

水培莼菜使用吡唑醚菌酯的水生生态系统风险评估

宋雯, 王强, 张怡, 徐明飞, 陈丽萍, 苍涛, 吴长兴

引用本文:

宋雯, 王强, 张怡, 徐明飞, 陈丽萍, 苍涛, 吴长兴. 水培莼菜使用吡唑醚菌酯的水生生态系统风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1202–1210.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1233>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

底泥中三氯生残留对轮叶黑藻的生态毒性效应

张立娜, 王芷茵, 安婧

农业环境科学学报. 2019, 38(9): 2057–2065 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0050>

不同来源腐植酸对二氧化钛纳米颗粒的聚凝行为的影响

张华, 赵天慧, 方梦园, 赵晓丽, 汤智

农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2403–2411 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0436>

夜郎湖表层沉积物重金属分布特征及生态风险评估

徐梦, 刘鸿雁, 罗凯, 崔俊丽, 刘艳萍, 李家飞

农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1202–1209 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1179>

不同施氮下双季稻田白天CO₂交换与叶面积、生物量的相互影响

周志花, 王斌, 李健陵, 万运帆, 干珠扎布, 蔡威威, 苏荣瑞, 周守华, MuhammadAhmedWaqas

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2143–2152 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0390>

桂林会仙岩溶湿地水体中有机氯农药分布特征及混合物环境风险评估

符鑫, 梁延鹏, 覃礼堂, 曾鸿鹄, 莫凌云, 王敦球, 覃璐玫

农业环境科学学报. 2018, 37(5): 974–983 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1339>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

宋雯, 王强, 张怡, 等. 水培莼菜使用吡唑醚菌酯的水生生态系统风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(6): 1202–1210.

SONG W, WANG Q, ZHANG Y, et al. Risk assessment of aquatic ecosystem using pyraclostrobin in water spinach (*Ipomoea aquatic* Forsk) cultured in aquatic environment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(6): 1202–1210.



开放科学 OSID

水培莼菜使用吡唑醚菌酯的水生生态系统风险评估

宋雯, 王强, 张怡, 徐明飞, 陈丽萍, 苍涛, 吴长兴*

(农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(杭州), 浙江省农药残留检测与控制研究重点实验室, 浙江省农业科学院农产品质量安全与营养研究所, 杭州 310021)

摘要:为研究水培莼菜使用吡唑醚菌酯对水生生物体的潜在影响,在水培莼菜白锈病发病初期,喷施25%吡唑醚菌酯悬浮剂和9%吡唑醚菌酯微囊悬浮剂,测定水培莼菜和水体中的吡唑醚菌酯残留量,并结合毒理学数据评估其对水生生态系统的暴露风险。结果表明:吡唑醚菌酯在水培莼菜和水中降解较快。悬浮剂和微囊悬浮剂在植株中的消解半衰期分别为2.9 d和3.9 d,微囊悬浮剂较悬浮剂在植株上的持效期更长。两种剂型在水中的消散半衰期都小于2 d,微囊悬浮剂在水中的有效浓度小于悬浮剂。基于暴露浓度峰值和时间加权平均浓度进行风险评估,悬浮剂对水生脊椎动物和无脊椎动物的急性和慢性风险商值,及其对初级生产者的慢性风险商值均大于1;微囊悬浮剂对每一类水生生物体的风险商值都小于悬浮剂,但其对水生生物体的急性暴露风险同样不可接受(风险商值仍大于1),慢性风险商值仅在基于时间加权平均浓度计算时小于1。研究表明,吡唑醚菌酯在水培莼菜上使用对水生生态系统的风险不容忽视,应重点关注鱼和无脊椎动物的暴露风险。建议在水生蔬菜生产中谨慎使用吡唑醚菌酯,同时修订吡唑醚菌酯在水生蔬菜上的限量标准。

关键词:水培莼菜;吡唑醚菌酯;微囊悬浮剂;悬浮剂;水生生态系统;风险评估

中图分类号:X826;X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)06-1202-09 doi:10.11654/jaes.2021-1233

Risk assessment of aquatic ecosystem using pyraclostrobin in water spinach (*Ipomoea aquatic* Forsk) cultured in aquatic environment

SONG Wen, WANG Qiang, ZHANG Yi, XU Mingfei, CHEN Liping, CANG Tao, WU Changxing*

(Risk Assessment Laboratory for Quality and Safety of Agro-products (Hangzhou), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Zhejiang Province Key Laboratory of Detection for Pesticide Residues and Control, Institute of Agro-product Safety and Nutrition, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: In order to study the potential effects of pyraclostrobin exposure on the aquatic ecosystem, 25% pyraclostrobin suspension concentrate(SC) and 9% pyraclostrobin microcapsule suspension(CS) were sprayed on water spinach (*Ipomoea aquatic* Forsk) cultured in aquatic environments, at the initial stage of white rust. Residues of pyraclostrobin in the plant and water were detected, and the risk assessment of pyraclostrobin in aquatic ecosystem was conducted in combination with toxicological data. The dissipation of pyraclostrobin both in the water spinach and water were rapid. The half-lives of 25% pyraclostrobin SC and 9% pyraclostrobin CS in the plant were 2.9 d and 3.9 d, respectively. Compared with the SC formulation, the CS formulation had a longer effective period in the plant system. In water, both the formulations had very short half-lives of less than 2 days. The effective concentration of the CS formulation in water was less than

收稿日期:2021-10-29 录用日期:2022-01-17

作者简介:宋雯(1984—),女,江苏常州人,博士研究生,助理研究员,从事农药应用及风险评估研究。E-mail:125164084@qq.com

*通信作者:吴长兴 E-mail:wucx@mail.zaas.ac.cn

基金项目:农业农村部国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2019039);国家自然科学基金青年科学基金项目(31401780)

Project supported: The Risk Assessment Program of the National Agro-product from the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China (GJFP2019039); The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(31401780)

that of the SC formulation. Based on the maximum environmental concentration and time-weighted mean concentration (TWM), the risk assessment results revealed that 25% pyraclostrobin SC posed unacceptable acute and chronic risks to vertebrates and invertebrates, as well as unacceptable chronic risks to primary producers. While the risk quotient (RQ) of 9% pyraclostrobin CS for each group of aquatic organisms was relatively less than that of 25% pyraclostrobin SC, its acute risks to vertebrates and invertebrates were still unacceptable, and the chronic RQ was less than 1 only in the TWM scenario. Our results indicated that the risk posed to aquatic ecosystems by pyraclostrobin products used on water spinach grown in water could not be ignored. Fish and invertebrates were the sensitive aquatic organisms of concern. Hence, some suggestions were put forward, such as avoiding using pyraclostrobin on aquatic vegetables, and revising proposed maximum residue limits for pyraclostrobin in aquatic vegetables.

Keywords: water spinach (*Ipomoea aquatic* Forsk) cultured in aquatic environment; pyraclostrobin; microcapsule suspension; suspension concentrate; aquatic ecosystem; risk assessment

莼菜 (*Ipomoea aquatic* Forsk) 茎圆而中空, 又名空心菜, 绿叶和嫩茎可供食用, 具有清热解毒、凉血利尿、促进食欲等功效。莼菜耐高温、耐贫瘠, 根茎有很强的再生能力, 是长江以南地区夏秋季普遍栽培的重要“保淡”蔬菜之一^[1]。莼菜在土壤和水中都可以栽培, 尤以水培品质佳、产量高^[2]。近年来, 研究已明确了水培莼菜对富营养化水体中氮磷的高效吸纳去除效果^[3-4], 其在水体生态修复中的应用已屡见不鲜, 如用于罗非鱼、鲤鱼、龟鳖等养殖池塘的水体净化^[5-7]。

莼菜喜高温多湿环境, 易感白锈病、褐斑病和叶斑病等病害。目前, 我国仅批准登记了嘧菌酯1种农药用于防治莼菜白锈病^[8]。但在莼菜病害的防治研究和实践中, 吡唑醚菌酯因其优异的杀菌防治谱和防效, 以及植物健康作用, 而常被列为推荐用药^[9-11]。2019—2020年, 本研究团队在福建省、广西省和浙江省抽样检测了66份水培莼菜样品, 其中43.9%的样品检出吡唑醚菌酯残留, 残留量为0.000 2~0.568 0 mg·kg⁻¹。

吡唑醚菌酯是一种兼具吡唑结构的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 其化合物对鸟类、蜜蜂和蚯蚓低毒, 但对水生生物毒性极高^[12-13]。欧盟评估报告强调, 使用该农药需特别注意对水生生物, 尤其是对鱼的保护^[14-15]。考虑到吡唑醚菌酯对水生生物的毒性和其在水培莼菜上残留的检出情况, 水培莼菜上使用的吡唑醚菌酯是否会进入水体, 及其是否会对水生生态系统造成影响, 成为值得关注的问题。

在我国, 吡唑醚菌酯制剂产品绝大部分登记在旱地作物上(黄瓜、番茄、香蕉、葡萄、小麦和玉米等), 以悬浮剂(Suspension concentrate, SC)为主, 约占登记总量的60%^[8]。仅有5个登记于水稻的吡唑醚菌酯制剂产品, 分别是1个种子处理悬浮剂和4个微囊悬浮剂(Microcapsule suspension, CS)。微囊悬浮剂是巴斯夫欧洲公司开发出专用于稻田的吡唑醚菌酯剂型^[16], 其使用时必须确保稻田无水或稻田水深在1 cm以下^[8]。

关于吡唑醚菌酯对斑马鱼、大型蚤、非洲爪蟾蝌蚪等模式水生生物影响的研究表明, 加工成微胶囊后, 吡唑醚菌酯对部分水生生物的毒性有所降低^[16-17]。目前, 水生蔬菜使用吡唑醚菌酯对水生生态系统的影响, 以及微囊悬浮剂与传统悬浮剂的风险差异还未见文献报道。鉴于此, 本研究以吡唑醚菌酯微囊悬浮剂和悬浮剂为对象, 研究其施用后在水培莼菜和水体中的残留水平, 并评估其对水生生态系统的风险, 为在水培莼菜乃至水生蔬菜上的合理用药提供参考, 并为制定吡唑醚菌酯的最大残留限量标准提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试蔬菜: 泰国柳叶空心菜。

供试药剂: 9%吡唑醚菌酯CS(巴斯夫欧洲公司)和25%吡唑醚菌酯SC(浙江天一生物科技有限公司)。

供试仪器: ACQUITY UPLC I-Class/Xevo TQ-S micro液相色谱-串联质谱联用仪(美国沃特世公司); BSA2202S电子天平, 精确至0.01 g(德国赛多利斯公司); BSA224S电子天平, 精确至0.1 mg(德国赛多利斯公司); T18高速组织匀浆机(德国IKA); Lab dancer S25漩涡振荡器(德国IKA); R215旋转蒸发器(瑞士步琦公司); CT15RE小型台式冷冻离心机(日本日立公司); ST16R高速冷冻离心机(美国赛默飞世尔科技有限公司); Auto EVA-60全自动平行浓缩仪(睿科仪器有限公司)。

供试试剂: 吡唑醚菌酯标准品, 浓度999.3 μg·mL⁻¹(北京振翔科技有限公司); 乙腈和甲苯, 色谱纯(美国赛默飞世尔科技有限公司); 无水硫酸钠、氯化钠和无水硫酸镁(上海凌峰化学试剂有限公司); C18和N-丙基乙二胺(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 氨基固相萃取柱, 500 mg, 6 mL(天津博纳艾杰尔科技

有限公司)。

1.2 田间试验设计

试验于2020年7月在浙江省绍兴市越城区马山镇车一村绿岛蔬菜专业合作社的水蔬菜种植区进行。试验设2个供试药剂处理和1个空白对照,每个处理重复3次。每个小区面积约45 m²,小区间设置隔离带,水域不联通,避免污染。

供试药剂于水培蔬菜白锈病发病初期施用,茎叶喷雾,施药1次。依据调研信息,施药剂量按风险最大化原则,供试药剂参考9%吡唑醚菌酯CS在水稻上推荐的最高剂量(有效成分用量98.6 g·hm⁻²)施用。用水量为750 L·hm⁻²。空白对照小区喷清水。分别于施药后2 h及第1、2、3、5、7、10、14、18、23、28天采集水培蔬菜样品;于施药后2 h及第2、5、10、14、18、28天采集水样。按对角线法采样,水培蔬菜样品切碎并充分混匀后四分法留样200 g。所有样品于-20℃保存待测。

1.3 残留量分析方法

1.3.1 样品前处理

称取20 g水培蔬菜于100 mL匀浆杯中,加入40 mL乙腈,混匀提取1 min。然后再加入5 g氯化钠,涡旋提取1 min,抽滤,取滤液20 mL。滤液在40℃水浴中旋转浓缩至约1 mL,待净化。加入约2 cm无水硫酸钠至净化柱(氨基固相萃取柱),并用4.0 mL乙腈、甲苯混合液(V:V=3:1)预洗柱。将样品浓缩液加至净化柱上,然后用31 mL乙腈、甲苯混合液(V:V=3:1)淋洗净化柱。淋洗液在40℃水浴条件下旋转浓缩至0.5 mL,氮吹吹干后,迅速加入10 mL的乙腈、水混合液(V:V=3:2)涡旋30 s,经0.22 μm滤膜过滤后,待测。

称取10 mL水样于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈,振荡30 min。再加入5 g氯化钠,振荡1 min。然后在8 000 r·min⁻¹转速下离心3 min,吸取1.5 mL上清液待净化。称取150 mg MgSO₄、50 mg C18、50 mg N-丙基乙二胺于2 mL离心管中,然后加入1.5 mL上清液,离心管涡旋1 min、12 000 r·min⁻¹离心3 min后,取上清液并过0.22 μm滤膜,待测。

1.3.2 仪器测定条件

吡唑醚菌酯残留量采用液相色谱-串联质谱联用仪测定。色谱柱为Waters ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱:硅胶键合C18(2.1 mm×100 mm,1.8 μm)。流动相A为0.1%甲酸乙腈溶液,B为水,A:B为8:2。等度洗脱,流速0.25 mL·min⁻¹,洗脱时间3 min。柱温40℃,进样体积2.0 μL。正离子电离(ESI⁺),采用

MRM多反应监测。喷针电压3.0 kV,离子源温度150℃。脱溶剂温度500℃,脱溶剂气流量800 L·h⁻¹,锥孔反吹气流量50 L·h⁻¹。吡唑醚菌酯定量离子对为388.1>193.9,锥孔电压5 V,碰撞能量12 V;定性离子对为388.1>163.0,锥孔电压5 V,碰撞能量25 V。

1.3.3 标准溶液配制及标准曲线绘制

利用乙腈作为溶剂,将吡唑醚菌酯标准品稀释为0.03、0.5、1.0、1.5、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 μg·L⁻¹的系列标准工作液。按1.3.2.中的条件测定,以进样浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。外标法定量。

1.3.4 添加回收试验

分别向空白水培蔬菜样品、空白水样品中添加吡唑醚菌酯标准工作溶液。水培蔬菜的添加水平为1.3、2.6、13.0 μg·kg⁻¹,水的添加水平为0.13、0.26、1.30 μg·L⁻¹,每个水平重复6次。

1.4 水生生态系统风险评估

欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)对吡唑醚菌酯及其代谢物的环境行为和对非靶标生物的影响研究表明:在水生生态系统中,吡唑醚菌酯不易被生物降解,其代谢产物对鱼、蚤、藻、摇蚊的风险可接受^[14-15]。因此本文仅考虑吡唑醚菌酯母体对水生生态系统的影响,不评估其代谢物的风险。根据《农药登记 环境风险评估指南 第2部分:水生生态系统》(NY/T 2882.2—2016),对水生生态系统风险进行评估。

1.4.1 暴露分析

本文构建了水培蔬菜-地表水暴露场景,地表水中吡唑醚菌酯残留主要源于水培蔬菜病害防治时的喷雾。施药时,水培蔬菜叶片覆盖率为70%~90%。

根据剂型性质确定环境浓度(Environmental concentration)EC值。以水中吡唑醚菌酯的实测浓度作为25%吡唑醚菌酯SC在水中暴露的环境浓度。依据9%吡唑醚菌酯CS在水-沉积物系统中的行为数据(入水24 h内近80%被胶囊包裹的吡唑醚菌酯沉降到沉积物中,且随时间推移,游离的吡唑醚菌酯量不增加)^[15],基于风险最大化原则,以水中吡唑醚菌酯总态实测浓度的20%(游离态浓度)作为其在水中暴露的环境浓度。

首先选用环境浓度峰值EC_{max}进行暴露分析。若存在风险,则进一步按公式(1)通过实测暴露浓度计算时间加权平均浓度(Time-weighted mean concentration)EC_{twm}值^[18],其覆盖的时间范围应小于或等于相关

关键毒性测试时间^[19]。观察日水中未检出残留量的以检出限(Limit of detection, LOD)计^[20]。

$$EC_{twm} = \frac{1}{t_n} \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{c_i - c_{i+1}}{\ln(c_i) - \ln(c_{i+1})} \times (t_{i+1} - t_i) \right] \quad (1)$$

式中: c 为实测暴露浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为时间间隔, d ; i 为取样次数,取值为1、2、……、 n 。

1.4.2 效应分析

采用生态毒理学研究得出的毒性终点值及相应的不确定性因子,按公式(2)计算预测无效应浓度。

$$PNEC = \frac{EnP}{UF} \quad (2)$$

式中: $PNEC$ (Predicted no effect concentration)为预测无效应浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (以有效成分计); EnP (End point)为试验终点, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; UF (Uncertainty factor)为不确定性因子。 EnP 和 UF 的取值原则见NY/T 2882.2—2016。

毒性终点数据来源于EFSA报告中对吡唑醚菌酯有效成分的生态毒理学研究^[15],物种选择兼顾我国淡水水生生物代表性和数据可获得性。EFSA的评估报告中有8种鱼的急性毒性终点,通过物种敏感性分布(Species sensitivity distribution, SSD)分析,获得5%物种危害浓度(Hazardous concentration for 5% of the species, HC_5)作为急性毒性评估终点值。上述分析采用ETX 2.0(RIVM, 2004)。

1.4.3 风险表征

在获得环境浓度和效应分析结果后,用风险商值表征吡唑醚菌酯在水培莼菜上喷施后地表水的环境风险。按公式(3)计算风险商值。

$$RQ = \frac{EC}{PNEC} \quad (3)$$

式中: RQ (Risk quotient)为风险商值; EC 取值可为 EC_{max} 和 EC_{twm} , $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (以有效成分计)。

$RQ \leq 1$, 风险可接受; $RQ > 1$, 风险不可接受。

2 结果与分析

2.1 检测方法的准确度、精密度和检出限

以进样浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,外标法定量。结果表明,在0.03~2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1.0~20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,吡唑醚菌酯的质量浓度与对应的峰面积间均具有良好的线性关系。经最小二乘法拟合得到标准曲线,水培莼菜和水的回归方程分别为 $y=10\,344.9x+4\,436.9$ ($R^2=0.998\,6$)、 $y=36\,378.4x+780.914$ ($R^2=0.998\,9$)。

添加回收试验结果(表1)表明:在1.3、2.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和13.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 3个添加水平下,水培莼菜中吡唑醚菌酯的回收率为98.2%~109.0%,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)为0.7%~3.8%;在0.13、0.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和1.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 3个添加水平下,水中吡唑醚菌酯的回收率为84.7%~101.0%, RSD为0.6%~1.7%。表明本方法的准确度和精密度均较好,稳定可靠。

以3倍信噪比计算吡唑醚菌酯的LOD,水培莼菜中吡唑醚菌酯的LOD为21.20 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,水中吡唑醚菌酯的LOD为3.66 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以10倍信噪比计算目标化合物的定量限(Limit of quantification, LOQ),水培莼菜中吡唑醚菌酯的LOQ为70.66 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,水中吡唑醚菌酯的LOQ为12.19 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由此可见,本方法的检出限和定量限均可满足分析需要。

2.2 吡唑醚菌酯在水培莼菜和水中的残留分析

吡唑醚菌酯在水培莼菜中的消解动态见图1。25%吡唑醚菌酯SC在水培莼菜中的原始沉积量为4.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,施药后5 d降解至1.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,降解了64.6%;9%吡唑醚菌酯CS在水培莼菜中的原始沉积量为4.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,5 d时降解至1.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,降解了73.6%,表明两种剂型在水培莼菜中的消解半衰期都

表1 水培莼菜和水中吡唑醚菌酯的添加回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 1 Recovery rates and RSDs of pyraclostrobin in the water spinach (*Ipomoea aquatic* Forsk) and water ($n=6$)

样品 Sample	添加水平 Spiked level	回收率 Recovery rate/%						平均值 Average	相对标准偏差 RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
水培莼菜 Water spinach	1.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	98.2	102.0	99.5	100.0	104.0	109.0	102.1	3.8
	2.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	106.0	106.0	107.0	107.0	108.0	107.0	106.8	0.7
	13.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	107.0	106.0	106.0	105.0	105.0	104.0	105.5	1.0
水 Water	0.13 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	84.7	87.8	88.7	86.5	86.0	85.9	86.6	1.7
	0.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	95.9	95.0	95.9	93.8	95.7	93.2	94.9	1.2
	1.30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	100.0	100.0	101.0	100.0	99.3	99.8	100.0	0.6

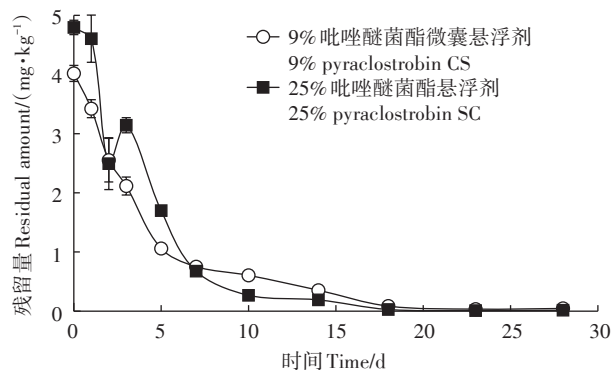


图1 吡唑醚菌酯在水培莼菜中的消解动态

Figure 1 The dissipation kinetics of pyraclostrobin in the water spinach (*Ipomoea aquatic Forsk*)

小于5 d。吡唑醚菌酯在水培莼菜中的消解符合一级反应动力学方程,25%吡唑醚菌酯SC的消解曲线为 $C_t=4.502e^{-0.2398t}$ ($R^2=0.9542$),消解半衰期为2.9 d;9%吡唑醚菌酯CS的消解曲线为 $C_t=3.3504e^{-0.1774t}$ ($R^2=0.9584$),消解半衰期为3.9 d。

由图1可见,施药后2 h和1、3、5 d内,25%吡唑醚菌酯SC处理在水培莼菜中的沉积量均大于9%吡唑醚菌酯CS处理,施药7 d后呈相反趋势。药后28 d,9%吡唑醚菌酯CS处理的残留量为 $0.046\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于25%吡唑醚菌酯SC处理约2倍($0.015\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),表明9%吡唑醚菌酯CS相较于25%吡唑醚菌酯SC有更长的持效期,这与微囊悬浮剂的缓释特性相符。

吡唑醚菌酯在水中的残留测定结果见表2。施药后2 h,25%吡唑醚菌酯SC的浓度达 $26.03\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;9%吡唑醚菌酯CS在水体中的总态浓度为 $29.98\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,游离态浓度为 $6.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。施药后2 d,25%吡唑醚菌酯SC的浓度降解至 $1.65\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,消散了93.7%;9%吡唑醚菌酯CS总态浓度降解至 $1.05\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,游离

态浓度为 $0.21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,消散了96.5%。结果表明两种剂型的吡唑醚菌酯在水中均降解迅速,消解半衰期都小于2 d。施药后28 d,水中吡唑醚菌酯的浓度已低于LOD。9%吡唑醚菌酯CS处理在水体中游离态浓度明显低于25%吡唑醚菌酯SC处理浓度。

上述结果表明,吡唑醚菌酯在水培莼菜中的原始沉积量大于在水中的原始沉积量,这主要是因为水培莼菜叶片有较大的表面积,施药时能够附着较多的农药。此外,吡唑醚菌酯在水培莼菜中的消解半衰期长于在水中的消解半衰期。

2.3 水生生态风险评估

2.3.1 暴露分析

由表2可知,25%吡唑醚菌酯SC和9%吡唑醚菌酯CS的 $EC_{\max}$ 均在施药后2 h测得,分别为 $26.03\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6.00\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按公式(1)计算2、18 d和28 d 3个时段的 EC_{twm} ,分别对应毒性测试时段2~4、21 d和28 d。28 d时水中的残留量以LOD计。计算得到25%吡唑醚菌酯SC的2、18 d和28 d的 EC_{twm} 分别为 8.84 、 $1.85\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.21\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;9%吡唑醚菌酯CS的2、18 d和28 d的 EC_{twm} 分别为 1.73 、 $0.37\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3.2 效应分析

吡唑醚菌酯对不同类别水生生物的效应分析见表3。急性毒性包括脊椎动物和无脊椎动物两大类生物;慢性毒性包括脊椎动物、无脊椎动物和初级生产者三大类生物。效应分析结果表明,对吡唑醚菌酯毒性最敏感的水生生物是脊椎动物(鱼)和无脊椎动物(大型蚤)。

2.3.3 风险评估

基于 $EC_{\max}$ 分析吡唑醚菌酯对水生生物的急性、慢性风险,结果见表4。可以明显看出,两种剂型对水生脊椎动物急性与慢性、无脊椎动物急性与慢性和初级生产者慢性的风险商值均远大于1,即水生生态系统风险不可接受。其中,风险商值最大的是无脊椎动物的急性风险,其次为脊椎动物的慢性风险,最小的是初级生产者的慢性风险。

就剂型差异而言,9%吡唑醚菌酯CS对每一类水生生物的急性和慢性风险商值均低于25%吡唑醚菌酯SC,说明通过减少水中游离吡唑醚菌酯含量能减少其对水生生物的毒性,但基于 $EC_{\max}$ 得到的9%吡唑醚菌酯CS对水生生物的急性与慢性风险商值仍在1.9~38.2之间。

基于 $EC_{\max}$ 分析得到的对水生生物的急性与慢性风险商值均大于1,因此进一步通过 EC_{twm} 进行风险评

表2 吡唑醚菌酯在水中的残留量($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 The residual amount of pyraclostrobin in the water($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

取样时间 Sample time	25% 吡唑醚菌酯 悬浮剂 25% pyraclostrobin SC	9% 吡唑醚菌酯微囊悬浮剂 9% pyraclostrobin CS	
		总态 General form	游离态 Free form
2 h	26.03 ± 2.38	29.98 ± 2.05	6.00 ± 0.41
2 d	1.65 ± 0.12	1.05 ± 0.06	0.21 ± 0.01
5 d	2.32 ± 0.12	1.32 ± 0.01	$0.26\pm<0.01$
10 d	0.71 ± 0.03	1.36 ± 0.17	0.27 ± 0.03
14 d	0.28 ± 0.02	0.78 ± 0.03	0.16 ± 0.01
18 d	0.24 ± 0.07	0.24 ± 0.06	0.05 ± 0.01
28 d	<LOD	<LOD	<LOD

表3 吡唑醚菌酯对水生生态系统的效应分析

Table 3 Analysis of the effects of the active substance pyraclostrobin on aquatic ecosystem

毒性类型 Toxicity	生物分类 Biological taxa	水生生物种 Aquatic organisms	毒性终点 Toxicity endpoint/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		评估终点 Endpoint for assessment/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		不确定性因子 Uncertainty factor	预测无效应 浓度 <i>PNEC</i> / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
急性毒性 Acute toxicity	脊椎动物 Vertebrate	虹鳟 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 h(静态) LC ₅₀	6.16	5.4 ^a	5.4 ^b	9	0.600	
			96 h(流水式) LC ₅₀	6.2					
			96 h(流水式) LC ₅₀	4.2					
		鲤鱼 <i>Cyprinus carpio</i>	96 h(静态) LC ₅₀	17.7	19.3 ^a				
			96 h(静态) LC ₅₀	21					
		蓝鳃太阳鱼 <i>Lepomis macrochirus</i>	96 h(静态) LC ₅₀	25.4	17.0 ^a				
			96 h(流水式) LC ₅₀	11.4					
		杂色鲮 <i>Cyprinodon variegatus</i>	96 h(流水式) LC ₅₀	76.9	76.9				
		斑马鱼 <i>Danio rerio</i>	96 h(静态) LC ₅₀	61.9	61.9				
		高体雅罗鱼 <i>Leuciscus idus melanotus</i>	96 h(静态) LC ₅₀	19.1	19.1				
		青鲮鱼 <i>Oryzias latipes</i>	96 h(静态) LC ₅₀	53.3	53.3				
		黑头软口鲮鱼 <i>Pimephales promelas</i>	96 h(静态) LC ₅₀	16.1	16.1				
	大型蚤 <i>D. magna</i>	48 h(静态) EC ₅₀	15.7	15.7	15.7	100			
	慢性毒性 Chronic toxicity	脊椎动物 Vertebrate	虹鳟鱼 <i>Oncorhynchus mykiss</i>	28 d(流水式) NOEC	4.64	3.3 ^a	3.3 ^c	10	0.330
98 d(生命早期阶段,流水式)NOEC				2.35					
杂色鲮 <i>Cyprinodon variegatus</i>			36 d(生命早期阶段,流水式)NOEC	10.8	10.8				
黑头软口鲮鱼 <i>Pimephales promelas</i>			36 d(生命早期阶段,流水式)NOEC	4.14	4.14				
无脊椎动物 Invertebrate		大型蚤 <i>D. magna</i>		21 d(半静态) NOEC	4	4	4	10	0.400
初级生产者 Primary producer		硅藻 <i>Diatom</i>				31 ^c	10	3.100	
		中肋骨条藻 <i>Skeletonema costatum</i>	72 h(静态) ErC ₅₀	96.2	31 ^a				
		舟形藻 <i>Navicula pelliculosa</i>	72 h(静态) ErC ₅₀	10					
		绿藻 <i>Green algae</i>							
	羊角月牙藻 <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	72 h(静态) EyC ₅₀	148	148					
	蓝绿藻 <i>Blue-green algae</i>								
	水华鱼腥藻 <i>Anabaena flos-aquae</i>	96 h(静态) ErC ₅₀	1 410	1 410					

注:a为同一物种多个毒性终点的几何平均数;b为基于SSD分析得到的HC₅;c为最敏感物种的终点值。NOEC为无观察效应浓度;ErC₅₀为基于生长率的EC₅₀;EyC₅₀为基于生物量的EC₅₀。

Note:a indicates a geometric mean of the endpoints of the same species. b indicates median estimate of the HC₅ based on SSD analysis. c indicates the endpoint of the most sensitive species. NOEC indicates no observed effect concentration. ErC₅₀ indicates median effective concentration (growth rate). EyC₅₀ indicates median effective concentration (yield).

表4 基于EC_{max}的吡唑醚菌酯对水生生物的风险商

Table 4 Risk quotient of pyraclostrobin on aquatic organisms based on EC_{max}

风险类型 Risk	生物分类 Biological taxa	处理 Treatment	环境浓度峰值 EC _{max} /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	预测无效应浓度 PNEC/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	风险商 RQ
急性风险 Acute risk	脊椎动物 Vertebrate	25% SC	26.03	0.600	43.4
		9% CS	6.00		10.0
	无脊椎动物 Invertebrate	25% SC	26.03	0.157	165.8
		9% CS	6.00		38.2
慢性风险 Chronic risk	脊椎动物 Vertebrate	25% SC	26.03	0.330	78.9
		9% CS	6.00		18.2
	无脊椎动物 Invertebrate	25% SC	26.03	0.400	65.1
		9% CS	6.00		15.0
	初级生产者 Primary producer	25% SC	26.03	3.100	8.4
		9% CS	6.00		1.9

价,结果见表5。由表5可知,两种剂型对水生生物的急性、慢性风险商都较 $EC_{\max}$ 评价结果有所下降。其中,25%吡唑醚菌酯SC对水生生物的急性和慢性风险商值,以及9%吡唑醚菌酯CS对水生生物的急性风险商值依然大于1,风险不可接受。仅9%吡唑醚菌酯CS对水生生物的慢性风险商值介于0.6~0.9之间,小于1,风险可接受。

3 讨论

生态环境中的农药残留及潜在影响正日渐成为监测和研究的热点。吡唑醚菌酯在全球广泛应用^[16],由于其有效成分对水生生物毒性较高,其在水体中的残留量一直广受关注。PEREZ-RODRÍGUEZ等^[21]在丹麦葡萄果园收集检测了降水,结果表明冲刷叶片后,径流中的吡唑醚菌酯浓度为0.05~17.40 mg·L⁻¹。REILLY等^[22]对美国3个州地表水和地下水的监测表明,在土豆生长期使用吡唑醚菌酯,种植地周边的地表水吡唑醚菌酯残留检出率为42%,最高值达239.0 ng·L⁻¹,地下水吡唑醚菌酯残留检出率为33%,最高值为4.8 ng·L⁻¹。这些针对旱地作物的研究表明,通过径流吡唑醚菌酯确实会存在于周边的水体环境中。相比于旱地作物,在水田,特别是与水域联通的水田中,吡唑醚菌酯对水生生态系统有着更为直接的影响。由于国内外都没有批准吡唑醚菌酯在水生蔬菜上使用,因此未能查询到吡唑醚菌酯在水生蔬菜上使用后水体中的残留情况。目前,仅有吡唑醚菌酯微囊悬浮剂首先登记在中国稻田无水或水深在1 cm以下使用,GUO等^[23]的研究表明中国稻田使用吡唑醚菌酯微囊悬浮剂后,稻田水中总态的初始沉积量最高可达29.27 μg·L⁻¹,这与本研究获得的吡唑醚菌酯在水培

蔬菜上使用后水中的初始沉积量相近。可见,吡唑醚菌酯在水田使用后水中的残留量远大于旱地。

就剂型特点而言,吡唑醚菌酯微囊悬浮剂在水培蔬菜上的持效期更长,进入水中的有效浓度降低,相较于常规的悬浮剂对水生生物的毒性有所降低。根据本研究风险评估结果,在水培蔬菜上使用吡唑醚菌酯悬浮剂对水生生态系统存在着不可接受的急性、慢性暴露风险,微囊悬浮剂对水生生态系统的急性暴露风险也不可接受。值得注意的是,微囊悬浮剂入水后快速沉入底泥中缓慢释放^[16],其对我国底栖生物的影响还不甚明确。因此,依本文研究和现有的文献报道^[12-15,17,21-23]推测吡唑醚菌酯在水培蔬菜,乃至水生蔬菜上的使用可能对水体带来极大的暴露风险。目前,以水培蔬菜为代表的水生蔬菜正越来越多地被用作养殖池塘等水体水质净化的生物载体。因此,为保障水生生态系统安全,建议禁止吡唑醚菌酯在水生蔬菜上使用,尤其是鱼菜共生综合种养池塘,以及禁止在水产养殖区、河塘等水体附近使用。

我国尚未制定吡唑醚菌酯在水培蔬菜上的最大残留限量。近日实施的GB 2763—2021中新增了吡唑醚菌酯在两种水生蔬菜(水芹和豆瓣菜)上的最大残留限量(Maximum residue limits, MRL),分别为30 mg·kg⁻¹和7 mg·kg⁻¹。目前,欧盟将吡唑醚菌酯的水生急性、慢性毒性都定为I类(剧毒),以检测方法的LOD规定了豆瓣菜中吡唑醚菌酯的MRL(0.02 mg·kg⁻¹),其他水生蔬菜无MRL规定^[24]。美国在规定绿叶蔬菜中吡唑醚菌酯的MRL时,特别注明了不包括豆瓣菜^[25]。日本尚未有相关MRL规定^[26]。相比而言,考虑到吡唑醚菌酯的水生毒性,国际标准对水生蔬菜中吡唑醚菌酯MRL的规定,对水生生态系统的潜在

表5 基于 EC_{twm} 的吡唑醚菌酯对水生生物的风险商

Table 5 Risk quotient of pyraclostrobin on aquatic organisms based on EC_{twm}

风险类型 Risk	生物分类 Biological taxa	处理 Treatment	时间加权平均浓度 $EC_{\text{twm}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	测试时间 Test time/d	预测无效应浓度 $PNEC/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	风险商 RQ
急性风险 Acute risk	脊椎动物 Vertebrate	25% SC	8.84	4	0.600	14.7
		9% CS	1.73			2.9
	无脊椎动物 Invertebrate	25% SC	8.84	2	0.157	56.3
		9% CS	1.73			11.0
慢性风险 Chronic risk	脊椎动物 Vertebrate	25% SC	1.21	28	0.330	3.7
		9% CS	0.25			0.8
	无脊椎动物 Invertebrate	25% SC	1.85	21	0.400	4.6
		9% CS	0.37			0.9
	初级生产者 Primary producer	25% SC	8.84	3	3.100	2.9
		9% CS	1.73			0.6

保护水平更高。参考我国在豆瓣菜上的MRL,本研究团队检测的66份水培蔬菜样品中无样品残留超标;参考欧盟在豆瓣菜上的MRL,有7.6%的样品吡唑醚菌酯残留超标。本试验条件下的水培蔬菜在施药后2 h的残留量参考我国在豆瓣菜上的MRL,也未超标,但在此施药量下对水生生态系统的急性暴露风险已不可接受。本研究推测GB 2763—2021的相关规定可能仅考虑了残留的膳食风险,而未考虑环境风险,因此相对宽松。建议充分考虑吡唑醚菌酯对水生生物的风险,修订其在水生蔬菜上的最大残留限量标准,实施针对性监测,开展科学有效的监管。

本研究基于水培蔬菜施药后水中残留的 EC_{max} 和 EC_{low} 对吡唑醚菌酯悬浮剂和微囊悬浮剂进行水生生态风险评价时,存在几点不确定因素:①吡唑醚菌酯微囊悬浮剂游离态浓度依据该制剂环境行为研究^[15]推算,未实测获得;②本研究的水生物种及其毒性终点数据来源于EFSA,虽然选择时尽量考虑了我国水生生物分布,但敏感生物种类客观上存在一定差异,物种的选择会直接影响PNEC的计算结果;③在真实场景中对水培蔬菜喷雾施药,药后水域中的残留量受作物拦截、降水冲刷等影响。为得到更准确的评估结果,各国通常会针对本国不同施药场景、暴露方式、气候条件和水文地质环境,构建相应的数学模型来计算农药暴露量。我国现有可预测农药北方旱田地下水环境暴露的China-PEARL模型、预测农药南方水稻田地表水和地下水环境暴露的TOP-RICE模型,以及预测农药旱田地表水环境暴露的China-PSEM模型,但尚无适用于本研究场景的模型。受条件所限,本次评价以水田中残留量得出的暴露风险偏保守,存在一定的局限性,更准确的评价需进一步研发高级风险评估模型或开展典型场景监测试验,评估范围宜从田间扩展至周边水域。

4 结论

(1)吡唑醚菌酯在水培蔬菜和水中降解较快。25%吡唑醚菌酯悬浮剂和9%吡唑醚菌酯微囊悬浮剂在植株上的消解半衰期分别为2.9 d和3.9 d,微囊悬浮剂相较于悬浮剂在植株上有更长的持效期;两者在水中的消散半衰期均小于2 d,微囊悬浮剂在水中的有效浓度小于悬浮剂。

(2)在水培蔬菜上使用吡唑醚菌酯悬浮剂对水生生态系统存在不可接受的急性、慢性暴露风险;微囊悬浮剂对水生生态系统的急性暴露风险也不可接受。

微囊悬浮剂对每一类水生生物的急性和慢性风险都小于悬浮剂。应重点关注的水生生物有鱼和无脊椎动物。

(3)建议充分考虑吡唑醚菌酯对水生生物的风险,在水生蔬菜生产中谨慎使用吡唑醚菌酯。同时,开展针对性的科学研究,修订其在水生蔬菜上的最大残留限量。

参考文献:

- [1] HE B Y, LING L, ZHANG L Y, et al. Cultivar-specific differences in heavy metal (Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn) concentrations in water spinach (*Ipomoea aquatic* 'Forsk.') grown on metal-contaminated soil[J]. *Plant and Soil*, 2015, 386(1/2): 251-262.
- [2] 袁云香. 空心菜的水培研究及其发展前景[J]. 北方园艺, 2012(21): 190-191. YUAN Y X. Research and development prospects on hydroponic technology of *Ipomoea aquatic* Forsk[J]. *Northern Horticulture*, 2012(21): 190-191.
- [3] ENDUT A, JUSOH A, ALI N, et al. Nutrient removal from aquaculture wastewater by vegetable production in aquaponics recirculation system[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2011, 32(1/2/3): 422-430.
- [4] 刘晓丹, 李军, 龚一富, 等. 5种水培植物对富营养化水体的净化能力[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2607-2612. LIU X D, LI J, GONG Y F, et al. Purification of eutrophic water by five aquacultured plants[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(7): 2607-2612.
- [5] 鲍婷. 作物-鱼共作对淡水养殖系统温室气体排放的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021: 4-36. BAO T. Impacts of different crop-fish co-culture systems on greenhouse gas emissions from freshwater aquaculture system[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021: 4-36.
- [6] 郭忠宝, 王柏明, 阴晴朗, 等. 浮床种植空心菜对罗非鱼养殖池塘水质的净化效果[J]. 南方农业学报, 2019, 50(6): 1378-1384. GUO Z B, WANG B M, YIN Q L, et al. Purification effects of floating bed cultivation of water spinach on tilapia aquaculture pond water quality[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2019, 50(6): 1378-1384.
- [7] 向坤. 经济植物浮床技术净化温室甲鱼养殖废水研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 51-63. XIANG K. Study on the treatment of turtle-breeding wastewater using economic plants floating-bed system[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013: 51-63.
- [8] 农业农村部农药检定所. 农药登记数据[DB/OL]. [2021-10-19]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Pesticide registration data[DB/OL]. [2021-10-19]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
- [9] 张宏. 云霄柳叶白梗蔬菜主要病虫害的发生与防治[J]. 东南园艺, 2014, 2(4): 57-59. ZHANG H. Occurrence and control of main diseases and pests of Yunxiao willow leaf and white-stalk water spinach[J]. *Southeast Horticulture*, 2014, 2(4): 57-59.
- [10] 杨凤丽, 宓盛, 陆永连. 不同药剂对蔬菜白锈病田间防效及产量的

- 影响[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(7):1004-1006. YANG F L, FU S, LU Y L. Field efficacy and yield effect of different fungicides on white rust of water spinach[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2016, 57(7):1004-1006.
- [11] 陈海燕, 吉训聪, 秦双, 等. 海南临高多文空心菜主要病虫害种类及防治技术[J]. 蔬菜, 2017(7):48-50. CHEN H Y, JI X C, QIN S, et al. The species and their control of main kinds of diseases and pests on water spinach in Lingao, Hainan[J]. *Vegetables*, 2017(7):48-50.
- [12] BARTLETT D W, CLOUGH J M, GODWIN J R, et al. The strobilurin fungicides[J]. *Pest Management Science*, 2002, 58:649-662.
- [13] 李慧, 曹芳杰, 邱立红. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂对水生生物的生态毒理学研究进展[J]. 农药学报, 2019, 21(5/6):831-840. LI H, CAO F J, QIU L H. Research progress of the ecotoxicology of strobilurins on aquatic organisms[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2019, 21(5/6):831-840.
- [14] European Commission. Review report for the active substance pyraclostrobin[R]. Parma:European Commission, 2004.
- [15] European Commission. Renewal assessment report pyraclostrobin[R]. Germany:Rapporteur Member State, 2018.
- [16] 那晓磊, HAYTHAM S, 朱春雨, 等. 巴斯夫9%吡唑醚菌酯微囊悬浮剂技术特点分析[J]. 农药科学与管理, 2018, 39(7):28-34. NA X L, HAYTHAM S, ZHU C Y, et al. Analysis of technical characteristics of BASF pyraclostrobin 9% CS[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2018, 39(7):28-34.
- [17] 高云. 不同加工剂型吡唑醚菌酯对水生生物毒性的影响[D]. 泰安:山东农业大学, 2017. GAO Y. Toxicities of pyraclostrobin with different formulations to aquatic organisms[D]. Tai'an:Shandong Agricultural University, 2017.
- [18] OECD. OECD guideline for the testing of chemicals *Daphnia magna* reproduction test (Test Guideline No. 211)[R]. Paris:OECD, 2012:22-23.
- [19] 于彩虹, 胡琳娜, 胡东青, 等. 欧盟针对农药对水生生物的初级风险评估——标准物种不确定因子法[J]. 生态毒理学报, 2011, 6(5):471-475. YU C H, HU L N, HU D Q, et al. Primary aquatic risk assessment of pesticides in european union:Uncertainty factor approach of standard species[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(5):471-475.
- [20] GEMS/Food-EURO. Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food: Report on a workshop in the frame of GEMS/Food-EURO[R]. Kulmbach:GEMS/Food-EURO, 1995.
- [21] PÉREZ-RODRÍGUEZ P, SOTO-GÓMEZ D, PARADELO M, et al. Concentration levels of new-generation fungicides in throughfall released by foliar wash-off from vineyards[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203:467-475.
- [22] REILLY T J, SMALLING K L, ORLANDO J L, et al. Occurrence of boscalid and other selected fungicides in surface water and groundwater in three targeted use areas in the United States[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(3):228-234.
- [23] GUO X Y, WU W Z, SONG N H, et al. Residue dynamics and risk assessment of pyraclostrobin in rice, plants, hulls, field soil, and paddy water[J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2016, 23(1):67-81.
- [24] European Commission. Eu Pesticide Database[DB/OL]. [2021-10-25]. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/mrls/>.
- [25] Electronic Code of Federal Regulations. Tolerances and exemptions for pesticide chemical residues in food[DB/OL]. [2021-10-25]. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-E/part-180#180.582>.
- [26] The Japan Food Chemical Research Foundation. Residue limits of agricultural chemicals[DB/OL].[2021-10-25]. <https://www.ffcr.or.jp/en/zanryu/index.html>.

(责任编辑:李丹)