

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024061702

CSTR:32061.14.hjhx.2024061702

张辉, 刘泽乾, 陈琛, 等. 岷江上中游底泥农药污染特征[J]. 环境化学, 2024, 43(12): 4133-4144.

ZHANG Hui, LIU Zeqian, CHEN Chen, et al. Pesticide pollution characteristics in sediments of the Minjiang River's upper and middle reaches[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (12): 4133-4144.

岷江上中游底泥农药污染特征*

张辉^{1**} 刘泽乾¹ 陈琛¹ 陈勇² 李靖³
王欣悦¹ 侯晓玲² 陈寰⁴ 印红玲¹

(1. 成都信息工程大学资源环境学院, 成都, 610225; 2. 四川省成都生态环境监测中心站, 成都, 610066; 3. 云南农业大学水利学院, 昆明, 650201; 4. 克莱姆森大学环境工程与地球科学系, 美国, 克莱姆森, 南卡罗莱纳州, 29634)

摘要 岷江流域是长江上游重要的生态屏障和水源涵养地, 岷江是长江水量最大的一级支流, 其有机物污染状况需引起关注. 本研究采集了岷江上游和中游 21 个点位的河流底泥, 采用超声萃取-气相色谱质谱法首次系统分析了岷江底泥中 40 种农药的赋存特征, 结合相关性分析和主成分分析, 研究了农药的污染特征. 岷江上中游河流底泥中共检测出了 8 类 35 种农药, 包括拟除虫菊酯类 11 种、有机磷类 9 种、有机氯类 6 种和二氯苯类 3 种, 各农药检出浓度范围在 0.2—633.9 ng·g⁻¹ dw, 其中拟除虫菊酯类和二氯苯类的浓度贡献为 64.6%. 岷江上游(岷江源-都江堰)和中游(都江堰-岷江大桥)底泥中的农药种类和浓度均存在明显差异(9 种 vs. 35 种; 0.7—100.0 ng·g⁻¹ dw vs. 0.2—633.9 ng·g⁻¹ dw). 主成分分析表明上游和中游农药污染特征不同, 拟除虫菊酯类和有机磷类为引起差异的主要农药. 相关性分析表明岷江中拟除虫菊酯类农药可能存在相同的源, 除农业面源污染外, 城市公园绿地带来的农药面源污染应引起重视. 拟除虫菊酯类农药的浓度在特定河段中随着河流流向降低, 表明该类农药在岷江中可能存在一定程度的降解.

关键词 岷江, 河流底泥, 农药, 拟除虫菊酯, 污染特征.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Pesticide pollution characteristics in sediments of the Minjiang River's upper and middle reaches

ZHANG Hui^{1**} LIU Zeqian¹ CHEN Chen¹ CHEN Yong² LI Jing³
WANG Xinyue¹ HOU Xiaoling² CHEN Huan⁴ YIN Hongling¹

(1. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, 610225, China; 2. Chengdu Ecological and Environmental Monitoring Center Station, Sichuan Province, Chengdu, 610066, China; 3. College of Water Conservancy, Yunnan Agricultural University, Kunming, 650201, China; 4. Department of Environmental Engineering and Earth Sciences, Clemson University, Clemson, SC 29634, US)

Abstract The Minjiang River basin is an important ecological barrier and water conservation area in the upper reaches of the Yangtze River. As the largest first-order tributary of the Yangtze River,

2024年6月17日收稿(Received: June 17, 2024).

* 四川省自然科学基金(23NSFSC1019, 23NSFSC0969), 成都信息工程大学引进人才项目(KYTZ202136)和四川省留学人员科技活动择优资助项目(2022)资助.

Supported by Natural Science Foundation of Sichuan Province, China (23NSFSC1019, 23NSFSC0969), Talent-Introduction Program of Chengdu University of Information Technology (KYTZ202136) and Outstanding Scientific and Technological Program for the Returned Overseas Chinese Scholars in Sichuan Province (2022).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: zhanghui@cuit.edu.cn

the Minjiang River's organic pollution status deserves more attention. This study collected river sediments from 21 sites along the upper and middle reaches of the Minjiang River and, for the first time, systematically analyzed the characteristics of 40 pesticides using ultrasound-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. Through correlation analysis and principal component analysis, the study investigated the pollution characteristics of 40 pesticides in the sediment of the Minjiang River. In this study, 35 pesticides from 8 classes were detected, including 11 pyrethroids, 9 organophosphates, 6 organochlorines, and 3 dichlorobenzenes, with detected concentrations ranging from $0.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ to $633.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw. Pyrethroids and dichlorobenzenes contributed to 64.6% of the total concentration of pesticides. Significant differences in the types and concentrations of pesticides were found between the upper (Minjiang Source-Dujiangyan) and middle (Dujiangyan-Minjiang Bridge) reaches of the Minjiang River, i.e., 9 pesticides vs. 35 pesticides, $0.7\text{--}100.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw vs. $0.2\text{--}633.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw. Principal component analysis suggested that pesticide pollution characteristics were different between the upper and middle reaches of the Minjiang River, primarily due to differences in the concentrations of pyrethroids and organophosphates. Correlation analysis revealed that pyrethroids may have a common source. In addition to agricultural non-point source pollution, non-point source pesticides from urban parks and green spaces should also be given attention. The results also indicated that concentrations of pyrethroids decreased along the river flow in some specific sections of the Minjiang River, suggesting that they may undergo a certain degree of degradation.

Keywords Minjiang River, river sediment, pesticides, pyrethroids, pollution characteristics.

我国是农业大国,多种粮食作物总产量位于世界前列.为了促进农业生产和保障粮食安全,农药在我国被广泛使用^[1-2].研究表明,我国的主要河流普遍存在农药污染问题.长江中检出的农药包括了有机氯农药如 DDT 和六六六^[3],和有机磷农药如敌敌畏以及多菌灵和阿特拉津等新型农药^[4].关于黄河农药污染的研究以有机氯农药为主,结果表明河流底泥可能是河水中有机氯农药的主要来源^[5-6].其它河流如松花江、珠江和海河均检测出了不同种类的农药,包括有机氯农药 (DDT 和六六六)、有机磷农药 (敌敌畏、乐果、马拉硫磷、敌百虫) 和新烟碱类杀虫剂 (吡虫啉、噻虫嗪、啉虫脒) 等^[7-10].

河流底泥为微生物和动物提供了繁衍场所,但也成为了各种污染物的“栖息地”^[11].河流底泥检出的污染物主要有重金属^[12]和难降解有机物(如有机磷酸酯^[13]、多氯联苯^[14])等.河流底泥中已检测出多种农药,包括有机氯农药^[15]、有机磷农药^[16]、拟除虫菊酯类农药^[17]和新烟碱类农药^[18]等.河流底泥作为农药的存储源,可持续释放一定浓度的农药,对水生态系统构成潜在风险^[19-20].

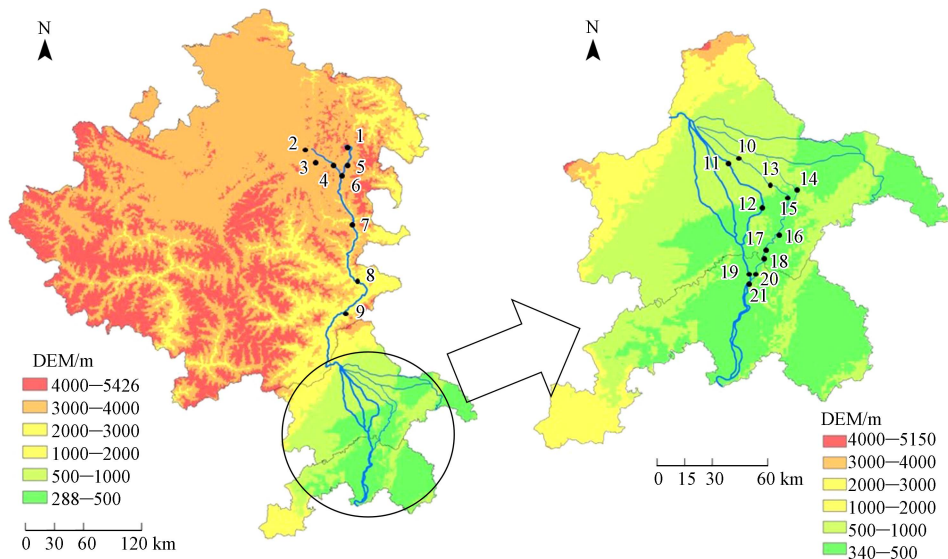
岷江为长江上游的一级支流,在所有支流中水量最大,主要流经四川盆地西部,落差超过 3000 m,在四川省农业发展、环境保护和饮用水安全方面发挥着重要作用^[21].岷江流域土地肥沃,雨水充沛,利于农作物的种植,工业和旅游业也蓬勃发展,其工业总产值每年呈递增趋势^[22].现有研究表明岷江水体存在有机磷农药污染^[23],然而岷江河流底泥中农药的研究较少,底泥农药的污染特征未知.

本研究以岷江上游(岷江源-都江堰)和中游(都江堰-岷江大桥)作为研究对象,采用气相色谱-质谱方法分析了岷江上中游主要断面底泥中的 40 种农药,明确了主要的农药种类和浓度,探讨了其污染特征.研究结果可为岷江上中游科学合理管控农药和保障生态环境与人体健康提供科学依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

岷江上中游采样时间为 2023 年 9 月.沿岷江流域上中游共设置了 21 个采样点(图 1),利用抓斗式采泥器采集河流底泥样品,每个采样点采集 3 个平行样.底泥样品装于 200 mL 聚丙烯采样瓶中于 $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存.



1. 岷江源, 2. 杂里台1, 3. 杂里台2, 4. 九红草原风光路, 5. 寒盼村, 6. 川主寺, 7. 镇坪乡, 8. 渭门桥, 9. 牟托村, 10. 清水河城市公园, 11. 济善桥, 12. 映月街, 13. 百花潭公园, 14. 沙河城市公园, 15. 东湖城市公园, 16. 双华桥, 17. 黄龙溪古镇, 18. 府河渡口, 19. 岷江第二大桥, 20. 江口街, 21. 岷江大桥

1. Minjiangyuan, 2. Galitai-1, 3. Galitai-2, 4. Jiuhong Grassland Scenic Road, 5. Hanpan Village, 6. Chuanzhu Temple, 7. Zhenping Township, 8. Weimen Bridge, 9. Moutuo, Village, 10. Qingshuihe Urban Park, 11. Jishan Bridge, 12. Yingyue Street, 13. Baihuatan Park, 14. Shahe Urban Park, 15. Donghu Urban Park, 16. Shuanghua Bridge, 17. Huanglongxi Ancient Town, 18. Fuhe Ferry Crossing, 19. Minjiang Second Bridge, 20. Jiangkou Street, 21. Minjiang Bridge

图 1 岷江上中游采样点位示意图

Fig.1 Sampling locations in the upper and middle reaches of the Minjiang River

1.2 材料和试剂

正己烷(HPLC级)、二氯甲烷(HPLC级)和无水硫酸镁(无水纯级)均购买自成都市科隆化学品有限公司. 40种农药混合标准溶液($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表1)购买自天津阿尔塔科技有限公司. 3种农药内标(对硫磷-d10、毒死蜱-d10和氟虫腈-C6)购买自上海安谱实验科技有限公司. 色谱级乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary-amine, PSA)购买自山东青云实验耗材有限公司.

表 1 农药目标物和内标信息和质谱参数

Table 1 Information on target analytes and internal standards of pesticides and analytical parameters of mass spectrometry

农药 Pesticide	CAS号 CASRN	保留时间/min Retention time	定量离子 (m/z) Quantification ion	参考离子 (m/z) Qualification ion
α -六六六(α -BHC)	319-847-6	8.480	218.9	180.9
β -六六六(β -BHC)	319-85-7	9.145	180.9	218.9
γ -六六六(γ -BHC)	58-89-9	9.150	218.9	180.9
五氯硝基苯(Quintozene)	82-68-8	9.255	236.8	264.9, 294.9
二嗪磷(Diazinon)	333-41-5	9.330	137.1	179.1, 304.1
百菌清(Chlorothalonil)	1897-45-6	9.945	265.9	263.9, 267.9
δ -六六六(δ -BHC)	319-68-8	9.635	218.9	180.9
乙烯菌核利(Vinclozolin)	50471-44-8	10.532	285.1	212.0, 198.0
甲基对硫磷(Parathion-methyl)	298-00-0	10.552	263.0	125.0, 109.0
氟甲腈(Fipronil desulfinyl)	205650-65-3	10.700	388.0	333.0
杀螟硫磷(Fenitrothion)	122-14-5	11.255	277.1	125.0, 260.0
马拉硫磷(Malathion)	121-75-5	11.488	173.1	125.0, 158.0
毒死蜱(Chlorpyrifos)	2921-88-2	11.840	314.0	196.9, 257.9
对硫磷(Parathion)	56-38-2	11.857	291.1	109.1, 139.1
三唑酮(Triadimefon)	43121-43-3	11.922	208.0	57.1, 181.0
水胺硫磷(Isocarbophos)	24353-61-5	12.070	230.0	289.1

续表 1

农药 Pesticide	CAS号 CASRN	保留时间/min Retention time	定量离子 (m/z) Quantification ion	参考离子 (m/z) Qualification ion
甲基异柳磷(Isofenphos-methyl)	99675-03-3	12.568	199.0	241.1
二甲戊灵(Pendimethalin)	40487-42-1	12.770	252.1	162.1, 281.1
氟虫腈硫化物(Fipronil sulfide)	120067-83-6	12.773	351.0	353.0
氟虫腈(Fipronil)	120068-37-3	13.003	367.0	255.0, 369.0
腐霉利(Procymidone)	32809-16-8	13.304	283.1	96.1, 285.1
氟虫腈砜(Fipronil sulfone)	120068-36-2	14.918	255.0	383.0
虫螨腈(Chlorfenapyr)	122453-73-0	15.405	247.1	137.1
三唑磷(Triazophos)	24017-47-8	16.334	161.1	257.0
异菌脲(Iprodione)	36734-19-7	17.900	314.0	316.0
亚胺硫磷(Phosmet)	732-11-6	18.080	160.1	133.1, 317.0
联苯菊酯(Bifenthrin)	82657-04-3	18.196	181.1	166.1
三氯杀螨醇(Dicofol)	115-32-2	18.346	251.0	139.1, 253.0
甲氰菊酯(Fenpropathrin)	39515-41-8	18.347	181.1	265.1
伏杀磷(Phosalone)	2310-17-0	18.988	182.0	154.1, 367.0
氯氟氰菊酯(Cyhalothrin)	91465-08-6	19.195	181.1	197.0
氯菊酯(Permethrin)	52645-53-1	20.301	183.1	163.0
氟氯氰菊酯(Cyfluthrin)	68359-37-5	21.084	226.1	206.1
氯氰菊酯(Cypermethrin)	71697-59-1	21.420	181.1	163.0
氟氰戊菊酯(Flucythrinate)	70124-77-5	21.545	199.1	157.1
醚菊酯(Etofenprox)	80844-07-1	21.640	163.1	135.1
氰戊菊酯(Fenvalerate)	51630-58-1	22.370	419.2	181.1, 225.1
氟胺氰菊酯(Fluvalinate)	102851-06-9	22.585	250.1	181.1, 225.1
苯醚甲环唑(Difenoconazole)	119446-68-3	22.895	323.1	265.0
溴氰菊酯(Deltamethrin)	52918-63-5	23.320	181.1	252.9
毒死婢-d10(Chlorpyrifos-d10)	285138-81-0	11.725	324.1	260.0, 326.1
对硫磷-d10(Parathion-d10)	350820-04-1	11.745	301.1	187.0, 285.2
氟虫腈-C6(Fipronil-C6)	120068-37-3	12.898	375.1	261.0, 372.9

1.3 样品前处理

称取 10 g(湿重)河流底泥样本于陶瓷研钵中,缓慢加入无水硫酸镁并研磨直至底泥颗粒呈流动状态,将研磨好的底泥样本转移至 50 mL 玻璃瓶中,加入正己烷:二氯甲烷($V:V=1:1$)20 mL,之后加入内标各 50 ng.超声萃取 10 min 后,将萃取液用玻璃吸管转移至 50 mL 离心管中,重复加入萃取剂并超声萃取 1 次,将两次萃取液合并.氮吹浓缩萃取液至 1.5 mL,将萃取液转移至净化管(2 mL 离心管,预先加入 50 mg PSA 和 150 mg 无水硫酸镁)中振荡 30 s.静置至固体全部沉降后取上清液,经 0.22 μm PTFE 滤膜过滤至 2 mL 玻璃进样瓶,氮吹并定容至 0.5 mL 以待上机分析.

1.4 仪器分析条件

本研究应用气相色谱-质谱联用仪(GCMS-QP2010 Plus,岛津)分析 40 种农药.色谱柱为 Rxi-5ms 毛细管柱(30 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm , Restek).升温程序:60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 8 min.进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样,进样量 1 μL ,进样时间 1 min.载气为氦气,流速保持恒定速度(40 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

离子源为 EI 源,电离能为 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$.采用选择离子监测(Selected Ion Monitoring, SIM)模式分析 40 种农药和 3 种内标,其保留时间、定量离子和参考离子见表 1.

1.5 质量控制与质量保证

选取混合后的岷江底泥做加标回收测试, 样本处理方法见 1.3 节. 共分析了 4 个加标平行样和 3 个样本, 农药加标浓度为 $10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$. 扣除样本农药本底值后计算回收率, 结果表明农药回收率整体较好, 其中 38 种农药的回收率在 70%—130%, 三氯杀螨醇 ($180.2\% \pm 23.0\%$) 回收率偏高 ($> 130\%$), 百菌清 ($47.7\% \pm 10.8\%$) 回收率偏低 ($< 70\%$). 3 种内标的回收率分别为: 对硫磷-d10 ($133.3\% \pm 9.9\%$), 毒死蜱-d10 ($83.7\% \pm 8.1\%$), 氟虫腈-C6 ($89.2\% \pm 11.2\%$).

参考美国 EPA 标准方法, 40 种农药的检出限 (limit of detection, LOD) 和定量限 (limit of quantitation, LOQ) 分别根据 3 倍和 10 倍的信噪比 (signal-noise Ratio, S/N) 计算, 检出限范围在 0.007 — $0.146 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 定量限范围在 0.022 — $0.488 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$.

底泥样本中农药的检出信号需满足以下条件: (1) 样品中农药保留时间和标准品保留时间差异在 0.1 min 以内; (2) 信噪比大于 3; (3) 样品中农药参考离子和定量离子的信号比值与标准品的比值差异在 30% 以内; (4) 若空白样本中有检出, 则样本中的浓度需大于空白样本中的平均值加 3 倍标准偏差, 百菌清、二嗪磷、对硫磷、三唑酮和部分拟除虫菊酯类在空白中有检出, 浓度范围主要为 0.3 — $1.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$, 其中氯菊酯空白浓度较高 (10.4 — $18.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$), 本研究数据为扣除空白值后的结果.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 农药检出率和浓度

结果表明在岷江上中游河流底泥中共检出 8 类 35 种农药 (表 2), 包括 6 种有机氯类、9 种有机磷类、11 种拟除虫菊酯类、3 种二氯苯类、2 种苯吡唑类、2 种三唑类、1 种二硝基苯胺类和 1 种吡咯类农药. 在检出的 35 种农药中, 5 种农药检出率超过 50%, 包括三氯杀螨醇 (95.2%)、三唑磷 (73.0%)、毒死蜱 (57.1%)、甲氧菊酯 (55.6%) 和氟氯氰菊酯 (55.6%), 21 种农药的检出率在 20%—50%, 9 种农药的检出率低于 20% (1.6% — 19.0%).

表 2 岷江上中游河流底泥农药检出率和浓度

Table 2 Detection frequencies and concentrations of pesticides in sediments of the upper and middle reaches of the Minjiang River

农药种类 Pesticide class	用途 Application	农药 Pesticide	检出率/% Detection frequency	检出均值/($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$) Average concentration	检出最小值/($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$) Minimum concentration	检出最大值/($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ dw}$) Maximum concentration
有机氯	杀虫剂	α -六六六	1.6	25.2	25.2	25.2
	杀虫剂	γ -六六六	39.7	2.2	0.4	9.3
	杀虫剂	δ -六六六	3.2	3.0	0.7	5.2
	杀菌剂	五氯硝基苯	19.0	1.2	0.2	3.2
	杀菌剂	百菌清	25.4	1.0	0.3	2.5
	杀螨剂	三氯杀螨醇	95.2	5.6	0.6	20.4
有机磷	杀虫剂	二嗪磷	49.2	14.2	1.1	45.3
	杀虫剂	马拉硫磷	46.0	6.2	0.2	28.9
	杀虫剂	毒死蜱	57.1	2.9	0.2	14.9
	杀虫剂	对硫磷	34.9	1.0	0.2	2.9
	杀虫剂	水胺硫磷	23.8	6.9	0.7	21.4
	杀虫剂	甲基异柳磷	30.2	4.1	0.2	11.7
	杀虫剂	三唑磷	73.0	3.3	0.3	12.0
	杀虫剂	亚胺硫磷	39.7	5.8	0.4	119.0
	杀虫剂	伏杀磷	30.2	22.9	8.5	64.0
拟除虫菊酯	杀虫剂	联苯菊酯	49.2	5.6	0.3	29.4
	杀虫剂	甲氧菊酯	55.6	198.9	1.6	633.9

续表 2

农药种类 Pesticide class	用途 Application	农药 Pesticide	检出率/% Detection frequency	检出均值/(ng·g ⁻¹ dw) Average concentration	检出最小值/(ng·g ⁻¹ dw) Minimum concentration	检出最大值/(ng·g ⁻¹ dw) Maximum concentration
拟除虫菊酯	杀虫剂	氯氟氰菊酯	25.4	5.5	1.5	14.0
	杀虫剂	氯菊酯	39.7	54.4	16.8	142.9
	杀虫剂	氟氯氰菊酯	55.6	66.5	13.2	369.3
	杀虫剂	氯氰菊酯	46.0	22.6	2.5	59.8
	杀虫剂	氟氰戊菊酯	27.0	5.7	1.7	14.0
	杀虫剂	醚菊酯	30.2	6.4	1.3	13.8
	杀虫剂	氰戊菊酯	9.5	6.5	2.5	20.5
	杀虫剂	氟胺氰菊酯	49.2	9.5	0.6	41.5
	杀虫剂	溴氰菊酯	11.1	17.8	12.4	33.6
苯吡唑	杀虫剂	氟虫腈硫化物	15.9	0.5	0.3	0.7
	杀虫剂	氟虫腈砒	3.2	1.0	0.5	1.4
三唑	杀菌剂	三唑酮	22.2	7.3	1.1	18.3
	杀菌剂	苯醚甲环唑	11.1	14.7	9.7	33.7
二氯苯	杀菌剂	乙烯菌核利	23.8	8.9	3.2	20.4
	杀菌剂	腐霉利	38.1	22.1	2.3	67.9
	杀菌剂	异菌脲	7.9	1.6	1.2	2.0
二硝基苯胺	除草剂	二甲戊灵	31.7	7.2	2.6	17.8
吡咯	杀虫剂	虫螨腈	49.2	6.8	0.6	24.0

岷江上中游河流底泥农药的检出浓度范围为 0.2—633.9 ng·g⁻¹ dw. 高浓度农药主要为拟除虫菊酯类, 如甲氰菊酯 (1.6—633.9 ng·g⁻¹ dw)、氟氯氰菊酯 (13.2—369.3 ng·g⁻¹ dw) 和氯菊酯 (16.8—142.9 ng·g⁻¹ dw). 二氯苯中的腐霉利 (2.3—67.9 ng·g⁻¹ dw)、三唑类中的苯醚甲环唑 (9.7—33.7 ng·g⁻¹ dw) 和有机磷中的二嗪磷 (1.1—45.3 ng·g⁻¹ dw) 的浓度也较高, 平均浓度均高于 10 ng·g⁻¹ dw. 8 类农药的浓度贡献如图 2 所示, 可知拟除虫菊酯类农药的占比最高 (49.2%), 二氯苯类次之 (15.4%), 两类农药的浓度贡献为 64.6%.

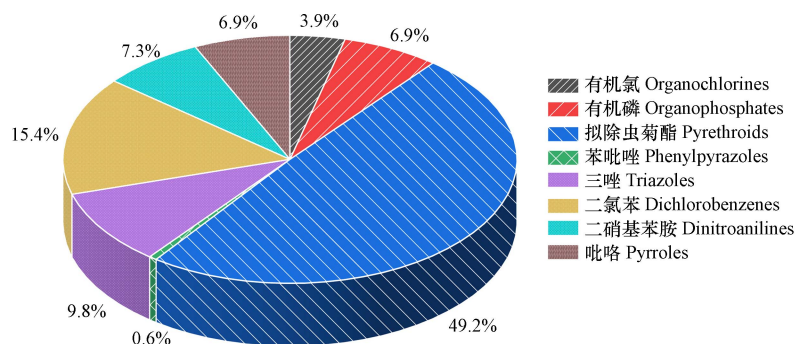


图 2 岷江底泥中 8 类农药浓度贡献率

Fig.2 Concentration percentages of the 8 classes of pesticides in sediments of the Minjiang River

拟除虫菊酯类农药是岷江上中游河流底泥中主要检出的农药种类, 其浓度高于国内其他河流如珠江、太湖和辽河中的检出浓度, 但与国外河流中的检出浓度相近 (表 3). 岷江上中游地区绿化和农田用地较多, 农药使用量大, 残留农药易随雨水冲刷进入河流并在底泥中积累. 本研究的采样时间为雨季末期, 分析结果仅反映该期间的农药污染特征, 对比分析旱季和雨季的农药检出情况有利于进一步掌握岷江的农药污染特征.

表 3 河流底泥中拟除虫菊酯类农药浓度比较

Table 3 Concentrations of pyrethroids in river sediments: a comparison of other studies and our study

采样区域 Sampling location	拟除虫菊酯类种类 Pyrethroids type	含量范围/(ng·g ⁻¹ dw) Concentration range	平均含量/(ng·g ⁻¹ dw) Average concentration	参考文献 Reference
福建省罗源湾	12	ND—9.50	3.9	[24]
珠江河口	7	ND—6.59	0.74	[25]
太湖	8	0.02—2.91	0.63	[26]
辽河	8	0.14—19.06	6.2	[26]
广州溪流	8	1.40—38.02	20.4	[27]
巴基斯坦奇纳布河	4	147—1248	ND—411	[28]
加利福尼亚弗雷斯诺县河流	5	1.40—489	127	[29]
洛杉矶贝纳纳河口	8	19—333	105	[30]
岷江上中游	11	0.2—633.9	0.5—198.9	本研究

2.2 农药组成及分布特征

岷江上中游 21 个点位底泥中检出的农药浓度分布如图 3 所示, 结果表明上游农药的检出率和浓度均低于中游. 上游底泥检出农药 3 类 9 种, 包括 1 种有机氯类、2 种有机磷类和 6 种拟除虫菊酯类, 上游各点位检出农药的浓度范围为 0.7—100.0 ng·g⁻¹ dw, 农药总浓度范围为 3.0—171.9 ng·g⁻¹ dw. 中游检出农药 8 类 35 种, 包括 6 种有机氯类、9 种有机磷类、11 种拟除虫菊酯类、3 种二氯苯类、2 种苯吡唑类、2 种三唑类、1 种吡咯类和 1 种二硝基苯胺类, 中游各点位检出农药的浓度范围为 0.2—633.9 ng·g⁻¹ dw, 农药总浓度范围为 14.0—1217.9 ng·g⁻¹ dw.

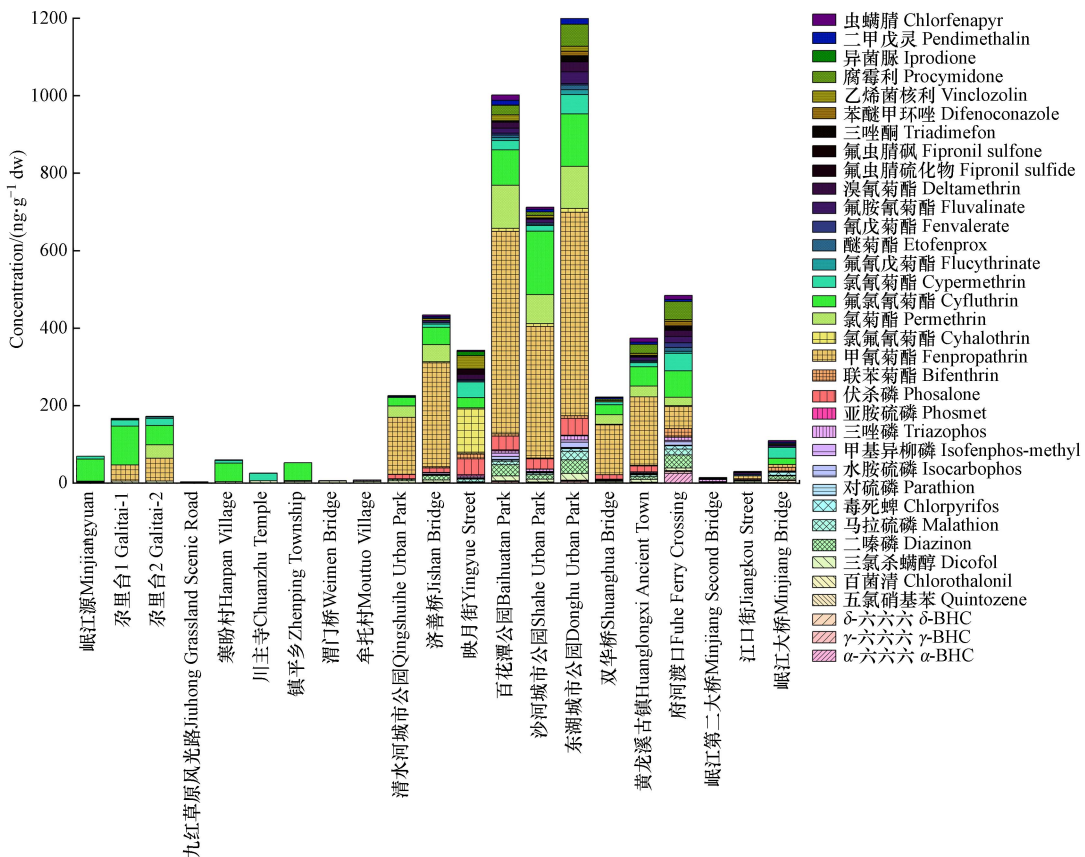


图 3 岷江上中游河流底泥中农药浓度

Fig.3 Concentrations of pesticides in sediments of the upper and middle reaches of the Minjiang River

岷江上游土地利用类型以林地和草地为主, 但是耕地面积持续增加, 且主要集中在人口密集的河谷地区, 2015 年岷江上游农业人口占总人口的 70% 以上^[31], 上游农业生产活动中使用的农药可能为河

流底泥中农药的主要来源. 岷江中游流经区域主要为成都市, 土地类型以耕地、建设用地和林地为主^[32], 成都市土地利用总体规划(2006—2020年)数据表明基本农田集中区和一般农业发展区的面积合计占全市用地总面积的 53.03%. 成都市西部的都江堰灌区耕地集中, 南部以农用地为主, 其中黄龙溪区域重点发展休闲观光旅游业. 成都市中心城区虽然以建设用地为主, 但是绿色基础设施面积占比高, 城市公园众多^[33]. 岷江中游采样点周边土地主要为耕地和公园绿地, 农业生产和绿地养护中使用的农药以及公众使用的驱蚊虫类药剂可能为河流底泥中农药的主要来源.

岷江上游茆里台点位检出农药以氟氯氰菊酯和甲氰菊酯为主, 而上游其它点位检出农药以氟氯氰菊酯为主(图 3). 茆里台采集样本为草原溪流底泥, 溪流最终汇入岷江支流黑河, 由于溪流流量过小, 其对于岷江农药污染贡献相对偏低, 这也部分解释了茆里台和其它点位农药组成差异的原因. 岷江中游检出的农药主要以拟除虫菊酯类的氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氯菊酯、甲氰菊酯为主, 此类农药是一类常用的杀虫剂^[34], 具有高效、广谱、低毒性和选择性等特点^[35], 近年来广泛用于农业生产和环境卫生. 拟除虫菊酯类农药的残留周期短, 其在环境样本中的检出往往与采样期间的使用有关. 高浓度拟除虫菊酯类农药的点位主要位于成都市区的百花潭公园、沙河城市公园和东湖城市公园(图 3), 表明采样期间公园绿地养护可能使用了此类农药, 另外含有拟除虫菊酯类的驱蚊虫类的药剂的使用也可能是原因之一. 位于成都市郊区的济善桥和映月街(成都以北)以及黄龙溪古镇和府河渡口(成都以南)花卉绿植和农业种植集中, 均测到了多种农药(共计 32 种), 浓度也相对较高($0.2\text{--}267.7\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$). 三氯杀螨醇在岷江上中游各个点位广泛检出(检出率 95.2%), 但是检出浓度差异较小(图 3). 三氯杀螨醇是自 20 世纪 70 年代起用于代替 DDT 的一种有机氯杀虫剂, 主要用来防止树等作物的螨害^[36], 于 2018 年 10 月起在我国已经全面禁止使用. 由于三氯杀螨醇在环境中难以降解^[37], 具有持久性, 因此在环境中依然被频繁检出.

选取岷江上中游检出率大于 30% 的农药进行主成分分析(PCA), PCA 双标图可用于研究采样点位的聚集特征以及变量(农药)对采样点位分布的影响^[38]. 上游采样点位集中分布在第三象限, 中游采样点位在四个象限较为分散, 主要分布在第一、四象限, 可知岷江上游点位和中游点位形成明显分离(图 4), 结果显示上游和中游的农药污染特征存在明显差异. 依据变量(农药)向量方向和长度可知, 联苯菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、毒死蜱、伏杀磷和二甲戊灵为区分岷江上游和中游采样点位的主要变量, 结果与农药的检出和浓度分布(图 3)一致. 上述 8 种农药为常用农药, 其在环境中的赋存与日常使用有关, 因此这 8 种农药在底泥中的分布可在一定程度上反映岷江上中游农药使用种类和使用量的差异.

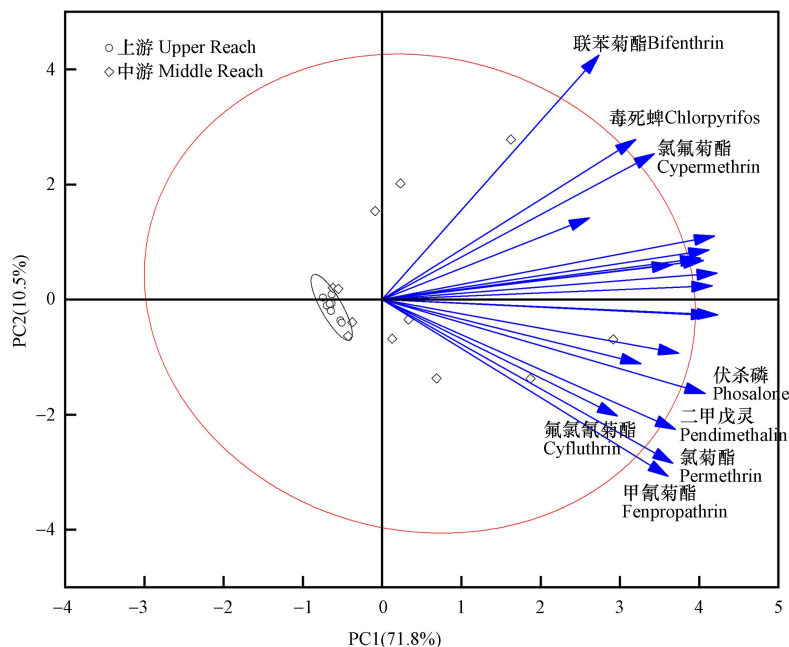


图 4 基于主要检出农药的岷江上中游采样点位主成分分析双标图

Fig.4 Principal component analysis (PCA) biplot of sampling points in the upper and middle reaches of the Minjiang River based on the main detected pesticides

2.3 拟除虫菊酯类农药面源污染及浓度变化分析

对岷江上中游底泥浓度贡献最大的 11 种拟除虫菊酯类农药进行相关性分析(图 5), 结果表明拟除虫菊酯类农药间正相关性较强, 其中甲氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、醚菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯彼此之间具有显著的相关性($P < 0.05$); 联苯菊酯和氰戊菊酯具有强相关性($P < 0.01$), 且均与氯氟菊酯、醚菊酯、氟氯氰菊酯和溴氰菊酯存在显著相关性($P < 0.05$); 氯氟氰菊酯仅与氯氰菊酯存在显著的相关性($P < 0.05$), 与甲氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氟氯氰菊酯不存在相关性, 与联苯菊酯、醚菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯存在较弱的相关性($P > 0.05$). 以上结果表明, 大部分的菊酯类农药之间可能具有相同或相似的源, 且具有类似的环境行为.

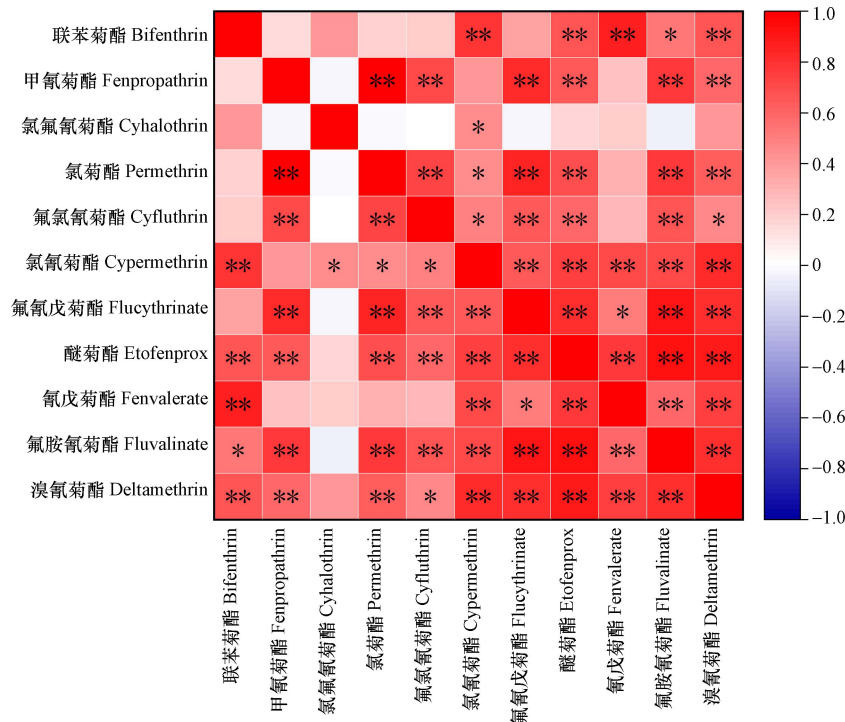


图 5 拟除虫菊酯类农药的相关性分析(** $P < 0.01$, * $P < 0.05$)

Fig.5 Correlation analysis of pyrethroids

江安河、清水河、南河和府河为岷江流经成都市区的主要支流, 清水河和南河(清水河城市公园-百花潭公园-东湖城市公园)、江安河(济善桥-映月街)和府河(双华桥-黄龙溪古镇-府河渡口-江口街)选取的采样点位之间无支流汇入, 农药在河段间的浓度变化可合理反映面源输入和去除的关系. 本研究对比分析了底泥中主要的农药包括甲氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯和氯氰菊酯在选取河段的底泥中的浓度变化, 如图 6 所示, 浓度数据经对数变换后进行归一化处理, 其中-1 代表未检出或最低浓度, 1 代表最高浓度. 江安河河段中 4 种拟除虫菊酯类农药浓度呈现沿河流流向降低的趋势(图 6), 表明农药的去除大于输入. 拟除虫菊酯类主要的去除方式包括光照降解、化学降解及微生物降解等 3 种方式^[39]. 成都市位于四川盆地, 周围环山, 多形成云雾, 阴雨天气较多, 光照时间相对较少^[40], 且河流两岸树木较多, 河水具有一定深度, 河底接收的光线有限, 因此底泥中拟除虫菊酯类农药的降解可能以化学降解和生物降解两种方式为主. 目前拟除虫菊酯类农药在自然水体中的降解研究不足, 具体的降解方式及机理需重点关注.

府河采样河段长, 点位多, 农药污染情况复杂, 甲氰菊酯和氯菊酯浓度整体呈现上游>中游>下游的趋势, 而氯氰菊酯与氟氯氰菊酯的浓度沿河流呈现先升高再降低的趋势(图 6). 拟除虫菊酯类农药在府河河段存在明显的去除, 但是河段部分区域氯氰菊酯与氟氯氰菊酯的面源污染贡献较大, 如黄龙溪古镇和府河渡口点位之间, 导致此两种农药浓度明显升高. 这两个区域共同特点为公共休闲娱乐绿地较多, 且附近农业种植面积比例大, 农业和绿地带来的农药面源污染应引起重视.

清水河和南河流经清水河城市公园、百花潭公园和东湖城市公园, 4 种拟除虫菊酯类农药的浓度

沿河流呈现上升趋势,且在清水河城市公园的浓度远低于其它两个公园(图 6). 拟除虫菊酯类农药在该河段的输入量大于去除量,尤其是在市中心区域,其浓度明显增加. 此前研究多侧重于农业面源污染对河流中农药的影响,然而城市公共绿地和公园的影响研究相对较少. 本研究结果突显了城市公园绿地对农药污染的显著贡献,强调了需关注这一污染源的重要性.

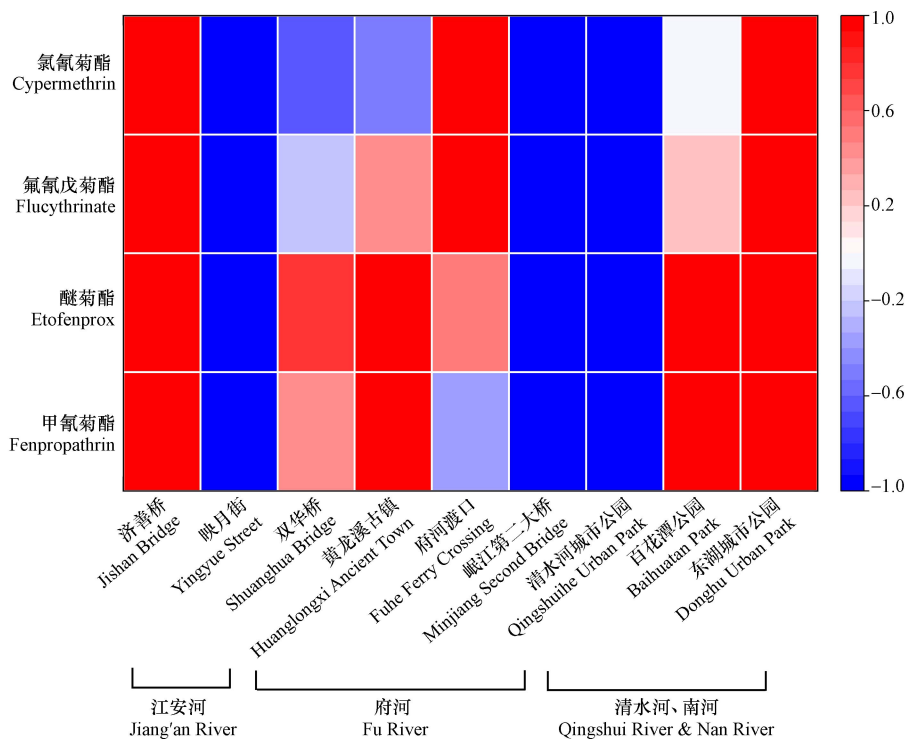


图 6 江安河和府河底泥主要拟除虫菊酯类农药变化

-1 代表未检出或最低浓度, 1 代表最高浓度

Fig.6 Concentration changes of pyrethroids in sediments of the Jiang'an River and the Fu River

3 结论(Conclusion)

(1) 本研究分析了岷江上中游 21 个代表性断面河流底泥中的 40 种农药, 共检出 8 类 35 种, 主要种类为拟除虫菊酯类(11 种)、有机磷类(9 种)、有机氯类(6 种)和二氯苯类(3 种), 其中甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、三唑磷、毒死蜱和三氯杀螨醇的检出率超过 50%, 35 种农药的检出浓度范围为 $0.2\text{--}633.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$, 其中拟除虫菊酯类和二氯苯类的浓度贡献为 64.6%.

(2) 岷江上游河流底泥中检出的农药种类和浓度均低于中游(9 种 vs. 35 种; $0.7\text{--}100.0\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$ vs. $0.2\text{--}633.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}\text{ dw}$), 主成分分析表明农药在上游和中游的分布特征不同, 且联苯菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯、毒死蜱、伏杀磷和二甲戊灵在上中游存在较大差异. 拟除虫菊酯类农药存在显著相关性, 可能具有相同的源.

(3) 拟除虫菊酯类农药在岷江河段中存在明显的去除, 且部分区域受面源污染影响较大. 农药检出种类多且浓度高的区域农业用地和公园绿地等比例高, 除农业面源污染外, 城市公园绿地带来的农药面源污染应引起重视.

参考文献 (References)

- [1] 丁浩东, 万红友, 秦攀, 等. 环境中有机磷农药污染状况、来源及风险评价 [J]. 环境化学, 2019, 38(3): 463-479.
DING H D, WAN H Y, QIN P, et al. Occurrence, sources and risk assessment of organophosphorus pesticides in the environment, China [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 463-479 (in Chinese).
- [2] 谭海军. 中国生物农药的概述与展望 [J]. 世界农药, 2022, 44(4): 16-27,54.
TAN H J. Review and prospect of biological pesticides in China [J]. World Pesticide, 2022, 44(4): 16-27,54 (in Chinese).

- [3] 林明兰, 林田, 徐良, 等. 长江水体多氯联苯和有机氯农药污染特征与通量研究 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(9): 2100-2109.
LIN M L, LIN T, XU L, et al. Pollution characteristics and fluxes of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water of the Yangtze River [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(9): 2100-2109 (in Chinese).
- [4] 余伟铎, 石运刚, 李洁, 等. 长江流域重庆段水体和沉积物中农药分布特征及风险评价 [J]. *生态毒理学报*, 2020, 15(2): 220-230.
SHE W D, SHI Y G, LI J, et al. Distribution and risk assessment of pesticides in water and sediments in the Yangtze River of Chongqing section [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(2): 220-230 (in Chinese).
- [5] 王会霞, 马玉龙, 李光耀, 等. 黄河流域有机氯农药的浓度水平及污染特征 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40(11): 160-166.
WANG H X, MA Y L, LI G Y, et al. Levels and distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from the Yellow River Basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(11): 160-166 (in Chinese).
- [6] LI J, LI F D, LIU Q. Sources, concentrations and risk factors of organochlorine pesticides in soil, water and sediment in the Yellow River estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 516-522.
- [7] WANG H, QU B, LIU H, et al. Analysis of organochlorine pesticides in surface water of the Songhua River using magnetoliposomes as adsorbents coupled with GC-MS/MS detection [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 70-79.
- [8] LIU Z K, CUI S, ZHANG L M, et al. Occurrence, variations, and risk assessment of neonicotinoid insecticides in Harbin section of the Songhua River, Northeast China [J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2021, 8: 100128.
- [9] YI X H, ZHANG C, LIU H B, et al. Occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Guangzhou section of the Pearl River, South China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 892-900.
- [10] GAO J J, LIU L H, LIU X R, et al. The organic contamination survey and health risk assessment of 16 source water reservoirs in Haihe River basin [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 65(6): 998-1006.
- [11] 许炼烽, 邓绍龙, 陈继鑫, 等. 河流底泥污染及其控制与修复 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(10): 1708-1715.
XU L F, DENG S L, CHEN J X, et al. River sediment pollution and its control and restoration [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(10): 1708-1715 (in Chinese).
- [12] 黄华伟, 朱崇岭, 任源. 龙塘镇电子垃圾拆解区土壤和河流底泥重金属赋存形态及生态风险 [J]. *环境化学*, 2015, 34(2): 254-261.
HUANG H W, ZHU C L, REN Y. Speciation and potential ecological risk of heavy metals in the soils and river sediments of the E-waste recycling region of Longtang Town [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(2): 254-261 (in Chinese).
- [13] 高立红, 厉文辉, 史亚利, 等. 有机磷酸酯阻燃剂分析方法及其污染现状研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, 33(10): 1750-1761.
GAO L H, LI W H, SHI Y L, et al. Analytical methods and pollution status of organophosphate flame retardants [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(10): 1750-1761 (in Chinese).
- [14] 王梦圆, 史永富, 吴迪, 等. 水生环境中 OH-PCBs 的来源、污染现状及其内分泌干扰机制研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(9): 3075-3089.
WANG M Y, SHI Y F, WU D, et al. Research progress on the source and pollution status of OH-PCBs in aquatic environment and their endocrine disruption mechanism [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(9): 3075-3089 (in Chinese).
- [15] 陈春丽, 戴星照, 曾桐辉, 等. 城市内湖表层沉积物中有机氯农药残留特征及风险评价—以鄱阳湖生态经济区南昌市象湖为例 [J]. *长江流域资源与环境*, 2015, 24(12): 2076-2084.
CHEN C L, DAI X Z, ZENG T H, et al. Residue characterization and risk assessment of organochlorine pesticide in urban inner lake—a case study in xianghu lake, Nanchang city [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2015, 24(12): 2076-2084 (in Chinese).
- [16] 薛超波, 刘慧慧, 王国良, 等. 海洋滩涂沉积物环境中三唑磷残留的 GC/MS 检测 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(5): 522-523, 618.
XUE C B, LIU H H, WANG G L, et al. Determination of triazophos residues in marine shoal mud by GC/MS [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2006, 16(5): 522-523, 618 (in Chinese).
- [17] 徐超, 王芮炯, 王丽娜, 等. 杭州市内主要河流沉积物中拟除虫菊酯的残留特征及风险 [J]. *浙江工业大学学报*, 2023, 51(2): 230-236.
XU C, WANG R J, WANG L N, et al. Residue characteristics and risks of pyrethroids in sediments of major rivers in Hangzhou [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2023, 51(2): 230-236 (in Chinese).
- [18] LIU Z K, ZHANG L M, ZHANG Z L, et al. A review of spatiotemporal patterns of neonicotinoid insecticides in water, sediment, and soil across China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(37): 55336-55347.
- [19] 栾晓琳, 乔田峰, 吕敏, 等. 近百年来大辽河口潮间带中滴滴涕 (DDTs) 的沉积记录及其对人类活动的响应 [J]. *环境化学*, 2020, 39(1): 119-127.
LUAN X L, QIAO T F, LYU M, et al. Sediment records of DDTs in intertidal sediment core of Daliao River Estuary and their responses to anthropogenic activities in the past century [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(1): 119-127 (in Chinese).
- [20] 葛冬梅, 韩宝平, 郑曦. 静态条件下持续时间对底泥中有机氯农药释放的影响 [J]. *四川环境*, 2010, 29(6): 33-34, 36.
GE D M, HAN B P, ZHENG X. Effect of sediment suspension duration on release of organochlorine pesticides at static state [J]. *Sichuan Environment*, 2010, 29(6): 33-34, 36 (in Chinese).
- [21] 向珈瑶, 彭文甫, 陶帅. 2000—2020 年岷江上游植被 NDVI 时空变化及其地形响应 [J]. *长江流域资源与环境*, 2022, 31(7): 1534-1547.
XIANG J Y, PENG W F, TAO S. Spatio-temporal changes of vegetation NDVI and its topographic response in the upper reaches of the

- Minjiang River from 2000 to 2020[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2022, 31(7): 1534-1547 (in Chinese).
- [22] 王孟超, 潘洪义, 高成, 等. 基于政策导向的岷江流域土地利用模拟及生态系统服务价值评估[J]. *长江流域资源与环境*, 2024, 33(2): 322-335.
WANG M C, PAN H Y, GAO C, et al. Policy-oriented land use simulation and ecosystem service value assessment in the Minjiang River Basin[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2024, 33(2): 322-335 (in Chinese).
- [23] 常明庆, 王维, 张洪铭, 等. 岷江流域保护与发展对策建议—基于强化河湖长制工作的思考[J]. *中国水利*, 2023(7): 45-48.
CHANG M Q, WANG W, ZHANG H M, et al. Countermeasures about protection and development of the Minjiang River Basin—reflections on strengthening river and lake chief system[J]. *China Water Resources*, 2023(7): 45-48 (in Chinese).
- [24] 杨琳, 温裕云, 弓振斌. 加速溶剂萃取-液相色谱-串联质谱法测定近岸及河口沉积物中的拟除虫菊酯农药[J]. *分析化学*, 2010, 38(7): 968-972.
YANG L, WEN Y Y, GONG Z B. Determination of pyrethroid pesticides in estuarine and coastal sediments by accelerated solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(7): 968-972 (in Chinese).
- [25] 赵李娜, 赖子尼, 李秀丽, 等. 珠江河口沉积物中拟除虫菊酯类农药污染及毒性评价[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(8): 1408-1410, 1413, 1411-1413.
ZHAO L N, LAI Z N, LI X L, et al. Contamination and toxicity evaluation of pyrethroids in sediments of the Pearl River Estuary[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(8): 1408-1410, 1413, 1411-1413 (in Chinese).
- [26] 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 Liaohe River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(10): 2600-2606 (in Chinese).
- [27] LI H Z, WEI Y L, YOU J, et al. Analysis of sediment-associated insecticides using ultrasound assisted microwave extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2010, 83(1): 171-177.
- [28] RIAZ G, TABINDA A B, KASHIF M, et al. Monitoring and spatiotemporal variations of pyrethroid insecticides in surface water, sediment, and fish of the river Chenab Pakistan[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(23): 22584-22597.
- [29] YOU J, WESTON D P, LYDY M J. A sonication extraction method for the analysis of pyrethroid, organophosphate, and organochlorine pesticides from sediment by gas chromatography with electron-capture detection[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 47(2): 141-147.
- [30] LAO W J, TSUKADA D, GREENSTEIN D J, et al. Analysis, occurrence, and toxic potential of pyrethroids, and fipronil in sediments from an urban estuary[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(4): 843-851.
- [31] 左玲丽, 彭文甫, 陶帅, 等. 岷江上游土地利用与生态系统服务价值的动态变化[J]. *生态学报*, 2021, 41(16): 6384-6397.
ZUO L L, PENG W F, TAO S, et al. Dynamic changes of land use and ecosystem services value in the upper reaches of the Minjiang River[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(16): 6384-6397 (in Chinese).
- [32] 周爽, 刘邵权, 彭立. 成都市景观格局与生态系统服务的关联效应[J]. *山地学报*, 2021, 39(2): 262-274.
ZHOU S, LIU S Q, PENG L. Correlation effect in the developing of landscape patterns with the changes in ecosystem services in Chengdu City, China[J]. *Mountain Research*, 2021, 39(2): 262-274 (in Chinese).
- [33] 罗言云, 李春容, 谢于松, 等. 成都市中心城区城市公园景观连通性[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(11): 3795-3807.
LUO Y Y, LI C R, XIE Y S, et al. Landscape connectivity of urban parks in the downtown of Chengdu[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(11): 3795-3807 (in Chinese).
- [34] LI L, LIU J G, HU J X. Global inventory, long-range transport and environmental distribution of dicofol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(1): 212-222.
- [35] TANG W X, WANG D, WANG J Q, et al. Pyrethroid pesticide residues in the global environment: An overview[J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 990-1007.
- [36] AHAMAD A, KUMAR J. Pyrethroid pesticides: An overview on classification, toxicological assessment and monitoring[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023, 10: 100284.
- [37] RAVULA A R, YENUGU S. Pyrethroid based pesticides - chemical and biological aspects[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2021, 51(2): 117-140.
- [38] TORRES-SALINAS D, ROBINSON-GARCÍA N, JIMÉNEZ-CONTRERAS E, et al. On the use of biplot analysis for multivariate bibliometric and scientific indicators[J]. *Journal of the American Society for Information Science and Technology*, 2013, 64(7): 1468-1479.
- [39] LU P, LIU H M, LIU A M. Biodegradation of dicofol by *Microbacterium* sp. D-2 isolated from pesticide-contaminated agricultural soil[J]. *Applied Biological Chemistry*, 2019, 62(1): 72.
- [40] 武文琪, 张凯山. 全球气候变化与区域气象及空气质量的关系研究—以成都市为例[J]. *长江流域资源与环境*, 2020, 29(4): 985-996.
WU W Q, ZHANG K S. Correlational analysis of global climate change versus regional meteorology and air quality: A case study in Chengdu[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2020, 29(4): 985-996 (in Chinese).