

# 黄海及长江口4种新型农药分布特征与生态风险评估

李亚楠<sup>1</sup>, 刘琳<sup>2</sup>, 何秋生<sup>3</sup>, 唐建辉<sup>4</sup>

(1.太原科技大学 环境与资源学院 山西 太原 030024; 2.青岛理工大学 环境与市政工程学院 山东 青岛 266071; 3.山西职业技术学院 山西 太原 030024; 4.中国科学院烟台海岸带研究所 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室 山东省海岸带环境过程重点实验室 山东 烟台 264003)

**摘要:** 由于防治植物病虫害的高效性, 农药被广泛地应用于农林业的各类生产活动中, 由此也带来了一系列的环境问题。某些传统有机氯农药因其对人类以及生态系统的危害而被禁用, 取而代之的新型低毒高效农药的种类和使用量不断增加。本文以黄海及长江口海域中 4 种新型农药: 氟乐灵 (trifluralin)、毒死蜱 (chlorpyrifos)、百菌清 (chlorothalonil) 和三氯杀螨醇 (dicofol) 为研究对象, 于 2017 年采集黄海及长江口海域表层海水和沉积物样品, 采用气相色谱-质谱联用仪分析了 4 种新型农药的浓度水平和空间分布, 并评估其潜在生态风险。结果表明, 黄海及长江口海域频繁检出 4 种新型农药, 毒死蜱和三氯杀螨醇是检出的主要农药, 水体 (颗粒相与溶解相之和) 和沉积物中总浓度范围分别为 37.56~418.1 pg/L 和 215.2~2035 pg/g dw, 表明三氯杀螨醇在被禁用之前在中国仍然具有较高的使用量。水体中 4 种农药的高值区域主要位于北黄海近岸站位和长江口沿岸, 整体呈现近岸高、远岸低的分布特征, 这可能与沿海密切的农业活动排放有关; 沉积物中 4 种农药的高值区域主要位于泥质区。黄海海域 4 种农药检出浓度普遍高于长江口海域。生态风险评估结果显示, 4 种农药中百菌清的风险水平高于其他几种, 但整体对水生生物的生态风险比较低。

**关键词:** 新型农药; 黄海及长江口; 空间分布; 生态风险

中图分类号: X55; X820.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2024)04-0534-09

## Distribution characteristics and potential ecological risks of four emerging pesticides in the Yellow Sea and Yangtze River Estuary

LI Yanan<sup>1</sup>, LIU Lin<sup>2</sup>, HE Qiusheng<sup>3</sup>, TANG Jianhui<sup>4</sup>

(1.School of Resources and Environment, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 2.Qingdao University of Technology, Qingdao 266071, China; 3.Shanxi Polytechnic College, Taiyuan 030024, China; 4.Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

**Abstract:** Due to the high efficiency of pesticides in controlling plant diseases, they are widely used in various agriculture production activities, resulting in a series of environmental problems. Several traditional organochlorine pesticides have been banned due to hazard to ecosystems and human health, and the kinds and usage of emerging pesticides with low toxicity and high efficiency are constantly increasing. This study focuses

收稿日期: 2023-11-03, 修订日期: 2024-01-16

基金项目: 国家自然科学基金-山东省联合基金项目(U1806207); 国家自然科学基金项目(42307328); 太原科技大学博士科研启动金项目(20222071); 来晋工作优秀博士奖励科研启动金项目(20232046); 山西省基础研究计划资助项目(202303021222173)

作者简介: 李亚楠(1992-), 女, 山西太原人, 博士, 研究方向为新污染物的环境地球化学过程, E-mail: yananli@tyust.edu.cn

通信作者: 唐建辉(1976-), 男, 研究员, 主要从事环境地球化学研究, E-mail: jhtang@yic.ac.cn

on four emerging pesticides (trifluralin, chlorothalonil, chlorpyrifos and dicofol) in the Yellow Sea and Yangtze River Estuary. In 2017, surface seawater and sediment samples were collected from the Yellow Sea and Yangtze River Estuary. Gas chromatography mass spectrometry was used to analyze the concentration and spatial distribution of four emerging pesticides in the Yellow Sea and Yangtze River Estuary, and to evaluate their potential ecological risks. The results showed that four emerging pesticides were frequently detected in the Yellow Sea and Yangtze River Estuary, and chlorpyrifos and dicofol were the main pesticides detected. The total pesticides concentrations in water (particulate and dissolved phase) and sediment were 37.56–418.1 pg/L and 215.2–2035 pg/g dw, respectively, indicating that dicofol had a high consumption level in China before being banned. The high polluted areas of four pesticides in seawater are mainly located in North Yellow Sea offshore and Yangtze River Estuary. From nearshore to offshore, the concentration of four emerging pesticides in water showed a slightly decrease trend, which may be related to agricultural activity emissions along the coast. The high values of four emerging pesticides in sediment mostly concentrated in muddy areas. The concentrations of four emerging pesticides in the Yellow Sea were generally higher than that in the Yangtze River Estuary. The ecological risk assessment results showed that the risk level of chlorothalonil exceeded the others, and the overall ecological risk to aquatic organisms was low.

**Key words:** emerging pesticides; Yellow Sea and Yangtze River Estuary; spatial distribution; ecological risk

自2001年以来,传统有机氯农药如六六六、六氯苯、滴滴涕、氯丹、艾氏剂、七氯和毒杀芬等已相继被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,逐步被停止使用<sup>[1]</sup>。有机氯农药杀虫效果显著,物理化学性质比较稳定,但毒性大,不易降解,具有一定的疏水亲油性、生物累积性和远距离迁移潜力,而且能通过食物链(网)传输,进而危害生态系统及人体健康<sup>[2]</sup>。相较于传统农药,新型农药的毒性更低,可以在达到病虫害防治效果的基础上,减小对植物质量安全的不良影响,并且对环境造成的危害更小。

本文研究的4种新型农药:氟乐灵(trifluralin)、毒死蜱(chlorpyrifos)、百菌清(chlorothalonil)和三氯杀螨醇(dicofol),被认为具有较低的环境持久性、毒性以及较强的生物降解性<sup>[3]</sup>,因而近些年来被广泛应用于农林业。但是,随着我国农药消费量不断增长以及使用范围越来越广,在各环境介质中的检出也越来越频繁,对生态系统及人体健康构成了一定的挑战。有的农药因毒害作用较大而被限制使用,甚至某些已被列为重点管控污染物。2019年,POPs公约管控化学物质名单新增了三氯杀螨醇(www.pops.int)。2020年8月,欧盟官方公报发布了欧盟持久性有机污染物(POPs)法规[(EU) 2019/1021]的修订案[(EU) 2020/1204],将三氯杀螨醇纳入了POPs法规进行管控,禁止三氯杀螨醇的生产、销售和使

用(www.pops.int)。2022年12月,生态环境部公布了新增重点管控新污染物清单,其中也包括三氯杀螨醇。百菌清也已被欧盟和一些其他国家禁用,但我国还在使用。现有研究表明,这几种农药已在空气、水体和沉积物中被广泛检出<sup>[4-6]</sup>,甚至有些在高山、太平洋和北极等偏远地区也有检出<sup>[3,7]</sup>。因此,农药对环境的污染受到相当大的关注,是国内外广泛关注的环境研究热点问题之一<sup>[8-9]</sup>。

对于我们日常应用较多的农药,在使用过程中90%以上会进入环境介质中<sup>[10]</sup>。释放到环境中的农药会进行一系列的迁移转化,有的直接进入水体或土壤,有的通过挥发进入大气中,再经大气沉降回到地球表面,随雨水冲刷、河流及地表径流而汇入海洋<sup>[11]</sup>,除此之外,有些还会通过气-水界面交换而输入海洋,然后经挥发作用可能又重新进入大气。海洋作为各种水体最后的“聚集地”,是包括农药的许多污染物的汇。黄海及长江口海域与中国重要的农业大省(如山东省、辽宁省和江苏省)接壤,作为重要的农业生产资料,农药的大规模使用,对海洋环境造成了一定的潜在生态风险。因此,开展黄海及长江口海域农药污染水平及其分布的研究不但能全面了解农药在海洋环境中的赋存、迁移与归趋,也能为海洋有机污染物的研究和管理提供一定的技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

搭乘中国水产科学研究院黄海水产研究所 1165 吨级“北斗”科考船,于 2017 年 10 月 11 日至 11 月 9 日采集黄海及长江口海域 44 个表层海水样品(包括 44 个 XAD-2 水柱和 44 张玻璃纤维滤膜)和 38 个沉积物样品(表 1)。

表层水样采用了传统的站位采水方式,在每个站位取一定量表层水通过过滤盘装置[(首先是预处理好的玻璃纤维滤膜(Whatman®, GF/F, 0.7 μm),然后是 XAD-2 树脂玻璃柱)],应用蠕动泵来控制流速,玻璃纤维滤膜富集颗粒相中的目标分析物,XAD-2 树脂玻璃柱富集溶解态的目标分析物。预处理后的 XAD-2 玻璃柱样品于 4 °C 条件下储存,预处理后的滤膜样品于-20 °C 条件下储存。采集海水溶解相和颗粒相的玻璃柱和滤膜在溶剂萃取前于 4 °C 条件下储存。用不锈钢抓斗采集表层 0~5 cm 沉积物样品,然后于-20 °C 冰箱中冷冻保存,直至分析。

### 1.2 样品前处理

滤膜和沉积物样品经冷冻干燥后称重,折叠装入滤纸筒中,然后进行以下操作:(1)采用二氯甲烷作溶剂进行索氏抽提,加入回收率指示物,索氏抽提 24 h。(2)通过旋转蒸发器将抽提溶剂旋转蒸发至 3 mL 左右,用正己烷溶剂转换,最后浓缩至 1 mL。(3)采用湿法装柱,由上至下分别为 2 cm 无水硫酸钠、5 cm 去活中性硅胶、2 cm 无水硫酸钠。把浓缩好的 1 mL 样品溶液滴入硅胶层析柱,用 20 mL 正己烷淋洗,接收洗脱液。(4)将洗脱液氮吹定容至 100 μL。上机测试之前,加入内标。XAD-2 玻璃柱样品用改良的索氏抽提器抽提,后续方法步骤同滤膜和沉积物样品。

### 1.3 样品分析测试

样品分析测试采用 Agilent7890 气相色谱串接 5975 质谱检测器(MSD)进行,离子源为化学源,扫描方式为分组离子单独扫描。表 2 为各物质的特征离子信息。色谱柱型号为 HP-5MS(详细参数:柱长 30 m,液膜厚度 0.25 μm,内径 0.25 mm)。升温程序:初始温度 60 °C,保持 1 min,

表 1 采样站位信息

Tab.1 The sample sites information

水体站位	经度(°E)	纬度(°N)	沉积物站位	经度(°E)	纬度(°N)
W1	123.75	39	S1	121.5	38.5
W2	121.25	38.5	S2	122.5	38.5
W3	122.25	38.5	S3	121.5	38
W5	121.5	38	S4	123.5	38
W6	122.5	38	S5	123	37.5
W7	123.75	38	S6	124	37
W8	122.75	37.5	S7	122.5	36.5
W9	123	37	S8	123.5	36.5
W10	124	37	S9	124	36
W11	122.5	36.5	S10	122	36
W12	124.25	36.5	S11	121.5	35.5
W13	122	36	S12	123	35.5
W14	123	36	S13	123.5	35
W15	124.25	36	S14	122.5	35
W16	121.5	35.5	S15	121.5	35
W18	123	35.5	S16	120.5	35
W19	124.25	35.5	S17	121	34.5
W20	120.5	35	S18	122.5	34.5
W21	121.5	35	S19	124	34
W22	122.25	35	S20	123	34
W23	123.5	35	S21	122	34
W24	121	34.5	S22	122	33.5
W26	122.5	34.5	S23	122	33
W27	124	34.5	S24	123.5	32.5
W28	121.5	34	S25	124	33
W29	123	34	S26	124.5	32.5
W30	124	34	S27	124.5	32
W31	121.75	33.5	S28	123.5	32
W34	122	33	S29	123	31.5
W35	122.5	33	S30	124.5	31.5
W36	123.5	33	S31	125.5	31.5
W37	122.25	32.5	S32	124.5	31
W39	123.5	32.5	S33	123.5	30.5
W41	122.5	32	S34	125.5	31
W42	123.5	32	S35	123.5	30
W43	124.5	32	S36	124.5	30.5
W44	123	31.5	S37	125.5	30
W45	124	31.5	S38	125	30.5
W48	123.5	31			
W49	124.5	31			
W51	123.5	30.5			
W52	124.5	30.5			
W54	123.5	30			
W55	124.5	30			

表 2 各物质的特征离子信息

Tab.2 m/z values of individual substances

物质	定量离子	特征离子	
		Q1	Q2
D14-氟乐灵(回收率标志物)	349	319	
氟乐灵	305	335	
百菌清	266	230	
毒死蜱	313	169	
三氯杀螨醇	250	252	
PCB208(内标)	463.6	429.6	393.6

再以 30 °C/min 的速度升至 150 °C, 最后以 5 °C/min 的速度升温至 300 °C, 此温度保持 5 min。前进样口温度为 290 °C, 后运行温度为 300 °C。

1.4 质量控制与保证 (QA/QC)

整个分析过程中设置野外空白、空白加标(监控实验的回收率)、实验空白(以监测整个实验程序是否有其他背景污染)、样品平行样(检查分析结果的重复性及验证分析方法的精确度)等质量保证与质量控制(QA/QC)样品。4 种农药的海水颗粒相样品的回收率为(92.47±11.68)%, 溶解相的回收率为(86.31±17.25)%, 沉积物的回收率为(87.64±24.69)%。检出限的计算通过空白均值加上 3 倍的空白标准偏差, 海水颗粒相样品中 4 种农药的检出限为 0.33 ~ 7.41 pg/g, 溶解相样品的回收率为 0.26 ~ 4.35 pg/L, 沉积物样品的回收率为 0.18 ~ 5.27 pg/g。

1.5 生态风险评估

采用风险熵(risk quotient, RQ)法对黄海和

长江口海域表层水体中 4 种农药的生态风险进行评估<sup>[12]</sup>, 计算公式如下<sup>[13]</sup>:

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

$$PNEC = \frac{LC_{50} \text{ or } EC_{50}}{AF}$$

式中: PNEC(predicted no effect concentration)为预测无效应浓度(μg/L), 通过美国环保署 ECOTOX 数据库(USEPA)查找 4 种农药的生态毒性数据, 并推测 PNEC; MEC(measured environmental concentration)为环境检测浓度(μg/L); EC<sub>50</sub>(effective concentration 50)为半数有效浓度(μg/L); LC<sub>50</sub>(lethal concentration 50)为半数致死浓度(μg/L); AF(Assessment Factor)为风险评估因子。当 RQ < 0.1 时, 表明生态风险比较低; 当 0.1 ≤ RQ < 1 时, 表明存在中等生态风险危害; 当 RQ ≥ 1 时, 表明存在高生态风险危害<sup>[13]</sup>。

1.6 数据处理

采用 Excel 2010 进行数据处理, Origin 2022 和 Arcgis 10.0 进行绘图, SPSS 21.0 进行统计学分析。

2 结果与讨论

2.1 表层海水中 4 种农药浓度及分布特征

黄海和长江口海域 44 个表层海水样品中氟乐灵、百菌清、毒死蜱和三氯杀螨醇均有检出。4 种农药在不同站位表层海水中的组成如图 1 所示, 浓度范围见表 3。

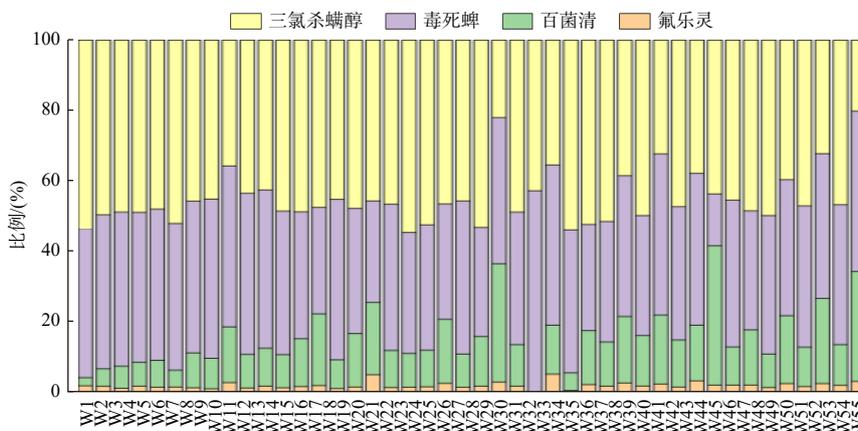


图 1 黄海及长江口海域水体中 4 种农药的组成分析

Fig. 1 The profile of four pesticides in seawater from Yellow Sea and Yangtze River Estuary

表 3 研究海域水体与沉积物中 4 种农药浓度水平

Tab.3 Concentrations of four pesticides in seawater and sediment of the research area

介质	农药	黄海			长江口		
		浓度范围	均值	检出率/(%)	浓度范围	均值	检出率/(%)
水体/ $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$	氟乐灵	nd ~ 4.861	3.143±1.095	97.06	0.7353 ~ 5.287	3.303±1.246	100
	百菌清	nd ~ 38.63	21.74±9.411	97.06	14.83 ~ 29.82	24.51±4.634	100
	毒死蜱	14.59 ~ 189.8	86.07±45.31	100	5.632 ~ 115.2	66.83±36.16	100
	三氯杀螨醇	13.62 ~ 188.5	100.21±49.13	100	14.68 ~ 140.7	73.97±45.93	100
沉积物/ $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$	氟乐灵	nd ~ 173.4	60.04±41.61	84	nd ~ 71.35	30.45±21.64	76.92
	百菌清	nd ~ 205.7	104.7±51.95	96	nd ~ 143.8	65.20±40.66	84.62
	毒死蜱	165.9 ~ 904.7	538.9±208.8	100	136.7 ~ 850.7	369.3±202.9	100
	三氯杀螨醇	46.75 ~ 904.4	443.7±206.7	100	nd ~ 576.3	215.1±193.1	84.62

表层海水样品包含颗粒相和溶解相两种形态,在 4 种农药中,只有毒死蜱在所有站位水体的两种形态中都普遍被检出,颗粒相中的浓度范围为 nd ~ 88.74  $\text{pg}/\text{L}$ ,均值为 (32.84±20.29)  $\text{pg}/\text{L}$ ,略低于溶解相中的浓度水平 [nd ~ 109.4  $\text{pg}/\text{L}$ ,均值为 (48.86±28.59)  $\text{pg}/\text{L}$ ]。其他 3 种农药均未在颗粒相中检出。4 种农药在溶解相中检出率均大于 90%,其浓度范围为 nd ~ 188.5  $\text{pg}/\text{L}$ ,其中氟乐灵为 (3.184±1.136)  $\text{pg}/\text{L}$ ,百菌清为 (22.37±8.641)  $\text{pg}/\text{L}$ ,毒死蜱为 (48.86±28.59)  $\text{pg}/\text{L}$ ,三氯杀螨醇为 (94.25±49.66)  $\text{pg}/\text{L}$ 。溶解相中最主要的化合物是三氯杀螨醇,其次是毒死蜱、百菌清和氟乐灵。这 4 种农药更易于分配在水体溶解相中,在溶解相中的浓度比在颗粒相中高得多,这可能与它们较低的  $K_{ow}$  值和较高的溶解度有关,尤其是三氯杀螨醇的溶解度比其他农药高两个数量级,而亨利定律常数却低约一百倍<sup>[14-16]</sup>。

整体来看,将溶解相和颗粒相中的浓度相加作为每个水体样品的浓度,平均浓度最高的是三氯杀螨醇,浓度为 (94.25±49.66)  $\text{pg}/\text{L}$ ,其次是毒死蜱,浓度为 (81.70±44.14)  $\text{pg}/\text{L}$ ,百菌清和氟乐灵浓度分别为 (22.37±8.641)  $\text{pg}/\text{L}$  和 (3.187±1.135)  $\text{pg}/\text{L}$ 。水体中 4 种农药浓度范围为 37.56 ~ 418.1  $\text{pg}/\text{L}$ ,均值为 (201.5±98.17)  $\text{pg}/\text{L}$ 。如图 1 所示,水体中以三氯杀螨醇和毒死蜱为主要检出物质,其贡献率分别为 (39.71±6.583)% 和 (44.98±7.532)%,其次为百菌清,贡献率为 (13.47±7.681)%。三氯杀螨醇是一种应用非常

广泛的杀螨剂,继工业 DDTs 被禁用后被广泛应用于害螨的防治。黄海及长江口海域的高检出率意味着其在被禁用之前仍然具有较高的使用量(样品的采集是三氯杀螨醇被禁用之前)。虽然现在中国已全面禁用三氯杀螨醇的生产和使用,但由于其使用历史时间较长,因此残留在环境中的三氯杀螨醇的量也不容忽视。毒死蜱是一类典型的有机磷杀虫/螨剂,是全球使用最广泛的杀虫剂之一<sup>[17]</sup>。虽然截止到 2014 年底毒死蜱就已被禁止在蔬菜上使用,但其浓度水平在这 4 种农药中也是比较高的,并且被频繁检出,表明毒死蜱在该海域有较高的生产量和使用量。百菌清是一种广谱有机磷杀菌剂<sup>[18]</sup>,主要针对性地用于蔬菜、绿植及农作物的菌类控制方面,是蔬菜生产上应用最广的高效、低毒、广谱、保护性杀菌剂<sup>[19]</sup>,其检出频率和范围都比较大。氟乐灵属于二硝基苯胺除草剂,其药效在国内外都已得到认可,并已大面积应用<sup>[20]</sup>。虽然氟乐灵目前还未被列入 POPs 清单,但 2017 年世界卫生组织已经将氟乐灵列入了致癌物清单中。氟乐灵在绝大多数水体样品中都有检出,检出率为 94%,但其浓度水平远低于其他 3 种农药(图 2),这可能与氟乐灵的不稳定性有关<sup>[21]</sup>,其在水体中的半衰期很短,为几个小时,并且在日照下易发生光解。

整体来说,黄海海域 4 种农药的总浓度水平 [(211.2±99.37)  $\text{pg}/\text{L}$ ] 稍高于长江口 [(168.6±86.22)  $\text{pg}/\text{L}$ ],但是在数量级上处于同一个浓度水

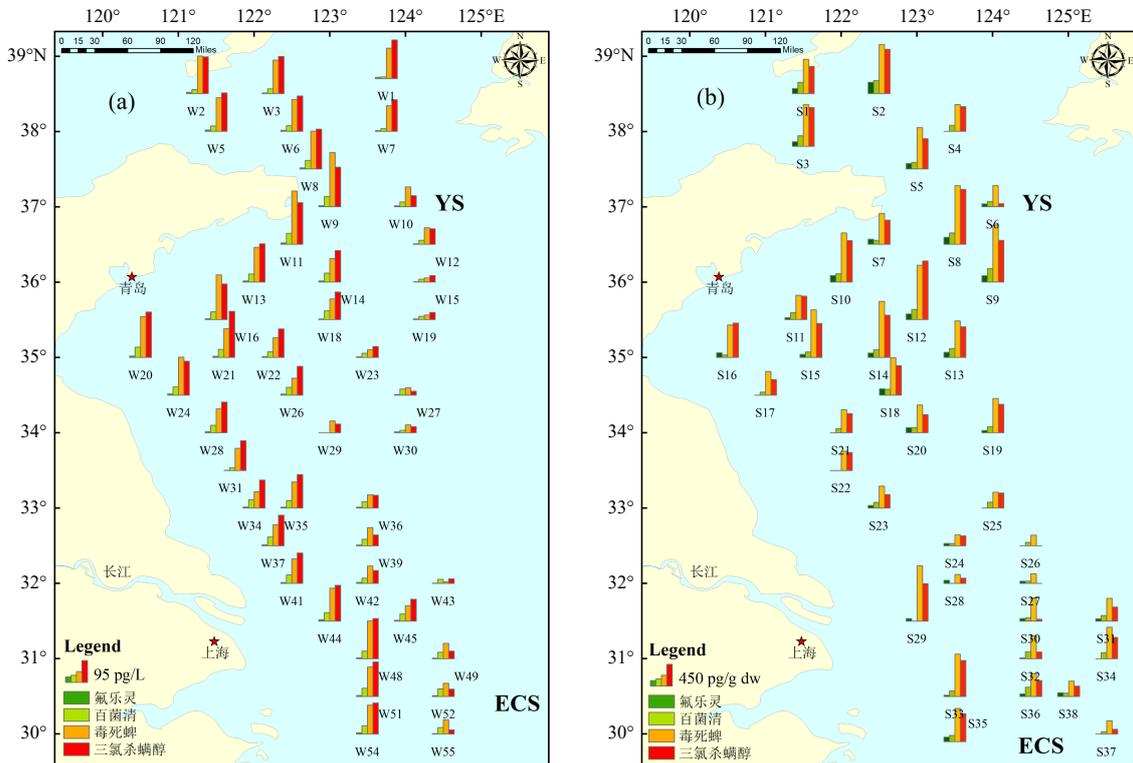


图2 黄海及长江口水体(a)与沉积物(b)4种农药浓度及空间分布

Fig. 2 The concentration and distribution of four pesticides in seawater (a) and sediment (b) from Yellow Sea and Yangtze River Estuary

平。空间分布上呈现由近岸向远岸逐渐减小的趋势,这意味着人类活动及陆源输入影响具有很大贡献。本研究的黄海和长江口海域4种农药污染程度和2016年8月渤海<sup>[10,22]</sup>相比,具有相同的数量级,但浓度均值比渤海(仅溶解相浓度范围为339.1~568.0 pg/L)低。另外,本研究的浓度水平远低于小清河(1.201~100.2) ng/L流域<sup>[23]</sup>。本研究的浓度水平高于北冰洋[(9~23) pg/L]<sup>[3]</sup>和南大洋(< MDLs)的表层海水污染水平<sup>[24]</sup>,均高出至少1个数量级。

由图2可知,黄海海域表层海水4种农药的污染程度稍高于长江口,且北黄海较为严重。4种农药总浓度的较高值区域位于黄海近岸的W9和W11站位,其浓度值分别为418.1 pg/L和406.8 pg/L。这可能是沿岸河流物质的输入以及人类活动排放所致,该海域邻近农药消费大省——山东省(www.stats.gov.cn)。山东是我国重要的蔬菜生产基地,农药的历史使用量占我国之最。南黄海4种农药总浓度水平低于北黄海,整体表现出沿岸高远岸低的分布特征,这说明沿岸陆源

输入的贡献较大,可能与沿海密切的农业活动排放有关。入海河流对海域近岸表层海水中4种农药的贡献也较明显,对于长江口海域,4种农药浓度最高值位于长江口近岸站位,这可能与长三角地区的高经济发展水平有关,并且长江三角洲流域也是我国主要的农业生产基地,农药的广泛使用导致对毗邻海域的污染输入。Sun等<sup>[25]</sup>报道了近年来农业活动促使长江三角洲地区的农药污染水平突增。黄海及长江口海域4种农药的浓度处于中等水平,这可能与其在该海域的生产和使用有关。除此之外,洋流也是影响其分布变化的一个因素。黄海近岸与外海有着不同的水动力格局。黄海沿岸流(主要指苏北沿岸流和长江冲淡水)携带大量营养盐和陆源物质在黄海与东海交界处进行大量的水体交换<sup>[26]</sup>。所以黄海复杂的水文环境和水动力条件会对农药的地球化学过程带来一定影响。

## 2.2 沉积物中4种农药含量及分布

黄海及长江口海域沉积物中4种农药均有检出。由图2可以看出,该海域沉积物中4种农

药残留普遍存在, 4 种农药含量范围为 215.2 ~ 2035 pg/g dw, 平均含量为 987.4 pg/g dw, 含量最低值出现在 S26 站位, 含量最高值出现在 S8 站位。毒死蜱在所有站位的沉积物样品中都有检出, 三氯杀螨醇的检出率为 94.63%, 百菌清的检出率次之, 为 91.89%, 氟乐灵的检出率最小, 为 78.43%。在所有农药中, 平均含量最高的是毒死蜱, 含量为(480.9±221.9) pg/g dw, 占 4 种农药总量的 51.04%, 而三氯杀螨醇含量为(365.5±229.4) pg/g dw, 仅次于毒死蜱, 占 4 种农药总量的 33.62%, 这是由于毒死蜱与三氯杀螨醇相比, 其水溶性更小, 更易于吸附在沉积物中<sup>[4]</sup>。百菌清和氟乐灵含量较低, 处于同一个含量水平, 含量均值分别为(91.20±51.89) pg/g dw 和(49.92±38.68) pg/g dw, 占 4 种农药总量的 10.07% 和 5.262%。

空间分布上, 黄海和长江口海域沉积物中 4 种农药的空间分布具有明显的区域差异特征, 长江口的整体水平 [(680.0±399.3) pg/g dw] 低于黄海海域 [(1147±477.1) pg/g dw]; 北黄海及南黄海中部的泥质区浓度普遍较高, 北黄海 S8 站位的农药总含量最高, 为 2035 pg/g dw, 另外, S12、S9、S2、S14 和 S10 站位的农药含量也较高, 均位于黄海的泥质区。在长江口海域, 近岸站位沉积物中 4 种农药含量较高, 这可能与长三角地区农业发展密切相关, 受河流输入影响较大。而远岸的 S31 和 S34 站位 4 种农药含量又有稍微增大的趋势, 这可能与泥质区颗粒物沉积环境有关<sup>[27]</sup>。本研究区域沉积物中 4 种农药含量水平远低于小清河(6.681 ~ 2973 ng/g dw)流域<sup>[23]</sup>和北京官厅水库(n.d. ~ 62.72 ng/g dw)<sup>[28]</sup>。

为了分析总有机碳(TOC)是否会对这 4 种农药的迁移和归趋产生影响, 对沉积物中 4 种农药含量与 TOC 之间的相关性进行了分析。如图 3 所示, 毒死蜱和三氯杀螨醇与 TOC 均具有良好的线性关系( $P < 0.05$ ), 不同采样位置的沉积物, 对应不同的 TOC 含量, 差别也比较大, 泥质区的沉积物颗粒 TOC 含量普遍较高, 而农药的含量也在此区域存在高值, 表明 TOC 可能会影响沉积物中农药的含量。这与 Hu 等<sup>[29]</sup>和 Zhong 等<sup>[6]</sup>对有机氯农药的发现相似。对于疏水性的有机

物而言, 它们更易吸附在具有高 TOC 含量且较小体积的沉积物上。通过沉积物粒径数据可知, 长江口海域沉积物颗粒大小整体比黄海海域大, 黄海海域的沉积条件更有利于这些有机污染物的积累, 但粒径大小( $D_{50}$ )与 4 种农药含量并无明显的相关性。

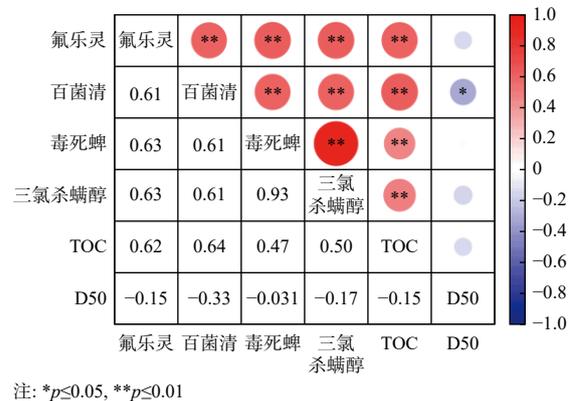


图 3 沉积物中 4 种农药含量、TOC 含量及粒度( $D_{50}$ )之间的相关性分析

Fig. 3 Correlation of four pesticides concentration, TOC concentration and  $D_{50}$  of sediments

农药含量由近岸至远岸呈现递增的趋势, 尤其是从沿海到中心泥质区, 大多数含量高值都出现在泥质区, 这与 Li 等<sup>[30]</sup>在黄海海域对卤代阻燃剂的研究结果相似。分析其原因: 通过山东半岛东端沿岸式分布的倾斜型沉积体, 部分黄河源泥沙从渤海输运进入北黄海, 并向南一直迁移传输至南黄海中部。有文献表明, 黄河源的泥沙颗粒物能传输至南黄海中部并沉积下来<sup>[31]</sup>。由于气旋型涡旋, 南黄海泥质区的沉积环境单一稳定, 水动力条件(黄海沿岸流、黄海暖水流等)也是控制其沉积环境的一大因素。在这些因素共同作用下, 进入海洋的颗粒物因大小不同而沉积于不同海域, 体积与质量较小的细颗粒物在水动力条件下能够远距离运输, 沉积于南黄海中部泥质区, 导致该海域出现高值区, 而大颗粒物则可能沉积于近岸区域<sup>[32]</sup>。除此之外, 黄海冷水团和气旋环流也会对黄海泥质区的沉积条件产生作用<sup>[33]</sup>。通过河流和远距离的扩散过程, 污染物附着在细颗粒物上传输到沉积区。

### 2.3 表层海水中 4 种农药的潜在生态风险

本文选取 2 种不同营养级的生物(甲壳类和

鱼类)作为评估海洋中农药的生态风险对象,美国生态毒理数据库(ECOTOX)对应敏感物种的 $LC_{50}$ 或 $EC_{50}$ 列于表4。由于毒死蜱对海洋物种的相关毒理数据目前还比较有限,因此,本文主要对其他3种农药的潜在生态风险进行了评估。结果表明,这3种农药对水生生物的 $RQ$ 都

小于0.001,其在海水中的浓度并未对水生生物构成直接威胁。百菌清的 $RQ$ 高于氟乐灵和三氯杀螨醇,均值是0.00077。在评价的3种农药中,黄海与长江口海域百菌清的风险高于其他两种农药,但整体对水生生物的生态风险比较低。

表4 农药对甲壳类和鱼类的毒理数据

Tab.4 Toxicity data for pesticides on crustaceans and fishes

农药	营养级	敏感物种	t/d	$LC_{50}(EC_{50})/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	暴露途径	$PNEC/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
氟乐灵	甲壳类	Cancer magister	4	330	海水	330
	鱼类	Cyprinodon variegatus	4	160	海水	160
百菌清	甲壳类	Amphiascus tenuiremis	4	26.72	海水	26.72
	鱼类	Cyprinodon variegatus	4	32	海水	32
三氯杀螨醇	甲壳类	Metapenaeus monoceros	4	138	海水	138
	鱼类	Cyprinodon variegatus	4	370	海水	370

### 3 结论

(1) 黄海及长江口海域表层海水中氟乐灵、毒死蜱、百菌清和三氯杀螨醇4种新型农药都有检出,总浓度范围为37.56~418.1 pg/L,其中浓度较高的为毒死蜱和三氯杀螨醇,浓度范围分别为(81.70±44.14) pg/L和(94.25±49.66) pg/L。空间分布上表现为近岸高、远岸低的特征,河流入海口及沿岸站位浓度较高。

(2) 黄海及长江口海域沉积物中普遍检出4种新型农药,总含量范围为215.2~2035 pg/g dw,平均含量较高的是毒死蜱和三氯杀螨醇,含量分别为(480.9±221.9) pg/g dw和(365.5±229.4) pg/g dw,分别占农药总量的51.04%和33.62%。含量高值主要位于泥质区,含量从沿海区域到中心泥质区呈现逐渐增加的趋势。

(3) 黄海海域农药检出浓度普遍高于长江口海域。生态风险评估结果显示,在评价的3种农药中,黄海与长江口海域百菌清的风险高于其他两种农药,但整体对水生生物的生态风险较低。

致谢: 本研究的数据及样品采集得到国家自然科学基金委员会共享航次计划项目(项目批准号: 41849901)的资助,该航次(航次编号: NORC2019-01)由“北斗”号科考船实施,在此一并致谢!

### 参考文献:

- [1] 李涓琳. 农药残留及其对环境的污染[J]. 环境与发展, 2017, 29(9): 56,58.
- [2] MORRIS A D, MUIR D C G, SOLOMON K R, et al. Current-use pesticides in seawater and their bioaccumulation in polar bear-ringed seal food chains of the Canadian Arctic[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2016, 35(7): 1695-1707.
- [3] ZHONG G C, XIE Z Y, CAI M H, et al. Distribution and air-sea exchange of current-use pesticides (CUPs) from East Asia to the high Arctic Ocean[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 259-267.
- [4] CARRATALÁ A, MORENO-GONZÁLEZ R, LEÓN V M. Occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and legacy and current-use pesticides in air from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain)[J]. Chemosphere, 2017, 167: 382-395.
- [5] ARINAITWE K, KIREMIRE B T, MUIR D C G, et al. Legacy and currently used pesticides in the atmospheric environment of Lake Victoria, East Africa[J]. Science of the Total Environment, 2016, 543: 9-18.
- [6] ZHONG G C, TANG J H, XIE Z Y, et al. Selected current-use pesticides (CUPs) in coastal and offshore sediments of Bohai and Yellow Seas[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1653-1661.
- [7] PUČKO M, STERN G A, BURT A E, et al. Current use pesticide and legacy organochlorine pesticide dynamics at the ocean-sea ice-atmosphere interface in resolute passage, Canadian Arctic, during winter-summer transition[J]. Science of the

- Total Environment, 2017, 580: 1460-1469.
- [8] STEHLE S, SCHULZ R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(18): 5750-5755.
- [9] 欧阳威, 鞠欣妍, 高翔, 等. 考虑面源污染的农业开发流域生态安全评价研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(3): 1194-1200.
- [10] 刘琳. 当前使用农药和卤代阻燃剂在渤海区域的时空分布特征研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2018.
- [11] WANG R Y, LUO Y Z, CHEN H J, et al. Environmental fate and impact assessment of thiobencarb application in California rice fields using RICEWQ[J]. Science of the Total Environment, 2019, 664: 669-682.
- [12] 程加德, 任晓鸣, 邱阳, 等. 太湖上游多氯联苯的分布、来源及风险评价[J]. 生态环境学报, 2020, 29(12): 2433-2440.
- [13] LI W H, SHI Y L, GAO L H, et al. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China[J]. Chemosphere, 2012, 89(11): 1307-1315.
- [14] ZHONG G C, TANG J H, XIE Z Y, et al. Selected current-use and historic-use pesticides in air and seawater of the Bohai and Yellow Seas, China[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, 119(2): 1073-1086.
- [15] HOFERKAMP L, HERMANSON M H, MUIR D C G. Current use pesticides in Arctic media; 2000-2007[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(15): 2985-2994.
- [16] CETIN B, OZER S, SOFUOGLU A, et al. Determination of Henry's law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(24): 4538-4546.
- [17] SAHA S, MONDAL A, MANDAL T. Study of formation of valuable organic products from bioremediation of chlorpyrifos by bacteria catalyzed by molybdenum and zinc salt[J]. Bioremediation Journal, 2019, 23(2): 118-129.
- [18] ESTELLANO V H, POZO K, EFSTATHIOU C, et al. Assessing levels and seasonal variations of current-use pesticides (CUPs) in the Tuscan atmosphere, Italy, using polyurethane foam disks (PUF) passive air samplers[J]. Environmental Pollution, 2015, 205: 52-59.
- [19] 王金莲, 陈恩祥, 赵志祥, 等. 百菌清在黄瓜上的残留降解特性研究[J]. 农业科技与信息, 2022(13): 44-47.
- [20] 孟庆顺. 气相色谱法快速测定食用调和油中氟乐灵残留量[J]. 湖北农业科学, 2020, 59(增刊1): 435-437.
- [21] AULAGNIER F, POISSANT L, BRUNET D, et al. Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): occurrence and concentrations in 2004[J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(2/3): 338-348.
- [22] LIU L, TANG J H, ZHONG G C, et al. Spatial distribution and seasonal variation of four current-use pesticides (CUPs) in air and surface water of the Bohai Sea, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 516-523.
- [23] ZHEN X M, LIU L, WANG X M, et al. Fates and ecological effects of current-use pesticides (CUPs) in a typical river-estuarine system of Laizhou Bay, North China[J]. Environmental Pollution, 2019, 252: 573-579.
- [24] BIGOT M, MUIR D C G, HAWKER D W, et al. Air-seawater exchange of organochlorine pesticides in the Southern Ocean between Australia and Antarctica[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(15): 8001-8009.
- [25] SUN J T, PAN L L, ZHAN Y, et al. Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 544: 670-676.
- [26] WANG Y J, LIU D Y, RICHARD P, et al. A geochemical record of environmental changes in sediments from Sishili Bay, northern Yellow Sea, China: anthropogenic influence on organic matter sources and composition over the last 100 years[J]. Marine Pollution Bulletin, 2013, 77(1/2): 227-236.
- [27] 李亚楠. 典型有机污染物在小清河及黄、东海的分布特征研究[D]. 烟台: 中国科学院烟台海岸带研究所, 2019.
- [28] XUE N D, XU X B, JIN Z L. Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir[J]. Chemosphere, 2005, 61(11): 1594-1606.
- [29] HU L M, ZHANG G, ZHENG B H, et al. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China[J]. Chemosphere, 2009, 77(5): 663-672.
- [30] LI Y N, ZHEN X M, LIU L, et al. Halogenated flame retardants in the sediments of the Chinese Yellow Sea and East China Sea[J]. Chemosphere, 2019, 234: 365-372.
- [31] YANG Z S, LIU J P. A unique Yellow River-derived distal subaqueous delta in the Yellow Sea[J]. Marine Geology, 2007, 240(1/2/3/4): 169-176.
- [32] HU L M, LIN T, SHI X F, et al. The role of shelf mud depositional process and large river inputs on the fate of organochlorine pesticides in sediments of the Yellow and East China seas[J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38(3): L03602.
- [33] SHI X F, CHEN C F, LIU Y G, et al. Trend analysis of sediment grain size and sedimentary process in the central South Yellow Sea[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, 47(14): 1202-1207.