOCs排放总量已具备可行性;高EP农药的环境风险不容忽视,需从全生命周期视角优化替代技术研发及政策标准;未来需加强跨气候区大田试验,构建全国尺度VOCs排放参数化方案;还可进一步结合长期监测网络与多因子耦合模型,为差异化减排政策提供科学依据。

参考文献:

- [1] CHEN S B, XU Z J, LIU P, et al. Assessment of volatile organic compound emissions from pesticides in China and their contribution to ozone formation potential[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194(10): 737.
- [2] 连世泽, 邓萌杰, 陈楠, 等. 黄冈市大气挥发性有机物污染特征、来源及对臭氧生成的影响[J]. *环境科学*, 2023, 44(10): 5410-5417. LIAN S Z, DENG M J, CHEN N, et al. Characteristics, sources, and contributions to ozone formation of ambient volatile organic compounds in Huanggang, China[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(10): 5410-5417.
- [3] GAO G W, ZHANG X N, YAN Z, et al. Monitoring volatile organic compounds in different pear cultivars during storage using HS-SPME with GC-MS[J]. *Foods*, 2022, 11(23): 3778.
- [4] PUSEDE S E, COHEN R C. On the observed response of ozone to NO_x and VOC reactivity reductions in San Joaquin Valley California 1995—

- present[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(18): 8323–8339.
- [5] LIU G, SUN S D, ZOU C, et al. Air pollutant emissions from on-road vehicles and their control in Inner Mongolia, China[J]. *Energy*, 2022, 238:121724.
- [6] MO Z W, LU S H, SHAO M. Volatile organic compound (VOC) emissions and health risk assessment in paint and coatings industry in the Yangtze River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 115740.
- [7] LIANG X M, SUN X B, LU Q, et al. VOC emission inventory of architectural coatings and adhesives for new buildings in China based on investigated and measured data[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 245:118014.
- [8] YANG K X, WANG C, XUE S, et al. The identification, health risks and olfactory effects assessment of VOCs released from the wastewater storage tank in a pesticide plant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184:109665.
- [9] ZHENG H, KONG S F, CHEN N, et al. Source apportionment of volatile organic compounds: implications to reactivity, ozone formation, and secondary organic aerosol potential[J]. *Atmospheric Research*, 2021, 249:105344.
- [10] CHEN Y J, SU W J, XING C Z, et al. Kilometer-level glyoxal retrieval via satellite for anthropogenic volatile organic compound emission source and secondary organic aerosol formation identification [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2022, 270:112852.
- [11] GKATZELIS G I, COGGON M M, MCDONALD B C, et al. Observations confirm that volatile chemical products are a major source of petrochemical emissions in U. S. cities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8):4332–4343.
- [12] WU K, YANG X Y, CHEN D A, et al. Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China[J]. *Atmospheric Research*, 2020, 231:104656.
- [13] HUI L R, LIU X G, TAN Q W, et al. VOC characteristics, chemical reactivity and sources in urban Wuhan, central China[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 224:117340.
- [14] ZHOU M M, JIANG W, GAO W D, et al. A high spatiotemporal resolution anthropogenic VOC emission inventory for Qingdao City in 2016 and its ozone formation potential analysis[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 139:147–160.
- [15] 季军宏, 杜安梅. 涂料挥发性有机化合物(VOC)的解读及展望[J]. *涂料工业*, 2023, 53(12):45–51. JI J H, DU A M. Interpretation and outlook of volatile organic compounds(VOC) in coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2023, 53(12):45–51.
- [16] PEARSON J K. European solvent VOC emission inventories based on industry-wide information[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 204: 118–124.
- [17] LEWIS A C, HOPKINS J R, CARSLAW D C, et al. An increasing role for solvent emissions and implications for future measurements of volatile organic compounds[J]. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2020, 378(2183): 20190328.
- [18] BAKKE I, PEETERS K, KALLENBORN R, et al. Prediction of volatile organic compound emission from Norway spruce: a chemometric approach combining FT-NIR and TD-GC-MS[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2024, 82(5): 1345–1356.
- [19] LECHHAB W, CINCOTTA F, LECHHAB T, et al. Preliminary assessment of occurrence, potential origin, and human health risk of volatile organic compounds in uncontrolled springs, north Morocco[J]. *Metabolites*, 2022, 12(12):1213.
- [20] LYKOGIANNI M, BEMPELOU E, KARAMAOUNA F, et al. Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of pesticides in modern agriculture[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 795:148625.
- [21] SIEGEL M, STARKS S E, SANDERSON W T, et al. Organic solvent exposure and depressive symptoms among licensed pesticide applicators in the agricultural health study[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2017, 90(8):849–857.
- [22] 陈科昭, 关正军, 韩威, 等. 磁化对农药理化特性及其喷雾在柑桔上沉积的影响研究[J]. *中国南方果树*, 2023, 52(2): 21–28. CHEN K Z, GUAN Z J, HAN W, et al. Effects of magnetization on physicochemical properties of pesticides and pesticide deposition rate in citrus seedlings[J]. *South China Fruits*, 2023, 52(2):21–28.
- [23] WU Y L, AN Q S, HAO X H, et al. Dissipative behavior, residual pattern, and risk assessment of four pesticides and their metabolites during tea cultivation, processing and infusion[J]. *Pest Management Science*, 2022, 78(7):3019–3029.
- [24] CDPR (California Department of Pesticide Regulation). Pesticide use reporting: 2018 summary data[EB/OL]. (2020–08–17) [2024–01–10]. https://www.cdpr.ca.gov/docs/pur/pur18rep/18_pur.htm.
- [25] CDPR (California Department of Pesticide Regulation). Volatile organic compound(VOC) emissions from pesticides, emission inventory reports and data[EB/OL]. (2019–07–25) [2024–01–16]. https://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/vocs/vocproj/voc_data_analysis.htm.
- [26] OWD (Our World in Data). Pesticides: our world in data[EB/OL]. (2021–08–20) [2024–01–15]. <https://ourworldindata.org/pesticides>.
- [27] 中华人民共和国农业农村部. 农药管理条例[EB/OL]. (2023–12–05) [2024–01–05]. https://fgs.moa.gov.cn/flfg/202312/t20231205_6442161.htm. Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Regulations on the administration of pesticides [EB/OL]. (2023–12–05) [2024–01–05]. https://fgs.moa.gov.cn/flfg/202312/t20231205_6442161.htm.
- [28] 张雅涵, 朱丽霞, 胡静, 等. 草甘膦在我国生物育种产业化应用中的机遇与挑战[J]. *生物技术通报*, 2022, 38(11): 1–9. ZHANG Y H, ZHU L X, HU J, et al. Opportunities and challenges of glyphosate in the application of biotechnology breeding in China[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2022, 38(11): 1–9.
- [29] CDPR (California Department of Pesticide Regulation). Estimation of volatile emission potential of pesticides by thermogravimetry[EB/OL]. (2005–11–15) [2024–01–19]. https://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/vocs/vocproj/tga_method_020905.pdf.
- [30] ZEINALI M, MCCONNELL L L, HAPEMAN C J, et al. Volatile organic compounds in pesticide formulations: methods to estimate ozone formation potential[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(14): 2404–2412.

(责任编辑:李丹)