

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019041901

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 Xiaoyu, SUN Shuzhou, ZHOU Guoying, et al. Pollution characteristics and risk assessment of pyrethroid pesticides in agricultural soil in Shandong Province[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(7): 1851-1859.

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*

陈小宇¹ 孙树洲¹ 周国英¹ 王丽娜¹ 吴娟¹ 周震峰¹
葛蔚² 柴超^{1**}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266109; 2. 青岛农业大学生命科学学院, 青岛, 266109)

摘要 在山东省范围内采集农田表层土壤样品 91 个, 采用气相色谱法分析了 7 种拟除虫菊酯类农药 (SPs) 的含量和组成, 分析了其分布特征, 比较了大田土壤和大棚土壤中该类农药含量的差异, 并评价了其生态风险. 结果表明, 7 种拟除虫菊酯类农药总含量 (Σ SPs) 范围在 0.01—88.51 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 均值为 5.65 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 与国内其他地区农田土壤相比, 山东省农田土壤中拟除虫菊酯含量处于中等偏低水平. 山东省各地区的拟除虫菊酯含量存在差异, 但组成相近, 均是高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯和氯氟菊酯的比例较高. 部分地区大棚土壤中的含量高于大田土壤. 风险评价结果表明, 山东省农田土壤个别采样点中甲氰菊酯和高效氯氟氰菊酯具有生态风险, 三分之一的采样点存在潜在生态风险, 其余采样点不存在生态风险.

关键词 拟除虫菊酯, 农药, 风险, 农田土壤, 山东.

Pollution characteristics and risk assessment of pyrethroid pesticides in agricultural soil in Shandong Province

CHEN Xiaoyu¹ SUN Shuzhou¹ ZHOU Guoying¹ WANG Lina¹ WU Juan¹
ZHOU Zhenfeng¹ GE Wei² CHAI Chao^{1**}

(1. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China;
2. College of Life Science, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China)

Abstract: Ninety-one samples of agricultural surface soil were collected in Shandong Province. The content and composition of seven pyrethroid pesticides were analyzed by gas chromatography, and the distribution characteristics were analyzed. The contents of these pesticides in the field soil and greenhouse soil were compared and the ecological risks were evaluated. The results showed that the total contents of 7 pyrethroids ranged from 0.01 to 88.51 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with an average of 5.65 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The contents of pyrethroids in the agricultural soil in Shandong Province were lower than those in other areas. There were differences in the contents of pyrethroids in different regions of Shandong Province, but the composition was similar. Lambda-cyhalothrin, biphenthrin and cypermethrin were the dominant species. The contents of pyrethroids in the greenhouse soil were higher than those in the

2019年4月19日收稿 (Received: April 19, 2019).

* 公益性行业 (农业) 科研专项经费 (201503107) 和国家级大学生创新创业训练计划 (201810435029) 资助.

Supported by Project of Special Fund for Agroscientific Research in the Public Interest (201503107) and National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (201810435029).

** 通讯联系人, E-mail: chaichai1999@126.com

Corresponding author, E-mail: chaichai1999@126.com

field soil in some areas. The results of risk assessment showed that fenprothrin and lambda-cyhalothrin in some samples presented ecological risk. One third of the soil samples presented potential ecological risk, and the rest of the samples had no ecological risk.

Keywords: pyrethroid, pesticide, risk, agricultural soil, Shandong.

拟除虫菊酯(SPs)是继有机氯、有机磷和氨基甲酸酯之后,生物活性优异、环境相容性较好的一类杀虫剂,在国际杀虫剂市场中占17%的份额,在防治农作物害虫中占有重要地位^[1-2].拟除虫菊酯类杀虫剂在我国投入使用后,因其高效、低毒而得到了广泛的应用.拟除虫菊酯可通过直接喷洒及降雨喷淋等途径进入土壤环境,对土壤生物具有生长和再生繁殖等毒性,对人体具有神经、生殖及免疫系统方面的危害^[3-5].因此,了解农田土壤中拟除虫菊酯的残留状况并对其进行风险评价对于保护土壤生态环境安全和人体健康具有重要意义.近年来,拟除虫菊酯类农药的研究多集中于对水环境沉积物中含量的分析检测^[6-7],或是关于食品中拟除虫菊酯类农药对人类的健康风险评估^[8-10],针对土壤环境中拟除虫菊酯类农药的含量、组成与风险评估的研究相对较少.国内现有关于土壤中拟除虫菊酯的研究主要集中于云南、四川等省份的农田土壤,主要是针对种植蔬菜的土壤.

山东是中国的农业大省,农业增加值长期稳居全国各省第一位^[11],每年的粮食产量居全国前三甲^[12].同时,山东也是蔬菜大省,是全国设施蔬菜的发展 centers^[13].但目前关于山东省农田土壤中拟除虫菊酯类农药的残留状况和风险鲜有报道.

本文在山东省范围内采集农田土壤样品,检测不同种类拟除虫菊酯类农药的残留水平,分析其分布特征,并比较大棚土壤和大田土壤中残留种类与含量的差异,对农田土壤样品中拟除虫菊酯类农药进行风险评价,为山东省农田土壤的修复提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品的采集

在山东省的15个市级地区分别采集表层土壤样品(0—20 cm),其中大棚土壤样品46个,大田土壤样品45个.15个市级地区包括:济南、青岛、淄博、枣庄、东营、烟台、潍坊、济宁、泰安、日照、临沂、莱芜、聊城、滨州、菏泽.各地区平均5—7个土壤样品,其中大棚土壤样品和大田土壤样品分别为2—4个.土壤样品运回实验室后自然风干过20目筛,去除植物根系和石块等非土壤物质,低温保存(-4℃).

1.2 药品及仪器

实验药品:乙腈、正己烷、丙酮、氯化钠、佛罗里硅土、酸性硅胶、离心机.气相色谱仪:岛津GC-2010.

1.3 样品前处理

拟除虫菊酯的提取参考林得平^[14]、王小飞等^[15]的方法并进行改进.取20 g土壤样品于150 mL的具塞三角瓶中,加入20 mL水、40 mL乙腈,浸泡6 h以上,振荡提取30 min,取上层泥浆溶液于100 mL具塞离心管中,4000 r·min⁻¹离心5 min,取上清液于装有约7.0 g氯化钠的具塞量筒中,激烈振荡2 min,室温静置20 min以上,使乙腈相和水相充分分层.将上层溶液转移到50 mL梨形瓶中,在旋转蒸发器上38℃旋转浓缩至近干.利用层析柱净化(依次装填3 g无水硫酸钠、6 g佛罗里硅土、5 g酸性硅胶、3 g无水硫酸钠),用9:1(体积比)正己烷和丙酮溶液洗脱,洗脱液收集于10 mL梨形瓶,于38℃旋转蒸发至近干,用正己烷定容到2.0 mL,待分析.

1.4 气相色谱分析检测条件

采用GC-ECD(电子捕获检测器)的方法分析检测拟除虫菊酯,参考高钰一等^[16]的方法并改进.色谱柱:DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:初温100℃(1 min);升温速率:25℃·min⁻¹升温至175℃;再以10℃·min⁻¹升到250℃;然后以30℃·min⁻¹升到280℃(3 min);最后以10℃·min⁻¹升到300℃(5 min).进样口温度:260℃;检测器温度:300℃.不分流进样,进样量1 μL.载气:高纯氮气流速0.8 mL·min⁻¹.本研究检测了7种施用量较大的拟除虫菊酯类农药,分别是:联苯菊酯(bifenthrin)、甲氰菊酯(fenprothrin)、高效氯氟氰菊酯(lambda-cyhalothrin)、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、氯氰菊酯

(cypemethrin) 氰戊菊酯 (fenvalerate)、溴氰菊酯 (deltamethrin)。方法检出限以 3 倍信噪比所对应的浓度值来计算,定量限以 10 倍信噪比所对应的浓度值来计算。7 种拟除虫菊酯的检出限均为 $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,最低定量限为 $0.03 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.5 质量保证

利用空白实验、加标回收空白样品和平行样等方法控制检测样品质量。向均未检出目标化合物的空白样品中,分别添加配置浓度水平分别为 0.01 、 0.05 、 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 7 种农药混合标准品,每个水平作 3 次重复实验,按上述方法进行提取、净化和检测。最终 7 种拟除虫菊酯回收率在 86.6% — 96.9% 之间。样品提取过程中向每个样品中都加入回收率指示剂邻苯二甲酸二丁酯,其回收率在 $(86\pm 15)\%$ 之间。每批处理样品中都设置 1 个空白样品进行对照,空白样品中不添加任何土壤,其他试剂和处理条件和正常样品相同,保证仪器、试剂以及实验容器的清洁无污染。每个样品均采用双平行样测定。

1.6 生态风险评价方法

采用风险熵值法对拟除虫菊酯类进行生态风险评价。风险熵值法又称比率法,是使用最普遍、最广泛的风险表征方法。风险熵值 (Risk Quotient, RQ)^[17] 的计算方法如下:

$$\text{风险熵 (RQ)} = \frac{\text{预测环境浓度 (PEC)}}{\text{预测无效应浓度 (PNEC)}}$$

若 $\text{RQ} < 0.1$, 表明拟除虫菊酯类农药对土壤环境相对安全;若 $0.1 < \text{RQ} < 1$, 表明具有潜在生态风险,需要对土壤进行观察;若 $\text{RQ} > 1$, 表明拟除虫菊酯对土壤环境具有危害性,需要采取相应的风险削减措施^[18]。PEC 采用本研究实际测得的拟除虫菊酯含量。根据梁茹晶^[19]、史梦竹等^[20] 的研究,取各拟除虫菊酯对土壤中蚯蚓^[21] 14 d 半数效应浓度 (LC_{50}) 作为 PNEC 的值。

7 种拟除虫菊酯的 LC_{50} 数据如表 1 所示。

表 1 七种拟除虫菊酯 LC_{50}
Table 1 LC_{50} of seven pyrethroids

	联苯菊酯 Bifenthrin	甲氰菊酯 Fenpropathrin	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	氯氰菊酯 Cypemethrin	氰戊菊酯 Fenvalerate	溴氰菊酯 Deltamethrin	高效氯 氟氰菊酯 Lambda- cyhalothrin
$\text{LC}_{50}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	3440.9	1.08	134.7	80	196.6	68.1	32.3

1.7 定量方法

样品的定性分析采用与农药标样的保留时间相对照的方法,标准曲线峰面积外标法定量。公式如下:

$$C_x = \frac{C_s \times V}{M}$$

式中, C_x 为待测土壤样品中农药浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_s 为农药在气相色谱的检出浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为色谱瓶内定容体积 (mL), M 为土壤质量 (g)。

在本研究中,氟氯氰菊酯和氯氰菊酯有 3 个同分异构体,氰戊菊酯有两个同分异构体,本文以所有同分异构体峰面积的总和准加以定量。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 拟除虫菊酯类农药含量

山东省农田土壤中拟除虫菊酯类农药含量和检出率见表 2。山东省农田土壤中的拟除虫菊酯类农药检出率较高,均在 90% 以上,其中联苯菊酯的检出率达到 100%。7 种拟除虫菊酯类农药总含量 ($\Sigma_7\text{SPs}$) 的范围为 0.10 — $52.39 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均值为 $5.65 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。联苯菊酯、高效氯氟氰菊酯的含量较高,均值分别为 $2.19 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.54 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 最大值分别为 $28.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $39.84 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。溴氰菊酯的含量最低,均值为 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含量范围在 ND— $1.01 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。

拟除虫菊酯类农药占国际杀虫局市场份额的 17%,其中高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯和联苯菊酯的销售额和年增长率排在前 4 位.我国各省份拟除虫菊酯类农药的使用状况和国际市场的销售状况基本一致,特别是自山东省相当多品种的有机磷农药面临淘汰时^[22],拟除虫菊酯类农药更受到市场的欢迎,使用量逐年增大.其中联苯菊酯和高效氯氟氰菊酯因其具有杀虫谱广、活性较高、药效迅速、残效期长等特点广泛应用于农业害虫的防治^[23].因而对于山东省农田土壤中拟除虫菊酯类农药的检测中,此类农药检出率较高,且农田土壤中高效氯氟氰菊酯和联苯菊酯的含量较高.

表 2 山东省农田土壤中拟除虫菊酯类农药含量和检出率

Table 2 Content and detection rate of pyrethroids in agricultural soil in Shandong Province

种类 Species	浓度 Concentration/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					检出率 Detection rate/%
	最小值 Min	最大值 Max	中值 Median	平均值 Average	标准差 SD	
联苯菊酯 Bifenthrin	0.01	28.85	0.58	2.19	4.97	100.00
甲氰菊酯 Fenpropathrin	ND	1.89	0.02	0.13	0.32	90.10
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	ND	39.84	0.22	1.54	4.71	98.90
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	ND	3.57	0.01	0.16	0.46	91.20
氯氰菊酯 Cypemethrin	ND	8.96	0.15	1.31	2.23	97.80
氰戊菊酯 Fenvalerate	ND	4.38	0.03	0.29	0.80	97.80
溴氰菊酯 Deltamethrin	ND	1.01	0.01	0.04	0.12	96.70
$\Sigma_7\text{SPs}$	0.10	52.39	2.23	5.65	0.91	100.00

注: ND, 未检出. ND, not detected.

采用 ArcGIS 软件中的克里金插值法,结合采样点密度、分布情况等对省内农田土壤中拟除虫菊酯农药含量进行绘图(图 1),从而得出其分布特征.从图 1 中可以看出,山东省各地区拟除虫菊酯农药总量存在差异.泰安市农田土壤中拟除虫菊酯农药的含量较高, $\Sigma_7\text{SPs}$ 的均值为 $17.54 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯含量较高,分别为 8.97 、 4.41 、 $2.45 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;日照市、临沂市农田土壤中拟除虫菊酯农药含量也处于较高水平,含量范围分别为 0.64 — $31.77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.08 — $35.65 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;淄博市、青岛市农田土壤中拟除虫菊酯农药含量较低,其平均值分别为 $0.85 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.80 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.在残留种类上来看各市农田土壤中含量较高种类分别为:高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯.

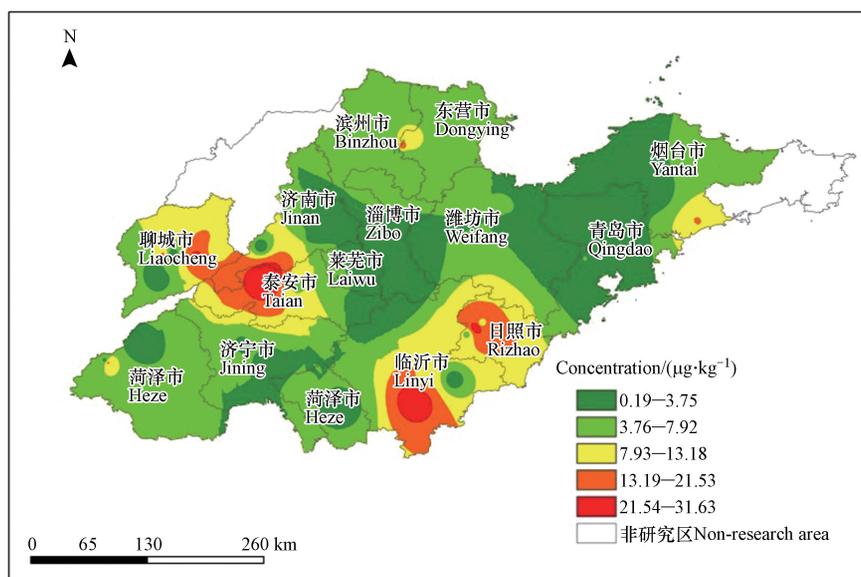


图 1 山东省农田土壤拟除虫菊酯农药含量分布

Fig.1 Distribution of pyrethroid pesticides in agricultural soil in Shandong Province

2.2 大田土壤和大棚土壤中含量的比较

山东省大棚土壤和大田土壤中拟除虫菊酯类农药的含量见表 3,整体上 7 种拟除虫菊酯类农药在大田土壤和大棚土壤中的含量均未存在显著性差异 ($P>0.05$),说明大棚土壤中拟除虫菊酯的含量与大田土壤中含量基本持平.对 7 种拟除虫菊酯比例进行分析发现(图 2),联苯菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯在大田土壤和大棚土壤中均占有较高比例,组成上没有明显差异.

表 3 大田土壤和大棚土壤中拟除虫菊酯类农药平均含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 3 Average content of pyrethroid pesticides in field soil and greenhouse soil ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

种类 Species	大棚土壤 Greenhouse soil		大田土壤 Field soil	
	含量范围 Range	平均含量 Average	含量范围 Range	平均含量 Average
联苯菊酯 Bifenthrin	ND—28.85	2.77	ND—21.34	1.58
甲氰菊酯 Fenpropathrin	ND—1.51	0.15	ND—1.89	0.11
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	ND—39.84	2.01	ND—15.51	1.06
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	ND—3.57	0.22	ND—0.93	0.10
氯氰菊酯 Cypemethrin	ND—7.45	1.35	ND—8.96	1.27
氰戊菊酯 Fenvalerate	ND—3.46	0.04	ND—4.38	0.04
溴氰菊酯 Deltamethrin	ND—0.36	0.29	ND—1.01	0.3
$\Sigma_7\text{SPs}$	ND—55.85	6.89	ND—40.03	4.44

注: ND, 未检出. ND, not detected.

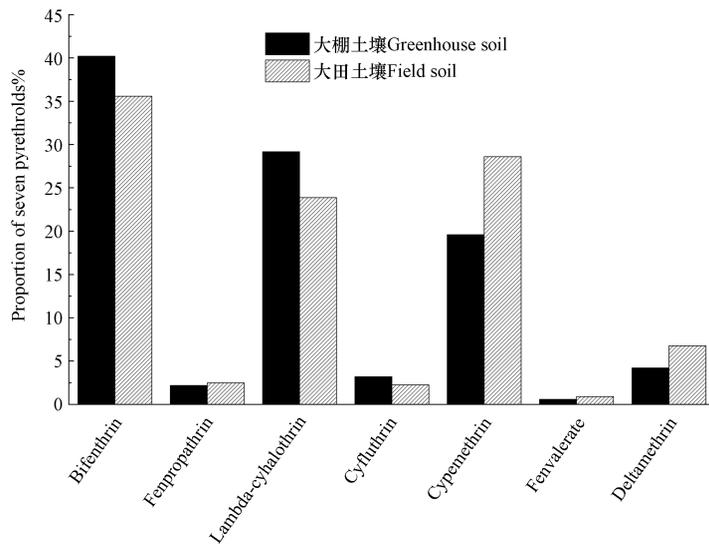


图 2 不同种植模式下 7 种拟除虫菊酯含量比例

Fig.2 Proportion of seven pyrethroids in soil of different planting patterns

但是对泰安市、聊城市、莱芜市、济南市等 4 个地区的大田土壤和大棚土壤比较发现(表 4),大棚土壤中 $\Sigma_7\text{SPs}$ 含量均显著高于大田土壤 ($P<0.05$),其中主要是联苯菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氰菊酯含量具有显著性差异 ($P<0.05$),表明在这些地区大棚内的拟除虫菊酯类农药含量要高于大田.这可能是由于大棚内土壤环境受光照、降雨等影响小,拟除虫菊酯的降解较大大田土壤慢且大棚土壤温度要高于大田土壤,更易发生连年虫害,使得大棚内拟除虫菊酯类农药的使用量要高于大田^[24],导致大棚土壤拟除虫菊酯农药含量高于大田土壤.也有研究表明,大棚内外温度、湿度、光照等因素的不同也会对棚内外土壤中农药的降解产生影响^[25].

2.3 与国内其它地区土壤中含量的比较

省内大田土壤以种植小麦、玉米为主,但目前国内其他对于大田土壤中拟除虫菊酯的研究较少,因此本研究选用同样为露地土壤的茶园土壤进行比较;省内大棚均以种植蔬菜为主,因此本文选用国内其

他地区关于菜地土壤的研究数据进行了对比(表5).山东省农田土壤 Σ_7 SPs含量范围与云南滇池^[26](ND—44.9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)接近,低于银川^[27](ND—617.4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、四川^[28](<312 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);其平均含量低于苏州^[29](29.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)和沈阳^[30](40.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).因此,就农田土壤拟除虫菊酯含量范围和平均值而言,山东省处于中等偏低水平.

表4 农田土壤中拟除虫菊酯类农药含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 4 Content of pyrethroids in agricultural soil ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

地区 Region	种植模式 Planting patterns	联苯菊酯 Bifenthrin	甲氰菊酯 Fenpropathrin	高效氯 氟氰菊酯 Lambda- cyhalothrin	氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	氯氰菊酯 Cypemethrin	溴氰菊酯 Deltamethrin	氰戊菊酯 Fenvalerate	Σ_7 SPs
泰安 Taian	大田土壤 Field soil	0.21±0.01b	0.01±0.01a	0.03±0.01b	0.09±0.08a	0.07±0.01a	NDa	0.02±0.01a	0.42±0.01b
	大棚土壤 Greenhouse soil	5.12±0.03a	0.19±0.35a	10.46±0.76a	0.49±0.65a	2.85±1.30a	0.11±0.08a	1.2±1.04a	20.41±2.31a
聊城 Liaocheng	大田土壤 Field soil	0.5±0.49b	NDa	NDa	NDa	0.06±0.05b	0.01±0.01a	0.05±0.04a	0.62±0.56b
	大棚土壤 Greenhouse soil	4.85±0.26a	0.11±0.09a	2.37±1.09a	0.07±0.03a	2.85±0.03a	0.04±0.03a	0.1±0.05a	10.49±1.84a
莱芜 Laiwu	大田土壤 Field soil	0.08±0.01a	NDa	0.15±0.01a	NDa	0.04±0.03b	NDa	NDa	0.22±0.19b
	大棚土壤 Greenhouse soil	0.94±1.11a	0.27±0.06a	0.53±0.39a	0.63±0.33a	1.85±0.84a	0.06±0.03a	0.12±0.23a	4.53±0.5a
济南 Jinan	大田土壤 Field soil	NDa	0.01±0.01a	0.01±0.01a	0.01±0.03a	0.06±0.01b	NDa	0.01±0.01a	0.1±0.01b
	大棚土壤 Greenhouse soil	0.71±0.39a	0.38±0.60a	0.32±0.28a	0.02±0.05a	1.46±1.45a	NDa	0.53±1.04a	3.96±0.26a

注:不同字母表示同一地区大田土壤和大棚土壤中的拟除虫菊酯存在显著性差异;ND,未检出.

Different letters indicated that there were significant differences in content of pyrethroids between field soil and greenhouse soil; ND, not detected.

表5 国内不同地区土壤中拟除虫菊酯类农药含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 5 Content of pyrethroid pesticides in soil of different regions in China ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

种类 Species	苏州 Suzhou	沈阳 Shenyang	银川 Yinchuan	四川 Sichuan	滇池 Dianchi	本研究 This study		
	茶园 Tea garden	蔬菜 Vegetables	大棚蔬菜 Greenhouse vegetables	茶园 Tea garden	露地土壤 Fields soils	大棚土壤 Greenhouse soils		
	大田作物和大棚蔬菜 Field crops and greenhouse vegetables							
	含量范围 Range						平均值 Average	
联苯菊酯 Bifenthrin	ND	2.1	—	—	—	—	ND—28.85	2.19
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	1.8	ND	—	—	0.6—4.9	8.0—9.2	ND—39.84	1.54
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	4.3	3.2	4.6—245.3	—	ND—13.0	9.2—42.4	ND—3.57	0.16
氯氰菊酯 Cypemethrin	8.7	7.2	3.1—365.3	—	1.5—3.7	20.5—26.7	ND—8.96	1.31
氰戊菊酯 Fenvalerate	8.1	4.1	—	ND—312	0.1—0.5	2.4—9.5	ND—4.38	0.29
溴氰菊酯 Deltamethrin	6.6	23.5	6.8	ND—17	ND—6.7	ND—1.6	ND—1.01	0.04
—甲氰菊酯 Fenpropathrin	3.9	2.1	—	ND—49	—	—	ND—1.89	0.13
Σ_7 SPs	29.5	40.2	ND—617.4	ND—312	ND—44.9	ND—44.9	ND—55.85	5.56

注:ND,未检出.ND, not detected.

就自然因素来看,山东省冬季气温较低,害虫及虫卵大多无法顺利越冬,较少爆发大规模病虫害;

四川省、苏州市等南方地区因其当地地理气候环境适宜害虫生存繁殖,特别是暖冬气候易使害虫爆发成灾^[31],故其拟除虫菊酯杀虫剂的使用量要高于山东省。而云南滇池地区作为我国著名的旅游风景区,对其周边农田的农药施用量有着明确限制,其土壤中拟除虫菊酯含量与山东省农田土壤接近,处于全国中等偏低水平。

银川地区大棚蔬菜土壤中氟氯氰菊酯和氯氰菊酯检出含量最大值均远高于本研究,说明银川地区对于蔬菜害虫防治较多使用氟氯氰菊酯和氯氰菊酯,其中氯氰菊酯作为一种低毒广谱杀虫剂对于菜青虫、小青蛾等害虫具有良好的防治作用^[32]。根据农业部农发(1999)20号文通知,氰戊菊酯已于2000年起被禁止在茶树上使用^[33],以免因其易残留的特性造成茶叶的安全问题,但苏州和四川的茶园土壤都有不同程度的氰戊菊酯检出,这一情况应引起农业主管部门的重视,应重点探究氰戊菊酯来源以及茶叶中氰戊菊酯的残留情况。

银川地区大棚蔬菜的拟除虫菊酯检出含量最大值要明显高于国内其他地区大田土壤,这与本研究山东省部分地区大棚土壤中拟除虫菊酯含量高于大田土壤的规律一致。除四川省茶园土壤个别点位拟除虫菊酯含量较高外,国内苏州、沈阳以及滇池地区土壤中拟除虫菊酯的含量未随种植模式的不同出现明显差异,其值均与本研究所得数据相近或略高于本研究。

2.4 风险评估

对山东省农田土壤中拟除虫菊酯风险评估的结果如表6所示,共有3个采样点的甲氰菊酯 $RQ > 1$, 1个采样点的高效氯氟氰菊酯 $RQ > 1$,即这些点位对土壤生态具有危害。甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯 $0.1 < RQ < 1$ 采样点个数分别为:15、3、1、8,表明这些采样点存在潜在生态风险。其余点位各类拟除虫菊酯类农药无生态风险。其中大棚土壤共有3个点位存在较大生态风险,19个点位存在潜在生态风险,均高于大田土壤风险点个数。

表6 土壤中拟除虫菊酯生态风险评价
Table 6 Ecological risk assessment of pyrethroids in soil

种类 Species	大棚土壤 Greenhouse soil			大田土壤 Field soil		
	RQ 值	采样点个数 Sites		RQ 值	采样点个数 Sites	
		RQ>1	0.1<RQ<1		RQ>1	0.1<RQ<1
联苯菊酯 Bifenthrin	$4.8 \times 10^{-7} - 0.008$	0	0	$5.96 \times 10^{-7} - 0.06$	0	0
甲氰菊酯 Fenprothrin	0—1.4	2	11	0—1.75	1	4
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	0—0.27	0	3	0—0.007	0	0
氯氰菊酯 Cypemethrin	0—0.09	0	0	0—0.11	0	1
氰戊菊酯 Fenvalerate	0—0.02	0	0	$2.5 \times 10^{-7} - 0.05$	0	0
溴氰菊酯 Deltamethrin	$7.3 \times 10^{-7} - 0.05$	0	0	0—0.064	0	0
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	0—1.22	1	5	0—0.48	0	3

大田土壤中联苯菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯4种拟除虫菊酯 RQ 值均小于0.1,表明这4种拟除虫菊酯对大田土壤相对安全。但是大棚土壤中,个别采样点的氟氯氰菊酯 RQ 值大于0.1,说明大棚土壤氟氯氰菊酯在个别采样点存在潜在生态风险;个别采样点的高效氯氟氰菊酯和甲氰菊酯 RQ 值大于1,高效氯氟氰菊酯和甲氰菊酯在大棚土壤在个别采样点具有生态风险,需要采取相应的防治措施。甲氰菊酯在大棚土壤和大田土壤个别采样点均出现 RQ 值大于1的状况,甲氰菊酯是一种神经毒性杀毒剂对水生生物具有高毒性^[34],因此除要对农田土壤甲氰菊酯污染进行防治之外,还需进行严密观察以防土壤中甲氰菊酯随降水等进入水环境,造成更大危害。

拟除虫菊酯农药的长期、大量使用,存在土壤环境污染的风险,除对甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯存在生态风险的点位需要进行严密观察并进行防治外,其余各点位仍要在使用过程中,严格按照推荐量进行

使用,并控制其使用次数^[35].

3 结论(Conclusion)

山东省农田土壤拟除虫菊酯类农药检出率较高,表明山东省农田土壤拟除虫菊酯的残留范围较广.各地区农田土壤拟除虫菊酯类农药含量存在差异,但组成相似,其中高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯的比例较高.全省范围内大田土壤和大棚土壤中拟除虫菊酯类农药含量基本持平,但省内部分地区大棚土壤中的含量高于大田土壤.与我国其他地区相比,山东省农田土壤拟除虫菊酯类农药含量处于中等偏低水平.全省范围近三分之一采样点的拟除虫菊酯类农药具有潜在生态风险,极少数采样点具有生态风险.

参考文献(References)

- [1] 赵玲,滕应,骆永明.中国农田土壤农药污染现状和防控对策[J].土壤,2017,49(3):417-427.
ZHAO L, TENG Y, LUO Y M. Present pollution status and control strategy of pesticides in agricultural soils in China: A review[J]. Soils, 2017, 49(3):417-427(in Chinese).
- [2] DÁDER B, LEGARREA S, MORENO A, et al. Control of insect vectors and plant viruses in protected crops by novel pyrethroid-treated nets[J]. Pest Management Science, 2014, 70(10):3942-3947.
- [3] 刘尚钟,王敏,陈馥衡.拟除虫菊酯类农药的研究和展望[J].农药,2004,43(7):289-293.
LIU S Z, WANG M, CHEN F H. Research progress and development prospect of pyrethroid pesticide Chinese[J]. Journal of Pesticides, 2004, 43(7):289-293(in Chinese).
- [4] ERLANGER T E, ENAYATLY A A, HEMINGWAY J. Field issues related to effectiveness of insecticide-treated nets in Tanzania[J]. Medical and Veterinary Entomology, 2004(18):153-160.
- [5] 提清清,聂兆广,杨凡昌,等.拟除虫菊酯农药暴露途径及对人体健康的影响[J].环境科学与技术,2017,40(12):240-248.
TI Q Q, NIE Z G, YANG F C, et al. Study on exposure routes of pyrethroid insecticides and its effects on human health[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(12):240-248(in Chinese).
- [6] 叶玫,姜琳琳,余颖,等.气相色谱法测定水产养殖区表层沉积物中拟除虫菊酯残留量[J].渔业科学进展,2012,33(5):109-115.
YE M, JIANG L L, YU Y, et al. Determination of pyrethroids residue in surface sediment from aquaculture area by gas chromatography [J]. Progress in Fishery Sciences, 2012, 33(5):109-115(in Chinese).
- [7] 赵晨,彭书传,陈天虎,等.巢湖流域和太湖流域沉积物中苯氧菊酯和高效氯戊菊酯的生态风险评估[J].环境科学学报,2016,36(3):1080-1091.
ZHAO C, PENG S C, CHEN T H, et al. Ecological risk assessment of sediment-associated permethrin and esfenvalerate in Chaohu Lake and Taihu Lake Watersheds[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(3):1080-1091(in Chinese).
- [8] AWADH J A M, LOU J, ZHAO D S, et al. Determination of multiple pyrethroids insecticides in chrysanthemum flower[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2001, 3(4):81-85.
- [9] CHEN A W, FINK J M, LETINSKI D J, et al. Residue of cypermethrin and its major acid metabolites in milk and tissues from dairy bovines treated with cypermethrin[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1997, 45(12):4850-4855.
- [10] CHANARRI M J, HERRERA A, ARINO A. Pesticide residues in field-sprayed and processed fruits and vegetables[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(10):1253-1259.
- [11] 杨飞.山东省粮食生产与水供应情势分析[J].粮食经济研究,2018,4(1):53-66.
YANG F. Grain production and the water supply situation analysis in Shandong Province[J]. Food Economics Research, 2018(1):53-66(in Chinese).
- [12] 杨宗辉,蔡鸿毅,覃诚,等.我国粮食生产的时空格局及其影响因素分析[J].中国农业科技导报,2018,20(9):1-11.
YANG Z H, CAI H Y, QIN C. Analysis on the spatial and temporal pattern of China's grain production and its influencing factors[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2018, 20(9):1-11(in Chinese).
- [13] 孙锦,高洪波,田婧,等.我国设施园艺发展现状与趋势[J].南京农业大学学报,2019,42(4):594-604.
SUN J, GAO H B, TIAN J, WANG J W. Development status and trends of protected horticulture in China[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2019, 42(4):594-604(in Chinese).
- [14] 林得平.水环境和土壤中56种农药的残留分析[D].济南:山东大学,2014.
LIN D P. Residue analysis of 56 pesticides in the soil and water environment[D]. Jinan: Shandong University, 2014(in Chinese).
- [15] 王小飞.土壤中65种农药残留检测技术的研究[D].北京:中国农业科学院,2013.
WANG X F. Study on determination of 65 pesticides residues in soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2013(in Chinese).
- [16] 高钰一,沈美芳,宋红波,等.气相色谱法测定水产品中7种拟除虫菊酯的残留量[J].水产学报,2009,33(1):132-138.
GAO Y Y, SHEN M F, SONG H B, et al. Determination of 7 pyrethroids residues in aquatic product by gas chromatography[J]. Journal of Fisheries of China, 2009, 33(1):132-138(in Chinese).

- [17] 顾宝根,程燕,周军英,等.美国农药生态风险评价技术[J].农药学报,2009,11(3):283-290.
GU B G, CHENG Y, ZHOU J Y, et al. Review on USA pesticide ecological risk assessment techniques[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2009, 11(3):283-290(in Chinese).
- [18] 徐雄,李春梅,孙静,等.我国重点流域地表水中29种农药污染及其生态风险评价[J].生态毒理学报,2016,11(2):347-354.
XU X, LI C M, SUN J, et al. Residue characteristics and ecological risk assessment of twenty-nine pesticides in surface water of major river-basin in China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2):347-354(in Chinese).
- [19] 梁茹晶.土壤拟除虫菊酯暴露对蚯蚓的毒性效应研究[D].沈阳:沈阳大学,2016.
LIANG R J. The ecotoxicity of pyrethroids on earthworm (*Eisenia fetida*) in soil[D]. Shenyang: Shenyang University, 2016(in Chinese).
- [20] 史梦竹,李建宇,傅建炜,等.8%高效氯氟氰菊酯乳剂对环境生物的安全性评价[J].生物安全学报,2014,23(1):51-55.
SHI M Z, LI J Y, FU J W. Safety evaluation of 8% lambda-cyhalothrin on environmental organisms[J]. Journal of Biosafety, 2014, 23(1):51-55(in Chinese).
- [21] 开建荣,宋玉芳,殷永超,等.赤子爱胜蚓对氯氰菊酯暴露的生态毒性响应[J].农业环境科学学报,2013,32(2):224-231.
KAI J R, SONG Y F, CAO X F. Ecotoxic responses of earthworm *Eisenia fetida* exposed to cypermethrin[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(2):224-231(in Chinese).
- [22] 俞发荣,李登楼.有机磷农药对人类健康的影响及农药残留检测方法研究进展[J].生态科学,2015,34(3):197-203.
YU F R, LI D L. A review on effect of organophosphorus pesticide on human health and the detection method of pesticide residue[J]. Ecological Science, 2015, 34(3):197-203(in Chinese).
- [23] 韩小艳,孙德文,蒙星.5种杀虫剂处理对粘虫幼虫的田间防效试验[J].陕西农业科学,2017,63(1):35-37.
HAN X Y, SUN D W, MENG X. Field control experiment of five insecticides on *Myxobacterus larvae*[J]. Shanxi Journal of Agricultural Sciences, 2017, 63(1):35-37(in Chinese).
- [24] 吴蕊,牛明芬,郭颖,等.设施大棚农药污染残留调查分析[J].农业环境科学学报,2009,28(1):130-134.
WU R, NIU M F, GUO Y, et al. Survey and analysis of pesticide contamination in greenhouse[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(1):130-134(in Chinese).
- [25] 王军,万宇,熊传武,等.顺式氰戊菊酯在大棚、露地条件下甘蓝和土壤中残留动态的对比研究[J].安徽化工,2009,35(2):60-62.
WANG J, WAN Y, XIONG C W, et al. Comparison of residual dynamics of esfenvalerate on cabbage and soil grown in plastic house and open field[J]. Anhui Chemical Industry, 2009, 35(2):60-62(in Chinese).
- [26] 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.
YIN 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(in Chinese).
- [27] 孙健.银川市郊大棚中蔬菜和土壤农药残留及种植者健康状况调查研究[D].银川:宁夏医科大学,2014.
SUN J. Study on pesticide residues in vegetables and soil of greenhouse and the health condition of growers in Yinchuan suburb[D]. Yinchuan: Ningxia Medical University, 2014(in Chinese).
- [28] 谭和平,陈能武,黄莘,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(s1):67-69.
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(s1):67-69(in Chinese).
- [29] 刘腾飞,张丽,杨代凤,等.茶园土壤中拟除虫菊酯类农药残留检测[J].江苏农业学报,2015,31(4):935-941.
LIU T F, ZHANG L, YANG D F, et al. Determination of pyrethroid pesticides residues in tea-planted soil[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2015, 31(4):935-941(in Chinese).
- [30] 刘春华,李艳辉.沈阳市蔬菜农药残留调查分析[J].农业科技与装备,2011(6):45-47.
LIU C H, LI Y H. Survey and analysis on the vegetables pesticide residue in Shenyang[J]. Agricultural Science & Technology and Equipment, 2011(6):45-47(in Chinese).
- [31] 吴成栋.四川蔬菜病虫害的发生特点与防治对策探析[J].纳税,2017(23):187.
WU C D. Occurrence characteristics and control countermeasures of vegetable diseases and pests in Sichuan Province[J]. Tax Paying, 2017(23):187(in Chinese).
- [32] 左秀群,刘有芹,颜芸,等.气雾杀虫剂中氯氟氰菊酯的毛细管气相色谱内标法测定[J].福建分析测试,2010,19(4):1-4.
ZUO X Q, LIU Y Q, YAN Y, et al. Determination of cypermethrin in aerosol insecticides by internal standard method of capillary gas chromatography[J]. Fujian Analysis & Testing, 2010, 19(4):1-4(in Chinese).
- [33] 农业部关于禁止在茶树上使用氰戊菊酯的通知.农业部农发(1999)20号[EB/OL].[2019-04-17].http://www.moa.gov.cn/nybg/2018/201804/201805/t20180529_6143269.html.
The ministry of agriculture's circular banning the use of cypermethrin on tea plants. The ministry of agriculture No.20 in 1999[EB/OL].[2019-04-17]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2018/201804/201805/t20180529_6143269.html(in Chinese).
- [34] 赵李娜.珠三角河网水环境中7种拟除虫菊酯类农药残留及风险评价研究[D].上海:上海海洋大学,2014.
ZHAO L N. Residue and risk assessment of 7 kinds of pyrethroids in water environment in the Pearl Delta[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2014(in Chinese).
- [35] 罗财红,孙静.受污染土壤环境风险评估中存在的问题及对策[J].安徽农业科学,2008,36(10):4241-4277.
LUO C H, SUN J. Study on Environmental risk assessment of polluted soil[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(10):4241-4277(in Chinese).