

# 安徽某草莓基地土壤中农药残留特征及风险评价

武旭斌, 孙庆, 史陶中, 马鑫, 李学德, 花日茂\*

(农产品质量安全安徽省重点实验室, 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

**摘要:** **目的** 调查安徽某草莓基地土壤中的农药残留状况, 评估其农药残留风险。**方法** 采用超高效液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法, 对采集的 205 份土壤样品中的农药残留进行检测分析, 并用环境标准值计算法评估草莓基地农药残留风险。**结果** 该地区 205 份土壤样品中有 179 份样品检出农药残留, 检出率 87.31%; 有 29 种农药被检出, 其中检出频率较多的是咯菌腈、腐霉利和苯醚甲环唑 3 种杀菌剂, 检出率分别为 83.90%、87.32%、87.32%, 对土壤质量及种植作物安全构成一定危害风险。对于表层土(0~20 cm)范围, 其浅表层土(0~10 cm)与深表层土(10~20 cm)中的农药残留存在差异, 大部分浅表层土中的农药残留浓度高于深表层土。**结论** 该草莓基地由于杀菌剂等农药的长期使用, 对土壤质量安全构成风险隐患, 需要对高风险农药加强关注。**关键词:** 草莓; 土壤; 农药残留; 风险评估

## Characteristics and risk assessment of pesticide residues in soil of a strawberry base in Anhui province

WU Xu-Bin, SUN Qing, SHI Tao-Zhong, MA Xin, LI Xue-De, HUA Ri-Mao\*

(Key Laboratory of Anhui Agricultural Product Quality and Safety, School of Resource and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the status of pesticide residues in soil of a strawberry base in Anhui province and evaluate the risk of pesticide residues. **Methods** The pesticide residues in the collected 205 soil samples were detected and analyzed by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry. The risk of pesticide residues in strawberry base was evaluated and calculated by environmental standard value method. **Results** Pesticide residues were detected in 179 samples out of 205 soil samples in the region, with a detection rate of 87.31%. There were 29 kinds of pesticides detected, and the most detected fungicides were fludioxonil, profoundyl and difenocycloazole, with detection rates of 83.90%, 87.32% and 87.32%, respectively, which posed a certain risk to soil quality and safety and planting crops. For the range of surface soil (0–20 cm), the pesticide residues in the shallow surface soil (0–10 cm) and deep surface soil (10–20 cm) were also different, and the pesticide residue concentration in the most of the shallow surface soil was higher than that in the deep surface soil. **Conclusion** Due to the long-term use of pesticides such as fungicides, the strawberry base poses hidden risks to soil quality and safety, and it is necessary to pay more attention to high-risk pesticides. **KEY WORDS:** strawberry; soil; pesticide residues; risk assessment

基金项目: 安徽省农业科技竞争力项目(20803005)

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Competitiveness Project of Anhui Province (20803005)

\*通信作者: 花日茂, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留与环境毒理。E-mail: rimaohua@ahau.edu.cn

\*Corresponding author: HUA Ri-Mao, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Anhui Agricultural Product Quality and Safety, School of Resource and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China. E-mail: rimaohua@ahau.edu.cn

## 0 引言

草莓属于蔷薇科,草莓属,多年生草本植物,草莓果肉鲜美,营养丰富,深受消费者的青睐,我国草莓的年产量位居世界第一,草莓也是山东、安徽、浙江等地农民的致富产业<sup>[1]</sup>。但是草莓种植过程易发生多种病虫害,比如白粉病、灰霉病、红蜘蛛、蚜虫、粉虱等,所以需要喷洒不同农药来控制病虫害。由于对施药规范和质量安全缺乏足够的认识,不合理使用农药的现象时有发生,因此带来农药残留问题<sup>[2-6]</sup>。在农田生态环境中,土壤与植物相互联系紧密,形成互动的物质交换系统。土壤中农药残留作为植物生长的媒介,可被植物吸收进入食物链,影响农产品质量安全<sup>[7-8]</sup>。近年来,关于我国土壤介质中农药残留的报道较多,部分农药在土壤中很难降解,而且土壤中的农药也会向大气<sup>[9-10]</sup>和水体环境中转移<sup>[11-15]</sup>。但关于草莓种植土壤中的农药残留状况鲜见报道。为明确草莓种植基地土壤中的农药残留状况,本研究选取安徽某草莓基地采集地多个土壤样本,利用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)和气相色谱-串联质谱法(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS),对土壤中农药的残留量进行检测<sup>[16-20]</sup>,旨在掌握草莓种植土壤中的农药残留状况及风险情况,以期为草莓的安全种植提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 土壤样品采集

在安徽某草莓生产基地 5000 亩范围内,以种植户为采样单元,采用 GPS 定位每个样品的空间位置,每个采样单元按五点布点法进行取样,每个样点采集土壤深度为 0~10 cm 和 10~20 cm 土样各 1 kg。草莓种植前第 1 次共采集土壤样本 205 份;草莓成熟期第 2 次共采集土壤样本 8 份。将土壤样本中的碎石及动植物残体剔除,再分别将土壤深度为 0~10 cm 和 10~20 cm 的五点样品混匀后按照四分法缩分至 0.5 kg,自然风干后碾碎并用孔径为 2 mm 的筛子过滤,保留 0~10 cm 和 10~20 cm 样品各 100 g,同时分别将 0~10 cm 和 10~20 cm 样品各取得 50 g 混匀得到 0~20 cm 土壤样品 100 g,然后将所有样品放置于冷库(-20 °C)中保存待分析检测。

#### 1.1.2 仪器与试剂

UPLC-TQMS 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); 7890B-7000C 气相色谱-串联质谱仪(美国 Agilent 公司); JY4002 电子天平(上海良平仪器仪表有限公司); IKA RV8 旋转蒸发器(艾卡仪器设备有限公司); KQ-600B 超声波清洗仪(昆山市超声波仪器有限公司);

SC-3610 低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)。

乙腈、正己烷、丙酮(色谱纯)、氯化钠(分析纯)(西陇科学有限公司); N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA, 分析纯,合肥吉嘉生物技术有限公司); 异丙威、啉霉胺、百菌清等 32 种农药标准品(纯度 96%~99.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理方法

超高效液相色谱-串联质谱分析样品:(1)提取:在 50 mL 离心管加入 5.0 g 样品,再加 20 mL 乙腈振荡 30 min 后,4000 r/min 离心,上清液待净化。(2)净化:取 1 mL 待净化的上清液和 100 mg PSA 于 2 mL 离心管中,涡旋 2 min,超声 5 min,12000 r/min 离心,过 0.22 μm 滤膜后待超高效液相色谱-串联质谱法分析检测。

气相色谱-串联质谱分析样品:(1)提取:在 50 mL 离心管加入 10.0 g 样品,再加 20 mL 乙腈,超声提取 20 min,加入 5 g 氯化钠振荡摇匀后 4000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。(2)净化:取 10 mL 上清液浓缩尽干,用 2 mL 正己烷溶解残余物待净化。分别用 5 mL 正己烷:丙酮=9:1 (V:V,下同)和 5 mL 正己烷淋洗佛罗里硅土柱,将待净化液上样,用 10 mL 正己烷:丙酮=9:1 分多次淋洗浓缩瓶,通过淋洗小柱并收集淋洗液,再将淋洗液浓缩尽干后用正己烷定容至 5 mL,待气相色谱串联质谱分析检测。

#### 1.2.2 分析条件

超高效液相色谱串联质谱条件:

色谱条件: Waters ACQUITY UPLCRBEH C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1mm, 1.7 μm),柱温为: 40 °C,流速: 0.3 mL/min,进样量: 5 μL,流动相为乙腈:0.1%甲酸水溶液=50:50 (V:V)。

质谱条件: 电离方式为电喷雾离子化,离子极性: ESI<sup>+</sup>; 毛细管电压: 1.0 kV; 离子源温度: 150 °C; 锥孔反吹气流量: 50 L/hr; 脱溶剂气温度: 400 °C; 脱溶剂气流量: 800 L/hr; 监测模式: 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)。其余检测条件如表 1 所示。

气相色谱串联质谱条件:

色谱条件部分: Agilent HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),总流量: 9 mL/min,进样方式: 脉冲分流,进样脉冲压力: 25 psi,时间: 0.75 min,分流比: 5:1,分流流量 5 mL/min,程序升温: 40 °C保持 1 min,以 40 °C/min 速率上升至 180 °C,以 20 °C/min 速率上升至 210 °C,以 3 °C/min 速率上升至 230 °C,保持 1 min,以 40 °C/min 速率上升至 280 °C,保持 10 min,隔垫吹扫流量: 3 mL/min,进样口温度: 280 °C。

质谱条件部分: 离子源温度: 280 °C,灯丝发射电流: 70 eV。采集方式: 选择离子检测模式; 5 种农药的定量离子、定性离子、驻留时间如表 2 所示。

表 1 HPLC-MS/MS 检测条件

Table 1 Detection conditions of high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

农药名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 /eV	碰撞电压 /eV
异丙威	194.1	95.1*/137.1	15	14/8
嘧霉胺	200	107*/82	42	24/24
啶虫脒	223	126*/56.1	23	20/15
嘧菌环胺	226	93*/108	47	33/25
氟啶虫酰胺	230.12	174.03*/203.06	28	26/22
咯菌腈	249.1	229.1*/158.1	7	10/28
吡虫啉	256.1	209.1*/175.1	23	15/20
腐霉利	284.1	256.1*/67.1	33	17/28
腈菌唑	289.1	70.2*/125.1	25	19/32
戊唑醇	308	70.1*/125	31	22/40
醚菌酯	314.1	206*/116	15	7/12
氟硅唑	316	247*/165	27	18/28
氰霜唑	325	107.9*/261	20	20/10
烯唑醇	326.1	70.2*/159	37	25/34
异菌脲	330	244.7*/288	12	16/15
丙环唑	342	159*/69	37	34/22
噻螨酮	353	228.1*/168.1	21	14/26
乙螨唑	360.1	140.8*/304	34	28/18
哒螨灵	365.1	147.1*/309.1	19	24/12
四氟醚唑	372	159*/70.1	32	30/20
咪鲜胺	376	70.1*/307.1	22	34/16

表 1(续)

农药名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 /eV	碰撞电压 /eV
烯酰吗啉	388.1	300.9*/165	30	20/30
嘧菌酯	404	372*/329	17	15/30
苯醚甲环唑	406	251.1*/111.1	37	25/60
氟啶胺	464.8	373*/338.1	23	26/47
茚虫威	528	203*/150	25	40/22
氟啶虫胺腈	276.1	213*/260.7	30	15/10

注: \*为定量离子。

表 2 GC-MS/MS 检测条件

Table 2 Detection conditions of gas chromatography-tandem mass spectrometry

农药名称	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	驻留时间/ms
百菌清	265.8	167.8	10
六六六	216.9	181	10
克菌丹	151	80	10
滴滴伊	246.1	176.2	10
滴滴涕	234.9	165	10

1.2.3 农药残留标准限量的计算公式

参照杨永泰<sup>[21]</sup>环境标准值方法, 按照食物中农药的最高安全浓度推算土壤中农药残留标准限量 (soil environmental standard, SES)如公式(1):

$$SES = 3.2 \times 10^{-3} \frac{K \times LD_{50}}{Q} \quad (1)$$

式中,  $K$ : 单位土重的草莓产量, 草莓重量 g/土重 g, 根据草莓基地实际情况取  $K$  值为 0.0085;  $LD_{50}$ : 农药半致死量, mg/kg;  $Q$ : 人体每日摄入食品量, kg, 取  $Q=0.53$  kg。根据该式求得土壤中 25 种内吸性农药的残留标准限量如表 3 所示。

表 3 25 种内吸性农药的残留标准限量值

Table 3 Standard limit values for residues of 25 kinds of inhalant pesticides

污染物因子	残留量标准/(mg/kg)	污染物因子	残留标准限量/(mg/kg)	污染物因子	残留量标准/(mg/kg)
异丙威	0.02	氟硅唑	25.72	嘧菌酯	0.26
嘧霉胺	0.21	氰霜唑	0.26	苯醚甲环唑	0.07
啶虫脒	0.01	烯唑醇	0.26	氟啶胺	0.26
嘧菌环胺	0.1	异菌脲	25.77	茚虫威	0.09
氟啶虫酰胺	0.1	丙环唑	25.74	氟啶虫胺腈	0.05
吡虫啉	0.02	四氟醚唑	0.06	六六六	0.05
腐霉利	0.4	烯酰吗啉	0.2	滴滴涕	0.01
腈菌唑	25.74	醚菌酯	25.87		
戊唑醇	25.87	滴滴伊	0.01		

### 1.2.4 农药污染指数的计算公式

单环境因子中单污染物因子的污染指数计算公式(2)如下:

$$P_{ij} = \frac{C_{ij}}{S_{ij}} \quad (2)$$

式中,  $P_{ij}$  为  $i$  农药在  $j$  环境因子中的污染指数;  $C_{ij}$  为  $j$  环境中  $i$  农药的实际检测含量, mg/kg;  $S_{ij}$  为  $i$  农药在  $j$  环境因子中的残留评价标准值, mg/kg。

### 1.2.5 农田生态环境农药污染程度分级判别

对草莓基地的农药使用情况、土壤类型进行调查。依据当地的实际污染状况对该草莓基地土壤污染进行等级划分, 具体分级标准如表 4 所示。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法检出限、回收率与相对标准偏差

在上述实验条件检测下, 液相色谱-串联质谱法的检出限为 1~10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 气相色谱-串联质谱法的检出限为 0.1~

5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在土壤的空白基质中, 添加 3 个水平的混合标液, 分别是 0.01、0.1、1 mg/kg, 进行添加回收实验, 每个添加水平重复 5 次, 32 种农药的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。如表 5 所示, 32 种农药在以上 3 个添加水平的回收率为 71.72%~109.16%, 相对标准偏差为 0.12%~9.44%, 说明此方法准确可靠。

表 4 农田中农药污染程度的分级标准  
Table 4 Grading standard of pesticide pollution degree in farmland

污染等级	污染指数范围
无污染	< 0.050
微污染	< 0.100
轻污染	< 0.200
中污染	< 0.400
重污染	$\geq 0.400$

表 5 回收率与相对标准偏差( $n=5$ )  
Table 5 Recovery rates and relative standard deviations ( $n=5$ )

分析物	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%	分析物	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
异丙威	0.01	87.87	0.12	噻螨酮	0.01	82.24	0.66
	0.1	104.98	0.48		0.1	99.73	1.41
	1	103.65	9.36		1	98.35	6.40
啉霉胺	0.01	72.45	0.34	乙螨唑	0.01	72.57	0.13
	0.1	103.96	0.81		0.1	109.05	0.12
	1	104.15	9.33		1	102.54	7.40
啉虫脒	0.01	79.93	5.83	啉虫脒	0.01	72.65	0.91
	0.1	104.13	1.55		0.1	102.94	0.12
	1	97.31	4.49		1	98.44	5.96
啉菌环胺	0.01	72.42	0.69	四氟醚唑	0.01	85.64	0.18
	0.1	104.84	0.13		0.1	101.32	0.25
	1	103.34	6.47		1	101.25	5.87
啉啉虫酰胺	0.01	71.72	0.77	咪鲜胺	0.01	82.54	7.80
	0.1	98.43	2.31		0.1	97.91	2.65
	1	99.46	7.91		1	101.57	7.88
啉菌腈	0.01	92.08	7.88	烯酰吗啉	0.01	75.32	0.20
	0.1	100.96	1.84		0.1	104.23	0.32
	1	102.15	0.58		1	98.13	7.19
	0.01	72.55	0.73		0.01	74.33	0.79

表 5(续)

分析物	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%	分析物	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
吡虫啉	0.1	103.08	2.40	噁菌酯	0.1	107.68	1.91
	1	98.13	4.06		1	103.07	7.18
	0.01	95.80	6.89		0.01	88.74	0.16
腐霉利	0.1	105.75	9.44	苯醚甲环唑	0.1	98.92	0.13
	1	101.29	2.79		1	100.07	5.86
	0.01	85.29	0.25		0.01	74.25	5.13
腈菌唑	0.1	102.48	0.21	氟啶胺	0.1	93.97	2.80
	1	101.13	3.80		1	100.84	2.52
	0.01	84.54	0.17		0.01	88.19	1.84
戊唑醇	0.1	97.97	0.24	茚虫威	0.1	108.11	1.17
	1	97.72	0.54		1	101.3	6.79
	0.01	82.62	2.97		0.01	85.40	0.53
醚菌酯	0.1	102.71	7.59	氟啶虫胺腈	0.1	103.05	0.33
	1	104.26	5.31		1	98.96	8.38
	0.01	86.82	0.33		0.01	105.29	2.85
氟硅唑	0.1	101.57	0.60	百菌清	0.1	74.02	6.58
	1	102.54	1.26		1	92.85	1.94
	0.01	96.36	1.59		0.01	95.34	0.30
氟霜唑	0.1	104.41	0.30	六六六	0.1	85.94	2.13
	1	101.75	4.45		1	74.8	6.79
	0.01	78.46	0.84		0.01	91.98	3.86
烯唑醇	0.1	100.38	0.41	克菌丹	0.1	72.96	4.68
	1	98.58	1.18		1	93.80	5.54
	0.01	109.16	0.90		0.01	105.33	8.21
异菌脲	0.1	103.16	2.78	滴滴涕	0.1	99.33	2.56
	1	98.56	9.09		1	97.73	1.49
	0.01	90.38	0.81				
丙环唑	0.1	101.22	0.33				
	1	101.11	4.87				

## 2.2 土壤中的农药残留特征

对 205 个采样单元的土壤样品进行分析测定, 结果如表 6 所示: 该地区 205 份土壤样品中有 179 份样品检出农药残留, 检出率 87.31%, 其中有 29 种农药被检出, 包括 23 种内吸性农药和 6 种非内吸性农药。其中咯菌腈、腐霉利、苯醚甲环唑、醚菌酯、噻嗪酮 5 种农药的检出率相对较高, 分别为 83.90%、87.32%、87.32%、60.00%、50.24%; 噁霉胺、腈菌唑等 18 种农药的检出

率在 10%~50%之间; 异丙威、啉虫脒等 6 种农药的检出率在 10%以下。

## 2.3 土壤中农药污染等级划分

根据上述评价方法的数学表达式算出各个采样点不同农药的污染指数。再依据表 4 的划分标准对采样点的内吸性农药进行污染等级划分。205 个采样点中吡虫啉残留划分为重污染的样点数有 37 个, 苯醚甲环唑有 45 个, 茚虫威有 36 个(表 7)。

表6 205份土壤样品中农药的残留量  
Table 6 Pesticide residues in 205 soil sampling points

农药类型	农药名称	含量/(mg/kg)	检出样点数	检出率/%	超标率/%
内吸性	异丙威	ND~0.004	1	0.49	—
	啉霉胺	ND~0.115	91	44.39	16.59
	啉虫脲	ND~0.001	6	2.93	1.95
	啉菌环胺	ND~0.188	94	45.85	16.59
	氟啉虫酰胺	ND~0.005	21	9.76	—
	吡虫啉	ND~0.108	95	46.34	43.41
	腐霉利	ND~0.836	179	87.32	57.07
	腈菌唑	ND~0.062	73	35.61	—
	戊唑醇	ND~0.089	36	17.56	—
	醚菌酯	ND~0.512	123	60.00	—
	氟硅唑	ND~0.018	12	5.85	—
	氰霜唑	ND~0.002	2	0.98	—
	烯唑醇	ND~0.310	25	12.20	5.85
	异菌脲	ND~0.169	79	38.54	—
	丙环唑	ND~0.241	29	14.15	—
	四氟醚唑	ND~0.103	63	30.73	21.95
	烯酰吗啉	ND~0.445	94	45.85	30.73
	啉菌酯	ND~0.179	40	19.51	14.15
	苯醚甲环唑	ND~0.208	179	87.32	68.78
	氟啉胺	ND~0.113	84	40.98	25.37
	啉虫威	ND~0.199	89	43.41	37.07
	氟啉虫胺脒	ND	0	0.00	—
	六六六	ND	0	0.00	—
	滴滴伊	ND~0.090	6	2.93	—
	滴滴涕	ND~0.095	30	14.63	—
非内吸性	咯菌腈	ND~0.193	172	83.90	—
	噻螨酮	ND~1.234	103	50.24	—
	乙螨唑	ND~0.892	43	20.98	—
	哒螨灵	ND~0.111	66	32.20	—
	咪鲜胺	ND~0.104	74	36.10	—
	百菌清	ND~0.005	58	28.29	—
	克菌丹	ND	0	0.00	—

注: ND 为未检出或低于检出限, —为超标率 0%。

表 7 205 份样品中 25 种内吸性农药在不同分级标准的分布  
Table 7 Detection and distribution of 25 kinds of endotoxicsides in 205 samples at different grading standards

农药名称	样品总数	低于检出限	无污染	微污染	轻污染	中污染	重污染
异丙威	205	204	1	0	0	0	0
嘧霉胺	205	113	58	14	12	7	1
啶虫脒	205	199	2	4	0	0	0
啉菌环胺	205	111	60	20	3	4	7
氟啶虫酰胺	205	205	21	0	0	0	0
吡虫啉	205	110	6	5	19	28	37
腐霉利	205	26	62	27	45	28	17
腈菌唑	205	132	73	0	0	0	0
戊唑醇	205	169	36	0	0	0	0
醚菌酯	205	82	123	0	0	0	0
氟硅唑	205	193	12	0	0	0	0
氰霜唑	205	203	2	0	0	0	0
烯唑醇	205	180	13	3	5	3	1
异菌脲	205	126	79	0	0	0	0
丙环唑	205	176	29	0	0	0	0
四氟醚唑	205	142	18	13	12	7	13
烯酰吗啉	205	111	31	12	17	18	16
啉菌酯	205	165	11	7	14	7	1
苯醚甲环唑	205	26	38	46	28	22	45
氟啶胺	205	121	32	24	18	9	1
茚虫威	205	116	13	6	11	23	36
氟啶虫胺腈	205	205	0	0	0	0	0
六六六	205	205	0	0	0	0	0
滴滴伊	205	199	6	0	0	0	0
滴滴涕	205	175	9	0	5	7	9

## 2.4 两次采样中土壤及草莓中农药含量的比较

在第 1 次 205 份采样单元中随机选取 8 个点进行二次检测, 检测数据如表 8 所示。内吸性农药检测出 10 种, 其中啶虫脒、啉菌环胺、氟啶虫酰胺 3 种农药在土壤中残留量有所上升, 而且总体上草莓上检出的农药残留浓度略高于土壤中浓度, 由于种植草莓的土壤上铺有地膜, 所以在农药喷洒时不会直接进入土壤中, 因此草莓生长期喷洒农药导致了草莓果实上农药残留浓度的增加。其他内吸性农药在第 2 次土壤样品检测时的残留浓度均有所下降, 其中吡虫啉、腈菌唑、戊唑醇、醚菌酯 4 种农药在土壤中残留浓度较低, 同时在草莓中也未检出, 说明这些农药可能是草莓生长期没有使用。

非内吸性农药咯菌腈在土壤中的残留量有所下降, 但是在草莓上检出咯菌腈残留, 由于非内吸性农药不会被草莓从土壤中吸收, 所以草莓上残留的咯菌腈应该是在草莓生长期使用的。

## 2.5 不同深度表层土中农药残留量的差异

通过对不同深度的表层土对比发现, 0~10 cm 深度的土壤与 10~20 cm 深度的土壤中农药残留量存在有一定差异。在检测的 32 种农药中, 有 29 种农药的残留量在浅表层土(0~10 cm)中浓度高于深表层土(10~20 cm), 占农药种类数的 90% (图 1), 说明这些农药主要是上一季节农作物生产过程中使用的。

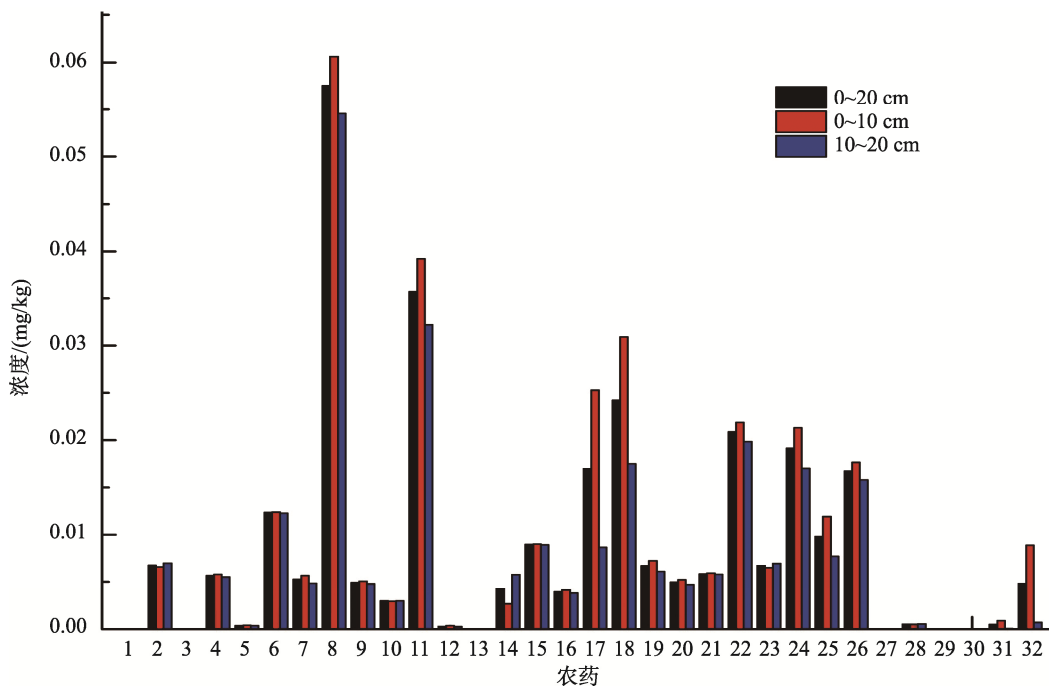
## 2.6 该地区农药残留的潜在风险

计算该基地不同农药的残留均值, 根据污染物划分等级, 该地区土壤中农药残留未检出或者划分为无污染的农药数占比 76%, 达到微污染的占比 12%, 包括啉菌环胺、烯酰吗啉、四氟醚唑; 达到轻污染的占比 8%, 包括腐霉利、茚虫威; 达到中污染的占比 4%。包括苯醚甲环唑; 达到重污染的占比 0%。

表 8 2 次采样中土壤及草莓中农药含量的比较  
Table 8 Comparison of pesticide contents in soil and strawberry in 2 samplings

农药类型	农药名称	第 1 次土壤样品 浓度范围/(mg/kg)	检出个数	第 2 次土壤样品 浓度范围/(mg/kg)	检出个数	草莓样品浓度 范围/(mg/kg)	检出个数
内吸性	啉霉胺	ND~0.12	4	ND~0.07	5	ND~0.13	1
	啉虫脒	ND	0	ND~0.04	2	ND~0.03	2
	啉菌环胺	ND~0.10	3	ND~0.16	5	ND~0.24	3
	氟啉虫酰胺	ND~0.01	1	ND~0.03	3	ND~0.12	1
	吡虫啉	ND~0.03	3	ND~0.02	3	ND	0
	腐霉利	ND~0.84	5	ND~0.19	6	ND~0.80	3
	腈菌唑	ND~0.02	4	ND~0.01	4	ND	0
	戊唑醇	ND~0.09	2	ND~0.06	3	ND	0
	醚菌酯	ND~0.11	2	ND	0	ND	0
	啉菌酯	ND~0.18	3	ND~0.16	4	ND~0.05	2
	苯醚甲环唑	ND~0.21	5	ND~0.2	6	ND~0.14	1
非内吸性	咯菌腈	ND~0.19	3	ND~0.03	3	ND~0.06	2
	噻螨酮	ND~0.04	2	ND~0.03	1	ND	0
	百菌清	0	0	ND~0.01	1	ND	0

注: ND 为未检出或低于检出限。



注: 1: 异丙威; 2: 啉霉胺; 3: 啉虫脒; 4: 啉菌环胺; 5: 氟啉虫酰胺; 6: 咯菌腈; 7: 吡虫啉; 8: 腐霉利; 9: 腈菌唑; 10: 戊唑醇; 11: 醚菌酯;  
12: 氟硅唑; 13: 氰霜唑; 14: 烯唑醇; 15: 异菌脲; 16: 丙环唑; 17: 噻螨酮; 18: 乙螨唑; 19: 哒螨灵; 20: 四氟醚唑; 21: 咪鲜胺;  
22: 烯酰吗啉; 23: 啉菌酯; 24: 苯醚甲环唑; 25: 氟啉胺; 26: 茚虫威; 27: 氟啉虫酰胺; 28: 百菌清 29: 六六六;  
30: 克菌丹; 31: 滴滴涕; 32: 滴滴涕。

图 1 土壤不同深度农药的平均浓度对比

Fig.1 Comparison of average concentrations of pesticides in different depths of soil

## 2.7 土壤中农药残留风险评估的不确定因素

目前,国际上已经将农产品中的农药残留量作为食品安全评价的依据,但是对农作物生长的土壤环境中的农药残留关注仍然比较少。本研究是通过采用 SES 推导公式

推算土壤中农药残留的环境标准值,计算环境污染指数,从而对土壤中残留的农药进行评价。但是农药的风险评价涉及很多方面的,单一的评价模型结果可能比较片面,有待进一步优化评价模型,完善评价方法。



### 3 结 论

该草莓基地土壤中农药残留检出率较高的 3 种农药是咯菌腈、腐霉利、苯醚甲环唑, 检出率分别是 83.90%、87.32%、87.32%; 对于表层土(0~20 cm)范围, 其中大部分浅表层土(0~10 cm)中的农药残留浓度高于深表层土(10~20 cm); 依照农田土壤污染分级标准划分, 腐霉利和茚虫威达到轻污染水平, 苯醚甲环唑残留达到中污染水平, 对土壤质量安全构成风险隐患, 需要对这 3 种农药加强关注, 保障草莓生长环境的安全。

### 参考文献

- [1] 雷家军. 我国草莓生产现状及展望[J]. 中国果树, 2001, (1): 52-54.  
LEI JJ. Strawberry production status and prospects in China [J]. Fruit Trees China, 2001, (1): 52-54.
- [2] 罗振玲, 杨挺, 夏慧丽. 台州市种植草莓主要农药残留评价[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(6): 1176-1180.  
LUO ZL, YANG T, XIA HL. Evaluation of main pesticide residues in strawberry planting in Taizhou [J]. Zhejiang Agric Sci, 2020, 61(6): 1176-1180.
- [3] 吴声敢, 关文碧, 柳新菊. 草莓中农药最大残留限量标准比较 [J]. 浙江农业学报, 2017, 29(3): 460-468.  
WU SG, GUAN WB, LIU XJ. Comparison of maximum residue limits of pesticides in strawberry [J]. Zhejiang Agric J, 2017, 29(3): 460-468.
- [4] 延妮, 王文思. 草莓农药残留风险评估[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(15): 200-204.  
YAN N, WANG WS. Risk assessment of pesticide residues in strawberry [J]. Anhui Agric Sci, 2020, 48(15): 200-204.
- [5] 张静静. 吉林省主要城市城郊土壤—蔬菜系统中有机氯农药残留及风险评估[D]. 长春: 中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所), 2016.  
ZHANG JJ. Residues and risks of organochlorine pesticides in soil-vegetable systems in the suburbs of major cities in Jilin province [D]. Changchun: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology), 2016.
- [6] 赵尔成, 朱晓丹, 郑尊涛. 醚菌酯和腐霉利在温室草莓中的残留行为及其膳食摄入风险评估[J]. 农药学报, 2015, 17(1): 75-82.  
ZHANO EC, ZHU XD, ZHENG ZT. Residue behavior and dietary intake risk assessment of pyraclostrobin and procymidone in greenhouse strawberry [J]. Pestic Sci, 2015, 17(1): 75-82.
- [7] NOMEN R, SEMPERE J, CHÁVEZ F, *et al.* Measurement of pollution levels of organochlorine and organophosphorus pesticides in water, soil, sediment, and shrimp to identify possible impacts on shrimp production at Jiquilisco bay [J]. Environ Sci Pollut Res, 2012, 19(8): 3547-3555.
- [8] 王俊, 胡进锋, 陈峰. 福州菜地土壤中有机磷农药残留特征及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 951-957.  
WANG J, HU JF, CHEN F. Characteristics and risk assessment of organophosphorus pesticide residues in soil of vegetable fields in Fuzhou [J]. J Agric Environ Sci, 2014, 33(5): 951-957.
- [9] YANG D, QI SH, ZHANG JQ, *et al.* Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of Zhangzhou city, China [J]. Pedosphere, 2012, 22(2): 178-189.
- [10] YU R, LIU Q, LIU J, *et al.* Concentrations of organophosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, northeast China [J]. Food Control, 2016, 60: 353-360.
- [11] ZHANG J, LIU J, YU R, *et al.* Pollution assessment of organochlorine pesticides in urban agricultural soils of Jilin city, China [J]. Human Ecol Risk Assess, 2016, 22(3): 213-222.
- [12] CUI J, WANG XG, DU JZ, *et al.* Characteristics and risk assessment of organochlorine pesticide residues in topsoil of Shenyang suburbs [J]. Geol China, 2014, 41(5): 1705-1715.
- [13] LI ST, CAI WT, ZHANG M. Research progress on risk assessment of soil pollution in China [J]. J Heilongjiang Water Coll, 2010, 37(2): 120-123.
- [14] 徐鹏, 封跃鹏, 范洁. 有机氯农药在我国典型地区土壤中的污染现状及其研究进展[J]. 农药, 2014, 53(3): 164-166.  
XU P, FENG YP, FAN J. Pollution status and research progress of organochlorine pesticides in soil of typical areas in China [J]. Agrochemicals, 2014, 53(3): 164-166.
- [15] 张勇, 赵君, 李存雄. 贵州省某市土壤中有有机氯残留及风险评价[J]. 土壤通报, 2015, 46(1): 217-220.  
ZHANG Y, ZHAO J, LI CX. Residual and risk assessment of organic chlorine in soil of a city in Guizhou province [J]. Soil Notificat, 2015, 46(1): 217-220.
- [16] LEHOTAY, STEVEN J. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study [J]. J AOAC Int, 2007, 90(2): 485-520.
- [17] STEVEN JL, KATERINA M, ALAN RL. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables [J]. J AOAC Int, 2005, 88(2): 615-629.
- [18] ANASTASIADES M. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce [J]. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412-431.
- [19] 闫实. 改进的 QuEChERS-LC/MS/MS 法快速检测蔬菜中 7 种农药残留 [J]. 农业资源与环境学报, 2013, 30(6): 113-116.  
YAN S. Improved QuEChERS-LC/MS/MS method for rapid detection of seven pesticide residues in vegetables [J]. J Agric Res Environ, 2013, 30(6): 113-116.
- [20] 袁正伟, 罗兰芳, 彭芳芳. NY/T761—2008 标准方法中样品前处理方法的优化[J]. 现代食品, 2018, (9): 104-105.  
YUAN ZW, LUO LF, PENG FF. Optimization of sample pretreatment method in NY / T761—2008 standard method [J]. Mod Food, 2018, (9): 104-105.
- [21] 杨永泰. 华南平原地区农药污染农田生态环境质量评价[J]. 热带地理, 1992, (4): 358-364.  
YANG YT. Evaluation of ecological environment quality of farmland contaminated by pesticides in south China plain [J]. Trop Geography, 1992, (4): 358-364.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

### 作者简介



武旭斌, 硕士研究生, 主要研究方向为农产品质量安全风险评估。  
E-mail: 1483902849@qq.com



花日茂, 博士, 教授, 主要研究方向为农药残留与环境毒理。  
E-mail: rimaohua@ahau.edu.cn