

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240830006

# 水生环境及水产品中三嗪类除草剂污染特征 研究进展

金安琪<sup>1,2</sup>, 秦翰林<sup>1</sup>, 孙晓杰<sup>1\*</sup>, 邢丽红<sup>1</sup>, 李兆新<sup>1</sup>, 丁涛<sup>1</sup>, 郗烁<sup>1</sup>, 邓宇翔<sup>1</sup>

(1. 农业农村部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071;

2. 大连海洋大学水产与生命学院, 大连 116023)

**摘要:** 三嗪类除草剂是我国使用历史较久的传统除草剂之一。因其除草效果良好, 在我国农业领域中有着举足轻重的地位。三嗪类除草剂具有亲水亲脂性特点, 经过环境的迁移, 易于在水产品中富集, 并通过食物链的传递对人类造成健康威胁。近年来三嗪类除草剂在水环境及水产品中的污染问题逐渐减少, 但仍有部分样品含量超标现象。三嗪类除草剂对水生动物的毒性较高, 对其免疫功能、生长发育、呼吸系统等都存在一定影响。本文介绍了三嗪类除草剂的代表性市场产品、理化性质、分析技术、在水环境以及水产品中的污染情况以及对水生动物的毒性效应。本研究为今后三嗪类除草剂在水环境及水产品中分析技术的创新及优化、污染调查研究、对水生动物的毒性效应观察及降解提供理论依据与支持。

**关键词:** 三嗪类除草剂; 水产品; 检测技术; 污染情况; 毒性效应

## Research progress on contamination characteristics of triazine herbicide in the aquatic environment and aquatic products

JIN An-Qi<sup>1,2</sup>, QIN Han-Lin<sup>1</sup>, SUN Xiao-Jie<sup>1\*</sup>, XING Li-Hong<sup>1</sup>, LI Zhao-Xin<sup>1</sup>,  
DING Tao<sup>1</sup>, QIE Shuo<sup>1</sup>, DENG Yu-Xiang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. Dalian Ocean University, College of Fisheries and Life Science, Dalian 116023, China)

**ABSTRACT:** Triazine herbicides are among the traditional herbicides with a long history of use in China. Because of its good weed control effect, it has a pivotal position in China agricultural field. Triazine herbicides, being both hydrophilic and lipophilic, tend to accumulate in aquatic products after environmental migration, and pose health risks to humans through the food chain. The contamination of triazine herbicides in water and aquatic products has been decreasing in recent years, but there are still some samples with excessive levels. Triazine herbicides pose a high toxicity to aquatic animals and can adversely affect their immune function, growth, and respiratory systems. This

**基金项目:** 山东省自然科学基金项目(ZR2023MD109)、中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务费项目(20603022024004)、中国水产科学研究院基本科研业务费项目(2023TD76)

**Fund:** Supported by the Shandong Provincial Natural Science Foundation, China (ZR2023MD109), the Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences (20603022024004), and the Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund, Chinese Academy of Fishery Sciences (2023TD76)

\*通信作者: 孙晓杰, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品检测与安全评价。E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

\*Corresponding author: SUN Xiao-Jie, Ph.D, Assistant Professor, Yellow Sea Fisheries Research Institute, No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn

paper described representative marketed products of triazine herbicides, their physicochemical properties, analytical techniques, contamination in the aquatic environment as well as in aquatic products, and toxic effects on aquatic animals. This study provided theoretical basis and support for the innovation and optimization of analysis technology of triazine herbicides in water environment and aquatic products, pollution investigation, observation and degradation of toxic effects on aquatic animals.

**KEY WORDS:** triazine herbicides; aquatic products; detection technology; contamination; toxic effects

## 0 引言

三嗪类除草剂又称三氮苯类除草剂,自 20 世纪 50 年代就被广泛应用于农业生产以及水产养殖<sup>[1]</sup>。三嗪类除草剂在农业生产中主要用于清除一年生的禾本科以及阔叶杂草等生物,而在水产养殖中主要用于去除鱼类、虾类、蟹类、贝类等水体中的有害性藻类以及杂草<sup>[2]</sup>。三嗪类除草剂共有 36 个品种,最常用于农业生产的三嗪类除草剂是阿特拉津(又名莠去津)以及扑草净,最新上市的两种三嗪类除草剂分别为三嗪氟草胺和啉嗪氟草胺<sup>[3]</sup>。其中,莠去津在全球范围内的销售额为 6.55 亿美元,是销售量和用量最高的三嗪类除草剂<sup>[3]</sup>。

我国从 20 世纪 80 年代开始使用阿特拉津和扑草净<sup>[4]</sup>。据调查显示,阿特拉津及其降解产物在地表和地下水的存在已持续多年<sup>[5]</sup>。三嗪类除草剂虽具有清除杂草的强力功效,能够提高农作物的产量,但由于其用量大、残留时间长且还具有易溶于水的化学特性,极易残留在土壤、地表水、海洋以及水产品中,严重威胁生态平衡<sup>[6]</sup>。美国德克萨斯州伊达尔戈县农业径流<sup>[7]</sup>、德国地下水<sup>[8]</sup>以及我国莱州湾海域<sup>[6]</sup>等世界多地都曾检测出三嗪类除草剂污染。不仅如此,早在 1992 年,切萨皮克湾的两条支流帕图克森特河及乔普克河的牡蛎中就曾检测出阿特拉津污染<sup>[9]</sup>。2016 年,我国山东沿海地区的长牡蛎中也曾检测出阿特拉津、扑草净、莠灭净以及西草净残留<sup>[10]</sup>。2022 年,阿根廷圣达菲萨拉河流中检测出条纹鲑脂鱼中扑草净含量高达 22.18  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[11]</sup>。2020 年,在澳大利亚的南巴利纳地区曾检测出其水中阿特拉津含量为 0.12  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,而牡蛎的阿特拉津含量却为 0.13  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,是水中含量的 1000 倍<sup>[12]</sup>,由此可见,三嗪类除草剂对水产品的污染远远高于对水环境的污染。研究表明,阿特拉津影响平头鲈鱼的繁殖<sup>[13]</sup>、破坏北方豹蛙的免疫系统<sup>[14]</sup>、引发鲤鱼鳃炎症<sup>[15]</sup>等;在扑草净的作用下,鲫鱼暂停生长<sup>[16]</sup>、海参的抗氧化状态降低<sup>[17]</sup>、海草受到不可逆的损伤<sup>[4]</sup>。说明三嗪类除草剂对水产品具有高毒性效应,尤其对鱼类表现出急性毒性效应<sup>[18]</sup>。由于无脊椎动物的底栖滤食性方式,进入渔业环境中的三嗪类除草剂,在贝类等水产品中表现出较明显的生物蓄积性,经过食物链的传递富集,最终对人类健康构成一定威胁<sup>[19]</sup>。

目前,国内已经具有三嗪类除草剂多残留测定技术。

同时,我国对三嗪类除草剂在粮食及油料作物等食品中均做出了最大残留量规定,但依旧缺少三嗪类除草剂在水产品中的残留限量标准<sup>[20]</sup>,导致三嗪类除草剂残留问题仍然是水产品质量安全的重大隐患。为解决上述问题,本研究主要从三嗪类除草剂在水环境以及水产品中的检测方法、污染残留情况以及在水生动物中的毒性效应 3 个方面展开介绍,以期三嗪类除草剂在各类水产品中残留限量的科学制定提供参考,保障消费者健康及生态环境安全。

## 1 三嗪类除草剂简述

三嗪类除草剂是一种历史较久、使用效果明显的除草剂,主要用于农业生产中预防农田内杂草生长以及对其清除<sup>[6]</sup>。因三嗪类除草剂结构中具有 3 个氮和 3 个碳,又名均三氮苯类除草剂<sup>[21]</sup>,其结构通式如图 1。目前市场上主要的 13 种三嗪类除草剂<sup>[23]</sup>及其英文名称、化学式、相对分子质量等各项相关信息见表 1。

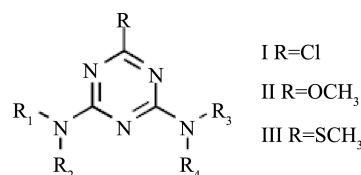
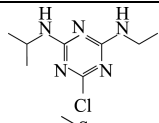
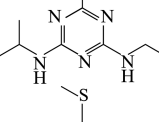
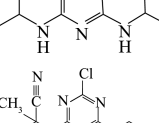
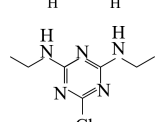
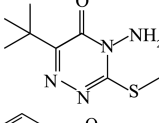
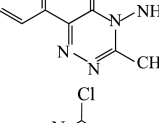
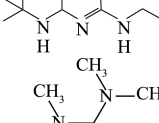
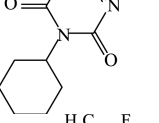
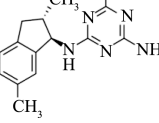
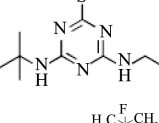
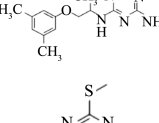
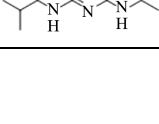



图 1 三嗪类除草剂结构通式<sup>[22]</sup>  
Fig.1 Structural formula of triazine herbicides<sup>[22]</sup>

## 2 检测方法

目前,三嗪类除草剂污染残留检测的主要研究对象为水体、水产品、土壤、农作物等。环境中残留的三嗪类除草剂最终汇入水体并蓄积到水产生物体内。本研究主要针对养殖水体及水产品中三嗪类除草剂的前处理方法以及检测技术进行简要综述,为三嗪类除草剂今后的污染残留调查和风险评价提供较强的技术储备。针对三嗪类除草剂的分析方法有气相色谱法(gas chromatography, GC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)以及毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)等<sup>[24]</sup>。

表 1 典型三嗪类除草剂相关信息表  
Table 1 Table of information on typical triazine herbicides

中文名称	英文名称	化学式	化学结构式	相对分子质量	CAS 编号	上市年份	功能
阿特拉津	atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$		215.7	1912-24-9	1957	内吸选择性苗前、苗后除草剂
莠灭净	ametryn	$C_9H_{17}N_5S$		227.3	212-634-7	1966	内吸传导型除草剂
扑草净	prometryn	$C_{10}H_{19}N_5S$		241.4	7287-19-6	1962	内吸选择性除草剂
氰草津	cyanazine	$C_9H_{13}ClN_6$		240.7	21725-46-2	1970	内吸选择性除草剂
西玛津	simazine	$C_7H_{12}ClN_5$		201.7	122-34-9	1956	内吸选择性除草剂
噻草酮	metribuzin	$C_7H_{14}N_4OS$		214.3	21087-64-9	1971	内吸传导型除草剂
苯噻草酮	metamitron	$C_{10}H_{10}ON_4$		202.2	41394-05-2	1975	光合作用抑制剂
特丁津	terbutylazine	$C_9H_{16}ClN_5$		229.7	5915-41-3	1966	选择性内吸传导除草剂
环噻酮	hexazinone	$C_{12}H_{20}N_4O_2$		214.3	122-34-9	1974	内吸选择性、芽后触杀性除草剂
茚噻氟草胺	indaziflam	$C_{16}H_{20}FN_5$		301.4	950782-86-2	2011	抑制植物酶除草剂
特丁净	terbutryn	$C_{10}H_{19}N_5S$		241.4	886-50-0	1965	内吸传导型除草剂
三嗪氟草胺	triaziflam	$C_{17}H_{24}FN_5O$		333.4	131475-57-5	2006	抑制细胞膜生物合成型除草剂
异戊净	dimethametryn	$C_{11}H_{21}N_5S$		255.4	22936-75-0	1972	选择性除草剂

## 2.1 三嗪类除草剂在水中的前处理方法

由于水环境样品的复杂性以及其中的除草剂含量较低,故需要对水样中的三嗪类除草剂进行提取与富集<sup>[25]</sup>。环境水样中污染物最常用的前处理方法有液-液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)以及固相微萃取法(solid phase microextraction, SPME)等。固相萃取法操作较简单便捷、灵敏度较高,对水的净化能力以及三嗪类除草剂的富集能力强,因而被广泛应用<sup>[26]</sup>。随着科学技术的不断发展,一些新兴前处理方法也逐步在三嗪类除草剂检测中开展,并取得良好效果。刘翔等<sup>[24]</sup>利用磁性吸附技术建立新型磁性固相萃取前处理方法,其检出限小于 0.005  $\mu\text{g/mL}$ ,使水样中提取富集三嗪类除草剂更加高效、快捷、环保。ROLDÁN-PIJUÁN 等<sup>[27]</sup>首次提出了集溶胶-凝胶有机-无机杂化涂层相吸附萃取与磁力搅拌技术结合用于处理河水中三嗪类除草剂的测定,目标分析物的相对回收率为 75%~126%。LUO 等<sup>[28]</sup>将新型的分子印迹整体柱吸附剂用于多通道 In-Tip 微萃取装置对多种水样中的三嗪类除草剂进行萃取,通过高效液相色谱检测,其检出限为 0.25~0.64  $\text{ng/L}$ ,回收率为 81.0%~113%,证实了该方法的准确性和可靠性。LIU 等<sup>[29]</sup>将绿色构筑羟基功能化磁性多孔有机骨架用于环境水样中三嗪类除草剂的高效提取,其检出限为 0.03~0.11  $\text{ng/mL}$ ,加标回收率为 84.0%~113.0%,具有良好的应用前景。VELASCO 等<sup>[30]</sup>首次实现了利用转盘固相萃取技术提取地表水中的三嗪类化合物,其检出限为 0.020~0.056  $\mu\text{g/L}$ ,回收率为 80%~120%。DÍAZ-ÁLVAREZ 等<sup>[31]</sup>使用疏水性天然低共熔溶剂作为支撑液膜的中空纤维液相微萃取三嗪类化合物,用此方法从人工水、自来水、河水和尿液等水样中测定出三嗪类化合物,其 6 种组分的检出限为 2.5~10.3  $\mu\text{g/L}$ ,回收率在 68%~128%之间,与传统方法相比更加绿色安全。PRUKJAREONCHOOK 等<sup>[32]</sup>建立了半自动固相萃取-比色法测定地表水中阿特拉津的方法。三嗪类除草剂在水中的前处理方法不断创新,在检测技术中更加多元化,同时也为研究人员对水中三嗪类除草剂的前处理操作提供更多选择。

## 2.2 三嗪类除草剂在水中的分析方法

针对不同类型的病虫害,需要使用对应的三嗪类

除草剂。因此根据除草剂的类型和物理化学性能,研究人员采取不同的检测方式。张恒等<sup>[33]</sup>建立了在线 SPE-超高效液相色谱-串联质谱方法测定水中 15 种三嗪类除草剂,该方法较成熟,被广泛应用于检测工作。EULLAFFROY 等<sup>[34]</sup>建立了一种使用藻类叶绿素荧光技术原理检测水中阿特拉津、特丁津等含量,该方法充分利用生物特性,更加环保。王斐等<sup>[35]</sup>建立了基于核壳色谱柱的高效液相色谱快速测定水中 11 种三嗪类除草剂的方法,此方法灵敏度高、耗时短,能够实现环境水样三嗪类除草剂的快速准确测定。杨梅等<sup>[36]</sup>采用气相色谱-质谱联用技术检测环境水中的三嗪类除草剂,该方法可实现环境水体痕量三嗪类除草剂的测定。

## 2.3 三嗪类除草剂在水产品中的前处理方法

目前,鱼类等水生生物中有机物分析主要采用相分离的前处理方法,其中包括索氏提取法<sup>[37]</sup>、振荡提取法<sup>[38]</sup>、微波萃取法等。常用的三嗪类除草剂在水产品中的前处理方法主要有固相萃取法、凝胶渗透色谱法<sup>[39]</sup>以及 QuEChERS<sup>[40]</sup>。QuEChERS<sup>[40]</sup>是美国农业部 ANASTASSIADES 教授等于 2003 年开发的用于农产品检测的快速样品前处理技术,该技术回收率高、精确度与准确度高、污染小、操作简便,不仅用于农产品中多种农药提取,对鱼类、贝类等水产品也同样适用。孔祥吉等<sup>[39]</sup>在检测中华圆田螺中阿特拉津及其代谢物时采用匀浆+超声提取法作为前处理方法,得到较好的提取效果。朱晓华等<sup>[41]</sup>利用固相萃取方式对鳕鱼、草鱼、斑点叉尾、克氏螯虾以及紫菜 5 种水产品里面的扑草净进行提取净化。

## 2.4 三嗪类除草剂在水产品中的分析方法

针对三嗪类除草剂的分析方法有 GC、GC-MS、HPLC、LC-MS 以及 CE 等<sup>[24]</sup>。

PENG 等<sup>[42]</sup>利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间串联质谱法对水产品中三嗪类除草剂残留进行快速筛查和定量。甘欣甜等<sup>[43]</sup>采用 GC-串联质谱技术实现了水产品中三嗪类除草剂莠去津及其代谢物的测定。SUN 等<sup>[44]</sup>采用四极杆轨道阱高分辨质谱法测定贝类中三嗪类除草剂代谢物,以牡蛎为基质,平均回收率为 70%~120%,该方法准确性高、灵敏度高、重现性好,在水产品危害分析和阳性鉴别等领域具有广阔的应用前景。目前用于检测三嗪类除草剂的主要分析方法及特点见表 2。

表 2 三嗪类除草剂的主要分析方法及特点

Table 2 Main analytical methods and characteristics of triazine herbicides

方法	特点
GC	最为常用,精准度较高,适用范围较广,但准确性受限
LC	
LC-MS	重要色谱质谱串联检测技术,定性定量更准确,符合痕量三嗪除草剂的检测
GC-MS	
CE	高效、快速、灵敏,但会受到其他物质的干扰 <sup>[45]</sup>
免疫分析法	适用于低浓度农药检测残留,仍存在一些局限性,如抗体本身的特异性和选择性 <sup>[45]</sup>
电化学传感器法	设备简单、成本较低、灵敏度高、检出限低,但检测物受限 <sup>[46]</sup>
光电化学分析法	便携式分析设备,可以实现现场检测,但操作温度、pH 等条件要求苛刻 <sup>[46]</sup>

### 3 污染残留现状

在农事生产活动中, 许多过量的或不可被完全吸收利用的三嗪类除草剂会通过地表水的流动, 如雨水、河流的冲刷, 最终沉积至入海口处或进入渔业环境之中, 对渔业养殖环境及水产品造成一定的污染与威胁<sup>[47]</sup>。因此, 本节对不同地区水环境及水产品中三嗪类除草剂的残留污染情况做出总结。

#### 3.1 三嗪类除草剂在水中的污染现状

欧盟在 2007 年已经禁止农业活动中使用所有类型的三嗪类除草剂<sup>[48]</sup>。莠灭净、扑草净以及西草净等 11 种三嗪类农药于 2019 年被我国列为环境监测的目标分析物<sup>[49]</sup>。国家水污染控制标准明确规定, 如果地表水中除草剂的残留质量浓度大于 1.35  $\mu\text{g/L}$ , 地下水中除草剂的残留质量浓度大于 0.50  $\mu\text{g/L}$ , 将会直接影响我们饮用水的质量以及纯度<sup>[50]</sup>。1991 年在德国禁用阿特拉津十余年后, 阿特拉津及

其代谢产物去乙基阿特拉津仍是近地表地下水检测出最多的三嗪类除草剂<sup>[8]</sup>。近些年来水环境中三嗪类除草剂的残留污染情况见表 3。

我国水环境系统中近年来检出的三嗪类除草剂, 包括阿特拉津、扑草净、西草净、西玛津、特丁津、特丁净、氰草津、草净津以及敌草净。检出频率最高的三嗪类除草剂为阿特拉津。以 2021 年在我国广西那辣小流域的检测水样为例<sup>[51]</sup>, 阿特拉津的质量浓度高达 7.877  $\mu\text{g/L}$ , 超过 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中所规定的阿特拉津最大允许质量浓度(3  $\mu\text{g/L}$ )<sup>[61]</sup>且是它的两倍多。从表 3 可以看出, 三嗪类除草剂的浓度在各水环境中呈现池塘>河流>海洋的趋势。在我国江苏省的稻虾共作系统的水样品中, 氰草津的检测质量浓度高达 22.5  $\mu\text{g/L}$ <sup>[55]</sup>。我国广西那辣小流域的集约化农区水样品被检测出莠去津和扑草净的质量浓度分别为 7.877  $\mu\text{g/L}$  和 7.694  $\mu\text{g/L}$ 。推测此区域因农业发展需要, 过量的三嗪类除草剂溶于水, 在封闭狭小的水环境中更容易累积, 故浓度较高。我国山东省的近海岸也均检测出阿

表 3 水环境中三嗪类除草剂残留污染情况  
Table 3 Contamination of the aquatic environment with triazine herbicide residues

检测物	地理位置	三嗪类除草剂类型	检出率/%	残留量	检测时间	参考文献
海水	中国山东省乳山湾海域	阿特拉津、扑草净、西草净、莠灭净	100、66.7~100、68.4~10	7.90~170、22.0~342、N.D~308、N.D~45.8 ng/L	2015 年	[10]
海水	中国山东省东营市河口区海域	阿特拉津、扑草净、扑灭津、莠灭净、西草净、草净津	均为 100	52.4~614、54.4~538、5.80~55.6、20.4~398、43.8~220、N.D~85.4 ng/L	2015 年	[10]
海水	中国山东省广饶县海域	阿特拉津、扑草净、莠灭净、西草净、扑灭津	均为 100	66.2~348、34.8~196、30.0~902、16.3~69.2、N.D~23.6 ng/L	2015 年	[10]
水样	中国山东省小清河河道	扑灭津、阿特拉津、西马津、敌草净、扑草净、莠灭净、西草净	—	11.5~26.8、213~2640、N.D~29.7、N.D~14.5、69.5~193、307~951、8.3~48.2 ng/L	2015 年	[10]
水样	澳大利亚菲什里克	阿特拉津	100	0.008 $\mu\text{g/L}$	2021 年	[12]
水样	澳大利亚南巴利纳	阿特拉津	100	0.12 $\mu\text{g/L}$	2021 年	[12]
水体	中国汉江水及扬子江(武汉流域)	阿特拉津	—	8.01~44.3 ng/L	2019 年	[49]
集约化农区水样	中国广西那辣小流域	莠去津、扑草净	—	0.018~7.877 $\mu\text{g/L}$ 0.031~7.694 $\mu\text{g/L}$	2021 年	[51]
水样	中国山东省济宁市白马河流域	阿特拉津	—	0~2.14 $\mu\text{g/L}$	2018 年	[52]
池塘水体	中国黑龙江省哈尔滨市宾县	莠去津	100	1671.30(最大) ng/L	2016 年	[53]
水体	中国江苏省连云港市海州湾沿岸	莠去津、扑草净、西草净、西玛津特丁净、特丁津	100、80、10、5、25、5	61.9(最大)、31.9(最大)、3.8(最大)、3.4(最大)、10.5(最大)、17.6(最大) ng/L	2017 年	[54]
稻田水样品	中国江苏省稻虾共作系统	氰草津	15.6~22.2	(22.5±3.01) $\mu\text{g/L}$	2021 年	[55]
水体	中国太湖流域望虞河西岸九里河	阿特拉津	100	0.0191~1.19 $\mu\text{g/L}$	2018 年	[56]
水样	巴西卡曼杜卡亚河流	阿特拉津、莠灭净、西玛津	100	1.4、0.1、0.1 $\mu\text{g/L}$	2016 年	[57]
水样	柬埔寨湄公河流域	莠去津	—	120 ng/L	2020 年	[58]
河流水样	南欧塞莱河口	阿特拉津	—	(7.20±0.10) ng/L	2024 年	[59]
河水水样	中国河北省滹沱河流域石家庄段地表水	莠去津、扑灭津莠灭净、特丁津	100、100、100、81.81	1.152~18.911、0.036~1.665、0.366~3.245、0.014~0.096 ng/L	2023 年	[60]

注: —为未有此项, 下同。N.D 为未检出。

特拉津、扑草净、莠灭净等多种三嗪类除草剂,推测因河流汇集处与入海口皆为污染聚集地,故问题较为严重。

DE-ROSA 等<sup>[59]</sup>分别在塞莱河口处以及塞莱河以西海域处采集河水样品与海水样品,检测出阿特拉津含量为 3.45~7.20 ng/L,与我国三嗪类除草剂在各水环境中的质量浓度趋势一致。如今,澳大利亚、美国等世界各地水环境都存在三嗪类除草剂污染问题,这对生活在其环境中的水生生物造成一定的危害,水产品的安全质量问题不容小觑。

### 3.2 三嗪类除草剂在水产品中的污染现状

2006年5月,我国出口日本的干紫菜被检出扑草净的含量超标,这一事件使国际社会将目光投向了水产品中农药残留的问题上,同时也为我国水产品的质量安全问题敲响警钟<sup>[62]</sup>。2012年4月至8月,我国出口的贝类产品被日本检测出扑草净残留超标,我国水产品出口贸易因此受到严重影响<sup>[63]</sup>。因此,表4概括了不同地区水产品中三嗪类除草剂的残留现状。

我国不同地区的水产品检出多种三嗪类除草剂,如氰草津、阿特拉津、扑草净、莠灭净以及西草净,且部分水产品中三嗪类除草剂仍然存在含量超标情况,例如我国江苏省稻虾共作系统中的虾肉黄混合物中氰草津的含量高达(11.2±0.36) μg/kg,推测该虾类的生长环境与农业活动密切相关,致使污染含量较高。在我国浙江省中北部沿海地区以及南京市某湖环境中的水产品均检测出较高浓度的阿特拉津。总结来看,国外水产品受三嗪类除草剂污染较为单一,但浓度普遍高于国内。以阿根廷圣达菲萨拉多河与圣达菲河汇合处检测的条纹鲑脂鲤为例<sup>[11]</sup>,其扑草净浓度高达 22.18 μg/kg。推测因河流汇集处三嗪类除草剂的含量较大,故生活在其环境中的水产品受污染较严重。可以看出,阿特拉津是水产品污染中最主要的三嗪类除草剂,也是检出率最高的三嗪类除草剂之一。推测三嗪类除草剂

因其较强的亲脂性,在水产品中蓄积倍数高、时间长,从而造成长期累积污染<sup>[64]</sup>。2020年后,我国水产品受三嗪类除草剂污染的情况逐渐转好,可见政府对于三嗪类除草剂的监管控制产生明显效果。三嗪类除草剂在水产品中的蓄积,一方面会对生物本身造成一定影响,影响我国水产品出口,对我国经济造成损失;另一方面对我国食品安全质量造成严重冲击,对消费者的健康产生威胁。

## 4 毒性效应

三嗪类除草剂对于水生动物具有高毒性效应<sup>[18]</sup>。阿特拉津、扑草净和西玛津等已被研究表明为可致癌物和内分泌干扰物<sup>[1]</sup>。目前国内外已有多篇文献报道三嗪类除草剂会对水生动物造成一定威胁。从食品数据库中农兽药残留限量查询得知,阿特拉津对虹鳟鱼、蓝鳃太阳鱼、鲤鱼、鲶鱼的 96 h 测试的半致死浓度(median lethal concentration at 96 h, LC<sub>50</sub> 96 h)分别为(4.5~11.0)、16、76、7.6 mg/L。扑草净对虹鳟鱼、蓝鳃太阳鱼、糠虾的 LC<sub>50</sub> 96 h 分别为 5.5、7.9、1.7 mg/L。西玛津对蓝鳃太阳鱼、孔雀鱼的 LC<sub>50</sub> 96 h 分别为 90、49 mg/L。以上数据表明,蓝鳃太阳鱼对以上 3 种除草剂的毒性表现为扑草净>阿特拉津>西玛津。对于虹鳟鱼来说,扑草净的毒性大于阿特拉津的毒性。高亚平等<sup>[4]</sup>曾以 4 种常见海草与 2 种常见大型藻类为载体,对比阿特拉津与扑草净的毒性,其结果也表明扑草净的毒性作用较阿特拉津更明显。SAKA 等<sup>[67]</sup>通过实验表明西草净对热带西卢拉纳的蝌蚪 LC<sub>50</sub> 96 h 为 3.70 mg/L。蒋利生等<sup>[68]</sup>通过鱼类急性实验发现西草净对斑马鱼的 LC<sub>50</sub> 96 h 为 7.923 mg/L,毒性程度表现为中毒。谢剑等<sup>[69]</sup>通过实验表明扑草净对凡纳滨对虾的 LC<sub>50</sub> 96 h 为 8.91 mg/L,对罗氏沼虾的 LC<sub>50</sub> 96 h 为 13.03 mg/L,可见扑草净对虾类的毒性为中毒-高毒性<sup>[70]</sup>。

表 4 三嗪类除草剂在水产品中的污染现状

Table 4 Status of contamination of triazine herbicides in aquatic products

水产品名称	地理位置	三嗪类除草剂名称	检出率/%	残留量	检测时间	参考文献
长牡蛎	中国山东省沿海地区	阿特拉津、扑草净、 莠灭净、西草净	—	0.906、1.08、1.33、 4.18 μg/kg	2016 年	[10]
条纹鲑脂鲤	阿根廷圣达菲萨拉多河与 圣达菲河汇合处	扑草净	18.75	(6.25±15.93) μg/kg	2022 年	[11]
牡蛎	澳大利亚南巴利纳	阿特拉津	100	0.13 μg/g	2020 年	[12]
牡蛎	澳大利亚菲什里克	阿特拉津	100	0.11 μg/g	2020 年	[12]
中华圆田螺体	中国江苏省南京市某湖	阿特拉津	100	6.93~8.06 μg/kg	2017 年	[39]
虾肉黄混合物	中国江苏省稻虾共作系统	氰草津	13.3~20.0	(11.2±0.36) μg/kg	2021 年	[55]
刺参	某城市	阿特拉津、扑草净、 莠灭净	66.7、100、33.3	0.836、2.69、0.692 μg/kg	2012 年	[64]
海参	某省	阿特拉津、扑草净、 莠灭净	64、23、23	0.90~3.62、1.52~21.3、 1.71~2.06 μg/kg	2014 年	[65]
生物样品	中国浙江省中北部沿海 地区	阿特拉津	—	(7.24±8.24) μg/kg	2019 年	[66]

YANG 等<sup>[19]</sup>提到繁殖参数受三嗪类除草剂影响的淡水生物包括贝类、甲壳类、两栖动物和鱼类。杨振江等<sup>[16]</sup>发现当扑草净在 400  $\mu\text{g/L}$  时, 会显著抑制鲫鱼生长。郝明娇等<sup>[71]</sup>发现阿特拉津为 20  $\text{mg/L}$  时斑马鱼出现死亡趋势, 30  $\text{mg/L}$  时使斑马鱼脊索弯曲, 50  $\text{mg/L}$  时斑马鱼全部死亡, 可见阿特拉津的浓度与斑马鱼的死亡率成正相关。彭中校<sup>[72]</sup>通过实验发现 0.2  $\mu\text{g/L}$ 、10  $\mu\text{g/L}$  质量浓度的西草净会抑制四角蛤蜊的超氧化物歧化酶和氧化氢酶活性。高亚平等<sup>[4]</sup>发现仅 1  $\mu\text{g/L}$  的扑草净和 5  $\mu\text{g/L}$  的阿特拉津就可以对孔石莼、矮大叶藻以及海索面产生显著的光合抑制作用。VELISEK 等<sup>[73]</sup>通过实验发现鲤鱼在 1200  $\mu\text{g/L}$  和 4000  $\mu\text{g/L}$  的扑草净暴露下发育迟缓, 鳃、肝脏、尾部和颅肾充血严重。ÁLVAREZ 等<sup>[74]</sup>通过研究发现河蟹的幼虫在阿特拉津的暴露下出现异常, 主要表现为色素沉着、积水、脊椎和刚毛萎缩以及眼睛萎缩。KHOSHNOOD 等<sup>[75]</sup>发现在阿特拉津的暴露下鲤鱼的鳃组织可见明显结构病变, 同时鳃离子细胞数量变少, 体积变大。ZENG 等<sup>[17]</sup>发现海参在 0.080  $\text{g/kg}$  和 1.595  $\text{g/kg}$  的扑草净暴露下会对其肠道组织有严重的损伤。TILLITT 等<sup>[13]</sup>的实验结果表明在阿特拉津的暴露下, 呆头鱼的性腺出现异常, 阿特拉津会通过改变母细胞的最终成熟度来减少卵子数量, 从而影响其发育繁殖。

三嗪类除草剂不仅会对水环境中的藻类生物有一定的抑制作用, 同时也会改变鱼类、贝类等水产品的生理结构, 对其呼吸系统、免疫功能以及生长发育都存在不同程度的影响。从以上总结可得, 扑草净主要影响水生动物的生长发育; 阿特拉津主要影响水生动物的生殖功能; 西草净主要影响水生动物的呼吸系统。推测三嗪类除草剂抑制藻类的光合作用让藻类生物停止生长, 破坏贝类的滤食器官从而影响贝类生物的呼吸系统, 降低鱼类繁殖细胞的成熟度进而损坏鱼类生物的繁殖发育。虽然我国水产养殖过程中三嗪类除草剂使用频率较低, 但农业生产用的三嗪类除草剂通过地表水流入河流、海洋, 即便经过环境迁移, 仍可对水产品造成威胁。以水产品中最常检测出的扑草净与阿特拉津为例, 仅需较低浓度即可对鱼类、贝类等水产品产生不可逆的影响。

## 5 结束语

随着生活水平的逐渐提高, 人们对富含高蛋白的水产品需求日益增大。但水产品安全问题关系人类健康, 因农事活动、水产养殖等多个环节可能引入水产品的三嗪类除草剂污染, 可从源头、过程、结果 3 个阶段来控制其隐患。首先, 创新并优化新型三嗪类除草剂在水中和水产品中的检测方法, 尤其拓展快速检测技术在三嗪类除草剂当中的应用, 使检测工作变得更具有针对性和选择性。其次, 政府需建立和完善相关法律法规, 并为农户开展科普教育, 减少三嗪类除草剂的使用, 控制三嗪类除草剂对我国水生环境的污染, 从而进一步避免对水产品的侵袭。最后, 优化三

嗪类除草剂降解方法, 通过物理、生物和化学的降解方式加速水生环境以及水产品自身对三嗪类除草剂的代谢转化。

## 参考文献

- [1] 汝少国, 王懿, 张晓娜, 等. 三嗪类除草剂对水生动物的毒性效应及其降解方法研究进展[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2022, 52(6): 1-12.
- [2] RU SG, WANG Y, ZHANG XN, *et al.* Toxic effects of triazine herbicides on aquatic animals and their degradation method [J]. Period Ocean Univ China, 2022, 52(6): 1-12.
- [3] 田秀慧, 宫向红, 徐英江, 等. 除草剂扑草净在海参中的生物富集与消除效应研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(7): 1580-1585.
- [4] TIAN XH, GONG XH, XU YJ, *et al.* Accumulation and elimination of prometryn in *Apostichopus japonicus* [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(7): 1580-1585.
- [5] 顾林玲. 三嗪类除草剂研究与开发新进展[J]. 世界农药, 2021, 43(12): 12-23.
- [6] GU LL. New progress of research and development of triazine herbicides [J]. World Pestic, 2021, 43(12): 12-23.
- [7] 高亚平, 蒋增杰, 杜美荣, 等. 除草剂扑草净和阿特拉津对海藻与大型藻类的毒性比较[J]. 水生生物学报, 2017, 41(4): 930-934.
- [8] GAO YP, JIANG ZJ, DU MR, *et al.* Comparison of the herbicide atrazine and prometryn's toxicity on seagrass and seaweed [J]. Acta Hydrobiol Sin, 2017, 41(4): 930-934.
- [9] FAN X, SONG F. Bioremediation of atrazine: Recent advances and promises [J]. J Soils Sed, 2014, 14: 1727-1737.
- [10] 徐英江, 刘慧慧, 任传博, 等. 莱州湾海域表层海水中三嗪类除草剂的特征[J]. 渔业科学进展, 2014, 35(3): 34-39.
- [11] XU YJ, LIU HH, REN CB, *et al.* Distributions of the triazine herbicides in the surface seawater of Laizhou Bay [J]. Prog Fishery Sci, 2014, 35(3): 34-39.
- [12] CORTEZ I, VITEK CJ, PERSANS MW, *et al.* Seasonal detection of atrazine and atzA in man-made waterways receiving agricultural runoff in a subtropical, semi-arid environment (Hidalgo County, Texas, USA) [J]. World J Microbiol Biotechnol, 2017, 33: 1-8.
- [13] TAPPE W, GROENEWEG J, JANTSCH B. Diffuse atrazine pollution in German aquifers [J]. Biodegradation, 2002, 13(1): 3-10.
- [14] LEHOTAY SJ, HARMAN-FETCHO JA, MCCONNELL LL. Agricultural pesticide residues in oysters and water from two Chesapeake Bay tributaries [J]. Mar Poll Bull, 1998, 37(1-2): 32-44.
- [15] 乔丹. 山东沿海贝类中除草剂污染特征及风险评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- [16] QIAO D. Characteristics and risk assessment of herbicides residue in coastal shellfish in Shandong Province [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [17] LAJMANOVICH RC, REPETTI MR, BOCCIONI APC, *et al.* Cocktails of pesticide residues in *Prochilodus lineatus* fish of the Salado River (South America): First record of high concentrations of polar herbicides [J]. Sci Total Environ, 2023, 870: 162019.
- [18] JAMAL E, REICHEL-BRUSHETT A, GILLMORE M, *et al.* Pesticide occurrence in a subtropical estuary, Australia: Complementary sampling methods [J]. Environ Pollut, 2024, 342: 123084.
- [19] TILLITT DE, PAPOULIAS DM, WHYTE JJ, *et al.* Atrazine reduces reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. Aquat Toxicol, 2010, 99(2): 149-159.
- [20] BRODKIN MA, MADHOUN H, RAMESWARAN M, *et al.* Atrazine is an immune disruptor in adult northern leopard frogs (*Rana pipiens*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2007, 26(1): 80-84.
- [21] XU T, LIU Q, CHEN D, *et al.* Atrazine exposure induces necroptosis through the P450/ROS pathway and causes inflammation in the gill of common carp (*Cyprinus carpio* L.) [J]. Fish Shellfish Immun, 2022, 131: 809-816.
- [22] 杨振江, 黄岁樑, 孔文文, 等. 扑草净对鲫鱼(*Carassius auratus*)生长的影响及其导致的水体营养盐变化[J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(5): 42-50.
- [23] YANG ZJ, HUANG SL, KONG WW, *et al.* Laboratory experiments on the effect of prometryn on the growth process of crucian carp (*Carassius auratus*) and the variation of nutrient concentrations [J]. J Water Res Water Eng, 2020, 31(5): 42-50.
- [24] ZENG F, WU L, REN X, *et al.* Effects of chronic prometryn exposure on

- antioxidative status, intestinal morphology, and microbiota in sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) [J]. *Comp Biochem Phys C*, 2021, 250: 109187.
- [18] 倪沐阳, 卢雨萱, 刘嘉宇, 等. 三嗪类除草剂的毒性效应及关键处理技术研究进展[J]. *绿色科技*, 2021, 23(22): 90–93.
- NI MY, LU YX, LIU JY, *et al.* Toxic effects of triazine herbicides and research progress of key treatment technologies [J]. *J Green Sci Technol*, 2021, 23(22): 90–93.
- [19] YANG C, LIM W, SONG G. Reproductive toxicity due to herbicide exposure in freshwater organisms [J]. *Comp Biochem Phys C*, 2021, 248: 109103.
- [20] 李巧, 朱明, 王珺, 等. 中国与欧盟美国日本等国三嗪类农药残留限量法规差异性研究[J]. *农业与技术*, 2021, 41(3): 24–29.
- LI Q, ZHU M, WANG M, *et al.* Study on the differences between China and the European Union, the United States, Japan and other countries in the regulation of triazine pesticide residue limits [J]. *Agric Technol*, 2021, 41(3): 24–29.
- [21] 王晓春, 焦杏春. 三嗪类除草剂分析方法研究进展[J]. *农药*, 2011, 50(5): 320–324.
- WANG XC, JIAO XC. Developments of the determination methods for triazine herbicides [J]. *Agrochemicals*, 2011, 50(5): 320–324.
- [22] 滕姣. 三嗪类除草剂预处理及检验方法研究进展[J]. *福建分析测试*, 2021, 30(6): 18–22.
- TENG J. Research progress on pretreatment and test methods of triazine herbicides [J]. *Fujian Anal Test*, 2021, 30(6): 18–22.
- [23] 柏亚罗, 石凌波. 三嗪类除草剂的全球市场及发展前景[J]. *现代农药*, 2018, 17(3): 1–8, 21.
- BAI YL, SHI LB. Global market and development prospect on triazine herbicides [J]. *Mod Agrochem*, 2018, 17(3): 1–8, 21.
- [24] 刘翔, 滕姣, 周艳, 等. 磁性固相萃取-液相色谱-质谱联用测定环境中 13 种三嗪类除草剂[J]. *中国刑警学院学报*, 2022(3): 111–118.
- LIU X, TENG J, ZHOU Y, *et al.* Determination of 13 triazine herbicides in environmental water by magnetic solid phase extraction with high-performance chromatography-mass spectrometry [J]. *J Crim Investigat Police Univ China*, 2022(3): 111–118.
- [25] 王影, 汪子明, 任瑞冰, 等. 微波辅助-液液微萃取环境水样中的三嗪类除草剂[J]. *分析化学*, 2010, 38(7): 979–983.
- WANG Y, WANG ZM, REN RB, *et al.* Extraction of triazines in environmental water by microwave-assisted liquid-liquid microextraction [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(7): 979–983.
- [26] 王晓嫒. 串联质谱法测定环境水质、尿样中三嗪类除草剂[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2021.
- WANG XM. Determination of triazine herbicides in environmental water quality and urine samples by tandem mass spectrometry [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2021.
- [27] ROLDÁN-PIJUÁN M, LUCENA R, CÁRDENAS S, *et al.* Stir fabric phase sorptive extraction for the determination of triazine herbicides in environmental waters by liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1376: 35–45.
- [28] LUO S, WU J, HUANG X. Molecularly imprinted monolith-based portable in-tip microextraction device for field specific extraction of triazine herbicides in aqueous samples followed by chromatographic quantification [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1689: 463743.
- [29] LIU Z, WANG J, YANG X, *et al.* Green construction of hydroxyl-functionalized magnetic porous organic framework for effective extraction of triazine herbicides from environmental water and watermelon juice samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2023, 1260: 341222.
- [30] VELASCO E, RÍOS-ACEVEDO JJ, SARRIA-VILLA R, *et al.* Green method to determine triazine pesticides in water using rotating disk sorptive extraction (RDSE) [J]. *Heliyon*, 2021, 7(9): e07878.
- [31] DÍAZ-ÁLVAREZ M, TURIEL E, MARTÍN-ESTEBAN A. Hydrophobic natural deep eutectic solvents based on L-menthol as supported liquid membrane for hollow fiber liquid-phase microextraction of triazines from water and urine samples [J]. *Microchem J*, 2023, 194: 109347.
- [32] PRUKJAREONCHOOK A, ALAHMAD W, KRAIYA C, *et al.* A selective and sensitive colorimetric method for semi-automated solid-phase extraction of atrazine in environmental water samples [J]. *Microchem J*, 2023, 186: 108326.
- [33] 张恒, 陈苗, 孙善伟, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测水中 15 种三嗪类农药[J]. *分析化学*, 2023, 51(9): 1526–35.
- ZHANG H, CHEN M, SUN SW, *et al.* Determination of 15 kinds of triazine pesticides in water by online solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2023, 51(9): 1526–1535.
- [34] EULLAFFROY P, VERNET G. The F684/F735 chlorophyll fluorescence ratio: A potential tool for rapid detection and determination of herbicide phytotoxicity in algae [J]. *Water Res*, 2003, 37(9): 1983–1990.
- [35] 王斐, 张会强, 李楠, 等. 基于核壳柱的高效液相色谱法快速测定环境水中 11 种三嗪类除草剂[J]. *分析试验室*, 2024, 43(9): 1311–1315.
- WANG F, ZHANG HQ, LI N, *et al.* Rapid determination of 11 triazine herbicides in aqueous environment via high performance liquid chromatography with core-shell column [J]. *Chin J Anal Lab*, 2024, 43(9): 1311–1315.
- [36] 杨梅, 林志胜, 姚子伟, 等. 气相色谱-质谱联用检测环境水体中的三嗪类除草剂[J]. *现代农药*, 2007(1): 23–26.
- YANG M, LIN ZS, YAO ZW, *et al.* Determination of triazine herbicide in environmental water by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Mod Agrochem*, 2007(1): 23–26.
- [37] ZACS D, RJABOVA J, VIKSNA A, *et al.* Method development for the simultaneous determination of polybrominated, polychlorinated, mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish [J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 72–80.
- [38] COVACI A, VOORSPOELS S, DE-BOER J. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—A review [J]. *Environ Int*, 2003, 29(6): 735–756.
- [39] 孔祥吉, 田丰, 张雪梅, 等. 超声提取-多重净化-气质联用分析中华圆田螺中莠去津及其代谢物[J]. *分析试验室*, 2017, 36(11): 1347–1350.
- KONG XJ, TIAN F, ZHANG XM, *et al.* Determination of atrazine and its metabolites in *Cipangopaludina chinensis* by GC-MS with ultrasonic extraction and multiple purification [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 36(11): 1347–1350.
- [40] PENG J, GAN J, JU X, *et al.* Analysis of triazine herbicides in fish and seafood using a modified QuEChERS method followed by UHPLC-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2021, 1171: 122622.
- [41] 朱晓华, 王凯, 张隼, 等. 固相萃取/气相色谱串联质谱法测定水产品中扑草净的残留[J]. *上海海洋大学学报*, 2015, 24(6): 960–967.
- ZHU XH, WANG K, ZHANG Y, *et al.* Gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of prometryn residue in aquatic products with solid phase extraction [J]. *J Shanghai Ocean Univ*, 2015, 24(6): 960–967.
- [42] PENG J, GAN J, LIU T, *et al.* Development and application of a rapid screening and quantification method for multi-class herbicide residues in fishery products using UPLC-Q-ToF-MS/MS: Evidence for prometryn residues in shellfish [J]. *Food Control*, 2023, 148: 109672.
- [43] 甘欣甜, 薛颖, 张蓉蓉, 等. 固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定水产品中莠去津及其代谢物残留[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(12): 1772–1778.
- GAN XT, XUE Y, ZHANG RR, *et al.* Determination of atrazine and its metabolite residues in aquatic products by gas chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(12): 1772–1778.
- [44] SUN X, GAO J, XING J, *et al.* Simultaneous determination of triazine herbicides and their metabolites in shellfish by HPLC-MS/MS combined with Q/E-Orbitrap HRMS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413(25): 6239–6252.
- [45] 王晓明. 食品中农药残留的检测方法[J]. *食品安全导刊*, 2023(23): 171–173.
- WANG XM. Methods for detection of pesticide residues in food [J]. *China Food Saf Magaz*, 2023(23): 171–173.
- [46] 张彩云. 基于核酸适配体的电化学及光电化学传感器在阿特拉津检测中的应用研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.
- ZHANG CY. The Electrochemical and photoelectrochemical sensor based on nucleic acid aptamer for ATZ determination [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.
- [47] 曾斯丽, 高磊, 王鹏, 等. 淡水环境及水产品中酰胺类除草剂残留现状研究进展[J]. *中国渔业质量与标准*, 2023, 13(3): 43–52.
- ZENG SL, GAO L, WANG P, *et al.* Research progress on the status of amide herbicide residues in freshwater environment and aquatic products [J]. *Chin Fishery Qual Stand*, 2023, 13(3): 43–52.



- [48] COMMISSION E. Commission decision of 10 March 2004 concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance, 2004/248/EC [J]. Off J Eur Union, 2004, 78: 53–55.
- [49] PAN X, XU L, HE Z, *et al.* Occurrence, fate, seasonal variability, and risk assessment of twelve triazine herbicides and eight related derivatives in source, treated, and tap water of Wuhan, Central China [J]. Chemosphere, 2023, 322: 138158.
- [50] 佟佳琪, 李阳阳, 丛月婵, 等. 除草剂对环境污染与风险评价的研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2022, 42(2): 52–54.
- TONG JQ, LI YY, CONG YC, *et al.* Progress of research on environmental pollution and risk evaluation of herbicides [J]. Environ Protect Circular Econ, 2022, 42(2): 52–54.
- [51] 刘力. 16 种除草剂在广西集约化农区土壤和水体中分布特征——以那辣小流域为例[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- LIU L. Distribution characteristics of 16 herbicides in soil and water in intensive agricultural area of Guangxi: A case study of Na-la watershed [D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [52] 叶敦雨, 孙小银, 赵忠强, 等. 白马河流域除草剂及其代谢产物的时空分布特征与生态风险评价[J]. 水土保持通报, 2022, 42(3): 74–81.
- YE DY, SUN XY, ZHAO ZQ, *et al.* Spatio-temporal distribution and ecological risk assessment for herbicide and its metabolites in Baima River [J]. Bull Soil Water Conserv, 2022, 42(3): 74–81.
- [53] 黄晓雨, 高磊, 黄丽, 等. 哈尔滨地区养殖池塘中除草剂类农药残留及分布特征[J]. 水产学杂志, 2019, 32(2): 37–43.
- HUANG XL, GAO L, HUANG L, *et al.* Residues and distribution characteristics of herbicides in aquaculture ponds in Harbin Area [J]. Chin J Fisher, 2019, 32(2): 37–43.
- [54] 张望, 范广宇, 孟祥龙, 等. 海州湾沿岸海水中 21 种除草剂的分布特征[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(23): 289–294.
- ZHANG W, FANG GY, MENG XL, *et al.* Distribution characteristics of 21 herbicides in seawater along coast of Haizhou Bay [J]. Jiangsu Agric Sci, 2019, 47(23): 289–294.
- [55] 刘崇万, 朱晓华, 徐志华, 等. 江苏典型稻虾及稻蟹共作系统中除草剂残留非靶向动态筛查及污染特征[J]. 生态与农村环境学报, 2022, 38(7): 933–943.
- LIU CW, ZHU XH, XU ZH, *et al.* Dynamic non-target analysis and occurrence of herbicides residues in rice-crayfish and rice-crab co-culture systems in Jiangsu Province [J]. J Ecol Rural Environ, 2022, 38(7): 933–943.
- [56] 陈晓, 钱宗耀, 朱赫特, 等. 望虞河西岸九里河中四种除草剂的污染现状[J]. 环境监控与预警, 2019, 11(6): 36–40.
- CHEN X, QIAN ZY, ZHU HT, *et al.* Contamination status of four herbicides in Jiuli River from the west bank of Wangyu River [J]. Environ Monitor Forewarn, 2019, 11(6): 36–40.
- [57] BARIZON RR, FIGUEIREDO RDO, DESOUZA-DUTRA DRC, *et al.* Pesticides in the surface waters of the Camanducaia River watershed, Brazil [J]. J Environ Sci Health, Part B, 2020, 55(3): 283–292.
- [58] NGIN P, HAGLUND P, PROUM S, *et al.* Pesticide screening of surface water and soil along the Mekong River in Cambodia [J]. Sci Total Environ, 2024, 912: 169312.
- [59] DE-ROSA E, MONTUORI P, DI-DUCA F, *et al.* Assessment of atrazine contamination in the Sele River estuary: Spatial distribution, human health risks, and ecological implications in Southern Europe [J]. Environ Sci Eur, 2024, 36(1): 115.
- [60] 李仪琳. 滹沱河流域石家庄段地表水中除草剂分布特征及风险评估[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2023.
- LI YL. Distribution characteristics and risk assessment of herbicides in surface water of Shijiazhuang section of the Hutuo River Basin [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2023.
- [61] 中国环境科学研究院. 地表水环境质量标准[Z]. 2002.
- Chinese Academy of Environmental Sciences. Environmental quality standards for surface water [Z]. 2002.
- [62] 周明莹, 曲克明, 陈碧鹃, 等. 紫菜中六六六、滴滴涕和扑草净的检测[J]. 渔业科学进展, 2014, 35(6): 128–132.
- ZHOU MY, QU KM, CHEN BJ, *et al.* Residual determination method of HCHs, DDTs and prometryn in porphyra [J]. Prog Fishery Sci, 2014, 35(6): 128–132.
- [63] 李庆鹏, 秦达, 崔慧慧, 等. 我国水产品中农药扑草净残留超标的警示分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 108–112.
- LI QP, QIN D, CUI WH, *et al.* Warning analysis on excess prometryn residues of aquatic products in China [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(1): 108–112.
- [64] 任传博, 田秀慧, 孙岩, 等. 刺参(*Apostichopus japonicus*)中 13 种三嗪类除草剂残留情况及风险评估[J]. 现代食品科技, 2014, 30(3): 244–249, 120.
- REN CB, TIAN XH, SUN Y, *et al.* Residues and risk assessment of 13 triazine herbicides in *Apostichopus japonicus* [J]. Mod Food Sci Technol, 2014, 30(3): 244–249, 120.
- [65] 张华威, 刘慧慧, 田秀慧, 等. 凝胶色谱-固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定水产品中 9 种三嗪类除草剂[J]. 质谱学报, 2015, 36(2): 177–184.
- ZHANG HW, LIU HH, TIAN XH, *et al.* Determination of 9 triazine herbicides in aquatic products by GPC-SPE-GC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2015, 36(2): 177–184.
- [66] XUE Y, ZHANG ZM, ZHANG RR, *et al.* Aquaculture-derived distribution, partitioning, migration, and transformation of atrazine and its metabolites in seawater, sediment, and organisms from a typical semi-closed mariculture bay [J]. Environ Pollut, 2021, 271: 116362.
- [67] SAKA M. Acute toxicity of rice paddy herbicides simetryn, mefenacet, and thiobencarb to *Silurana tropicalis* tadpoles [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2010, 73(6): 1165–1169.
- [68] 蒋利生, 吴晓峰, 康杰. 西草净对斑马鱼的急性毒性研究[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(18): 63–64, 9.
- JANG LS, WU XF, KANG J. Study on acute toxicity of simetryn to zebrafish [J]. J Anhui Agric Sci, 2020, 48(18): 63–64, 9.
- [69] 谢剑, 戴习林, 臧维玲, 等. 扑草净对两种虾和两种水草的毒性研究[J]. 湖南农业科学, 2010(23): 147–150.
- XIE J, DAI XL, ZANG WL, *et al.* The toxicity of prometryn on two varieties of shrimp and two varieties of aquatic-weed [J]. Hunan Agric Sci, 2010(23): 147–150.
- [70] 张霁月, 吴伟. 扑草净在养殖水体中的生态毒理效应及其微生物降解的研究进展[J]. 生物灾害科学, 2014, 37(1): 64–69.
- ZHANG QY, WU W. Research advance in eco-toxicological effects and microbial degradation of prometryn in aquaculture water [J]. Biol Disaster Sci, 2014, 37(1): 64–69.
- [71] 郝明娇, 王静慧, 王丰, 等. 除草剂阿特拉津对斑马鱼胚胎毒性的研究[J]. 科技视界, 2018(22): 68–69.
- HAO MJ, WANG JH, WANG F, *et al.* Study on the toxicity of herbicide atrazine to zebrafish embryos [J]. Sci Technol Vision, 2018(22): 68–69.
- [72] 彭中校. 丙异甲草胺、西草净对四角蛤蜊的毒性效应[D]. 上海: 上海海洋大学, 2022.
- PENG ZX. Toxic effects of metolachlor and simetryn on *Macraea veneriformis* [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022.
- [73] VELISEK J, LIDOVA J, STARA A, *et al.* Effects of prometryn on early life stages of common carp [J]. Toxicol Lett, 2014(229): S117.
- [74] ÁLVAREZ NB, AVIGLIANO L, MAC LOUGHLIN C, *et al.* The adverse effect of the herbicide atrazine on the reproduction in the intertidal varunid crab *Neohelice granulata* (Dana, 1851) [J]. Reg Stud Mar Sci, 2015, 1: 1–6.
- [75] KHOSHNOOD Z, JAMILI S, KHODABANDEH S. Histopathological effects of atrazine on gills of Caspian kutum *Rutilus frisitikutum* fingerlings [J]. Dis Aquat Organ, 2015, 113(3): 227–234.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

## 作者简介



金安琪, 硕士研究生, 主要研究方向为渔业发展。

E-mail: 86233183@qq.com



孙晓杰, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品检测与安全评价。

E-mail: sunxj@ysfri.ac.cn