兴凯湖地区作物中农药的残留特征及健康风险评价

王蔚青[1,2],王东红[1,2],刘权震[1],杜 川[1,2],林利华[1],谢咏昌[1,2]
1. 中国科学院生态环境研究中心,工业废水无害化与资源化国家工程研究中心,北京 100085
2. 中国科学院大学,北京 100049

摘 要:为探究黑龙江省兴凯湖地区作物中农药的残留现状,于 2022 年采集玉米、大豆和水稻作物样本,基于气相色谱质谱方法对这 3 种作物(玉米、水稻和大豆)中的 57 种农药的残留特征进行探究,并对籽粒中残留的农药进行健康风险评价。结果显示,在作物叶片和根中分别检出 19 种和 22 种农药残留,总浓度均值分别为 168.48 ng/g 和 484.88 ng/g。对比在作物叶片和根样本中定量检出的农药数量发现,在作物根中检出的农药数量均高于在叶片中检出的农药数量,其中马拉硫磷在叶和根样本中均有较高的浓度残留,浓度均值分别为 66.56 ng/g 和 209.37 ng/g。在所研究的 3 种作物中,无论是叶片还是根,水稻样本中残留的农药浓度均为最高。稻壳对农药有明显的阻留作用,在稻壳中共检出 10 种农药残留,而在大米(糙米)中仅检出 2 种农药残留,分别为马拉硫磷和稻瘟灵,浓度最大值分别为 30.00 ng/g 和 14.13 ng/g。对照我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021),马拉硫磷和稻瘟灵的残留浓度均低于最大残留限量(MRL),且非致癌风险商远小于 1,非致癌风险很低。

关键词:农药;残留;健康风险评价;水稻;玉米;大豆
中图分类号:X592;X820.4 **文献标志码**:A **文章编号**:1002-6002(2025)04-0175-12
DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2025.04.16

Residual Characteristics and Health Risk Assessment of Pesticides in Crops in the Xingkai Lake Area

WANG Weiqing[1,2], WANG Donghong[1,2], LIU Quanzhen[1], DU Chuan[1,2], LIN Lihua[1], XIE Yongchang[1,2]
1. National Engineering Research Center of Industrial Wastewater Detoxication and Resource Recovery, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: To explore the status of pesticide residues in crops in the Xingkai Lake area of Heilongjiang Province, samples of maize, soybean and paddy crops were collected in 2022, and the residue characteristics of 57 pesticides in three crops were explored based on gas chromatography mass spectrometer method, and the health risk assessment of residual pesticides in grains was carried out. The results showed that 19 and 22 pesticide residues were detected in crop leaves and roots, respectively, with average concentrations of 168.48 ng/g and 484.88 ng/g. A comparison of the number of pesticides quantified in crop leaf and root samples revealed that more pesticides were detected in roots than in leaves. Malathion was found in high concentrations in both leaf and root samples, with mean values of 66.56 ng/g and 209.37 ng/g for leaves and roots, respectively. Among the three studied crops, rice samples exhibited the highest pesticide residue concentrations in both leaves and roots. Rice husk demonstrated obvious retention effect on pesticides, and 10 pesticide residues were detected in rice husk, only 2 pesticide residues were detected in rice (brown rice), which were malathion and isoprothiolane pesticide residues, with the maximum concentrations of 30.00 ng/g and 14.13 ng/g, respectively. According to *National Food Safety Standard—Maximum Residue Limits for Pesticides in Food* (GB 2763-2021), the concentrations of malathion and isoprothiolane were lower than the maximum residue limit (MRL), the non-carcinogenic hazard quotient (HQ) was well below 1, indicating a very low non-carcinogenic risk.

Keywords: pesticides; residue; health risk assessment; paddy; maize; soybean

农药在农业生产中发挥着重要的作用,有效降低了农业损失。如果不使用农药,病虫害将导致 32%的作物遭受损失[1]。当前,我国农药年消费量达 40 万 t,但是农药的利用率仅为 40.6%[2],大量农药残留在环境中。残留在环境中的农药会发生转移,其中:水和土壤中的农药会

收稿日期:2024-04-08;**修订日期**:2024-09-11
基金项目:中国科学院先导 A 类专项(XDA28100503);中国博士后科学基金面上资助(2023M743708)
第一作者简介:王蔚青(1999-),女,北京人,在读硕士研究生。
通讯作者:王东红

先渗透到作物根部,再进入作物内部转运[3-4];大气中的农药会通过作物叶片的吸附作用或自身的表面沉降作用在作物体内积累[5-6]。研究显示,作物中的农药残留可能导致食品安全问题,甚至危害人体健康[7-8]。

水稻是中国重要的粮食作物之一,全国有一半以上人口以大米为主食。有研究表明,大米中存在多种农药残留现象,高达 34.11%的大米(糙米)样品中可检出农药残留[9]。在糙米中,稻瘟灵和多菌灵的检出率较高;在开展检测的 15 种有机磷农药中,有 9 种有机磷农药的检出率超过 50%[10]。姜朵朵[11]检测了水稻籽粒中 26 种农药的残留状况,发现水稻籽粒样品中最少可检出 7 种农药。此外,有研究显示,有机氯农药和唑类农药在大米中也有残留[11-13]。因此,大米中的农药残留情况不容小觑。

兴凯湖地区位于中国黑龙江省鸡西市,是黑龙江省重要的粮食产区。鸡西全市域内耕地面积超过 93.3 万 hm^2,其中兴凯湖农场耕地面积约为 3.8 万 hm^2。兴凯湖地区主要种植的粮食作物是水稻,同时还种植有玉米和大豆。当地水稻属于优质食用品种,其大米入口香糯,口感极佳。2013 年,原农业部正式批准对“兴凯湖大米”实施农产品地理标志登记保护[14]。兴凯湖地区农田灌溉用水主要来自地表排干及兴凯湖湖水[15-16],然而受周围农田过量施药影响,当前兴凯湖已受到严重的农药面源污染[15-16],兴凯湖湖水中已检出多种农药[17-19],周围农田土壤中也检出乙草胺和丁草胺残留[19-20],说明当前兴凯湖地区存在大量农药残留。但是,关于兴凯湖地区作物中是否存在农药残留,目前尚不明确。因此,兴凯湖地区大米中的农药残留情况及人类食用相关大米是否存在健康风险,都值得关注。

本研究基于气相色谱质谱方法,对兴凯湖地区 3 种主要作物(玉米、水稻和大豆)中的农药残留情况开展研究,探究农药在作物根部、叶片及籽粒中的残留特征,评价籽粒中残留的农药的健康风险,以期为兴凯湖地区农药合理施用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用农药标准品的具体信息如附录 A 表 A.1 所示。所用溶剂均为色谱纯级,包括正己烷(HEX)、丙酮、乙腈、甲苯和二氯甲烷(DCM),均采购自 Fisher Scientific 公司(美国)。回收率指示物氘代菲(Phe-d10)和氘代阿特拉津(Atrazine-d5)均采购自 Accustandard 公司(美国)。实验用超纯水由 RephiLe-J24617 超纯水机(上海乐枫,PURIST PRO)制得。其余试剂及耗材包括无水硫酸钠(上海国药集团,优级纯)、硅藻土(北京百灵威)、弗罗里硅土(Florisil)小柱(美国默克,6 mL,1 g)。

1.2 采样点分布与样品采集

于 2022 年在兴凯湖地区进行作物样品采集,包含 3 种作物样品,分别为玉米、大豆和水稻。采样点分别为 C1~C3(玉米作物采样点)、S1~S4(大豆作物采样点)和 P1~P7(水稻作物采样点),其中 P5~P7 采样点收集的是水稻籽粒样本。采样点分布如图 1 所示,具体采样信息见附录 A 表 A.2。作物样本采集采用五点采样法,中心采样点与四周 4 个采样点的距离约为 20 cm。此外,采样点设置避开农田边界,采集样本时确保植株完整。将采集到的作物样品用不锈钢剪刀分拣成根、叶和籽粒三部分,对同一采样点的样本作混合处理。用超纯水将根部残留的泥土洗净;用丙酮洗去水稻籽粒表面残留的有机物,并脱去稻壳。将样品在室温下风干或用冷冻干燥机冷干,随后用植物粉碎机粉碎,等待后续分析。

1.3 样品前处理

本研究采用快速溶剂萃取[21-22](Accelerated Solvent Extraction,ASE)方法对作物根和叶中的有机物进行萃取。准确称量一定量的待测样品和硅藻土加入萃取池中(硅藻土预先在 450 ℃下烘干 4 h),加入回收率指示物 Phe-d10 和 Atrazine-d5 各 200 ng,随后上机萃取(美国戴安,ASE 350)。

作物根和叶片的快速溶剂萃取条件为:萃取溶剂为正己烷-丙酮混合液(体积比为 1∶1);加热温度为 100 ℃;加热时长为 5 min;静态萃取时长为 5 min;萃取压力为 1 500 psi(1 psi = 6.895 kPa);60%池体体积冲洗;氮气吹扫时长为 120 s;萃取循环次数为 2 次[23]。萃取完成后,先用无水硫酸钠干燥提取液,并用旋转蒸发仪(德国 Heidolph)旋蒸至 2 mL。随后,用 Florisil 小柱对萃取液进行净化。Florisil 柱预先用 DCM 和 HEX 各 5 mL 进行活化,活化过程中注意避免柱床变干。将提取液全部转移至已活化的 Florisil

小柱内,然后用 DCM∶HEX=1∶1 的 15 mL 淋洗液淋洗。收集淋洗液并进行氮吹浓缩[23-24],加入 HEX 进行溶剂置换,定容至 0.5 mL 等待上机分析。

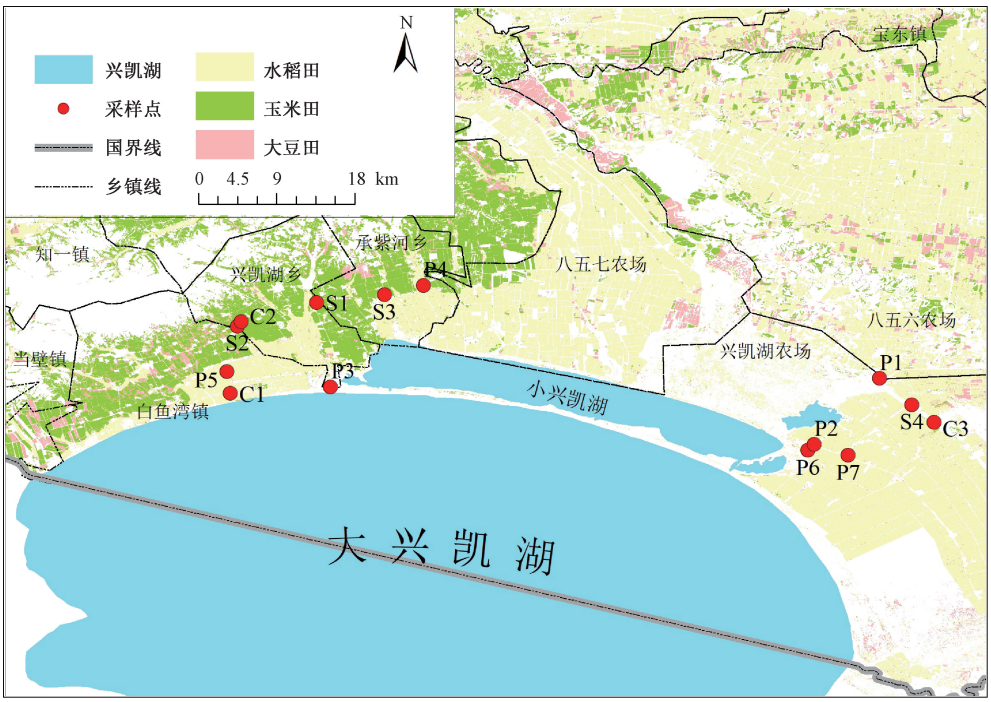

图 1 兴凯湖地区采样点示意图

Fig. 1 The sampling sites in the Xingkai Lake area

稻壳和去壳大米(糙米)的快速溶剂萃取方法采用的是在《食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量测定 气相色谱-质谱法》(GB 23200.9—2016)[25]基础上的改进方法,萃取条件为:萃取溶剂为乙腈(100%);加热温度为 80 ℃;加热时长为 5 min;静态萃取时长为 3 min;萃取压力为 1 500 psi;60%池体体积冲洗;氮气吹扫时长为 100 s;萃取循环次数为 2 次。萃取完成后,先用无水硫酸钠干燥提取液,并用旋转蒸发仪(德国 Heidolph)旋蒸至 2 mL。随后,用 Florisil 小柱对萃取液进行净化。对于 Florisil 柱,预先用乙腈和甲苯各 10 mL 进行活化,活化过程中注意避免柱床变干。将提取液全部转移至已活化的 Florisil 小柱内,然后用乙腈∶甲苯=3∶1 的 20 mL 淋洗液淋洗。收集淋洗液后,对其进行氮吹浓缩,加入 HEX 进行溶剂置换,最终定容至 0.5 mL 等待上机分析。

1.4 仪器分析与质量控制

采用气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦,6890N-5975B)进行分析。其中,色谱柱使用 DB-5MS 色谱柱(美国安捷伦,30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氦气;工作模式采用流速为 1.0 mL/min 的恒流模式;进样方式采用无分流进样,进样量为 1.0 μL。在全离子扫描(Scan)模式下进行定性识别,在选择离子模式(SIM)下进行定量分析[26-27]。将 57 种农药分为两组进行分析,具体分组方式见附录 A 表 A.1。A 组化合物的升温程序为:初始温度为 60 ℃,保持 2 min,先以 20 ℃/min 的速度升温至 150 ℃,再以 5 ℃/min 的速度升温至 250 ℃,最后以 15 ℃/min 的速度升温至 300 ℃,保持 2 min。B 组化合物的升温程序为:初始温度为 80 ℃,保持 2 min,先以 20 ℃/min 的速度升温至 160 ℃,再以 6 ℃/min 的速度升温至 280 ℃,保持 2 min。

本研究采用基质加标法,分别对作物根、叶、稻壳和大米(糙米)样品前处理方法进行验证。分别选取一定质量的根、叶、稻壳和大米(糙米)实际样品进行加标实验,每组设置 3 个平行样,根据仪器信噪比(S/N)为 3 时所对应的农药浓度计算各农药的检出限(LOD),根据 S/N 为 10 时所对应的农药浓度计算定量限(LOQ)。本实验中,57 种农药在根、叶、稻壳和大米(糙米)样本中的回收率范围为 63.8%~119.4%,每种农药的具体回收率如附录 A 表 A.1 所示。在前处理阶段,向实验样品中分别添加 Phe-d10 和 Atrazine-d5 作为回收率指示物,得到的回收率范围分别为 80.9%~

103.4%和 84.5%~102.9%。经验证,本研究建立的 GC-MS 方法标准曲线的线性范围较宽,相关系数能够达到定量分析要求(R^2>0.998)。

1.5 健康风险评价

本研究采用美国环保署(U.S. EPA)健康风险评价模型对大米(糙米)样本中的农药残留进行非致癌风险的危害商(HQ)评价,计算公式如下[28-29]:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad (1)$$

式中:ADD 为日均暴露剂量,本研究选择经口暴露途径进入人体的日均暴露剂量,mg/(kg·d);RfD 为参考剂量,取值参考 U.S. EPA 综合风险信息系统(IRIS)数据库,数据库中未涵盖的化合物的 RfD 值用每日允许摄入量(ADI)代替,mg/(kg·d)。

人体经口摄入途径的污染物日均暴露剂量计算方法为

$$ADD = \frac{C_i \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

式中:C_i 为大米籽粒中的污染物浓度,mg/kg;IR 为平均每日大米摄入量,成年人日均大米摄入量为 0.389 kg/d,儿童日均大米摄入量为 0.198 kg/d[30];EF 为暴露频率,365 d/a;ED 为暴露持续时间,70 a[30];BW 为中国人人均体重,成年人体重为 55.9 kg,儿童体重为 32.7 kg[29-30];AT 为平均暴露时间,365 d/a×70 a。

非致癌风险的 HQ 值一般取 1。当 HQ 大于 1 时,表示化学物质可能存在非致癌毒性危害;当 HQ 小于 1 时,表示化学物质的非致癌毒性危害可能不显著[29,31]。

2 结果与讨论

2.1 作物根、叶和大米籽粒中农药的残留特征

在作物叶片样品中检出的农药种类及浓度如图 2 所示。本研究在作物叶片样品中共检出 19 种农药,包括 9 种除草剂、6 种杀虫剂、3 种杀菌剂和 1 种植物生长调节剂,检出的农药总浓度均值为 168.47 ng/g。

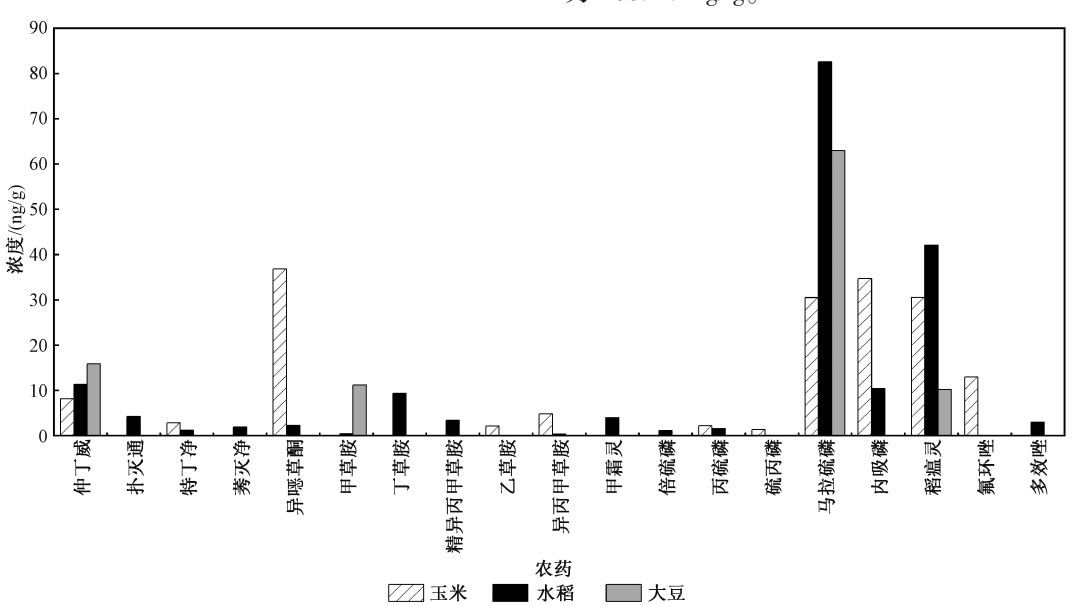

图 2 兴凯湖地区作物叶片中的农药残留特征

Fig. 2 Characteristics of pesticide concentration distribution in crops leaves in the Xingkai Lake area

在玉米叶片中共检出 11 种农药,检出的农药总浓度均值为 166.68 ng/g,有机磷和苯胺类农药的检出浓度占农药总浓度的比例较高。其中,马拉硫磷和内吸磷为主要检出有机磷类农药,异噁草酮为主要检出苯胺类农药,3 种农药在玉米叶片中的浓度均值分别为 30.45、34.66、36.82 ng/g。曾有学者在吉林省玉米叶片样品中同样检出了马拉硫磷残留,其浓度范围为 9.1~83.7 ng/g[32],与本研究结果相似。在水稻叶片样品中共检出 16 种农药,检出的农药总浓度均值为 179.00 ng/g。在水稻叶片中,有机磷类农药浓度占农药总浓度的比例最高,其中马拉硫磷为主要检出有机磷类

农药,其浓度均值为 82.55 ng/g。此外,杂环类农药在水稻叶片中的残留浓度也较高,其中稻瘟灵为主要检出杂环类农药,其浓度均值为 42.10 ng/g。在大豆叶片样品中仅检出 4 种农药,其中马拉硫磷为主要检出农药,其浓度均值为 62.93 ng/g。与水稻和玉米植株相比,大豆植株的叶片更为稀疏,同时大豆叶片在成熟期易脱落,这可能是导致农药在大豆叶片上的残留种类和浓度都低于水稻和玉米的主要原因之一。

在作物根样品中检出的农药种类及浓度如图 3 所示。本研究在采集到的作物根中共检出 22 种农药,包括 10 种除草剂、8 种杀虫剂、3 种杀菌剂和 1 种植物生长调节剂,农药总浓度均值为 484.87 ng/g。其中,抗蚜威和多效唑为作物根部检出率最高的两种农药,检出率均达 93%,浓度均值分别为 25.00 ng/g 和 39.96 ng/g。在玉米根样品中共检出 9 种农药,总浓度均值为 423.33 ng/g。主要检出农药为异噁草酮、马拉硫磷和多效唑,其在玉米根中的检出浓度均值分别为 70.09、111.77、126.92 ng/g。氨基甲酸酯类农药的检出浓度在玉米根农药总浓度中的占比也较高,主要为抗蚜威和异丙威,其浓度均值分别为 38.51 ng/g 和 47.58 ng/g。在水稻根样品中共检出 20 种农药,检出的农药总浓度均值达 747.09 ng/g。水稻根样品中检出的农药数量和浓度均高于其他两种作物。有机磷类农药和酰胺类农药的浓度占水稻根样品农药总浓度的比例较高,其中马拉硫磷和丁草胺是主要检出农药,其在水稻根中的浓度均值分别为 370.84 ng/g 和 281.87 ng/g。丁草胺是水稻田常用的除草剂。其他学者对兴凯湖地区水稻田土壤的研究也曾报道过丁草胺残留,最大浓度达 140.55 ng/g[20],说明丁草胺在兴凯湖地区的残留现象较为普遍。在本研究中,水稻根样品中的稻瘟灵平均残留浓度为 11.04 ng/g,而在先前的研究中发现,水稻根底部土壤中的稻瘟灵浓度均值为 3.82 ng/g[19],反映出稻瘟灵在水稻根中的残留浓度与在水稻根底部土壤中的残留浓度相似。INAO 等[33]得到了相似的研究结果。在大豆根样品中仅检出 8 种农药残留,总浓度均值为 72.24 ng/g。在大豆根样品中,唑类和氨基甲酸酯类农药的浓度占农药总浓度的比例较高,其中多效唑和抗蚜威是主要检出农药,其浓度均值分别为 33.46 ng/g 和 29.46 ng/g。对比 3 种作物的农药检出结果发现,大豆根中残留的农药数量和浓度最低,这可能与作物根系的不同有关。水稻和玉米都属于禾本科植物,其根系均为须根系,而大豆为非禾本科植物,其根系为直根系。

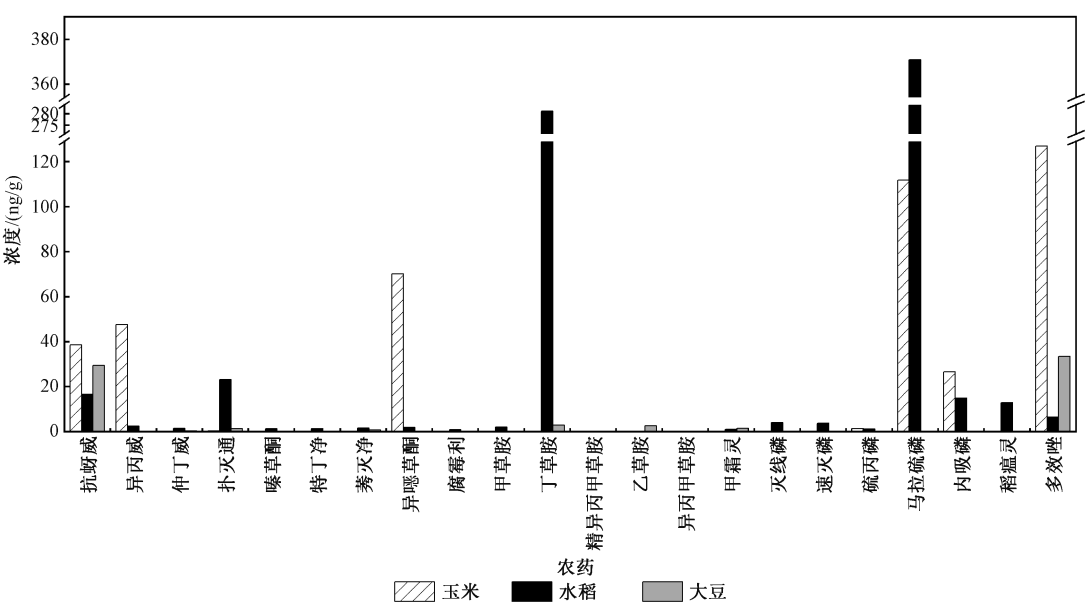

图 3 兴凯湖地区作物根中的农药残留特征

Fig. 3 Characteristics of pesticide concentration distribution in crops roots in the Xingkai Lake area

对比在 3 种作物叶片和根样品中定量检出的农药数量发现,在作物根样品中检出的农药数量均高于叶片样本。对比在作物叶片和根样品中定量检出的农药浓度发现,马拉硫磷在叶片和根样品中的残留浓度均较高,残留浓度均值分别为 66.56 ng/g 和 209.37 ng/g,在作物根中的残留浓

度明显高于叶片。对比不同作物中残留的农药浓度和数量发现,在水稻样品中,不论是农药残留的数量还是总浓度,均大于玉米和大豆样品。这可能与水稻的生长环境有关。稻田环境潮湿,导致水稻更易受到病虫害威胁[34],进而促使可能施用的农药种类更多、浓度更高,从而引发更为突出的农药残留问题。

在水稻稻壳样品中共检出 10 种农药残留(图 4)。由于稻壳样品在进行分析前经过了丙酮润洗,已排除稻壳表面沉积农药的影响,所以稻壳样品中检出的农药均为稻壳内残留的农药。检出的 10 种农药包含 5 种杀菌剂,分别为稻瘟灵、氟菌腈、丙环唑、己唑醇和三环唑。其中,稻瘟灵的残留浓度最高,为 140.88 ng/g;丙环唑的残留浓度也较高,为 59.82 ng/g。较高的杀菌剂类农药残留可能与水稻在成熟期往往被喷施多种杀菌剂以防治水稻瘟病有关,导致多种杀菌剂在稻壳中存在残留。

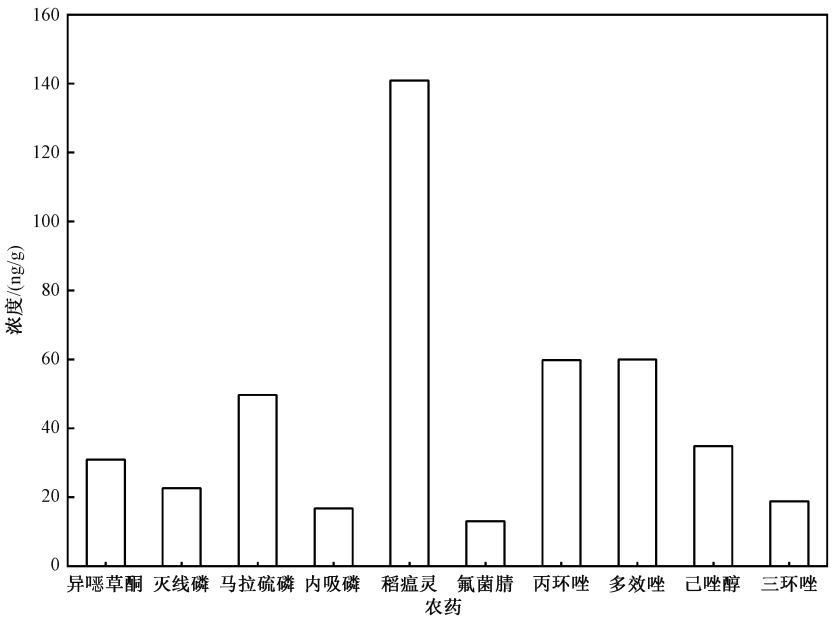

图 4 稻壳中的农药浓度分布特征

Fig. 4 Characteristics of pesticide concentration distribution in rice hulls

在本研究中,大米(糙米)样品中仅检出马拉硫磷和稻瘟灵残留。P5 和 P7 采样点检出了马拉硫磷残留,其浓度分别为 30.00 ng/g 和 9.60 ng/g;P5 和 P6 采样点检出了稻瘟灵残留,其浓度分别为 14.13 ng/g 和 10.03 ng/g。其他学者也曾报道过在大米中检出马拉硫磷和稻瘟灵残留的问题。YU 等[35]在东北松花江流域大米中检出了马拉硫磷残留(0.13 μg/kg),其检出浓度高于本研究;CAO 等[9]在糙米中检出了稻瘟灵残留(19.7 ng/g),其检出浓度与本研究检测结果相似。对比在水稻稻壳和大米(糙米)中检出的农药数量和浓度发现,水稻籽粒在经脱壳处理后,残留的农药数量和浓度明显降低,说明大部分农药在喷施过程中被稻壳阻留,仅少量农药进入籽粒内部,因而对水稻籽粒采取脱壳处理可以明显去除农药残留。

根据我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)[36]的规定,大米中的马拉硫磷和稻瘟灵的最大残留限量(MRL)分别为 0.1 mg/kg 和 1 mg/kg。本研究中的大米中马拉硫磷和稻瘟灵的检出浓度均远低于上述 MRL 值。调研发现,除本研究在大米(糙米)中检出了有机磷类农药马拉硫磷残留外,针对国内大米的类似研究中也常检出有机磷农药残留。CHEN 等[37]在华南地区和西南地区 70 个稻米样品和 70 个糙米样品中检测了 15 种农药的残留情况,发现有机磷类农药毒死蜱的浓度和检出率最高;CHEN 等[38]在对 2 520 份国内大米样品的检测中发现,有 9.3%的样品中含有 7 种有机磷农药;KHAMMANEE 等[10]在类似研究中发现,有机磷农药杀扑磷、三硫磷和毒死蜱的残留浓度较高;CAO 等[9]报道的有机磷农药水胺硫磷和三唑磷在糙米中的残留浓度范围分别为<LOD~0.624 4 mg/kg 和<LOD~0.730 5 mg/kg,检出的浓度均值

(0.0160 mg/kg 和 0.0019 mg/kg)未超过 MRL,但是在检出水胺硫磷的样本中有 51%的样本的检出浓度超过了 MRL,检出三唑磷的样本中有 75%的样本的检出浓度超过了 MRL。因此,有机磷农药在大米中的残留需引起注意,应加强对水稻生长过程的农药施用管理,同时加强对大米中农药残留情况的监测。

2.2 大米中农药残留的健康风险评价

本研究在大米(糙米)样品中仅检出了马拉硫磷和稻瘟灵残留,经过非致癌风险计算,残留农药的非致癌风险如表 1 所示。大米(糙米)中残留的马拉硫磷和稻瘟灵在成人和儿童暴露人群中的非致癌风险商均远小于 1,说明大米中残留的农药对成人和儿童的非致癌风险很低。

表 1 残留农药的非致癌风险

Table 1 Non-carcinogenic risk of residual pesticides

化合物	实测最大浓度/(ng/g)	RfD/[mg/(kg·d)]	ADD/[mg/(kg·d)]		非致癌风险商	
			成人	儿童	成人	儿童
马拉硫磷	30.00	0.02	2.09×10^{-4}	1.82×10^{-4}	1.04×10^{-2}	9.08×10^{-3}
稻瘟灵	14.13	0.10(ADI)	9.84×10^{-5}	8.56×10^{-5}	9.84×10^{-4}	8.56×10^{-4}

3 结论

本研究通过气相色谱质谱联用方法定量分析了 57 种农药在兴凯湖地区不同作物和不同作物部位中的残留特征,并对大米(糙米)中残留的农药进行了健康风险评价,具体结果如下:

1)作物叶片和根中分别检出 19 种和 22 种农药残留,并且 3 种作物根部检出的农药浓度均高于叶片。水稻作物无论是叶片中还是根中残留的农药总浓度在 3 种作物中均为最高。水稻中残留的农药主要为机磷类农药。

2)稻壳中共检出 10 种农药残留,其中杀菌剂的残留浓度较高,这可能与为防治稻穗瘟病而在水稻成熟期大量喷施杀菌剂有关。

3)大米(糙米)中检出了马拉硫磷和稻瘟灵农药残留,但残留浓度低于国家标准规定的 MRL 值,且非致癌风险很低。

参考文献(References):

[1] TUDI M, RUAN H D, WANG L, et al. Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18(3): 1112.

[2] ZHENG S, CHEN B, QIU X Y, et al. Distribution and Risk Assessment of 82 Pesticides in Jiulong River and Estuary in South China[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1 177-1 192.

[3] WALISZEWSKI S M. Residues of Lindane, HCH Isomers and HCB in the Soil After Lindane Application[J]. Environmental Pollution, 1993, 82(3): 289-293.

[4] SCHROLL R, BIERLING B, CAO G, et al. Uptake Pathways of Organic Chemicals from Soil by Agricultural Plants[J]. Chemosphere, 1994, 28(2): 297-303.

[5] SMITH K E, THOMAS G O, JONES K C. Seasonal and Species Differences in the Air—Pasture Transfer of PAHs[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(11): 2 156-2 165.

[6] RIEDERER M. Estimating Partitioning and Transport of Organic Chemicals in the Foliage/Atmosphere System: Discussion of a Fugacity-Based Model[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(6): 829-837.

[7] KAMEL F, HOPPIN J A. Association of Pesticide Exposure with Neurologic Dysfunction and Disease [J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112(9): 950-958.

[8] KIM K H, KABIR E, JAHAN S A. Exposure to Pesticides and the Associated Human Health Effects [J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 525-535.

[9] CAO Z Z, ZHENG X L, GUAN M Y, et al. Cumulative Risk Assessment of Dietary Exposure to Pesticide Residues in Brown Rice (*Oryza sativa* L.) from the Three Main Rice-Growing Regions in China During 2016-2020 [J]. Journal of Food Quality, 2022: 5902540.

[10] KHAMMANEE N, QIU Y L, KUNGSKULNITI N, et al. Presence and Health Risks of Obsolete and Emerging Pesticides in Paddy Rice and Soil from Thailand and China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(11): 3786.

[11] 姜朵朵.典型农药在我国三种粮食产地残留特征及膳食风险评估[D].北京:中国农业科学院,2021.

[12] 陈溪,程磊,曲世超,等.QuEChERS-液相色谱-质谱法快速筛查和确证大米中 205 种农药残留[J].色谱,2015,33(10):1 080-1 089.
CHEN Xi, CHENG Lei, QU Shichao, et al. Rapid Screening and Confirmation of 205 Pesticide Residues in Rice by QuEChERS and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography,2015,33(10):1 080-1 089.

[13] 胡春华,陈禄禄,李艳红,等.环鄱阳湖区水稻-土壤有机氯农药污染及健康风险评价[J].环境化学,2016,35(2):355-363.
HU Chunhua, CHEN Lulu, LI Yanhong, et al. Distribution and Health Risk Assessment of Organ Chlorine Pesticides in Rice and Soil in the Area Around Poyang Lake[J]. Environmental Chemistry, 2016,35(2):355-363.

[14] 农业部.2013 年第一批农产品地理标志产品公告信息:农业部公告 第 1925 号[A].2013-04-15.

[15] ZHU L J, ZHOU H X, XIE X Y, et al. Effects of Floodgates Operation on Nitrogen Transformation in a Lake Based on Structural Equation Modeling Analysis [J]. Science of the Total Environment, 2018, 631: 1 311-1 320.

[16] YANG Q, HUANG X L, WEN Z D, et al. Evaluating the Spatial Distribution and Source of Phthalate Esters in the Surface Water of Xingkai Lake, China During Summer[J]. Journal of Great Lakes Research, 2021, 47(2):437-446.

[17] 柴宁.农田排水对地表水环境影响的调查[J].中国环境监测,2024,40(3):134-145.
CHAI Ning. Investigation of the Impact of Cropland Drainage on Surface Water Environment [J]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40(3): 134-145.

[18] 王蔚青,徐雄,刘权震,等.农药施用对兴凯湖水中农药残留的影响及其风险评价[J].环境科学,2024,45(5):2 678-2 685.
WANG Weiqing, XU Xiong, LIU Quanzhen, et al. Effects of Pesticides Use on Pesticides Residues and Its Environmental Risk Assessment in Xingkai Lake (China)[J]. Environmental Science, 2024, 45(5): 2 678-2 685.

[19] WANG W Q, WANG D H, LIU Q Z, et al. Distribution Characteristics and Risk Assessment of 57 Pesticides in Farmland Soil and the Surrounding Water[J]. Toxics, 2024, 12(1):85.

[20] YU X F, ZHENG S J, ZHENG M J, et al. Herbicide Accumulations in the Xingkai Lake Area and the Use of Restored Wetland for Agricultural Drainage Treatment[J]. Ecological Engineering, 2018, 120: 260-265.

[21] FISHER J A, SCARLETT M J, STOTT A D. Accelerated Solvent Extraction: An Evaluation for Screening of Soils for Selected U.S. EPA Semivolatile Organic Priority Pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(4):1 120-1 127.

[22] GAN J, PAPIERNIK S K, KOSKINEN W C, et al. Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for Analysis of Pesticide Residues in Soil [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(18): 3 249-3 253.

[23] DI S S, SHI S C, XU P, et al. Comparison of Different Extraction Methods for Analysis of 10 Organochlorine Pesticides: Application of MAE-SPE Method in Soil from Beijing [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 95(1):67-72.

[24] HUBERT A, WENZEL K D, MANZ M, et al. High Extraction Efficiency for POPs in Real Contaminated Soil Samples Using Accelerated Solvent Extraction [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(6): 1 294-1 300.

[25] 国家卫生和计划生育委员会,农业部,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量测定 气相色谱-质谱法:GB 23200.9—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.

[26] LI Q, XU X, FANG Y Y, et al. The Temporal Changes of the Concentration Level of Typical Toxic Organics in the River Sediments Around Beijing[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2018, 12(6):8.

[27] XU H, LIU Y, XU X, et al. Spatiotemporal Variation and Risk Assessment of Phthalate Acid Esters (PAEs) in Surface Water of the Yangtze River Basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 836:155677.

[28] CHEN C, ZOU W B, CHEN S S, et al. Ecological and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in an Urbanized River Network of Shanghai, China[J]. Environmental Sciences Europe, 2020, 32(1):42.

[29] KHAN S, CAO Q, ZHENG Y M, et al. Health Risks of Heavy Metals in Contaminated Soils and Food Crops Irrigated with Wastewater in Beijing, China [J].

Environmental Pollution,2008,152(3):686-692.

[30] TANG L, DENG S H, TAN D, et al. Heavy Metal Distribution, Translocation, and Human Health Risk Assessment in the Soil-Rice System Around Dongting Lake Area, China[J]. Environmental Science and Pollution Research,2019,26(17):17 655-17 665.

[31] LIU J, ZHANG X H, TRAN H, et al. Heavy Metal Contamination and Risk Assessment in Water, Paddy Soil, and Rice Around an Electroplating Plant[J]. Environmental Science and Pollution Research,2011,18(9):16 23-1 632.

[32] 于锐. 吉林省典型黑土区土壤-玉米系统有机磷农药分布规律及健康风险评价[D]. 哈尔滨:中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所),2016.

[33] INAO K, IWAFUNE T, HORIO T, et al. Behavior of Isoprothiolane and Fipronil in Paddy Water, Soil, and Rice Plants After Nursery-Box or Submerged Applications[J]. Journal of Pesticide Science,2018,43(2):132-141.

[34] GONÇALVES A, GKRILLAS A, DORNE J L, et al. Pre- and Postharvest Strategies to Minimize Mycotoxin Contamination in the Rice Food Chain[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,2019,18(2):441-454.

[35] YU R, LIU Q, LIU J S, et al. Concentrations of Organophosphorus Pesticides in Rice (*Oryza sativa*) and Human Health Risk Assessment from Songhua River, Northeast China[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal,2016,22(2):312-322.

[36] 国家卫生健康委员会,农业农村部,国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量:GB 2763—2021[S]. 北京:中国标准出版社,2021.

[37] CHEN G Q, SHI L, WANG J C, et al. Pesticide Residues in Rice Planted in South and Southwest China[J]. Food Additives & Contaminants: Part B,2023,16(2):176-184.

[38] CHEN C, LI Y, CHEN M X, et al. Organophosphorus Pesticide Residues in Milled Rice (*Oryza sativa*) on the Chinese Market and Dietary Risk Assessment[J]. Food Additives & Contaminants: Part A,2009,26(3):340-347.

附录 A

表 A.1 57 种农药的具体信息

Table A.1 Specific information of 57 pesticides

分组	编号	中文名	英文名	CAS 号	分类	定量离子 *m/z*	定性离子 *m/z*	保留时间/min	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)	回收率/%				品牌
											根	叶片	稻壳	大米(糙米)	
A 组	1	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	有机磷类杀虫剂	278	153,169	19.728	0.005	0.01	89.19	88.60	96.02	79.06	AccuStandard
	2	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	有机磷类杀虫剂	185	187,220	8.066	0.002 5	0.005	91.87	92.61	93.51	92.39	AccuStandard
	3	二嗪磷	Diazinon	333-41-5	有机磷类杀虫剂	304	137,179	15.823	0.005	0.01	95.13	89.83	100.17	93.59	AccuStandard
	4	灭线磷	Ethoprop	13194-48-4	有机磷类杀虫剂	158	200,242	13.043	0.01	0.025	96.71	77.72	94.12	96.45	AccuStandard
	5	速灭磷	Mevinphos	7786-34-7	有机磷类杀虫剂	127	192,164	9.643	0.01	0.025	64.31	73.00	94.17	96.36	AccuStandard
	6	丙硫磷	Tokuthion	34643-46-4	有机磷类杀虫剂	309	267,162	23.088	0.01	0.025	92.95	75.56	97.54	92.52	AccuStandard
	7	毒壤磷	Trichloronate	327-98-0	有机磷类杀虫剂	297	269,109	20.229	0.005	0.01	97.37	67.97	98.99	94.10	AccuStandard
	8	甲拌磷	Phorate	298-02-2	有机磷类杀虫剂	260	121,231	14.205	0.01	0.025	88.42	63.82	71.47	94.83	AccuStandard
	9	硫丙磷	Bolstar	35400-43-2	有机磷类杀虫剂	322	156,140	25.485	0.01	0.025	96.58	74.81	89.85	86.15	AccuStandard
	10	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	有机磷类杀虫剂	173	158,143	19.035	0.025	0.05	73.00	68.70	90.04	95.87	AccuStandard
	11	内吸磷	Demeton	8065-48-3	有机磷类杀虫剂	88	89,171	12.635	0.01	0.025	67.88	74.81	94.58	92.50	AccuStandard
	12	皮蝇磷	Ronnel	299-84-3	有机磷类杀虫剂	285	287,125	18.448	0.005	0.01	98.73	80.60	100.13	80.93	AccuStandard
	13	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	有机磷类杀虫剂	322	202,238	13.608	0.001	0.002 5	83.89	69.69	106.58	101.77	AccuStandard
	14	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	有机磷类杀虫剂	314	316,197	16.902	0.001	0.002 5	96.74	92.51	89.76	92.31	AccuStandard
	15	另丁津	Sebuthylazin	7286-69-3	三嗪类除草剂	200	229,202	16.556	0.002 5	0.01	94.36	85.28	112.88	67.55	AccuStandard
	16	莠灭净	Ametryn	834-12-8	三嗪类除草剂	212	227,170	17.839	0.002 5	0.01	90.56	92.96	90.89	95.07	AccuStandard
	17	扑灭津	Propazine	139-40-2	三嗪类除草剂	214	216,229	15.188	0.005	0.01	101.87	93.25	100.80	66.10	AccuStandard
	18	扑灭通	Prometon	1610-18-0	三嗪类除草剂	210	225,168	14.979	0.005	0.01	100.01	89.88	97.73	67.64	AccuStandard
	19	西玛津	Simazine	122-34-9	三嗪类除草剂	201	202,186	14.954	0.01	0.025	86.04	96.73	97.68	67.11	AccuStandard
	20	二甲草胺	Dimethachlor	50563-36-5	酰胺类除草剂	134	197,132	16.933	0.002 5	0.01	80.03	76.57	103.35	75.58	AccuStandard
	21	精异丙甲草胺	s-Metolachlor	87392-12-9	酰胺类除草剂	162	238,240	18.695	0.002 5	0.01	95.79	93.49	94.59	91.63	AccuStandard
	22	吡唑草胺	Metazachlor	67129-08-2	酰胺类除草剂	132	133,209	20.071	0.01	0.05	83.45	92.16	98.18	82.77	AccuStandard
B 组	23	特丁噻草隆	Tebuthiuron	34014-18-1	杂环类除草剂	156	171,74	12.625	0.01	0.025	89.10	75.38	111.26	112.10	AccuStandard
	24	除螨酯	Fenson	80-38-6	杂环类杀虫剂	141	77,268	18.024	0.002 5	0.01	98.04	103.38	98.65	71.78	Anpel

续表

分组	编号	中文名	英文名	CAS 号	分类	定量离子 m/z	定性离子 m/z	保留时间/min	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)	回收率/%				品牌
											根	叶片	稻壳	大米(糙米)	
	25	稻瘟灵	Isoprothiolane	50512-35-1	杂环类杀菌剂	118	162,189	19.896	0.001	0.002 5	101.73	97.11	86.21	89.78	AccuStandard
	26	氟菌腈	Fludioxonil	131341-86-1	杂环类杀菌剂	248	154,127	25.934	0.005	0.025	99.92	64.31	102.59	77.88	AccuStandard
	27	嘧菌酯	Picoxystrobin	117428-22-5	杂环类杀菌剂	335	146,145	24.446	0.005	0.025	87.31	89.97	97.38	97.00	AccuStandard
	28	甲草胺	Alachlor	15972-60-8	酰胺类除草剂	160	188,237	17.378	0.005	0.01	96.52	90.39	99.17	95.54	AccuStandard
	29	苯噻草胺	Mefenacet	73250-68-7	酰胺类除草剂	192	136,120	25.562	0.002 5	0.005	98.74	97.28	94.04	96.04	AccuStandard
	30	丙草胺	Pretilachlor	51218-49-6	酰胺类除草剂	202	238,262	20.297	0.005	0.01	100.00	91.00	101.02	99.56	RHAWN
	31	稻瘟酰胺	Fenoxanil	115852-48-7	酰胺类杀菌剂	189	191,293	21.396	0.002 5	0.01	97.59	100.83	101.76	74.52	Anpel
	32	丁草胺	Butachlor	23184-66-9	酰胺类除草剂	176	160,188	19.213	0.001	0.002 5	89.64	94.86	105.80	106.83	AccuStandard
	33	噁草酮	Oxadiazon	19666-30-9	酰胺苯胺类除草剂	175	258,177	20.624	0.001	0.002 5	98.08	98.04	96.81	93.35	Anpel
	34	腐霉利	Procymidone	32809-16-8	酰胺苯胺类杀菌剂	283	285,284	23.631	0.005	0.025	91.38	83.24	100.01	93.21	AccuStandard
	35	环莠隆	Cycluron	8015-55-2	酰胺类除草剂	72	89,127	13.631	0.005	0.01	94.67	95.72	101.57	80.00	AccuStandard
	36	甲霜灵	Metalaxyl	57837-19-1	酰胺类杀菌剂	206	132,160	16.179	0.002 5	0.01	87.19	98.44	93.85	90.19	RHAWN
	37	噻嗪酮	Buprofezin	69327-76-0	酰胺类杀虫剂	172	175,305	25.861	0.01	0.025	97.29	90.79	97.69	98.01	AccuStandard
	38	乙草胺	Acetochlor	34256-82-1	酰胺类除草剂	146	162,132	15.301	0.001	0.002 5	93.63	102.35	97.52	83.53	AccuStandard
	39	异丙甲草胺	Metolachlor	51218-45-2	酰胺类除草剂	238	162,240	17.194	0.002 5	0.01	86.10	99.36	110.06	119.45	AccuStandard
B 组	40	异噁草酮	Dimethazone	81777-89-1	酰胺苯胺类除草剂	204	125,127	13.302	0.001	0.002 5	98.28	98.29	103.02	91.91	AccuStandard
	41	阿特拉津	Atrazine	1912-24-9	三嗪类除草剂	200	215,202	13.372	0.001	0.002 5	85.54	95.01	100.98	84.31	AccuStandard
	42	扑草净	Prometryn	7287-19-6	三嗪类除草剂	241	226,184	16.102	0.001	0.002 5	92.99	93.31	101.06	92.28	AccuStandard
	43	嗪草酮	Metribuzin	21087-64-9	三嗪类除草剂	198	199,103	15.826	0.002 5	0.01	91.76	105.36	99.62	79.56	Anpel
	44	特丁净	Prebane	886-50-0	三嗪类除草剂	226	185,241	20.575	0.005	0.01	86.72	92.28	100.89	71.03	AccuStandard
	45	西草净	Simetryn	1014-70-6	三嗪类除草剂	170	198,213	15.875	0.001	0.002 5	91.91	94.71	93.29	90.56	AccuStandard
	46	莠去津	Gesatamine	1610-17-9	三嗪类除草剂	196	211,169	13.477	0.002 5	0.01	71.70	71.97	97.87	93.31	AccuStandard
	47	丙环唑	Propiconazole	60207-90-1	唑类杀菌剂	259	261,173	22.391	0.005	0.01	96.46	99.69	98.59	70.42	AccuStandard
	48	多效唑	Paclobutrazol	76738-62-0	唑类植物生长调节剂	236	125,167	19.278	0.002 5	0.005	103.35	86.35	87.33	76.70	AccuStandard
	49	氟环唑	Epoxiconazole	133855-98-8	唑类杀菌剂	111	138,165	23.477	0.005	0.01	90.09	93.70	89.28	78.03	TMRM
	50	己唑醇	Anvil	79983-71-4	唑类杀菌剂	214	83,216	20.406	0.005	0.025	109.54	94.24	101.02	102.14	Anpel
	51	三环唑	Tricyclazole	41814-78-2	唑类杀菌剂	162	189,161	20.041	0.002 5	0.005	84.86	103.35	105.05	97.71	AccuStandard
	52	戊唑醇	Tebuconazole	107534-96-3	唑类杀菌剂	250	252,125	23.133	0.005	0.01	93.58	93.29	79.76	85.92	AccuStandard
	53	烯效唑	Uniconazole	83657-22-1	唑类植物生长调节剂	234	70,236	20.843	0.005	0.025	101.77	80.20	96.26	99.15	Anpel
	54	残杀威	Propoxur	114-26-1	氨基甲酸酯类杀虫剂	110	152,111	7.488	0.005	0.01	68.20	84.80	88.79	86.57	AccuStandard
	55	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	氨基甲酸酯类杀虫剂	166	72,238	17.981	0.002 5	0.01	84.28	88.60	111.67	95.10	AccuStandard
	56	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5	氨基甲酸酯类杀虫剂	121	136,103	8.057	0.002 5	0.01	96.14	93.03	92.77	85.22	AccuStandard
	57	仲丁威	Baycarb	3766-81-2	氨基甲酸酯类杀虫剂	121	122,150	9.291	0.002 5	0.01	96.41	85.79	88.92	89.33	AccuStandard

表 A.2 兴凯湖地区各采样点位置及所采集作物种类

Table A.2 Locations of sampling sites and crop species in Xingkai Lake area

编号	采样点位置	经度 E/(°)	纬度 N/(°)	作物种类	采样时期
S1	承紫河农场	132.291 722	45.436 892	大豆作物	生长期
S2	白鱼湾农场	132.209 365	45.413 395	大豆作物	成熟期
S3	承紫河农场	132.363 748	45.445 875	大豆作物	成熟期
S4	兴凯湖农场	132.907 559	45.328 652	大豆作物	成熟期
C1	白鱼湾农场	132.207 321	45.334 397	玉米作物	生长期
C2	白鱼湾农场	132.215 229	45.419 064	玉米作物	成熟期
C3	兴凯湖农场	132.931 234	45.312 317	玉米作物	成熟期
P1	兴凯湖农场	132.878 760	45.366 899	水稻作物	生长期
P2	兴凯湖农场	132.807 147	45.288 541	水稻作物	生长期
P3	长林子农场	132.284 454	45.348 337	水稻作物	生长期
P4	承紫河农场	132.403 182	45.454 134	水稻作物	生长期
P5	白鱼湾农场	132.201 172	45.365 331	水稻作物	成熟期
P6	兴凯湖农场	132.799 877	45.282 703	水稻作物	成熟期
P7	兴凯湖农场	132.841 185	45.277 148	水稻作物	成熟期