

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20200108001

周怡彤, 李清雪, 王斌, 等. 太湖流域西北部地表水中农药的污染特征及生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(3): 171-183

Zhou Y T, Li Q X, Wang B, et al. Distribution and ecotoxicological risk assessment of pesticides in surface water of the northwest of Taihu Lake basin [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(3): 171-183 (in Chinese)

## 太湖流域西北部地表水中农药的污染特征及生态风险评价

周怡彤<sup>1,2</sup>, 李清雪<sup>1,\*</sup>, 王斌<sup>2,3,#</sup>, 段磊<sup>2</sup>, 安文凯<sup>2</sup>, 张一哲<sup>2</sup>, 王芳<sup>2</sup>, 徐东炯<sup>4</sup>, 余刚<sup>2,3</sup>

1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038

2. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 新兴有机污染物控制北京市重点实验室, 清华大学环境学院, 北京 100084

3. 苏州清华环境创新研究院, 苏州 215163

4. 江苏省常州环境监测中心, 常州 213001

收稿日期: 2020-01-08 录用日期: 2020-04-08

**摘要:** 为研究太湖流域西北部地表水中农药的污染特征、时空分布及生态风险, 分别于2019年3月(枯水期)和8月(丰水期)对目标区域的湖泊和重要河流中的农药进行监测分析。采用固相萃取结合高效液相色谱串联质谱法对120个地表水样品中的农药进行分析测定, 共检测到7种杀虫剂和5种杀菌剂。整体上, 枯水期农药污染较丰水期严重, 农药总浓度的平均值分别为 $191.87 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $171.07 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。残留最高、分布最广的农药是吡虫啉(浓度范围 $\text{ND} \sim 197.97 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 检出率98%)和多菌灵(浓度范围 $\text{ND} \sim 114.44 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 检出率97%)。靠近农业区的漕桥河(S5和S6)和锡溧漕河(S36)是重污染区, 漕桥河的S6点位是污染最严重的点位。采用风险商指数对农药进行生态风险评估, 丰水期地表水中的农药对水生生物的威胁大于枯水期。有机磷类杀虫剂和苯并咪唑类杀菌剂对水生生物具有高风险, 需要引起重视。

**关键词:** 农药; 太湖流域; 生态风险评价; 地表水

文章编号: 1673-5897(2020)3-171-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Distribution and Ecotoxicological Risk Assessment of Pesticides in Surface Water of the Northwest of Taihu Lake Basin

Zhou Yitong<sup>1,2</sup>, Li Qingxue<sup>1,\*</sup>, Wang Bin<sup>2,3,#</sup>, Duan Lei<sup>2</sup>, An Wenkai<sup>2</sup>, Zhang Yizhe<sup>2</sup>, Wang Fang<sup>2</sup>, Xu Dongjiong<sup>4</sup>, Yu Gang<sup>2,3</sup>

1. School of Energy and Environment, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China

2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing Key Laboratory of Emerging Organic Contaminants Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. Research Institute for Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua, Suzhou 215163, China

4. Changzhou Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Changzhou 213001, China

Received 8 January 2020 accepted 8 April 2020

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202006); 国家自然科学基金资助项目(21577075)

第一作者: 周怡彤(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为新兴污染物的污染特征及风险评价, E-mail: zyt\_20@126.com

\* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: liqingxue\_610@126.com

# 共同通讯作者 (Co-corresponding author), E-mail: thuwb@tsinghua.edu.cn

**Abstract:** In order to investigate pollution characteristics, spatiotemporal distribution and ecological risk of pesticides in surface water in the northwest of Taihu Lake basin, pesticide residues in lakes and important rivers area were monitored in March (dry season) and August (rainy season) in 2019, respectively. One hundred and twenty collected surface water samples were analyzed by solid phase extraction (SPE) combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Seven insecticides and five fungicides were determined in the samples. Concentrations of pesticides in surface water in the dry season were higher than in the rainy season, with average values of  $191.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $171.07 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. Imidacloprid (concentration range ND ~  $197.97 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , detection rate 98%) and carbendazim (concentration range ND ~  $114.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , detection rate 97%) were the two most contaminated and widespread pesticides. The seriously polluted areas were Caoqiao River (S5 and S6) and Xilicao River (S36) which are close to the agricultural area, and the most seriously polluted point was S6 of Caoqiao River. Ecotoxicological risk assessment of pesticides by calculating risk quotient (RQ) index in surface water during the rainy season was higher than that during the dry season. In addition, more attention should be paid to the organophosphorus pesticides and benzimidazole fungicides due their high risks to aquatic organisms.

**Keywords:** pesticides; Taihu Lake basin; ecological risk; surface water

农药在农业中常用于保护农作物免受病原体、真菌、昆虫和杂草的侵害<sup>[1]</sup>。目前,全球耕地面积约为  $1.53 \times 10^6 \text{ km}^2$ , 每年使用  $1.0 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6 \text{ t}$  农药来提高作物产量<sup>[2]</sup>。虽然农药是针对特定生物群体施用,但实际上只有不到 1% 的农药到达目标生物体,过量的农药会损害非目标生物,造成地表水、地下水、土壤和空气污染,并对公众健康产生负面影响<sup>[3]</sup>。

中国是世界上最大的农药消费国,每公顷农药的使用量约为世界平均水平的 1.5 倍 ~ 4 倍<sup>[4]</sup>。随着农药在中国的大量施用,水污染问题日益凸显。在中国的 7 个典型流域(长江、太湖、黄河、松花江、黑龙江、大运河和东江)共检出 19 种农药,其中异丙威、仲丁威、啶虫脒、吡虫啉、乙草胺和苯达松在 80% 以上的点位均被检出<sup>[5]</sup>。在九龙江监测到浓度较高的农药包括滴滴涕、三氯杀螨醇、三唑磷、水胺硫磷、特丁硫磷、氟氯氰菊酯、联苯菊酯、氰戊菊酯、三氟氯氰菊酯、丁草胺和腐霉利,其中,滴滴涕、三唑磷、氰戊菊酯、联苯菊酯和氟氯氰菊酯对鱼类具有高风险<sup>[6]</sup>。地表水的农药污染问题同样发生在世界其他国家和地区,地处热带的哥斯达黎加河流中检出高浓度的乐果( $61.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、敌稗( $30.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、敌草隆( $22.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和特丁净( $4.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),多菌灵在地表水中普遍检出,多菌灵、敌草隆、硫丹、敌稗、三唑磷和特丁净等农药的风险不可忽视<sup>[7]</sup>。在希腊圣劳伦斯河共检出 25 种农药,常检出的农药是啶虫脒、氟乐灵和二甲戊灵<sup>[8]</sup>。加拿大大湖流域中的吡虫啉、噻虫胺和噻虫嗪含量超过了加拿大水质指南,该研究监测到的杀虫剂极有可能对流域中的水生生物

特别是水生无脊椎动物产生不良影响,而监测到的杀菌剂对水生生物的亚致死毒性令人担忧<sup>[9]</sup>。

太湖是中国第三大淡水湖,位于工业化程度最高、人口最稠密的长江三角洲南部,在供水、防洪、灌溉和水运等方面发挥了重要作用<sup>[10]</sup>。江苏省常州市武进区位于太湖流域上游西北部,该区域地处亚热带北缘,气候适宜,日照充足,降水充沛,农、林、牧和渔业发达,以水稻和小麦作为主要粮食作物,盛产茶叶和葡萄等水果。武进区是太湖流域重污染区,该地区蓬勃发展的农业有可能对太湖流域水环境造成农药污染。已有文献报道了太湖流域有机氯类和有机磷类杀虫剂存在水平<sup>[11-12]</sup>,目前有机氯农药已经禁用,常用农药种类已经有了很大改变,针对目标区域多种常用农药残留的研究和风险评估仍然缺乏。

本研究分别于 2019 年 3 月(枯水期)和 8 月(丰水期)共在太湖流域西北部河网区采集 120 个水样,采用固相萃取法结合液相色谱串联质谱法对农药进行分析测定,掌握地表水中农药的污染特征和时空分布,并对农药的水生生态风险进行评估。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 研究区域及样品采集

太湖流域水网交织,河湖相连,水流流速缓慢,流向不定,兼具湖荡湿地特征。本研究在太湖流域西北部水系状况重要的河流(如武宜运河、锡漂漕河、采菱港、武进港、太滆运河、直湖港、永安河和武南河等)设置 45 个河流采样监测点位,包括考核断面、入境点位、出境点位及关键节点;在滆湖和竺山

湖设置 15 个湖泊采样监测点位。采样监测点位的分布情况如图 1 所示。样品采集时间为 2019 年 3 月(枯水期)和 2019 年 8 月(丰水期)。

使用 1 L 高密度聚乙烯瓶(样品瓶先用自来水清洗 3 次,再用超纯水润洗 3 次,晾干后使用)进行样品采集,采集深度取水下 0.5 m,混合采样 3 次后密封运输至实验室冰箱避光保存,并在 24 h 内完成样品预处理。

### 1.2 试剂与耗材

实验所用到的甲醇、甲酸和乙腈等有机溶剂均为色谱纯级别,购自美国 Avantor 公司。农药混合标准溶液(含 51 种农药标准品,选取其中 38 种作为目标物质)购自天津阿尔塔科技有限公司,目标农药的信息如表 1 所示。超纯水由 Milli-Q 超纯水仪制得;玻璃纤维滤膜(GF/F.47 mm)购自美国 Waters 公司;固相萃取柱(PEP-2)购自天津博纳艾杰尔科技有限公司;针头过滤器购自美国 Pall 公司。

### 1.3 样品处理与分析

将 200 mL 水样在负压条件下通过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后避光储存在高密度聚乙烯瓶中,使用盐酸调节样品 pH 值至 3。采用固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)进行分离富集,将样品倒入活

化好的 SPE 柱(依次加入 4 mL 甲醇、超纯水和 pH=3 的盐酸溶液活化)进行固相萃取,之后加入 4 mL 超纯水淋洗,在负压条件下抽干。分 2 次加入 3 mL 甲醇进行洗脱,将洗脱液收集于离心管中,采用氮吹浓缩,加入 0.5 mL 的 V(甲醇):V(水)=1:1 定溶液进行定容。最后将溶液通过孔径为 0.22 μm 的针头过滤器后置于棕色进样小瓶待后续分析检测。

采用检测范围广、灵敏度高和性能较好的高效液相色谱串联质谱(HPLC-MS/MS, AB Sciex 3 200)进行测定<sup>[13]</sup>,该方法在监测水中农药残留方面比较成熟,受到国内外学者认可<sup>[14-17]</sup>。高效液相色谱测定条件:采用 ZORBAX Eclipse XDB-C<sub>18</sub>(2.1 mm×150 mm, 3.5 μm, Agilent, 美国)色谱柱,柱温设置 30 °C;以体积分数为 0.1% 的甲酸(A)和甲醇(B)作为流动相进行梯度洗脱,程序为 0~1 min, 20% B;1~8 min, 20%~95% B;8~12 min, 95% B;12~12.1 min, 95%~20% B;12.1~16 min, 20% B;流速为 0.35 mL·min<sup>-1</sup>;进样体积为 10 μL。质谱检测条件:采用电喷雾离子源(ESI)正离子多反应监测模式(multiple reaction monitoring mode, MRM);喷雾电压设置为 4 500 V,离子源温度为 450 °C;碰撞气体为氮气。

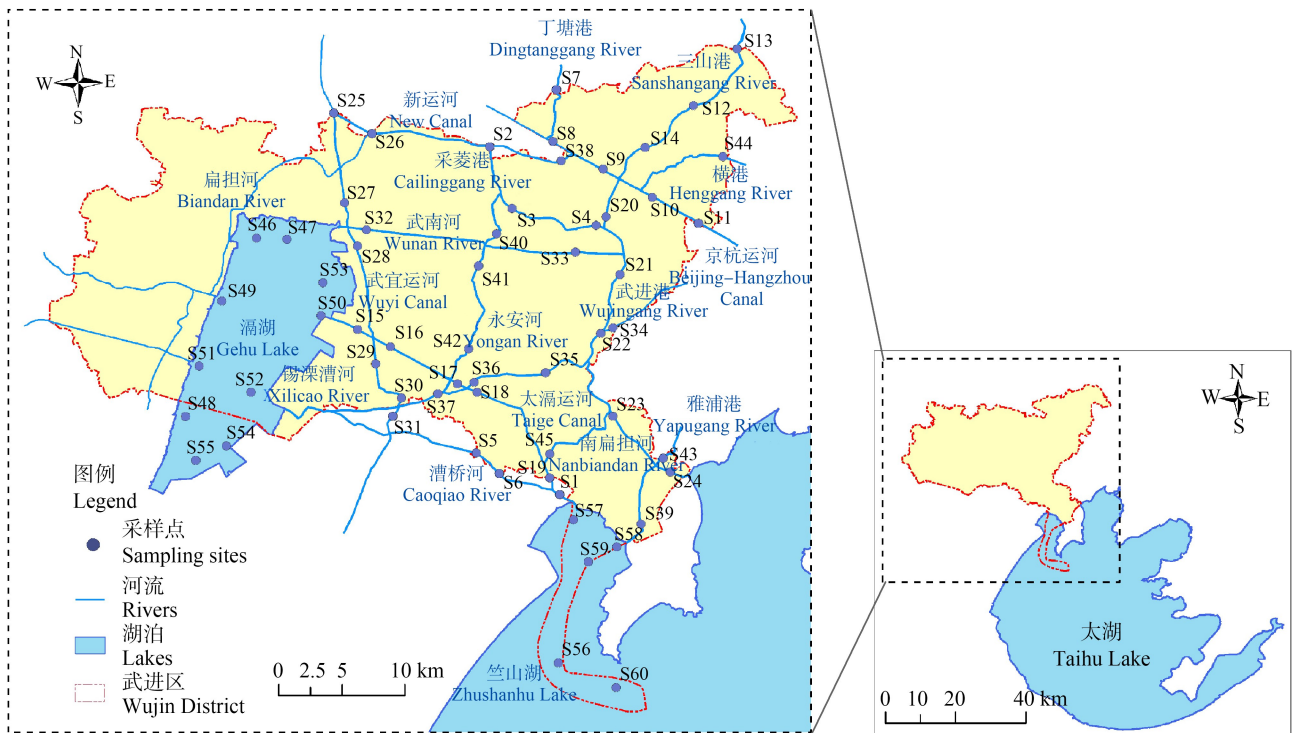


图 1 太湖流域西北部地表水采样点位示意图

Fig. 1 Surface water sampling sites in northwest of Taihu Lake basin

表1 目标农药的信息  
Table 1 The information of target pesticides

农药 Pesticides	化学物质登录号 Chemical Abstracts Service Number	分子式 Molecular formula		
有机磷类 Organophosphorus	毒死蜱 Chlorpyrifos	2921-88-2	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	
	二嗪磷 Diazinon	333-41-5	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	
	敌敌畏 Dichlorvos	62-73-7	$C_4H_7Cl_2O_4P$	
	乐果 Dimethoate	60-51-5	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	
	倍硫磷 Fenthion	55-38-9	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	
	水胺硫磷 Isocarbophos	24353-61-5	$C_{11}H_{16}NO_4PS$	
	马拉硫磷 Malathion	121-75-5	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	
	甲胺磷 Methamidophos	10265-92-6	$C_2H_8NO_2PS$	
	氧乐果 Omethoate	1113-02-6	$C_5H_{12}NO_4PS$	
	对硫磷 Parathion	56-38-2	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	
	甲基对硫磷 Parathion-methyl	298-00-0	$C_8H_{10}NO_5PS$	
	伏杀硫磷 Phosalone	2310-17-0	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	
	辛硫磷 Phoxim	14816-18-3	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	
	丙溴磷 Profenofos	41198-08-7	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$	
	三唑磷 Triazophos	24017-47-8	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	
杀虫剂 Insecticides	3-羟基呋喃丹 3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	$C_{12}H_{15}NO_4$	
	甲萘威 Carbaryl	63-25-2	$C_{12}H_{11}NO_2$	
	克百威 Carbofuran	1563-66-2	$C_{12}H_{15}NO_3$	
	涕灭威 Aldicarb	116-06-3	$C_7H_{14}N_2O_2S$	
	涕灭威砒 Aldicarb sulfone	1646-88-4	$C_7H_{14}N_2O_4S$	
	涕灭威亚砒 Aldicarb sulfoxide	1646-87-3	$C_7H_{14}N_2O_3S$	
	灭多威 Methomyl	16752-77-5	$C_5H_{10}N_2O_2S$	
	新烟碱类 Neonicotinoids	吡虫啉 Imidacloprid	138261-41-3	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
		啉虫脒 Acetamiprid	135410-20-7	$C_{10}H_{11}ClN_4$
		噻虫嗪 Thiamethoxam	153719-23-4	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$
吡唑类 Pyrazoles	氟虫腓 Fipronil	120068-37-3	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	
抗生素类 Antibiotics	甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 Emamectin benzoate	155569-91-8	$C_{49}H_{75}NO_{13} \cdot C_7H_6O_2$	
昆虫激素类 Insect hormones	灭幼脲 Chlorobenzuron	57160-47-1	$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$	
拟除虫菊酯类 Pyrethroids	甲氰菊酯 Fenpropathrin	39515-41-8	$C_{22}H_{23}NO_3$	
苯甲酰脲类 Benzoyl ureas	除虫脲 Diflubenzuron	35367-38-5	$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$	
杀螨剂类 Acaricides	哒螨灵 Pyridaben	96489-71-3	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	
杀菌剂 Bactericides	三唑类 Triazoles	苯醚甲环唑 Difenconazole	119446-68-3	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$
		三唑酮 Triadimefon	43121-43-3	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$
	甲氧基丙烯酸酯类 Methacrylates	咪鲜胺 Prochloraz	67747-09-5	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$
		啉菌酯 Azoxystrobin	131860-33-8	$C_{22}H_{17}N_3O_5$
	酰胺类 Amides	烯酰吗啉 Dimethomorph	110488-70-5	$C_{21}H_{22}ClNO_4$
	苯氨基嘧啶类 Phenylaminopyrimidines	啉霉胺 Pyrimethanil	53112-28-0	$C_{12}H_{13}N_3$
	苯并咪唑类 Benzimidazoles	多菌灵 Carbendazim	10605-21-7	$C_9H_9N_3O_2$

#### 1.4 质量保证与质量控制

设置采样空白、操作空白和空白加标等以控制主观或客观因素的影响,确保实验准确性。随机取10%的样品设置平行样品,测得相对标准偏差 $<20\%$ 。加标回收率范围为 $60\% \sim 120\%$ 。每次进样前配置系列梯度标准溶液,所得标准曲线具有较好的线性相关性,相关系数 $R^2 > 0.99$ 。检出限和定量限分别用3倍和10倍信噪比(signal to noise, S/N)计算获得。

#### 1.5 生态风险评价

风险商(risk quotient, RQ)是使用环境污染物浓度与参考剂量的比率来评估风险的常用方法<sup>[18]</sup>,计算公式如下:

$$RQ = MEC/PNEC$$

式中:MEC(measured environmental concentration)为测定的环境浓度,PNEC(predicted no effect concentration)为预测无效应浓度。MEC采用实际测定的农药中值浓度,PNEC根据无观察效应浓度(no-observed effect concentration, NOEC)与评估因子(assessment factor, AF)的比值获得,如果没有NOEC值,则使用半数致死浓度(median lethal concentration,  $LC_{50}$ )或半数效应浓度(half-maximal effective concentration,  $EC_{50}$ )<sup>[7]</sup>。为评估地表水中残留的农药对水生生物的影响,从PPDB农药属性数据库(<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/>)中获取鱼类,水生无脊椎动物和藻类的毒性数据(NOEC或 $LC_{50}$ 或 $EC_{50}$ ),取最敏感物种的数据作为临界浓度(critical concentration, CC)计算风险商。当至少一个 $LC_{50}$ 或 $EC_{50}$ 值可用时,AF取1 000;当存在鱼类或水生无脊椎动物的NOEC值时,AF取100;当有2个或3个NOEC值可用时,AF分别取50和10<sup>[19]</sup>。生态风险由RQ值定义: $0.01 \leq RQ < 0.1$ ,代表低风险; $0.1 \leq RQ < 1$ ,代表中等风险; $RQ \geq 1$ ,代表高风险<sup>[20-21]</sup>。

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 地表水中农药的组成特征

表2为地表水中农药的浓度及检出率,地表水中共检出12种农药,包括7种杀虫剂和5种杀菌剂。杀虫剂包括3种新烟碱类(啉虫脒、吡虫啉和噻虫嗪),3种有机磷类(对硫磷、辛硫磷和三唑磷)和1种氨基甲酸酯类(克百威)。杀菌剂包括2种三唑类(苯醚甲环唑和三唑酮)、1种酰胺类、1种甲氧基丙烯酸酯类(啞菌酯)和1种苯并咪唑类(多菌灵)。

新烟碱类杀虫剂、有机磷类杀虫剂、酰胺类杀菌剂和苯并咪唑类杀菌剂是地表水中最常见的农药。

新烟碱类杀虫剂在地表水中广泛存在,吡虫啉、噻虫嗪和啉虫脒的检出率分别为98%、89%和87%,普遍高于美国五大湖支流中新烟碱类杀虫剂(吡虫啉53%,噻虫嗪22%,啉虫脒2%)的检出频率<sup>[22]</sup>。新烟碱类杀虫剂是全球使用最广泛的杀虫剂<sup>[23]</sup>,具有广谱、高效和内吸性好等优点,大量用于叶面喷雾、种子处理和土壤处理<sup>[24]</sup>。由于新烟碱类杀虫剂的水溶性较好,极易通过地表径流和排水从农业区侵入地表水中<sup>[25]</sup>。吡虫啉在枯水期和丰水期的平均浓度分别为 $94.06 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $38.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,是世界第二广泛使用的农药<sup>[26]</sup>,它能够影响昆虫的神经系统,对玉米、水稻、棉花、马铃薯、高粱和蔬菜等农作物的蚜虫、飞虱、叶蝉、粉虱和蓟马具有显著的杀虫活性<sup>[27]</sup>。噻虫嗪在枯水期和丰水期的平均浓度分别为 $14.83 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $27.50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,是第二代新烟碱类杀虫剂,多用于叶面施用和种子处理<sup>[28]</sup>,对蚜虫、粉虱、甲壳虫和鳞翅目昆虫有较好的防治效果<sup>[29]</sup>。对硫磷是地表水中残留较多的有机磷类杀虫剂,浓度范围在 $\text{ND} \sim 146.30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,高于在长江( $\text{ND} \sim 20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )和太湖( $1.18 \sim 3.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )中的检出浓度<sup>[30-31]</sup>,低于湖北省地表水中的浓度( $\text{ND} \sim 708.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[32]</sup>。对硫磷是过去几十年农业中使用最广泛的有机磷杀虫剂之一,主要用于水果、蔬菜、棉花、小麦和坚果等作物<sup>[33]</sup>。烯酰吗啉的检出率(98%)和最高浓度( $203.48 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )高于美国农场附近地下水中的检出率(8%)和浓度( $33.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[34]</sup>。烯酰吗啉在全球范围内通过喷洒叶面和处理种子来控制葡萄、马铃薯和番茄等蔬菜的霜霉病、晚疫病、冠腐病和根腐病<sup>[35]</sup>。多菌灵的检出率(97%)和最高浓度( $114.44 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )低于长江中的检出率(100%)和浓度( $118 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>。多菌灵在枯水期和丰水期的残留水平分别为 $35.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $46.75 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,广泛用于保护和根除果蔬、坚果、大田作物和草皮的多种病原体,也用于拌种和食物存储<sup>[37]</sup>。

### 2.2 地表水中农药的分布特征

枯水期和丰水期地表水中农药的残留情况如图2所示。在空间分布上,枯水期湖泊污染较丰水期严重,漕桥河(S5和S6)和锡溧漕河(S36)是重污染区(枯水期和丰水期总浓度超过 $600 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ),其中S6点位是污染最严重的点位,枯水期和丰水期浓度分别为 $427.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $490.45 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。枯水期农药残留超过 $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的点位有25个,其中,漕桥河(S5和S6)、溧湖(S46)和竺山湖(S60)4个点位的农药残留超过 $300 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。丰水期农药残留超过 $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$

表2 地表水中农药的浓度及检出率  
Table 2 Concentration and detection frequency of pesticides in the surface water

农药 Pesticides	检出率/% Detection frequency/%	枯水期浓度/(ng·L <sup>-1</sup> ) Dry season concentration/(ng·L <sup>-1</sup> )					丰水期浓度/(ng·L <sup>-1</sup> ) Rainy season concentration/(ng·L <sup>-1</sup> )				
		最大值 Maximum	最小值 Minimum	中值 Median	平均值 Mean	标准差 Standard deviation	最大值 Maximum	最小值 Minimum	中值 Median	平均值 Mean	标准差 Standard deviation
吡虫啉 Imidacloprid	98	197.97	24.69	85.91	94.06	90.46	ND	36.46		38.87	
新烟碱类 Neonicotinoids	89	66.08	ND	11.79	14.83	150.23	ND	18.14		27.5	
啉虫脒 Acetamiprid	87	117.93	ND	3.57	8.34	29.49	ND	3		5.39	
杀虫剂 Insecticides	99	6.35	0.09	0.61	0.88	4.86	ND	2.13		1.99	
有机磷类 Organophosphorus	88	60.87	ND	10.6	13.8	146.3	ND	18.28		27.8	
氨基甲酸酯类 Carbamates	33	ND	ND	ND	ND	36.02	ND	6.75		12.56	
三唑酮 Triadimefon	50	1.91	ND	ND	1.91	15.45	ND	ND		15.45	
三唑类 Triazoles	8	17.13	ND	ND	14.99	6.17	ND	ND		2.48	
酰胺类 Amides	98	203.48	ND	18.65	24.84	43.59	ND	11.26		15.17	
苯并咪唑类 Benzimidazoles	97	71.26	ND	34.17	35.4	114.44	ND	43.82		46.75	
甲氧基丙烯酸酯类 Methacrylates	84	37.24	ND	1.55	4.69	66.46	ND	6.94		10.88	

注: ND 为未检出或低于检出限。  
Note: ND stands for not detected.

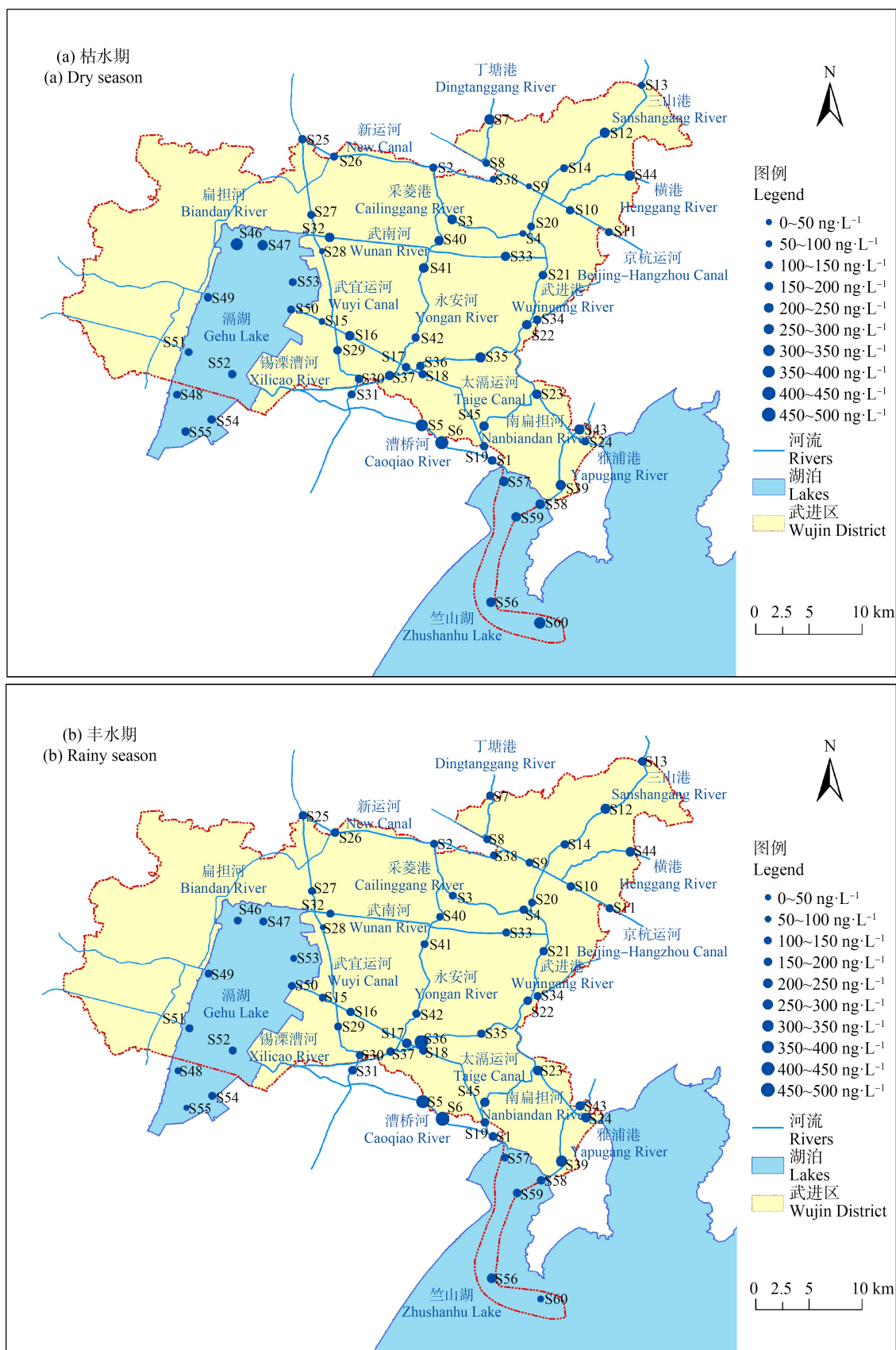


图 2 地表水中农药的残留

Fig. 2 Residues of pesticides in surface water

的点位有12个,其中,漕桥河(S5和S6)和锡漂漕河(S36)污染较为严重,浓度超过400 ng·L<sup>-1</sup>。经过调查研究发现,漕桥河的重污染区位于雪堰镇,雪堰镇广泛种植水稻,盛产水蜜桃、葡萄、碧螺春茶和柑橘等农副产品;锡漂漕河受农药污染严重的点位位于前黄镇,前黄镇有标准化高产粮田2 000多hm<sup>2</sup>是江苏省无公害蔬菜生产基地;太湖北部污染严重区域靠近嘉泽镇(武进现代农业产业园)。有文献指出,农药可以通过地表径流、漂移和排水等方式进入周围环境,甚至可能在远离施用点处出现<sup>[38]</sup>,这些点位检出的高浓度农药极有可能源自周边的农业活动。

太湖流域西北部地表水中12种农药在枯水期和丰水期的组成特征如图3所示。枯水期检出的农药以吡虫啉为主,其次为多菌灵和烯酰吗啉,3种农药所占比例分别为21.11%~94.92%(平均为44.01%)、ND~42.01%(平均为16.56%)和ND~52.99%(平均为11.62%)。与枯水期农药的组成相比,丰水期检出的农药中多菌灵占比较高,其次为吡虫啉、对硫磷和噻虫嗪,4种农药所占比例分别为ND~47.00%(平均为22.71%)、ND~57.73%(平均为18.88%)、ND~34.16%(平均为13.50%)和ND~

33.96%(平均为13.36%)。太湖流域西北部枯水期和丰水期地表水中其他农药平均占比均未超过10%。

吡虫啉和多菌灵是地表水中被检出的12种农药中占比最高的2种农药。在枯水期,吡虫啉在超过1/2的位点的检出浓度超过所有农药总浓度的50%,可能用于防治花木、小麦等作物上蚜虫和飞虱等害虫。多菌灵占比整体低于吡虫啉,在45个点位检出的所有农药总浓度中占比超过15%,可能用于治理小麦赤霉病。相对于枯水期,丰水期吡虫啉的占比降低,多菌灵的占比升高,这2种农药在大部分点位占比均>20%。多菌灵用于水稻纹枯病、棉花及果蔬等作物病菌的防治,而吡虫啉用于水稻飞虱和花木叶蝉等害虫的防治。

枯水期和丰水期的重污染区起主要作用的农药各有不同。枯水期漕桥河的S5和竺山湖的S60点位吡虫啉所占比例最高,超过30%。烯酰吗啉是太湖的S46点位占比最高的农药,高达52.99%。漕桥河的S6点位吡虫啉和啉虫脒占比最高,分别为26.04%和27.58%。噻虫嗪和对硫磷是丰水期漕桥河的S5、S6和锡漂漕河的S36这3个高污染点位的占比最高的2种农药,均超过24%。

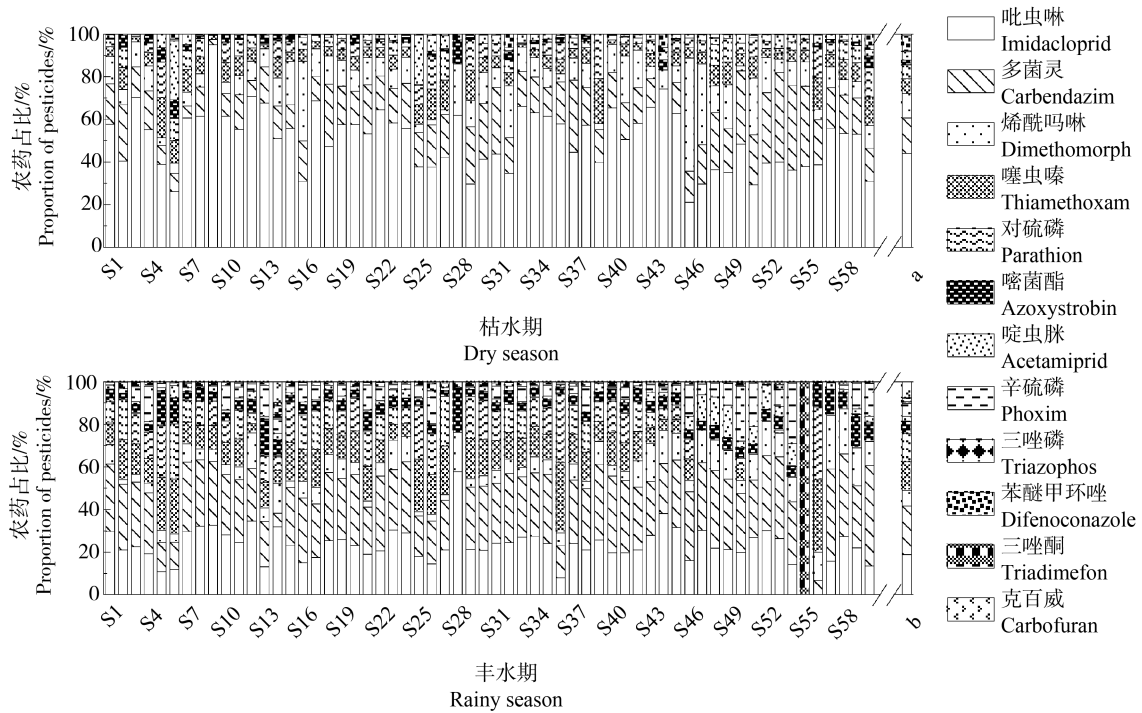


图3 地表水中农药的组成特征

注:a和b分别代表枯水期和丰水期各农药的占比。

Fig. 3 Composition characteristics of pesticides in surface water

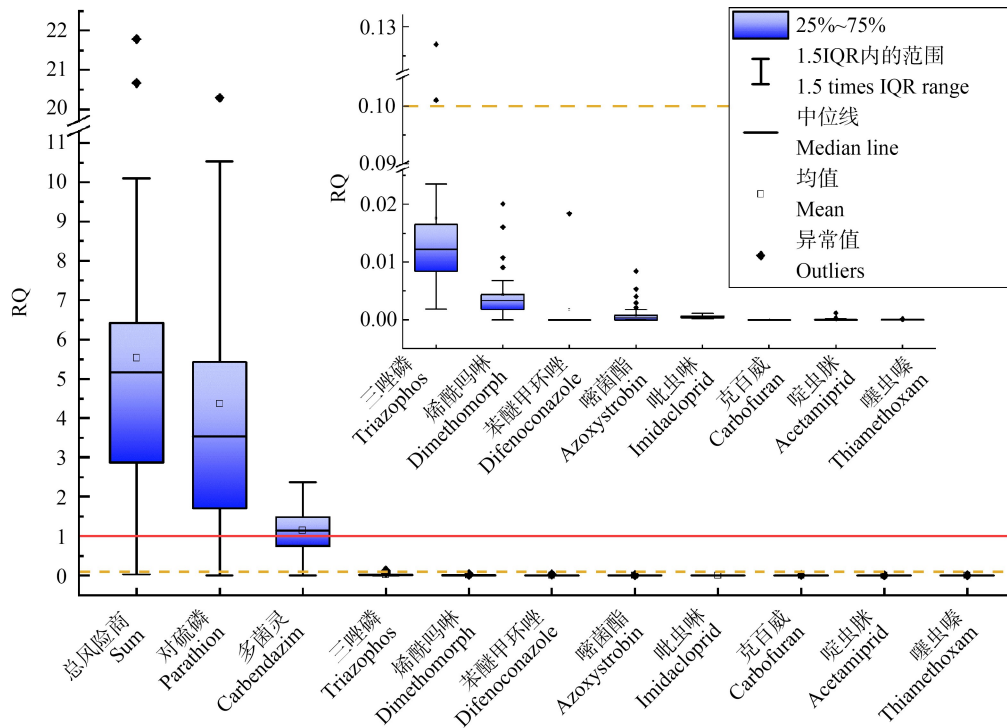
Note: a and b represent the proportion of different pesticides in dry season and rainy season, respectively.



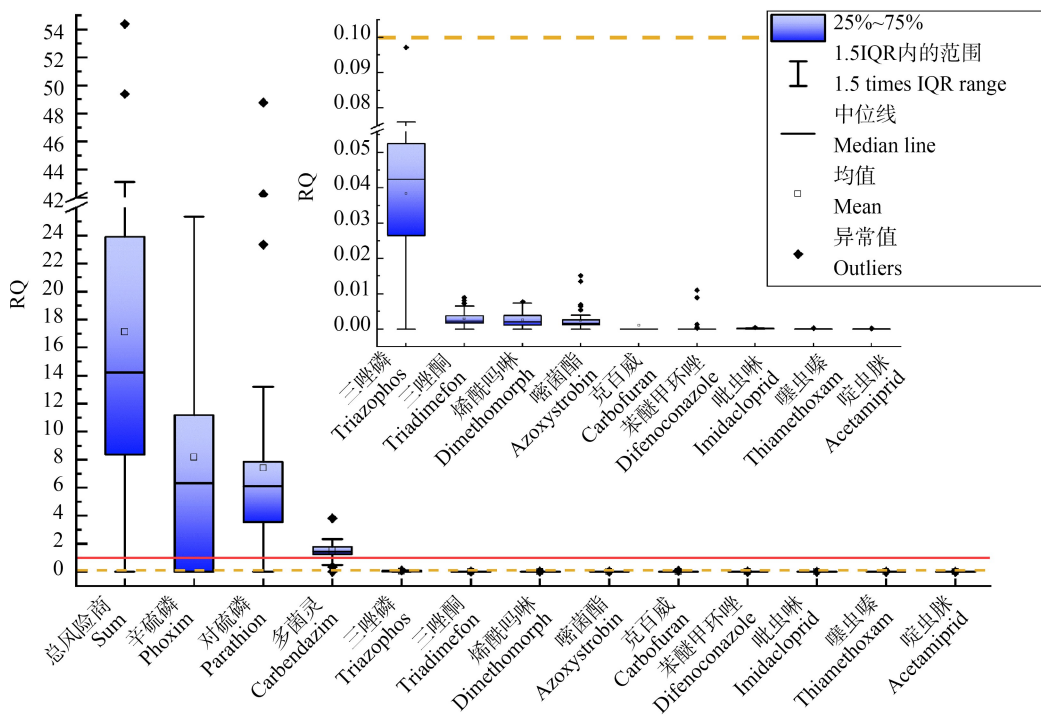
表 3 地表水中农药的毒性数据及风险商 (RQ) of pesticides in surface water

农药 Pesticides	鱼类 Fish ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	水生无脊椎动物 Aquatic invertebrates ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	藻类 Algae ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	临界浓度 Critical concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	评估因子 Assessment factor	预测无效应浓度 Predicted no effect concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )		RQ
						枯水期 Dry season	丰水期 Ramy season	
杀虫剂 Insecticides	吡虫啉 Imidacloprid	9 020 (NOEC)	1 800 (NOEC)	10 000 (NOEC)	10	180	<0.001	<0.001
	噻虫嗪 Thiamethoxam	20 000 (NOEC)	-	-	100	200	<0.001	<0.001
	啶虫脒 Acetamiprid	19 200 (NOEC)	5 000 (NOEC)	-	50	100	<0.001	<0.001
	三唑磷 Triazophos	0.5 (NOEC)	10 (NOEC)	100 (NOEC)	10	0.5	0.05	0.012
	对硫磷 Parathion	1 500 (LC <sub>50</sub> )	2.5 (EC <sub>50</sub> )	10 000 (EC <sub>50</sub> )	1 000	2.5	0.003	6.093
	辛硫磷 Phoxim	220 (LC <sub>50</sub> )	0.81 (EC <sub>50</sub> )	-	1 000	0.81	0.001	ND
	克百威 Carbofuran	2.2 (NOEC)	8 (NOEC)	3 200 (NOEC)	10	2.2	0.22	ND
	三唑酮 Triadimefon	17 (NOEC)	100 (NOEC)	2 010 (NOEC)	50	17	0.34	ND
	苯醚甲环唑 Difenoconazole	23 (NOEC)	5.6 (NOEC)	870 (NOEC)	10	5.6	0.56	ND
	烯酰吗啉 Dimethomorph	56 (NOEC)	220 (NOEC)	9 800 (NOEC)	10	56	5.6	0.003
杀菌剂 Bactericides	多菌灵 Carbendazim	3.2 (NOEC)	1.5 (NOEC)	-	50	0.03	1.139	1.461
	啉菌酯 Azoxystrobin	147 (NOEC)	44 (NOEC)	800 (NOEC)	10	44	<0.001	0.002

注: NOEC 表示无观察效应浓度, LC<sub>50</sub> 表示半数致死浓度, FC<sub>50</sub> 表示半数效应浓度, EC<sub>50</sub> 表示半数致死浓度, EC<sub>50</sub> 表示半数效应浓度, EC<sub>50</sub> 表示半数致死浓度, EC<sub>50</sub> 表示半数效应浓度。 Note: NOEC is no-observed effect concentration; LC<sub>50</sub> is median lethal concentration; FC<sub>50</sub> is half-maximal effective concentration; EC<sub>50</sub> is half-maximal effective concentration; Critical concentration is the minimum value of toxicity data for fish, aquatic invertebrates and algae; - represents no relevant toxicity data.



(a) 枯水期  
(a) Dry season



(b) 丰水期  
(b) Rainy season

图4 地表水中农药的风险商

注: IQR为四分间距。

Fig. 4 Risk quotient of pesticides in surface water

Note: IQR is Inter-Quartile Range.

枯水期地表水中农药的浓度高于丰水期,枯水期农药总浓度的平均值为  $191.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,丰水期为  $171.07 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。影响农药时空分布的因素有许多,如农业实践(土地利用、农药施用和灌溉策略等)、农药的理化性质(水溶性、半衰期和溶解度等)、土壤特性(质地、湿度、坡度、pH、渗透性和微生物活性等)、气候条件(风、降水、温度和日光等)及水体特征(表面积、深度和流量)等<sup>[3,7]</sup>。武进区枯水期(1—3月)降水量为  $189.37 \text{ mm}$ ,农药通过地表径流等方式进入地表水中,低温导致微生物活性较低,对农药分解速率缓慢,从而造成枯水期农药检出浓度较高;丰水期(6—8月)降水量达  $382.93 \text{ mm}$ ,强降水的稀释作用以及农药自身的降解导致农药的检出浓度相对较低。

### 2.3 地表水中农药的生态风险评价

表3列出了地表水中残留的农药的毒性数据以及在枯水期和丰水期对水生生物的风险商值。有机磷类杀虫剂和苯并咪唑类杀菌剂对水生生态环境的高风险需要引起注意。虽然新烟碱类杀虫剂具有较高的检出率和浓度,但是它们对水生生物表现出低毒性。

地表水中检出的农药风险商水平如图4所示,在枯水期和丰水期农药的总风险商在大多数点位均  $>1$ ,对水生生物具有潜在高风险。丰水期(总风险商平均值为  $17.13$ )地表水中农药的风险商高于枯水期(总风险商平均值为  $5.53$ ),这与农药检出浓度的情况相反(丰水期农药的平均浓度低于枯水期),可能由于丰水期检出的辛硫磷对风险商的贡献较大。在枯水期,对硫磷和多菌灵对水生生物具有高风险,三唑磷在高污染区存在潜在风险,烯酰吗啉、苯醚甲环唑、啞菌酯、吡虫啉、克百威、啶虫脒和噻虫嗪对水生生物的风险均为低水平。丰水期辛硫磷、对硫磷和多菌灵处于高风险水平,三唑磷、三唑酮、烯酰吗啉、啞菌酯、克百威、苯醚甲环唑、吡虫啉、噻虫嗪和啶虫脒则处于低风险水平。

综上所述,本研究表明:

(1)在太湖流域西北部检出包括7种杀虫剂和5种杀菌剂在内共12种农药,新烟碱类杀虫剂、有机磷类杀虫剂、酰胺类杀菌剂和苯并咪唑类杀菌剂是地表水中最常见的农药。吡虫啉和多菌灵是残留最高的2种农药。

(2)漕桥河(S5和S6)和锡溧漕河(S36)是重污染区,漕桥河的S6点位是污染最严重的点位。

(3)枯水期地表水中农药的浓度高于丰水期,枯

水期农药总浓度的平均值为  $191.87 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,丰水期为  $171.07 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4)有机磷类杀虫剂和苯并咪唑类杀菌剂对水生生态环境的高风险需要引起重视。

通讯作者简介:李清雪(1964—),女,博士,教授,主要研究方向为新型污染物环境污染分析及风险评价。

共同通讯作者简介:王斌(1979—),男,博士,副研究员,主要研究方向为新型污染物环境污染分析和化学品环境风险评价及控制技术。

### 参考文献 (References):

- [1] Sjerps R M A, Kooij P J F, van Loon A, et al. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 510-518
- [2] Jiao C, Chen L, Sun C, et al. Evaluating national ecological risk of agricultural pesticides from 2004 to 2017 in China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113778
- [3] Climent M J, Herrero-Hernández E, Sánchez-Martín M J, et al. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 251: 90-101
- [4] Zhang C, Hu R, Shi G, et al. Overuse or underuse? An observation of pesticide use in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 538: 1-6
- [5] Xu M, Huang H, Li N, et al. Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 175: 289-298
- [6] Zheng S, Chen B, Qiu X, et al. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1177-1192
- [7] Carazo-Rojas E, Pérez-Rojas G, Pérez-Villanueva M, et al. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 800-809
- [8] Kapsi M, Tsoutsis C, Paschalidou A, et al. Environmental monitoring and risk assessment of pesticide residues in surface waters of the Louros River (N.W. Greece) [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 2188-2198
- [9] Metcalfe C D, Helm P, Paterson G, et al. Pesticides related to land use in watersheds of the Great Lakes basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 681-692

- [10] Liu L, Dong Y, Kong M, et al. Insights into the long-term pollution trends and sources contributions in Lake Taihu, China using multi-statistic analyses models [J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125272
- [11] Wang D, Yu Y, Zhang X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fish from Taihu Lake: Their levels, sources, and biomagnification [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 82: 63-70
- [12] Wang D, Wang Y, Singh V P, et al. Ecological and health risk assessment of PAHs, OCPs, and PCBs in Taihu Lake basin [J]. *Ecological Indicators*, 2018, 92: 171-180
- [13] Alder L, Greulich K, Kempe G, et al. Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2006, 25(6): 838-865
- [14] Caldas S S, Rombaldi C, de Oliveira Arias J L, et al. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2016, 146: 676-688
- [15] Montagner C C, Vidal C, Acayaba R D, et al. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil) [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(17): 6668-6677
- [16] Palma P, Köck-Schulmeyer M, Alvarenga P, et al. Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva Reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488-489: 208-219
- [17] Peng Y, Fang W, Krauss M, et al. Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 484-493
- [18] Liao J, Fan C, Huang Y, et al. Distribution of residual agricultural pesticides and their impact assessment on the survival of an endangered species [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121871
- [19] Papadakis E, Tسابoula A, Kotopoulou A, et al. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536: 793-802
- [20] Chen Y, Yu K, Hassan M, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of pesticides in a river-reservoir system [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 166: 320-327
- [21] Baqar M, Sadeq Y, Ahmad S R, et al. Organochlorine pesticides across the tributaries of River Ravi, Pakistan: Human health risk assessment through dermal exposure, ecological risks, source fingerprints and spatio-temporal distribution [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 291-305
- [22] Hladik M L, Corsi S R, Kolpin D W, et al. Year-round presence of neonicotinoid insecticides in tributaries to the Great Lakes, USA [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 1022-1029
- [23] Mahai G, Wan Y, Xia W, et al. Neonicotinoid insecticides in surface water from the central Yangtze River, China [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 452-460
- [24] Zhang C, Tian D, Yi X, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of five neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Pearl Rivers, South China [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 437-446
- [25] Chen Y, Zang L, Liu M, et al. Ecological risk assessment of the increasing use of the neonicotinoid insecticides along the east coast of China [J]. *Environment International*, 2019, 127: 550-557
- [26] Wang X, Wang Y, Han Y, et al. The metabolism distribution and effect of imidacloprid in Chinese lizards (*Eremias argus*) following oral exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 165: 476-483
- [27] Si F, Zou R, Jiao S, et al. Inner filter effect-based homogeneous immunoassay for rapid detection of imidacloprid residue in environmental and food samples [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 148: 862-868
- [28] Uğurlu P, Ünlü E, Satar E I. The toxicological effects of thiamethoxam on *Gammarus kischineffensis* (Schellenberg 1937) (Crustacea: Amphipoda) [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 39(2): 720-726
- [29] Zhu L, Li W, Zha J, et al. Chronic thiamethoxam exposure impairs the HPG and HPT axes in adult Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*): Docking study, hormone levels, histology, and transcriptional responses [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 185: 109683
- [30] Gao J, Liu L, Liu X, et al. The occurrence and spatial distribution of organophosphorous pesticides in Chinese surface water [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(2): 223-229
- [31] 雷昌文, 曹莹, 周腾耀, 等. 太湖水体中 5 种有机磷农药混合物生态风险评估[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(6): 937-944
- Lei C W, Cao Y, Zhou T Y, et al. Ecological risk assessment of five organophosphorus pesticides mixture in Taihu Lake [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8

- (6): 937-944 (in Chinese)
- [32] 杨会会. 湖北省地表水中有机磷农药的分布和健康风险评估[D]. 武汉: 华中师范大学, 2013: 36-40  
Yang H H. Distribution characteristic and health risk assessment of organophosphorus pesticides in surface water of Hubei Province [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2013: 36-40 (in Chinese)
- [33] Wu L, Verma D, Bondgaard M, et al. Carbon and hydrogen isotope analysis of parathion for characterizing its natural attenuation by hydrolysis at a contaminated site [J]. *Water Research*, 2018, 143: 146-154
- [34] Reilly T J, Smalling K L, Orlando J L, et al. Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3): 228-234
- [35] Wang C, Zhang Q, Wang F, et al. Toxicological effects of dimethomorph on soil enzymatic activity and soil earthworm (*Eisenia fetida*) [J]. *Chemosphere*, 2017, 169: 316-323
- [36] Liu W, Zhao J, Liu Y, et al. Biocides in the Yangtze River of China: Spatiotemporal distribution, mass load and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 200: 53-63
- [37] Pourreza N, Rastegarzadeh S, Larki A. Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV-vis spectrophotometry [J]. *Talanta*, 2015, 134: 24-29
- [38] De Gerónimo E, Aparicio V C, Bárbaro S, et al. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina [J]. *Chemosphere*, 2014, 107: 423-431 ◆