

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20250228001 CSTR: 32062.14.AJE.1673-5897.20250228001

庞步文, 茆广华, 陈瑶, 等. 人太湖河流及沿线流域中有机磷杀菌剂的污染状况及生态风险研究[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(2): 112-121.

PANG B W, MAO G H, CHEN Y, et al. Pollution status and ecological risk of organophosphorus fungicides in rivers entering the Taihu Lake and watershed along the rivers [J]. Asian journal of ecotoxicology, 2025, 20(2): 112-121.

入太湖河流及沿线流域中有机磷杀菌剂的污染状况及 生态风险研究

庞步文1, 茆广华1, 陈瑶1, 吴朝琼1, 赵婷2, 仰榴青2, 吴向阳1, 冯伟伟1,*

江苏大学环境与安全工程学院,镇江 212013
 江苏大学化学化工学院,镇江 212013
 收稿日期:2025-02-28 录用日期:2025-04-26

摘要:研究人太湖河流及沿线流域中有机磷杀菌剂(organphosphorus fungicides, OPFs)的污染状况和环境生态风险。采用固相 萃取(solid phase extraction, SPE)和气相色谱(gas chromatography, GC)联用方法测定丰水期和枯水期低毒类有机磷杀菌剂在水 体、悬浮颗粒(suspended particulate matter, SPM)和沉积物中的种类、含量和分布情况,并评估其生态风险。敌瘟磷(edifenphos, EDF),稻瘟净(kitazine, EBP)和异稻瘟净(iprobenfos, IPB)为该流域常见 OPFs,在水样、SPM 样和沉积物样中的含量分别为 0.38 ~ 5.92 µg·L⁻¹、1.24~10.37 µg·g⁻¹、0.52~7.04 µg·g⁻¹,且枯水期检测浓度小于丰水期;水样和 SPM 样品中 EDF 为主要污染物, 沉积物样中 EDF 和 IPB 为主要污染物,它们积物相的平均分配系数要高于水-SPM 相,EDF 具有更高 K_{al} 值,IPB 具有更高的 K_a 值,并且枯水期 EDF 和 IPB 的 K_{dl} 和 K_a 值相比丰水期提升,EDF 相对其他 OPFs 更容易迁移至 SPM 相和沉积物相中。潜在污染源分析发现 OPFs 可能来源于小麦和水稻等农作物的杀菌剂夏季定期喷洒和农田污水排放;生态风险商法 (RQ)评估发现,OPFs 对流域内水生生物具有潜在生态风险。EDF 对鱼类具有高风险(RQ>1),EBP 和 IPB 对流域内鱼类,甲壳类和藻类生物具有中等风险(0.1<RQ<1)。人太湖河流及沿线流域中已有有机磷杀菌剂分布,且具有较高的生态风险,需要加 强农业面源污染控制,推广绿色农业技术和严格监管工业排放。

关键词:有机磷农药;太湖;生态风险;杀菌剂;污染状况

文章编号: 1673-5897(2025)2-112-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Status and Ecological Risk of Organophosphorus Fungicides in Rivers Entering the Taihu Lake and Watershed along the Rivers

PANG Buwen¹, MAO Guanghua¹, CHEN Yao¹, WU Chaoqiong¹, ZHAO Ting², YANG Liuqing², WU Xiangyang¹, FENG Weiwei^{1,*}

1. School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

Received 28 February 2025 accepted 26 April 2025

Abstract: The pollution status and environmental ecological risks of organophosphorus fungicides (OPFs) in the

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21976072);江苏大学应急管理学院专项科研项目(KY-B-03);持久性有毒污染物环境与健康危害湖 北省重点实验室开放基金(PTS2022-01)

第一作者: 庞步文(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境污染与健康效应, Email: buwen.pang.149@cranfield.ac.uk

^{*} 通信作者(Corresponding author), E-mail: fwwujs@126.com

rivers flowing into the Taihu Lake and along the rivers were studied. Solid phase extraction (SPE) and gas chromatography (GC) were used to determine the types, contents, and distribution of low toxicity OPFs in water bodies, suspended particles (SPM), and sediments during the wet and dry seasons, and to evaluate their ecological risks. Edifenphos (EDF), kitazine (EBP), and iprobenfos (IPB) are common OPFs in the watershed, with concentrations of 0.38-5.92 μ g·L⁻¹, 1.24-10.37 μ g·g⁻¹, and 0.52-7.04 μ g·g⁻¹ in water samples, SPM samples, and sediment samples, respectively. The detected concentrations during the dry season are lower than those during the wet season. EDF is the main pollutant in water samples and SPM samples, while EDF and IPB are the main pollutants in sediment samples. The average distribution coefficient of water sediment phase in OPFs is higher than that in water SPM phase, EDF has a higher K_{d1} value, IPB has a higher K_{d2} value, and the K_{d1} and K_{d2} values of EDF and IPB during the dry season are higher than those during the wet season, EDF is relatively easier to migrate to SPM and sedimentary phases compared to other OPFs. Potential pollution source analysis found that OPFs may come from regular summer spraying of fungicides on crops such as wheat and rice, as well as agricultural wastewater discharge. The ecological risk quotient (RQ) assessment found that, OPFs pose potential ecological risks to aquatic organisms in the watershed. EDF has high risk (RQ>1), while EBP and IPB have moderate risk (0.1<RQ<1). OPFs have been distributed in the rivers flowing into the Taihu Lake and along the river basins, and have high ecological risks, and need to strengthen the control of agricultural non-point source pollution, promote green agricultural technologies, and strictly regulate industrial emissions.

Keywords: organophosphorus pesticides; Taihu Lake; ecological risk; fungicide; pollution situation

0 引言

太湖流域(6 134 km²)作为长江三角洲核心水源 地,其河网系统水质安全对区域生态及人类健康具 有重要影响。现有研究表明,有机磷杀菌剂(organphosphorus fungicides, OPFs)已成为该流域重要有机 污染物,其中农业面源污染是重要输入途径之一。 该流域内分布着大规模的应时鲜果种植基地、有机 粮油生产区等高附加值农业产业集群,为满足农作 物疫病防治需求,OPFs 被广泛应用于农业生产^[1]。 然而,由于 OPFs 具有环境持久性、较高水溶性以及 生物蓄积性,其在农田环境中不易降解,施药后可能 随降雨、灌溉排水等形成地表径流进入周边河流和 湖泊,从而对流域水环境造成污染^[2]。随着长三角 地区农业集约化程度的提高,OPFs 的施用量不断增 加,其迁移性和富集效应可能加剧太湖流域的水质 恶化。

OPFs 是低毒类有机磷农药(organophosphorus pesticides, OPs)的重要分支,一般通过干扰真菌细胞 膜合成以及抑制乙酰胆碱酯酶活性防治真菌病 害^[3]。其中敌瘟磷(edifenphos, EDF)、稻瘟净(kitazine, EBP)、异稻瘟净(iprobenfos, IPB)等品种年需求 量超2万t,尤其是人太湖流域粮食和蔬菜等主产区 使用更多。OPFs 因极性较强,更易通过灌溉水迁移 至河流,一方面对水生生物和底栖微生物群落构成

慢性毒性风险^[4]。另一方面,OPFs的长期累积可能 通过食物链传递、饮用水摄入和土壤迁移等途径对 人类健康构成潜在威胁^[5-6],世界卫生组织(Word Health Organization, WHO)将部分 OPFs 列为 II 类致 癌物,长期低剂量暴露可能导致人类神经发育异常 及内分泌干扰效应^[7]。

然而,目前关于通济河及其沿线流域低毒类有 机磷杀菌剂(OPFs)的研究较少,严重制约着该区域 面源污染精准防控体系的构建。本研究旨在分析研 究该区域内常用低毒类有机磷杀菌剂在水体、悬浮 颗粒(SPM)、沉积物及中的种类、含量和分布情况, 探明其污染特征,并评估其生态风险,为太湖流域新 污染物有机磷农药的环境管理及应急管理提供科学 依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Dionex AutoTrace 280 固相萃取仪(上海禾工科 学仪器有限公司,中国);6890N-5975N 气相色谱仪 (美国安捷伦公司);Labconco FreeZone 2.5 冷冻干燥 仪(北京博易康公司,中国);Organomation N-EVAP 11250 氮吹仪(上海安谱实验科技股份有限公司,中 国);KQ2200E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有 限公司,中国);Hielscher UP100H 超声波萃取仪(上 海生析超声仪器有限公司,中国)。

1.2 材料和试剂

敌瘟磷(edifenphos, EDF)分析标准品(Sigma 试 剂公司),CAS No.17109-49-8;稻瘟净(kitazine, EBP) 分析标准品(Sigma 试剂公司),CAS No.13286-32-3; 异稻瘟净(iprobenfos, IPB)分析标准品(Sigma 试剂公 司),CAS No.26087-47-8;标准品浓度均为100 mg・ L⁻¹,纯度≥98.0%;色谱级甲醇(国药集团化学试剂 有限公司);色谱级二氯甲烷(国药集团化学试剂有 限公司);Waters Sep-pakC₁₈ 固相萃取小柱(上海普誉 科贸有限公司);玻璃纤维滤膜(迈博瑞生物膜技术 有限公司)。

1.3 研究区域和样本收集

人太湖通济河及其沿线流域位于北纬 31°54' 41.471"N 和东经 119°23'48.648"E 之间,本研究针 对人太湖的河流水体,包括通济河及其支流香草河、 老幸福河及袁相河水系上的共 24 个采样点的水,悬 浮颗粒物,沉积物进行分析检测。水样、悬浮物、沉 积物的采样地点如图 1 所示。所选取的采样点可代 表入太湖水系的水环境特征,所有样品采集于 2023 年 6 月(丰水期)和 2023 年 11 月(枯水期)。

水样采集:水样采集方法参考 OLSEN 等[®]的方 法,收集位于水顶层 0~20 cm 处采集,分别在采样 点左侧、中部和右侧收集 500 mL 水样以消除随机 性。同时使用便携式多参数水质测量仪记录水样基 本性质,如酸碱度、电导率、溶解氧和温度。采集的水 样使用玻璃纤维膜过滤(1 µm,GB/F,Whatman),每张 滤膜过滤 300 mL 水样并收集悬浮颗粒相(SPM)。水 样带回后立刻4℃保存,并在7d内完成预处理。 SPM样品在-20℃冷冻干燥24h后放入玻璃真空干燥器中保存。

沉积物采集:使用不锈钢采样抓斗将河床表层 0~20 cm 处的沉积物收集于自封袋中标号,立刻存 放至低温避光处,在低温条件下运回实验室,-20 ℃ 保存备用。

1.4 样品预处理

过滤完成后的水样使用固相萃取系统进行萃取,固相萃取方法参考 BUSZEWSKI和 SZULTKA^[9]的方法。选用10 mL 甲醇/DCM 洗脱 C₁₈ 固相萃取小柱 2 次,氮吹,用1 mL DCM 溶解洗脱液,冷冻保存待用 GC-NPD 分析。SPM 样和沉积物样采用超声萃取和固相萃取相结合的方法进行。沉积物样品采用索式提取法进行萃取。

1.5 仪器分析

GC-NPD 仪器分析条件:预处理后的样品采用 安捷伦 7890B 气相色谱氮磷检测仪进行检测。分 析条件参考国标 HJ 1189—2021^[10]。分离柱为安捷伦 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 µm)毛细管柱;进样口加 热器温度设定为 220 ℃,隔垫吹扫流量 3 mL·min⁻¹,总 流量 64 mL·min⁻¹;检测器加热温度为 300 ℃,空气 流量 60 mL·min⁻¹,氢气燃气流量 3 mL·min⁻¹,尾吹 气流量 30 mL·min⁻¹,铷珠输出电压为 3.55 V,基线控 制在 30 pA 以上。GC 柱箱的初始温度设置为 40 ℃, 保持 4 min 后以 10 ℃·min⁻¹的速度升至 270 ℃,并保 持 10 min;载气是超纯氮,流速为 1 mL·min⁻¹。



注:底图下载自江苏省自然资源厅(https://zrzy.jiangsu.gov.cn/jsbzdt/dtll/03 sx/index.html)水系专题标准地图,审图号为 苏 S(2024)16 号,下载时间为 2023 年 2 月 2 日;S1 为 1 号采样点,S2 为 2 号采样点,S3 为 3 号采样点,以此类推。

图1 采样点及潜在污染源的分布

Fig. 1 Location of the sampling and potential sources station

采用有机磷农药(EDF、EBP、IPB)标准样品的保 留时间进行定性分析;采用外标法进行定量分析,建 立了3种不同浓度的以每种目标化合物的峰面积和 浓度作图的标准曲线,在相同的检测条件下,使用标 准曲线对真实样品中的有机磷农药进行定量。

分析质量控制:对每批样品进行程序空白、溶剂 空白和3次平行样品检测。在程序空白和溶剂空白 中发现少量 OPFs (EDF、EBP)。本研究中通过减去 程序空白和溶剂空白值得到所检测样品中 OPFs 的 浓度。同时还通过标准曲线测定过程进行了加标回 收实验,计算不同浓度下各种有机磷农药的回收率。 1.6 水-SPM 相和水-沉积物相中的分配系数

通过测量 OPFs 在水中、悬浮颗粒物和沉积物中的浓度,计算 OPFs 在水和悬浮颗粒物相、水和沉积物相中的分配系数,研究 OPFs 在 3 种不同介质中的分布情况。在此研究中,分配系数的计算参考LIU 等^[11]的研究,水相和悬浮颗粒物相的分配系数 以 *K*_{dl} 表示,水和沉积物相中的分配系数以 *K*_{d2} 表示,并通过以下公式计算:

$$K_{\rm d1} = \frac{C_{\rm SPM}}{C_{\rm k}}$$
$$K_{\rm d2} = \frac{C_{\rm fit}}{C_{\rm k}}$$

式中: C_{π} 代表水相中的 OPFs 浓度, C_{SPM} 代表 SPM 相中的 OPFs 浓度, $C_{沉积物}$ 代表沉积物相中的 OPFs 浓度。

1.7 生态风险评估

根据欧洲技术指导文件(TGD)(EC 2003)提出的风险评估方法,OPFs 的风险商(RQ)通过以下公式计算:

$RQ = \frac{MEC}{PNEC}$

式中:MEC(measured environmental concentration)是 水相和沉积物相中 OPFs 的实测浓度,PNEC(predicted no effect concentration)是目标物种的预计无效应浓 度。对于水相,RQ<0.01 表示风险较小,0.01 \leq RQ<1 表示风险中等,RQ \geq 1 表示风险较高。对于沉积 物,lg K_{ow} 值在 3 ~ 5 之间的 OPFs RQ>1 风险较高, lg K_{ow} 值大于 5 的 OPFs RQ>10 风险较高^[12-13]。如 表 1 所示,有机磷农药对藻类、甲壳类动物和鱼类的 慢性或急性毒性数据参照美国环境保护局生态毒理 学数据库(http://cfpub.epa.gov/ecotox/)。水相和沉积 物中 PNEC 值参考已报道的文献^[12,14]。 1.8 数据分析

使用 OriginPro 2021 (OriginLab Northampton, MA,美国)和 SPSS 16.0 (SPSS Inc., Chicago, IL,美国)软件进行数据分析。独立样本的 T-检验用于对 OPFs 浓度的显著差异分析(P<0.05)。

2 结果

2.1 水样的基本特性

水样的基本特性如表2所示,丰水期平均水温、 pH、电导率和浊度高于枯水期,而溶解氧小于枯水 期,这与太湖流域环境水体特征的基本季节变化 一致。

2.2 水样、SPM 样和沉积物样中 OPFs 的萃取回 收率

按3倍的信噪比计算获得的仪器检测限为1~ 8 pg·L⁻¹。EDF 在水样、SPM 样和沉积物样的回收 率分别为(104.8±7.6)%、(83.1±8.6)%和(103.7± 2.2)%,方法检测限(method detection limit, MDL)分 别为9.28 ng·L⁻¹、9.78 ng·g⁻¹和3.65 ng·g⁻¹。EBP 在水样、SPM 样和沉积物样的回收率分别为(92.1± 3.2)%、(81.7±9.2)%和(95.6±8.4)%, MDL 分别为 6.97 ng·L⁻¹、8.46 ng·g⁻¹和3.89 ng·g⁻¹。IPB 在水 样、SPM 样和沉积物样的回收率分别为(101.3± 2.6)%、(99.3±5.7)%和(88.2±8.7)%, MDL 分别为 18.02 ng·L⁻¹、12.35 ng·g⁻¹和1.28 ng·g⁻¹。

2.3 水相、SPM 相和沉积物相中 OPFs 的季节分布 丰水期和枯水期 3 种 OPFs 的平均浓度和比例 分别如图 2 和图 3 所示。在水相中,EBP 和 EDF 的 含量较高并且占比较多,丰水期的通济河及其沿线

表1 水和沉积物中3种 OPFs 对敏感水生生物的 PNEC 值

 Table 1
 PNEC values of three OPFs to the most sensitive aquatic species in water and sediment

有机磁圣菌剂	PNEC _水	PNEC _{沉积物}	
伯加阿尔西加	120 11	$/(\mu g \cdot L^{-1})$	$/(\mu g \cdot g^{-1})$
	藻类	1 549	2.52
敌瘟磷	甲壳类	762.9	3.45
	鱼类 1 252	12.78	
	藻类	1 000	5.12
稻瘟净	藻类 甲壳类	268.9	0.99
	鱼类	PNEC _* /(μg·L ⁻¹) 1 549 762.9 1 252 1 000 268.9 165 150.2 516.9 65	4.05
	藻类	150.2	6.33
异稻瘟净	甲壳类	516.9	1.67
	鱼类	65	2.17

注:PNEC 是目标物种的预计无效应浓度。

表 2 采集水样的基本特性

 Table 2
 The basic properties of water samples

from sampling sites								
**	可接下		电导率	溶解氧	温度	浊度		
孚卫	术忤只	рн	$/(\mu s \cdot cm^{-1})$	$/(mg \cdot L^{-1})$	/°C	/FNU		
	S 1	7.46	577	5.8	23.4	28.9		
	S2	8.21	488	6.5	22.5	13.7		
	S3	7.86	505	5.0	22.5	12.9		
	S4	7.53	498	6.1	21.9	22.8		
	S5	7.56	520	6.1	22.7	46.2		
	S6	7.47	522	6.3	22.9	11.6		
	S 7	7.40	477	6.3	22.9	13.7		
	S 8	7.46	494	6.9	22.4	4.2		
	S9	7.70	501	8.7	22.2	12.5		
	S10	7.67	502	4.4	22.3	49.2		
	S11	7.88	496	5.9	22.0	10.9		
ま水期	S12	7.19	487	6.7	22.3	16.9		
+/1/79]	S13	7.22	485	5.5	22.4	52.1		
	S14	7.25	258	4.8	22.7	12.0		
	S15	7.68	533	7.0	22.7	23.9		
	S16	7.50	541	7.5	22.9	4.1		
	S17	7.38	532	3.9	22.6	4.7		
	S18	8.11	471	6.7	22.7	13.0		
	S19	8.50	485	7.7	23.4	4.7		
	S20	7.61	529	7.0	23.4	5.6		
	S21	7.64	503	7.0	23.3	4.8		
	S22	7.56	476	6.7	23.3	9.2		
	S23	7.25	444	7.1	23.2	12.1		
	S24	7.71	411	7.2	23.2	7.8		
	S 1	7.88	470	23.8	9.1	15.8		
	S2	7.02	314	14.6	9.7	14.8		
	S3	7.06	315	28.9	9.2	14.8		
	S4	7.99	328	38.3	9.6	14.8		
	S5	7.17	440	54.4	9.5	14.7		
	S6	7.95	496	10.9	8.6	14.5		
	S7	7.98	481	21.6	8.6	14.7		
	S 8	7.63	482	27.7	9.0	14.8		
枯水期	S9	7.03	471	28.4	8.3	14.8		
	S10	7.53	656	8.2	9.7	14.2		
	S11	7.85	441	12.6	9.9	14.2		
	S12	7.51	499	6.0	8.6	14.3		
	S13	7.60	402	87.9	8.6	14.3		
	S14	7.76	357	14.2	8.8	14.4		
	S15	7.72	480	17.2	10.0	14.2		
	S16	7.82	509	105.2	9.0	15.1		
	S17	7.83	533	44.0	9.1	14.8		
	S18	7.93	448	104.9	9.0	14.7		
	S19	7.89	434	19.2	8.7	15.0		
	S20	7.98	485	21.9	9.6	14.9		
	S21	7.09	472	4.9	9.8	14.8		
	S22	7.19	454	34.7	10.5	15.1		
	S23	7.19	451	4.8	10.9	14.2		
	S24	7.77	445	66.3	9.6	15.1		

注:数据的测量时,每个采样点样品量为3。

流域中的 EBP 和 EDF 含量显著高于枯水期(P≤ 0.01),见图 2(a), IPB 的平均浓度无显著季节性差异。在 SPM 相中,EDF 和 IPB 为主要污染物,并且 丰水期 EDF 含量显著高于枯水期(P≤0.01), IPB 含量则反之, EBP 的平均浓度无季节性差异,见图 2 (b)。在沉积物相中,EDF 和 IPB 为主要污染物,丰水期占比 81.2% ~90.4%,枯水期占比 73.5% ~93.6%, EDF(P≤0.001)丰水期沉积物相中的含量高于枯水期,而 IPB 和 EBP 无显著季节性变化,见图 2 (c)。这说明吸附到悬浮颗粒物上的 OPFs 缓慢沉降于沉积物中,这与上文结果呼应。

2.4 OPFs 在水-SPM 相和水-沉积物相中的分配 情况

如图 4 所示,在丰水期,EDF、EBP、IPB 的平均 K_{d1} 值分别为 1.18、1.03 和 0.62 L·g⁻¹,平均 K_{d2} 值分 别为 0.44、0.22 和 2.15 L·g⁻¹,说明 EDF 和 IPB 具有 更高的 K_{d1} 和 K_{d2} 值,表明 2 种 OPFs 更容易吸附于 悬浮颗粒物、沉降于沉积物中。在枯水期,EDF、 EBP、IPB 的平均 K_{d1} 值分别为 1.52、0.72 和 1.1 L· g⁻¹,平均 K_{d2} 值分别为 1.93、0.29 和 2.62 L·g⁻¹。说 明 EDF 具有更高 K_{d1} 值, IPB 具有更高的 K_{d2} 值, 并且枯水期 EDF 和 IPB 的 K_{d1} 和 K_{d2} 值相比丰水 期提升。

2.5 OPFs 的生态风险评估

如图 5 所示,在水样中,RQ 值按 EDF>EBP> IBP 顺序排列,并且丰水期 EDF 的平均 RQ 值高于 其他 OPFs。EDF、EBP 和 IBP 对鱼类、藻类和甲壳 类 3 种敏感水生生物的 RQ 值在 0.1~1之间,具有 中风险,并且 EDF 的生态健康风险高于 EBP 和 IBP。此外,丰水期 3 种 OPFs 的平均生态风险高于 枯水期,但平均浓度均处于国家标准(地表水环境标 准 0.5 mg·L⁻¹、污水综合排放标准 0.5 mg·L⁻¹和有 机磷类农药工业水污染物排放标准 0.2 mg·L⁻¹)以下。

在沉积物样中, RQ 值按 EDF>IPB>EBP 顺序排 列,并且丰水期 EDF 对鱼类的最高 RQ 值高于1,对 藻类和甲壳类生物的 RQ 值处于0.1~1之间,表明 沉积物中 EDF 含量对鱼类具有高风险,对藻类和甲 壳类生物具有中等风险。EBP 和 IBP 在丰水期和 枯水期对3种水生生物的 RQ 值均处于0.1~1之 间,此外,丰水期沉积物中 OPFs 对水生生物的平均 生态风险高于枯水期,但枯水期 IPB 对鱼类和藻类 生物的 RQ 相比丰水期提升,EBP 对藻类和甲壳类



和沉积物相中, EDF 在 3 种 OPFs 中对水生生物生态风险最高,并且丰水期 3 种 OPFs 对水生生物的 生态风险高于枯水期。

3 讨论

3.1 水体中 OPFs 的浓度和分配系数讨论

目前环境水体中已有 OPFs 分布被大量报道, 这些报告大多来自农业发达并且适合 OPs 迁移的 拥有复杂多样的水环境以及大片土地的国家,如中 国、美国、巴西、阿根廷、印度等。其中主要被报道的 OPFs 包括 EDF、EBP 和 IPB。此研究中,OPFs 在水 样、SPM 样和沉积物样中的含量分别为 0.38 ~ 5.92 μg·L⁻¹、1.24 ~ 10.37 μg·g⁻¹、0.52 ~ 7.04 μg·g⁻¹,水 样中 OPFs 浓度相对中国武汉水体检出的有机磷类 杀菌剂平均浓度(93.2 ng·L⁻¹)较高^[15],这可能是因 为此研究采样点贴近农田退水排水口导致浓度偏 高。SPM 中 OPFs 浓度相对中国广东农田水道平均 浓度(39.1 μg·L⁻¹)较低^[16],而沉积物样中 OPFs 浓度 相对中国湖北农田水道浓度(84.5 ng·L⁻¹)偏高^[17], 可能是由于 OPFs 的水-沉积物相分配系数相对水-SPM 相更高, OPFs 更倾向于吸附至沉积物。总体 而言,研究水域中水体和沉积物中 OPFs 浓度相对 中国其他地区偏高,悬浮物中 OPFs 浓度偏低,表明 其对太湖流域水生生物具有潜在的生态健康风险。

OPFs 的化学特性决定了它们在不同环境介质 中快速分布的能力。OPFs 在水生环境中可以通过 吸附、水解、氧化和光化学降解分解为其他有害的 OPFs 衍生化合物,并迁移到沉积物、悬浮固体和河 流周围的土壤中,使其能够在环境中保存更长时 间^[18]。在此研究中,OPFs 的水-沉积物相的平均分 配系数要高于水-SPM 相,EDF 具有更高 K_{dl} 值, IPB 具有更高的 K_{d2} 值,并且枯水期 EDF 和 IPB 的 K_{d1} 和 K_{d2} 值相比丰水期提升。这可能是因为 EDF (lg K_{ow} = 5.2)和 IPB(lg K_{ow} = 4.8)因相对 EBP(lg K_{ow} = 2.3)具有较高 lg K_{ow} 值,更倾向于沉降进入沉积 物。同时如表 2 所示,枯水期水体可能因有机质分 解产生酸性物质,导致 pH 降低,而 EDF 在中性或 弱酸性条件下更易以中性分子形态存在,增强其 与有机质的疏水结合,导致其更倾向于吸附于沉 积物相^[18]。

3.2 水体潜在 OPFs 污染源分析

通过 OPFs 在流域沿线水相 OPFs 异常浓度点 位的季节分布情况,文献以及实地调查分析 OPFs 的潜在污染源^[19-20]。通济河流域作为太湖西北部重 要农业面源污染输入通道,其沿线的农业生产呈现 典型稻麦轮作模式^[21]。

河流主流总共取15个采样点,主要作物为水 稻、小麦、大麦以及家庭自留地作物,并且水稻田占 比较高^[22],其主要使用 EDF、IPB 和 EBP 等 OPFs 防 治水稻叶瘟、穗颈瘟、苗瘟,防治小麦干热风、早衰等 作物瘟病。1~3号点邻近南菜园等居民区,所以 OPFs 平均浓度相对较小(浓度<0.89 μg·L⁻¹)。4~9 号点毗邻成片稻田,导致其 OPFs 浓度较高,EDF 浓 度峰值较高(3.72±0.58) μg·L⁻¹, 与《镇江市春季田 管技术指导意见 2023》规定的"一喷三防"关键期(5 月至6月)呈现强时空相关性[23]。袁相河12~14号 采样点数据显示,13 号(3.19 µg·L⁻¹)与 14 号点(2.67 μg·L⁻¹)水相中 EDF 浓度高于流域背景值,可能是 由于缺乏生态护岸,导致农田退水通过直排式排水 口直接输入河道。根据中华人民共和国生态环境部 发布的《排放源统计调查产排污核算方法和系数手 册》,此类无拦截设施的坡耕地(坡度 2.5°~3.8°)农 药地表径流流失率可达12%~18%^[24],与EDF高浓 度区空间分布高度吻合。

通济河支流老幸福河 15~17 号点位于主流-支 流水动力交汇区且毗邻成片稻田,河流交汇区涡流 效应会使悬浮颗粒物滞留时间延长^[25],并且水相中 EBP 和 EDF 平均浓度达 3.23 μg·L⁻¹,峰值出现在 水稻孕穗期(7月)。溯源分析表明,该区域受"一喷 三防"农艺措施影响,施药强度较常规期增加,且汛 期(6月至8月)降雨引发的补喷作业进一步加剧农 药入河负荷。

通济河支流香草河设置 22 号、23 号和 24 号这 3 个位点,其中 23 号和 24 号采样点水相中 OPFs 浓 度较低,可能是因为其靠近九里风景区等农家主题 旅游景点,主要种植大麦等作物,杀菌剂使用时段不 在丰水期,大麦田杀菌剂施用量减少。结合硬质护 岸与农田排水孔使 EDF 和 IPB 浓度降至 0.46 μg・ L⁻¹和 1.75 μg・L⁻¹。22 号点位因处于通济河主流交 汇区,其水相中 IPB 浓度较高(2.75 μg・L⁻¹)。

总体而言,研究流域中 OPFs 的污染来源涵盖 了农业活动、工业排放和水动力沉降等方面,形成复 合立体多维度的污染现状。

3.3 生态影响

如图 5 所示,此研究表明 EDF、EBP 和 IBP 在 水相和沉积物相中对鱼类、藻类和甲壳类 3 种敏感 水生生物的平均 RQ 值在 0.1~1之间,具有中风险, 其中 EDF 在丰水期对 3 种水生生物的 RQ 值均大 于 0.25,对鱼类和甲壳类生物的 RQ 值显著高于其 他 OPFs,并且对鱼类的最大 RQ 值超过 1,说明该流 域中 EDF 对鱼类威胁极大,当地需要对 EDF 的施 用和排放进行长期监测和必要的风险管理。IPB 的 RQ 值相对 EDF 较低,但在枯水期水相中 IPB 对鱼 类的平均 RQ 值为 0.22,相对其他 2 种 OPFs 更高。 这说明在长期暴露或生物累积效应下 IPB 对水生生 物的潜在生态风险可能增加。此外,EBP 在枯水期 的平均 RQ 值均小于 0.15,相对 EDF 和 IPB 较低,说 明其对可能对部分敏感水生生物产生影响,但整体 生态风险可控。

在此研究中,水相和沉积物相中的 EDF 在 3 种 OPFs 中对水生生物生态风险最高,并且丰水期3种 OPFs 对水生生物的生态风险高于枯水期。这可能 是因为丰水期(5月至9月)与农作物病虫害高发期 及施药高峰期(如水稻孕穗期、小麦灌浆期)高度重 叠。该时段降雨量占全年60%以上,强降雨事件导 致地表径流强度增加,加速农药从农田向水体的迁 移^[26]。同时丰水期河流流量增加,虽然短期内可能 产生稀释效应,但水动力增强会引发沉积物再悬 浮^[27]。由于有机磷杀菌剂如 EBP (lg $K_{ow} = 2.3$)和 IPB (lg K_{aw}=4.8)具有中等疏水性,其易吸附于悬浮 颗粒物表面,并通过水流扩散至更广泛水域。同时, 支流交汇区的涡流作用延长污染物滞留时间,增加 生物暴露概率。此外,丰水期水温升高能显著提高 农药的溶解度和生物膜渗透性。适宜水温能促进水 生生物代谢活动,导致通过食物链的污染物摄取量 增加^[28]。从水生生物繁育的角度看,丰水期是多数 水生生物的繁殖期和幼体发育期[28](如太湖流域鱼 类产卵集中在6月至8月)。此阶段生物对污染物 敏感性显著升高,例如蝌蚪对 EBP 的神经毒性阈值 在发育期仅为成体的 1/5^[29]。同时,藻类群落(如硅 藻)在丰水期的快速增殖会增加对脂溶性农药的吸 附^[30],通过初级生产者-消费者的传递放大生态风 险。总体而言,本研究中 OPFs 的生态风险评估仅 限于水生生物水平,但它们对水生生物的影响也可 以通过自身的代谢和食物链传播给人类。

3.4 管理建议

针对研究流域 OPFs 污染问题,提出3项管理 建议:加强农业面源污染控制,推广绿色农业技术和 严格监管工业排放。

农业面源污染控制方面,可以在通济河支流农 田密集区(如袁相河、老幸福河段)建设生态沟渠与 植被缓冲带等农药污染拦截工程,提升悬浮颗粒物 及疏水性 OPFs 的截留效率。将土质河岸升级为生 态复合护岸(植草混凝土和根系固土结构),也能降 低水力冲刷导致的沉积物再悬浮风险,减少农田退 水通过土壤渗流进入河流。



注:Y为通济河主流 OPFs占比情况;A为香草河和老幸福河 OPFs 占比情况;B为袁相河 OPFs占比情况。

图 3 丰水期和枯水期的水相、SPM 相和 沉积物相中 3 种 OPFs 的占比

Fig. 3 Proportion of OPFs congeners to Σ 3OPFs concentration in water, SPM and sediment, in wet season and dry season



注:(a) 丰水期和枯水期的水和 SPM 相的分配系数;(b) 丰水期和枯水期的水和沉积物相的分配系数。

图 4 水环境中 3 种 OPFs 在丰水期和枯水期的分配系数







农业技术推广方面,可以推广生物农药(如枯草 芽孢杆菌防治稻瘟病)与抗病品种(如镇稻18号),对 采用绿色技术的农户实施生态补偿。并且建立智能 监测体系,构建流域农业面源污染智慧监管平台,整 合农药销售数据、无人机巡检图像与水质传感器实 时数据,实现污染热点网格化预警。

工业排放监管方面,进行工业源精细化管控,对 流域沿线化工企业实施 OPs 特征污染物清单管理, 要求含磷化工废水经高级氧化(如 UV/Fenton 工艺) 预处理后方可排入管网,出水口安装在线质谱监测 仪(检测限≤0.1 µg·L⁻¹),数据实时对接环保部门。 进行跨界联防联控,建立太湖流域地区 OPs 污染联 防联控机制,统一农药禁用清单与工业排放标准,开 展季度性交叉执法检查,对超标排放企业实施"按 日计罚"。同时设立专项基金支持化工企业研发低 毒替代品,对完成产线改造的企业给予税收减免。

4 结束语

人太湖河流及沿线流域中存在 OPFs 污染,水 样和 SPM 样品中 EDF 为主要污染物,沉积物样中 EDF 和 IPB 为主要污染物。EDF 具有高风险,EBP 和 IPB 具有中等风险,需采取加强农业面源污染控 制,推广绿色农业技术和严格监管工业排放等有效 措施减少 OPFs 污染,保护水生态系统。

英文缩略语	英文名称	中文名称
OPs	Organophosphorus pesticides	有机磷农药
OPFs	Organphosphorus fungicides	有机磷杀菌剂
SPE	Solid phase extraction	固相萃取
GC	Gas chromatography	气相色谱
SPM	Suspended particulate matter	悬浮颗粒物
EDF	Edifenphos	敌瘟磷
EBP	Ethyl-S-benzylthiophosphate; Kitazine	稻瘟净
IPB	Iprobenfos	异稻瘟净
MDL	Method detection limit	方法检测限

缩略语列表

通信作者简介:冯伟伟(1988—),男,博士,副教授,主要研究 方向为环境污染与健康效应。

5 参考文献

[1] GENG X L, ZHANG D, LI C W, et al. Application and comparison of multiple models on agricultural sustainability assessments: a case study of the Yangtze River Delta urban agglomeration, China[J]. Sustainability, 2021, 13(1): 121.

- [2] WU Z S, WANG X L, CHEN Y W, et al. Assessing river water quality using water quality index in Lake Taihu Basin, China[J]. Science of the total environment, 2018, 612: 914-922.
- [3] LAMBERTH C. Latest research trends in agrochemical fungicides: any learnings for pharmaceutical antifungals?
 [J]. ACS medicinal chemistry letters, 2022, 13(6): 895-903.
- [4] OMWENGA I, KANJA L, ZOMER P, et al. Organophosphate and carbamate pesticide residues and accompanying risks in commonly consumed vegetables in Kenya [J]. Food additives & contaminants: part B, 2021, 14(1): 48-58.
- [5] TSALIDIS G A. Human health and ecosystem quality benefits with life cycle assessment due to fungicides elimination in agriculture[J]. Sustainability, 2022, 14(2): 846.
- [6] 周启星, 王美娥. 土壤生态毒理学研究进展与展望[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(1): 1-11.
 ZHOU Q X, WANG M E. Researching advancement and prospect of soil ecotoxicology[J]. Asian journal of ecotoxicology, 2006, 1(1): 1-11.
- [7] ONOJA S, ABDALLAH M A, HARRAD S. Concentrations, spatial and seasonal variations of organophosphate esters in UK freshwater sediment[J]. Emerging contaminants, 2023, 9(3): 100243.
- [8] OLSEN R L, CHAPPELL R W, LOFTIS J C. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis—literature review and Illinois River watershed case study[J]. Water research, 2012, 46(9): 3110-3122.
- [9] BUSZEWSKI B, SZULTKA M. Past, present, and future of solid phase extraction: a review[J]. Critical reviews in analytical chemistry, 2012, 42(3): 198-213.
- [10] 中华人民共和国生态环境部.水质 28 种有机磷农药 的测定气相色谱-质谱法: HJ 1189—2021 [S]. 北京:中 国标准出版社, 2021: 1-32.
- [11] LIU W X, HE W, QIN N, et al. The residues, distribution, and partition of organochlorine pesticides in the water, suspended solids, and sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu) during the high water level period[J]. Environmental science and pollution research international, 2013, 20(4): 2033-2045.
- [12] WANMOHTAR W H M, ABDUL MAULUD K N, MU-HAMMAD N S, et al. Spatial and temporal risk quotient based river assessment for water resources management [J]. Environmental pollution, 2019, 248: 133-144.

- [13] 赵建亮,应光国,魏东斌,等.水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(6): 577-588.
 ZHAO J L, YING G G, WEI D B, et al. Ecological risk assessment methodology of toxic pollutants in surface water and sediments: a review[J]. Asian journal of ecotoxicology, 2011, 6(6): 577-588.
- [14] PETERSON R K. Comparing ecological risks of pesticides: the utility of a risk quotient ranking approach across refinements of exposure[J]. Pest management science, 2006, 62(1): 46-56.
- [15] LIU J, XIA W, WAN Y J, et al. Azole and strobilurin fungicides in source, treated, and tap water from Wuhan, Central China: assessment of human exposure potential[J]. Science of the total environment, 2021, 801: 149733.
- [16] WEI G L, WANG C, NIU W P, et al. Occurrence and risk assessment of currently used organophosphate pesticides in overlying water and surface sediments in Guangzhou urban waterways, China [J]. Environmental science and pollution research international, 2021, 28 (35): 48194-48206.
- [17] WANG J, WANG Z R, DOU Y H, et al. Ecological risk assessment for typical organophosphorus pesticides in surface water of China based on a species sensitivity distribution model[J]. Science of the total environment, 2024, 913: 169805.
- [18] PEHKONEN S O, ZHANG Q. The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review[J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2002, 32(1): 17-72.
- [19] XIONG C H, WANG G L, XU L T. Spatial differentiation identification of influencing factors of agricultural carbon productivity at city level in Taihu Lake Basin, China[J]. Science of the total environment, 2021, 800: 149610.
- [20] 滕秀梅,林亦平,张斌.农业经济发展及其支持政策建 设的探究——以江苏农业政策发展为例[J].天津农业 科学, 2016, 22(1): 57-62.
 TENG X M, LIN Y P, ZHANG B. Agricultural economy

development and exploration of the construction of the support policy: Jiangsu agricultural policy development as

an example[J]. Tianjin agricultural sciences, 2016, 22(1): 57-62.

- [21] 刘垚燚. 土地利用与水系结构影响下的太湖流域水环 境特征研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2020: 73-83.
- [22] WANG T L, ZHONG M M, LU M L, et al. Occurrence, spatiotemporal distribution, and risk assessment of current-use pesticides in surface water: a case study near Taihu Lake, China[J]. Science of the total environment, 2021, 782: 146826.
- [23] ZHOU R R, LIU H Z, ZHANG Q, et al. Improvement of agricultural supply quality in China: evidence from Jiangsu Province[J]. Sustainability, 2023, 15(14): 11418.
- [24] GUO B Y, SUBRAHMANYAM M V, XUE S T. Editorial: hydrodynamic characteristics and pollutant transport in rivers and nearshore environments [J]. Frontiers in environmental science, 2024, 12: 1379032.
- [25] ZHAO S, WANG J H, FENG S J, et al. Effects of ecohydrological interfaces on migrations and transformations of pollutants: a critical review[J]. Science of the total environment, 2022, 804: 150140.
- [26] LIN F, REN H L, QIN J S, et al. Analysis of pollutant dispersion patterns in rivers under different rainfall based on an integrated water-land model[J]. Journal of environmental management, 2024, 354: 120314.
- [27] WANG X P, REN L L, LONG T, et al. Migration and remediation of organic liquid pollutants in porous soils and sedimentary rocks: a review[J]. Environmental chemistry letters, 2023, 21(1): 479-496.
- [28] FU C Z, WU J H, CHEN J K, et al. Freshwater fish biodiversity in the Yangtze River Basin of China: patterns, threats and conservation[J]. Biodiversity & conservation, 2003, 12(8): 1649-1685.
- [29] JOHANSSON M, PIHA H N, KYLIN H, et al. Toxicity of six pesticides to common frog (*Rana temporaria*) tadpoles[J]. Environmental toxicology and chemistry, 2006, 25(12): 3164-3170.
- [30] MOSTAFA F I Y, HELLING C S. Impact of four pesticides on the growth and metabolic activities of two photo-synthetic algae[J]. Journal of environmental science and health, part B, 2002, 37(5): 417-444.