

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期
Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价	彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 (1)
植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述	陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 (11)
基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展	曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 (26)
不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析	阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 (37)
北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析	赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (46)
武汉冬季大气 PM _{2.5} 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析	蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 (61)
运城市 PM _{2.5} 时空分布特征和潜在源区季节分析	王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (74)
中国东部冷锋推进中的 PM _{2.5} 三维结构变化特征	牟南南, 朱彬, 卢文 (85)
粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估	李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 (93)
西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估	李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 (102)
拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析	余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 (113)
杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征	林旭, 严仁娣, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 (123)
上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用	金丹 (132)
铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O ₃ 和 SOA 形成潜势分析	易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 (140)
电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子	谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 (150)
不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系	伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 (160)
淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析	王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 (170)
昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险	庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 (180)
城市路面积尘微塑料污染特征	方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 (189)
塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源	宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 (199)
赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估	吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 (210)
无定河流域地表水地下水的水化学特征及控制因素	李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 (220)
白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估	陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪志 (230)
九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系	刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 (239)
北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价	胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 (247)
城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析	刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 (256)
苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析	李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 (267)
苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征	叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 (277)
信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放	徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 (285)
三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响	田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 (295)
李家水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析	梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 (306)
岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征	张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 (314)
宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估	王晓东, 田伟, 张雪艳 (329)
快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素;以珠江三角洲为例	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 (339)
长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估	张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 (349)
洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估	黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 (363)
基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算	李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴铭彬, 戴之舟, 陈丁江 (369)
三峡库区万州段河流水-气界面 CO ₂ 通量支干流对比及影响机制初探	秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 (377)
功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb ²⁺ 的吸附行为	廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱廷省, 任嗣利 (387)
铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价	吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 (398)
沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性	邓翠兰, 邓露, 汪晓军, 陈振国 (409)
温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析	吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 (416)
填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征	罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 (424)
基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析	夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 (432)
浙中典型硫铁矿农田土壤重金属含量特征及健康风险	成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 (442)
农产品视角的城郊黑土地农田重金属风险分区	吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 (454)
基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素	宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 (463)
调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应	李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 (472)
设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估	董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)
电子垃圾拆解固废-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估	张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张峰, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 (490)
雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估	梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 (500)
重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响	郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 (510)
长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响	吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 (521)
土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性	姜宽雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 (530)
化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响	杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 (540)
秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征	薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 (550)
全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响	闵文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 (560)
秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响	万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 (569)

雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评价

梁晓晖^{1,2}, 解启来^{1,2*}, 郑芊^{1,2}, 杨北辰^{1,2}, 叶金明^{1,2}, 唐成金^{1,2}

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室, 广州 510642)

摘要: 利用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 测定雷州半岛南部典型农用地土壤-作物有机氯农药 (OCPs) 的残留含量, 探究 8 种作物对有机氯农药的生物富集特征, 并进行人体健康风险评价。结果表明, 10 种 OCPs 均有不同程度地检出, 其中六六六 (HCHs) 和七氯是研究区主要污染物, 在土壤中残留含量分别为 23.83 ~ 111.51 ng·g⁻¹ 和 11.01 ~ 25.97 ng·g⁻¹, 在作物中分别为 7.54 ~ 61.28 ng·g⁻¹ 和 3.96 ~ 30.97 ng·g⁻¹, 少部分土壤和作物样品中该两类 OCPs 存在超标情况。有 87.50% 土壤样品 α -HCH/ γ -HCH 小于 1, 且 β -HCH/ α -HCH 大于 1, 表明 HCHs 可能来源于近期林丹的使用和历史施用残留污染, 而七氯推测主要来源于地下虫害和白蚁防治药剂的施用。不同作物对 OCPs 的富集能力差异较大, 蔬菜类作物的生物富集能力较强, 水果类较弱, 且鳞茎类蔬菜 (韭菜) 明显强于其他蔬菜类别。人体健康风险评价表明, 土壤与作物中 OCPs 对区域内人群基本不会造成明显的健康风险。但韭菜和辣椒作物复合污染系数的最大值大于 1, 表明该类农产品对人体健康存在威胁, 应予以关注。

关键词: 农用地; 土壤; 作物; 有机氯农药 (OCPs); 生物富集; 人体健康风险

中图分类号: X171.5; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301 (2022) 01-0500-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202104271

Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula

LIANG Xiao-hui^{1,2}, XIE Qi-lai^{1,2*}, ZHENG Qian^{1,2}, YANG Bei-chen^{1,2}, YE Jin-ming^{1,2}, TANG Cheng-jin^{1,2}

(1. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Abatement and Environmental Safety, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The residual content of organochlorine pesticides (OCPs) in soil and crops of typical agricultural land in the southern Leizhou peninsula were determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Additionally, the bioconcentration factors of organochlorine pesticides in eight crops were investigated, and the human health risk was evaluated. The results indicated that 10 types of OCPs were detected to varying degrees; HCHs and heptachlor were the main OCPs in the study area, with the residual contents of 23.83-111.51 ng·g⁻¹ and 11.01-25.97 ng·g⁻¹ in soil and 7.54-61.28 ng·g⁻¹ and 3.96-30.97 ng·g⁻¹ in crops, respectively. A small number of soil and crop samples were found to exceed the standard. The ratio of α -HCH/ γ -HCH was less than 1 in 87.50% of the soil samples, and β -HCH/ α -HCH was larger than 1. This indicates that the HCHs were probably derived from the recent use of lindane and historical residual pollution, whereas the heptachlor was mainly derived from underground insect pests and the application of termite control agents. The enrichment ability of OCPs was significantly different among different crops. The bioaccumulation capacity of vegetables was higher than that of fruit. Furthermore, bulb vegetables (leeks) were significantly stronger than other vegetables. A human health risk assessment of OCPs showed that OCP-combined pollution would not cause significant health risks to the population in the study area. However, the maximum value of HI in some crop samples was greater than 1, indicating that there were still potential risks, which should not be ignored.

Key words: agricultural land; soils; crop; organochlorine pesticide (OCPs); bioaccumulation; human health risk

有机氯农药 (organochlorine pesticides, OCPs) 作为环境中典型性的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 因其高毒性、环境中难以生物降解、易通过食物链生物富集等特点, 对生物体具有诱变性、致畸性和致癌性等潜在风险^[1, 2]。2001 年 5 月 22 日, 各国经过数年谈判后在瑞典签署了“持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约”, 该公约在中国于 2004 年正式生效, 目前包括我国在内已有 182 个国家和地区加入该公约。截至 2019 年, 已有 28 种 POPs 被列入该公约, 其中包括 15 种 OCPs^[3]。

自 1950 ~ 1980 年以来, 由于工业和农业活动的迅速发展, 我国逐渐成为世界上最大的杀虫剂生产国和消费国之一^[4 ~ 6]。尽管 OCPs 在我国已禁止使

用近 40 年, 然而因其具有较强的化学稳定性和迁移性, 至今仍可以在土壤、水体和沉积物等环境介质中被检出^[7]。土壤被认为是污染物的重要储存场所, 人类生产活动 (农药施用和污水灌溉) 或环境迁移 (大气沉降) 活动都会使 OCPs 在土壤中积累。尤其是农用地土壤, 作为作物营养物质的重要来源, 作物正常生长会逐渐富集土壤中的 OCPs, 并在可食用部分蓄积, 最终威胁人体健康^[8 ~ 10]。因此, 农用地土壤和作物中 OCPs 污染情况已成为国内外关注的热点问题。目前, 不少研究者已经开展国内一些地区土

收稿日期: 2021-04-25; 修订日期: 2021-06-22

基金项目: 广东省科技计划项目 (2021B1212040008)

作者简介: 梁晓晖 (1996 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染与控制, E-mail: 453321580@qq.com

* 通信作者, E-mail: xieql@scau.edu.cn

壤和作物中 OCPs 残留含量研究,并针对 OCPs 污染进行人体健康风险评价. 雷州半岛南部作为我国重要的蔬菜种植基地和热带农业基地,其农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评价却鲜见报道.

因此,本研究以雷州半岛南部典型农用地土壤-作物为对象,考察土壤和作物中 OCPs 的残留情况,分析其组成特征及来源,探究不同作物对 OCPs 的富集能力,并对作物可食用部分的人体健康风险进行评价,以期为后续环境污染管理和控制提供依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器设备

本实验涉及的仪器设备主要有:SCIEN-10N 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技有限公司)、MX-S 涡旋混合器(美国 SCILOGEX)、2101TH 超声波清洗器(上海安谱科学仪器有限公司)、RE-52A 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)、纯水机(广州誉维生物科学仪器有限公司)、N150-2 氮吹仪(美国安胜科技有限公司)、HHS 型电热恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司)、SXZ-4-10A 箱式电阻炉(上海秋佐科学仪器有限公司)、玻璃层析柱(10 mm × 300 mm)、索氏抽提器和马弗炉.

1.1.2 试剂材料

所用试剂包括:正己烷(色谱纯)、丙酮(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、无水硫酸钠(优级纯)和 Florisil 选择性吸附剂(农残级,60 ~ 100 目,Aladdin).

无水硫酸钠处理:放入瓷坩埚中,在设定为 450℃ 的马弗炉中灼烧 4 h,待冷却后取出,装在棕色玻璃瓶中,放入干燥箱保存.

Florisil 选择性吸附剂:放入瓷坩埚中,在设定为 650℃ 的马弗炉中灼烧 4 h,待冷却后取出,加入 3% 去离子水去活化,充分振荡 30 min 以保证去活化过程完全.将制备好的 Florisil 选择性吸附剂装在棕色玻璃瓶中,放入干燥箱保存.

玻璃棉和滤纸:放入索氏抽提器中,加入色谱纯二氯甲烷,抽提 72 h 后,放入干净烧杯中,并转移至通风橱晾干,用锡纸包裹保存.

1.1.3 标准样品

11 种有机氯农药标准液(α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、七氯、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏剂酮和灭蚁灵);替代物标准液(十氯联苯和 2,4,5,6-四氯间二甲苯);内标物(五

氯硝基苯).这些标准品均购于上海安谱科技股份有限公司.

1.2 样品采集

2020 年 4 ~ 8 月,在研究区典型农用地中分别采集 31 个表层土壤样品(包括韭菜、玉米、辣椒、菠萝、茄子、豇豆、香蕉、苦瓜种植地土壤)和 36 个作物样品.土壤样品采集过程参照《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395-2012),采样深度为 0 ~ 20 cm,样品重量 250 g,装入磨口棕色玻璃瓶中,密封、避光、小于 4℃ 保存,统一编号后及时带回实验室.使用 GPS 定位采样点具体位置,并记录土壤状况.

作物样品在对应的土壤采样点位采集,采样量约为 1.5 kg,擦干表面水分后,装入聚乙烯密封袋中,密封、避光、小于 4℃ 保存,统一编号后及时带回实验室.

1.3 样品前处理

称取 50 g 土壤样品放入真空冷冻干燥仪中干燥脱水,干燥后的样品经细磨、过 250 μ m (60 目)尼龙筛,在小于 4℃ 低温下保存待分析;选取作物可食用部分进行清洗,切成小块,放入搅拌机中打成浆液,低温冷藏.称取 80 g 作物样品放入真空冷冻干燥仪进行干燥脱水,在小于 4℃ 低温下保存待分析.

实验前,所有玻璃仪器(如抽提器、圆底烧瓶、鸡心瓶和试管等)用自来水清洗、干燥后,放入盛有碱性洗涤剂的碱箱中浸泡 24 h,取出后依次用自来水和去离子水清洗,用锡纸包裹放入烘箱在 110℃ 下烘干,保存待用.

准确称取 15 g (精确到 0.01 g)干燥后的土壤样品,全部转入滤纸筒中,置于索氏抽提器中,在圆底烧瓶中加入 180 mL 正己烷-丙酮混合溶剂(1:1, 体积比),提取 16 ~ 18 h,回流速度控制在 4 ~ 6 次/h.然后停止加热回流,取出圆底烧瓶,待浓缩.旋转蒸发浓缩器加热温度设置在 40℃ 左右,将提取液浓缩至 0.5 ~ 1 mL,并加入 10 mL 正己烷置换溶剂,继续浓缩至 1 ~ 2 mL,用适量正己烷清洗圆底烧瓶 3 次,合并溶剂于 10 mL 试管中,氮吹至 0.5 mL.

在玻璃层析柱底部填入玻璃棉,依次加入约 1.5 cm 无水硫酸钠、15 g Florisil 选择性吸附剂、1.5 cm 无水硫酸钠,使用洗耳球轻敲层析柱壁,使吸附剂填充均匀.加入 40 mL 正己烷淋洗活化,同时轻敲层析柱壁,赶出气泡,使硅胶镁吸附剂填充,保持填料充满正己烷,关闭活塞,浸泡填料 10 min,此时在层析柱上端加入 2 g 铜粉用于脱除提取液中的硫.打开活塞的同时,继续加入正己烷 40 mL 淋洗,当上端无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前,关闭活

塞待用.将浓缩后的提取液转至硅酸镁层析柱内,并用 2 mL 正己烷分两次清洗浓缩管,全部移入层析柱,将铜粉在溶液中浸没 5 min.加入 150 mL 正己烷-二氯甲烷混合溶剂(1:1,体积比)淋洗层析柱,收集全部洗脱液于 250 mL 鸡心瓶中.在 45℃ 以下将提取液浓缩到 2 mL,加入 10 mL 正己烷置换溶剂,浓缩至 1 mL,用柔和氮气吹至 0.2 mL,再转移至 2 mL 样品瓶中,待测定.

作物样品的提取、浓缩、层析柱制备和净化同土壤样品处理.净化后作物样品,经旋转蒸发仪在 45℃ 以下浓缩到 2 mL,加入 2 mL 乙腈萃取 3 次,合并溶剂于 10 mL 试管中,用柔和氮气吹至 0.5 mL,加入 5 mL 正己烷置换溶剂,氮吹至 0.2 mL,再转移至 2 mL 样品瓶中,待测定.

1.4 仪器分析条件

仪器:GCMS-QP 2010 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司).

色谱柱:RTX-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm).

进样口温度:250℃,不分流.

进样量:1.0 μL,柱流量:1.0 mL·min⁻¹,载气:高纯氮气.

升温程序:120℃保持 2 min;以 12℃·min⁻¹速率升到 180℃,保持 5 min;再以 7℃·min⁻¹速率升到 240℃,保持 1 min;再以 1℃·min⁻¹速率升到 250℃,保持 2 min;后程序升温至 280℃,保持 2 min.

质谱条件:离子源 EI;离子源温度 230℃;离子化能量 70 eV;接口温度 280℃;质量扫描范围 45 ~ 500 u;溶剂延迟时间 5 min;扫描模式:选择离子(SIM)模式.

1.5 质量保证与控制

为了确保分析数据的准确性、精密性和可靠性,消除仪器干扰及更准确地反映目标物与响应值之间的对应关系,本实验采取的 QA/QC 方法包括方法空白、平行样品、基体加标和替代物回收实验.本实验平行样测定结果相对标准偏差在 0.81% ~ 25.55%;基体加标样品回收率在 73.03% ~ 124.60%;替代物(十氯联苯和 2,4,5,6-四氯间二甲苯)的平均回收率和相对标准偏差为 65.86% ± 21.97%.

1.6 作物人体健康风险评价

作物健康风险评价采用目标危险系数法(THQ),并根据《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021)中作物可食用部分 OCPs 最大残留限量,对其安全性进行评价.计算公式为:

$$THQ = EDI/ADI \quad (1)$$

$$EDI = C_i \times C_{diet}/BW \quad (2)$$

$$HI = \sum THQ \quad (3)$$

式中,EDI 为研究区人群饮食摄取作物中 OCPs 的量(μg·kg⁻¹);ADI 为每日最大允许摄入量(mg·kg⁻¹,以 BW 计);C_i 为作物可食用部分有机氯农药的含量(μg·kg⁻¹);C_{diet} 为研究区人群每天通过饮食摄取作物可食用部分的量(儿童和成人分别为 125.2 g·d⁻¹和 370.3 g·d⁻¹);BW 为研究区人群平均体重(儿童和成人分别为 28.5 kg 和 60.6 kg)^[11].

作物中可食用部分每日最大允许摄入量和 OCPs 最大残留限量见表 1.

表 1 农产品中 OCPs 最大残留限量和每日最大允许摄入量¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 1 Maximum residue limits and acceptable daily intake of OCPs in agricultural products/mg·kg⁻¹

有机氯农药	参数	豇豆	苦瓜	茄子	辣椒	韭菜	香蕉	菠萝	玉米
HCHs	MRL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ADI	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
七氯	MRL	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
	ADI	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1
艾氏剂	MRL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02
	ADI	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1
狄氏剂	MRL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02
	ADI	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1
异狄氏剂	MRL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01
	ADI	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2

1) HCHs = α-HCH + β-HCH + γ-HCH + δ-HCH; 异狄氏剂 = 异狄氏剂醛 + 异狄氏剂醛酮; MRL 表示最大残留限量,ADI 表示每日最大允许摄入量

1.7 土壤人体健康风险评价

土壤健康风险评价方法参考 RBCA (risk-based

corrective action)模型,并加以改进,运用日平均暴露剂量(chronic daily intake, CDI)、致癌风险指数

(carcinogenic risk index, CR) 和非致癌风险指数 (non-carcinogenic risk index, NR), 对研究区人群暴露于土壤 OCPs 的健康风险进行评价. 日平均暴露剂量指污染物分别通过口、皮肤和呼吸接触这 3 种途径进入人体的暴露量, 计算公式如下:

$$CDI_{\text{ingest}} = \frac{C_i \times IR_{\text{ingest}} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (4)$$

$$CDI_{\text{dermal}} = \frac{C_i \times IR_{\text{dermal}} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF \quad (5)$$

$$CDI_{\text{inhalation}} = \frac{C_i \times IR_{\text{inhalation}} \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF} \quad (6)$$

$$IR_{\text{dermal}} = SA \times AF \times ABS \quad (7)$$

式中, C_i 为土壤中目标化学物质含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); CDI_{ingest} 、 CDI_{dermal} 和 $CDI_{\text{inhalation}}$ 分别为口摄入日平均暴露剂量、皮肤接触日平均暴露剂量和呼吸吸入日平均暴露剂量 [$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$]; $IR_{\text{inhalation}}$ 为污染物经呼吸吸入人体量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$); IR_{ingest} 为经口摄入量 ($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$); IR_{dermal} 为皮肤接触进入人体量 ($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$); EF 为暴露频率 ($\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$); ED 为暴露持续时间 (a); BW 为研究区人群平均体重 (kg); AT 为污染物平均暴露时间 (d); CF 为转换系数 ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$); PEF 为土壤的尘扩散因子 ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$); SA 为可能接触皮肤的皮肤面积量 (cm^2); AF 为土壤对皮肤的吸附系数 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$); ABS 为皮肤吸

收系数. 计算所需的参数见表 2.

表 2 日平均暴露剂量计算所需参数
Table 2 Parameters in average daily dose calculation
models of health risk assessment

参数	儿童(0~17岁)	成人
$IR_{\text{ingest}}/\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	200	100
$IR_{\text{inhalation}}/\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	10.1	15.7
$EF/\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$	250	250
ED/a	10	30
BW/kg	28.5	60.6
$CF/\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$	10^{-6}	10^{-6}
$PEF/\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	1.316×10^9	1.316×10^9
AT(非致癌)/d	10 950	10 950
AT(致癌)/d	25 550	25 550
SA/cm^2	2 800	5 700
$AF/\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.2	0.07
ABS	0.1	0.1

非致癌风险指数(NR)和致癌风险指数(CR)计算公式如下:

$$NR = \sum CDI/RfD \quad (8)$$

$$CR = \sum CDI \times SF \quad (9)$$

式中, SF (slope factor) 为致癌斜率因子; RfD (reference dose) 为非致癌参考剂量.

不同暴露途径的参考剂量及斜率因子参数见表 3.

表 3 不同暴露途径的参考剂量及斜率因子参数¹⁾

Table 3 Reference doses and slope factors of OCPs through ingestion, dermal contact, and inhalation

OCPs	致癌风险斜率因子			非致癌参考剂量		
	口摄入 / $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	皮肤接触 / $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	呼吸吸入 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	口摄入 / $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	皮肤接触 / $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$	呼吸吸入 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
α -HCH	6.3	6.3	1.8×10^{-3}	8.0×10^{-3}	8.0×10^{-3}	—
六氯苯	1.6	1.6	4.6×10^{-4}	8.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	—
β -HCH	1.8	1.8	5.3×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	—
γ -HCH	1.1	1.1	3.1×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	—
δ -HCH	—	—	—	—	—	—
七氯	4.5	4.5	1.3×10^{-3}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	—
艾氏剂	17	17	4.9×10^{-3}	3.0×10^{-5}	3.0×10^{-5}	—
狄氏剂	16	16	4.6×10^{-3}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}	—
异狄氏剂	—	—	—	—	—	—

1) “—”表示无参考值

2 结果与讨论

2.1 农用地土壤与作物中有机氯农药残留情况

研究区农用地土壤与作物中有机氯农药残留情况见表 4. 10 种 OCPs 均有不同程度地检出, 其中 HCHs 和七氯是研究区主要残留污染物, 两者占土壤中 OCPs 总残留量的 47.29% ~ 83.58% 和 10.08% ~ 37.03%, 占作物中 OCPs 总残留量的 25.04% ~ 77.74% 和 11.18% ~ 62.91%. 因此本文

主要研究 HCHs 和七氯在不同种植土壤和作物中的污染情况, 并分析其在土壤与作物可食用部分浓度间的关系.

2.2 土壤中 HCHs 和七氯的残留情况

本研究 8 种植土壤中 HCHs 和七氯检测结果见图 1. HCHs 和七氯的检出率均为 100%, 含量范围分别在 23.83 ~ 111.51 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 11.01 ~ 25.97 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

不同种植土壤 ω (HCHs) 由高到低排序为: 香蕉

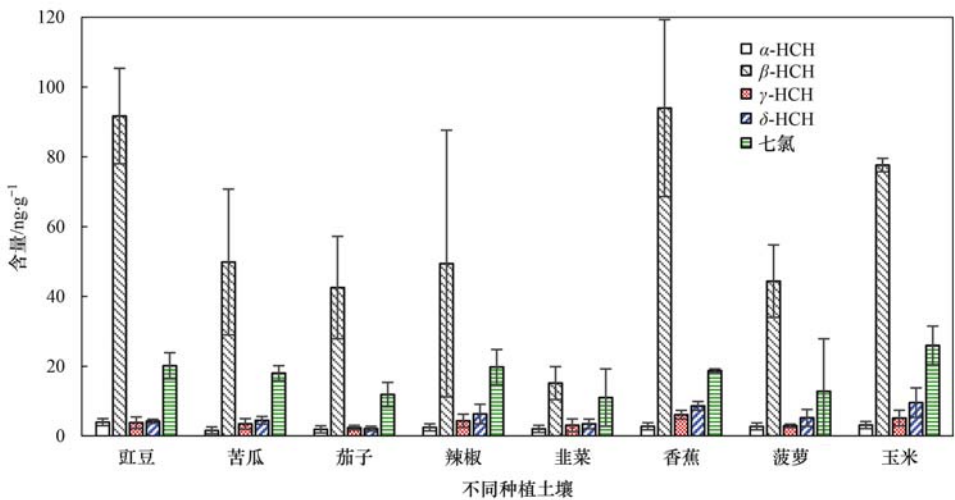


图1 不同种植土壤中 HCHs 和七氯残留情况

Fig. 1 Residues of HCHs and heptachlor in different planting soils

表4 农用地土壤与作物中有机氯农药残留情况

Table 4 Residues of organochlorine pesticides in soil and crops on agricultural land

项目	有机氯农药	含量范围/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	均值/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	质量分数/%
土壤	$\sum$ HCHs	18.30 ~ 138.60	71.78	47.29 ~ 83.58
	七氯	4.16 ~ 30.97	17.28	10.08 ~ 37.03
	六氯苯	0.07 ~ 0.31	0.16	0.09 ~ 0.35
	艾氏剂	ND ~ 4.19	1.04	ND ~ 6.38
	狄氏剂	ND ~ 7.43	2.01	ND ~ 5.86
	异狄氏剂	ND ~ 14.61	5.54	ND ~ 9.87
	灭蚊灵	ND ~ 0.44	0.10	ND ~ 0.85
作物	$\sum$ HCHs	7.54 ~ 61.28	18.85	25.04 ~ 77.74
	七氯	3.96 ~ 35.43	11.69	11.18 ~ 62.91
	六氯苯	ND ~ 0.31	0.17	ND ~ 0.81
	艾氏剂	ND ~ 2.05	0.58	ND ~ 5.85
	狄氏剂	ND ~ 3.55	1.04	ND ~ 8.15
	异狄氏剂	ND ~ 5.65	2.31	ND ~ 10.05
	灭蚊灵	ND	—	—

1) “ND”表示未检出; 2) “—”表示无计算值

($111.51 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值, 下同) > 豇豆 ($103.77 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 玉米 ($95.54 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 辣椒 ($62.62 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 苦瓜 ($59.49 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 菠萝 ($55.33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 茄子 ($49.03 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 韭菜 ($23.83 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 香蕉、豇豆和玉米种植土壤中 HCHs 含量明显高于其他种植土壤, 推测主要与种植作物在研究区病虫害防治有直接关联, 且 HCHs 含量的标准偏差较大, 反映该区农民多为散户存在, 农药的使用存在着较大的随意性和无序性. 依据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018) 中土壤 HCHs 污染风险筛选值 ($100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 香蕉和豇豆种植土壤 HCHs 高于国家标准限值, 处于轻度污染水平, 对作物生长、农产品安全或生态环境可能存在风险.

不同种植土壤 ω (七氯) 由高到低排序为: 玉米

($25.97 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 豇豆 ($20.14 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 辣椒 ($19.79 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 香蕉 ($18.75 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 苦瓜 ($18.02 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 菠萝 ($12.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 茄子 ($11.88 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 韭菜 ($11.01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 对比我国其他地区土壤中七氯残留的调查结果, 如秦承刚等^[12] 调查山东枣庄地区蔬菜种植区土壤 ω (七氯) 在 $1.15 \sim 4.37 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 张泉等^[13] 的研究指出天津郊区土壤 ω (七氯) 均值在 $2.48 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 本研究区土壤中七氯含量水平相对较高, 可能与农药的施用方式和施用量有关^[14]. 七氯作为一种地下虫害和白蚁防治药剂, 一般加工成乳剂或可湿性粉剂, 采用根施法施入土壤内或根际部, 从而导致污染物更容易在土壤中积累, 致使含量水平偏高. 结合七氯标准偏差较小, 表明该类农药在该区施用具有普遍性.

2.3 土壤 HCHs 的组成特征及来源解析

研究区土壤中 HCHs 的 4 种异构体检出率均达 100%. 如图 2 所示, 不同土壤中 4 种异构体质量分数排序均为: β -HCH ($44.17\% \sim 89.63\%$) > δ -HCH ($2.94\% \sim 23.59\%$) > γ -HCH ($2.44\% \sim 21.57\%$) >

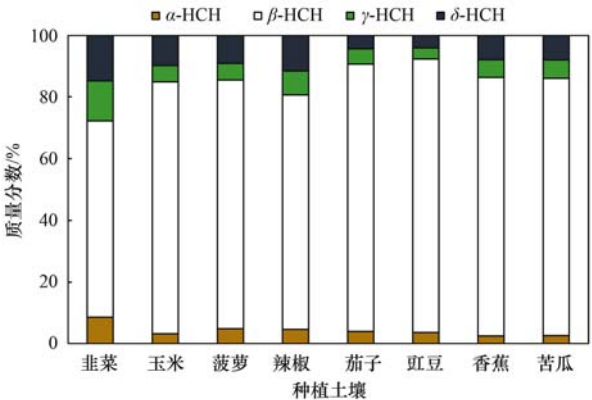


图2 不同种植土壤 HCHs 的组成

Fig. 2 Composition of HCHs in different planting soils

α -HCH (1.85% ~ 14.67%). 由于 HCHs 4 种异构体理化性质的差异, 各异构体间存在相互转化的动态平衡. β -HCH 具有独特的氯取代基位置, 水溶性较差且挥发性低, 相比其他异构体在环境中最难被降解, 导致土壤中其他异构体会向 β -HCH 这种相对稳定结构转化, 因此其组分占比处于绝对优势^[15, 16]. γ -HCH 和 α -HCH 亨利系数和水溶性较大, 易挥发, 在土壤中会逐步向 β -HCH 转化, 但由于两者降解速率的不同, γ -HCH 也有向 α -HCH 转化的可能性, 故研究者们通常利用 α -HCH/ γ -HCH 的比值来分析 HCHs 的来源^[17, 18].

不同种植土壤中 HCHs 异构体组成差异不大, 表明研究区内施用 HCHs 的来源基本一致. 研究区 α -HCH/ γ -HCH 的比值范围为 0.40 ~ 1.26, 平均值 0.71, 这与 Huang 等^[19] 和位才波^[20] 的研究结果具有一定的相似性. 有研究指出^[21-23], 当 α -HCH/ γ -HCH 小于 1 时可能存在林丹的污染; 当该值在 3 ~

7 之间时, 推测来源于工业历史污染. 本研究中 α -HCH/ γ -HCH 小于 1 占总样品总数的 87.50%, 表明 HCHs 很可能来源于林丹使用. 同时, 所有样品的 β -HCH/ α -HCH 大于 1, 由此可推断 HCHs 来源于林丹的使用和历史施用残留污染.

2.4 作物可食用部分中 HCHs 和七氯的分布情况

研究区作物可食用部分中 HCHs 和七氯检测结果见图 3, HCHs 和七氯的检出率均为 100%.

8 种作物中 ω (HCHs) 由高到低排序为: 豇豆 (47.82 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 苦瓜 (21.20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 茄子 (18.43 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 玉米 (15.27 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 韭菜 (14.22 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 辣椒 (14.19 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 菠萝 (10.85 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 香蕉 (8.84 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 依据《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021) 作物可食用部分 HCHs 最大残留限量 (50 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 本次调查的 8 种作物样品中, 仅豇豆中最大残留量 (61.28 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 出现超标情况.

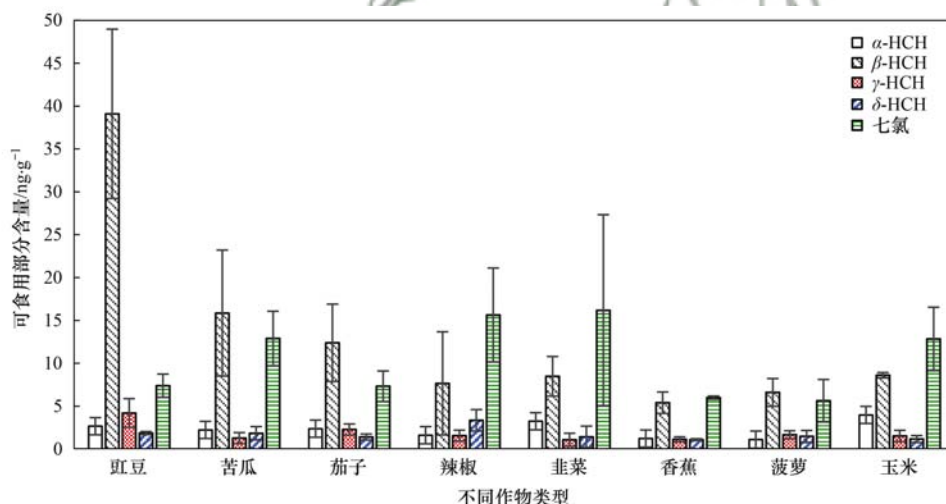


图3 不同作物中 HCHs 和七氯残留情况

Fig. 3 Residues of HCHs and heptachlor in different crops

作物中 ω (七氯) 由高到低排序为: 韭菜 (16.18 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 辣椒 (15.64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 苦瓜 (12.89 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 玉米 (12.84 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 豇豆 (7.39 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 茄子 (7.32 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 菠萝 (5.64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 香蕉 (6.00 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 根据相关标准七氯最大残留限量 (20 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 辣椒 (21.25 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和韭菜 (28.43 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 最大残留量出现超标.

由相关研究可知, 不同地区作物中 ω (HCHs) 和 ω (七氯) 差异较大, 如张静静^[22] 对吉林省蔬菜中 OCPs 的残留研究显示, 辣椒和茄子中 ω (HCHs) 均值为 24.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 26.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, ω (七氯) 均值分别为 20.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 14.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 与本研究的结果相似; 但张泉等^[13] 的研究得出天津郊区作物玉米中 ω (HCHs) 和 ω (七氯) 的范围分别为 181.52 ~

823.74 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 25.10 ~ 118.22 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 相比天津郊区, 本研究区作物玉米中 OCPs 的污染水平较低.

2.5 作物可食用部分 HCHs 和七氯的富集情况

已有研究通常采用生物富集因子 (bioconcentration factor, BCF) 来衡量作物对环境中的污染物的富集能力. 一般来说, BCF 采用作物与土壤中的污染物含量比值进行表征^[17, 24], 而 Mikes 等^[25] 和 Yi 等^[26] 的研究采用线性回归来量化土壤和植物间污染物含量的关系, 即以土壤 (自变量) 和作物体内 (因变量) 污染物含量建立线性回归方程, 通过决定系数 (R^2) 描述两者变化关系, 同时用皮尔逊相关系数 (Pearson's correlation coefficient, PCCs) 来评价两者间污染物浓度的相关程度.

在本研究中, BCF 反映出在平衡状态下作物对

于土壤中 OCPs 的蓄积程度. 采用 BCF 及相关系数对作物和土壤间 HCHs 和七氯的富集能力进行分析,结果见图 4. 8 种作物对 HCHs 的生物富集能力排序为:韭菜(0.60) > 豇豆(0.46) > 茄子(0.38) > 苦瓜(0.35) > 辣椒(0.24) > 菠萝(0.20) > 玉米(0.16) > 香蕉(0.08); 对七氯的生物富集能力排序为韭菜(1.51) > 辣椒(0.78) > 苦瓜(0.71) > 茄子(0.62) > 玉米(0.49) > 菠萝(0.44) > 豇豆(0.37) > 香蕉(0.32). 从中可看出,不同作物对 OCPs 的富集能力差异较大,蔬菜类(韭菜、辣椒和茄子等)作物的富集能力较强,水果类(菠萝和香

蕉)较弱. 鳞茎类蔬菜(韭菜)明显强于其他蔬菜类.

目前,关于作物对 OCPs 生物富集能力的研究较少,而单独讨论对七氯富集能力几乎没有. 通过比较国内相关研究可知(表 5),辣椒对 HCHs 的生物富集因子与尹文华^[27]的研究结果相似,但玉米和韭菜对 HCHs 的生物富集因子明显低于马玉霞等^[17]和郜红建等^[24]的研究结果,存在的差异原因可能与不同地区作物的耕作方式、农药的施用量和施用方式有关.

相关研究指出^[17,25],作物主要通过根系和叶茎富集环境中有机污染物. 而作物根系的富集能力取决于污染物的辛醇-水的分配系数(K_{ow}), $\lg K_{ow}$ 越大,植物体通过根系富集污染物能力就越强. HCHs 和七氯是典型的疏水亲脂有机物,其 K_{ow} 相对较高,因此易被土壤持留并逐步累积. 作物利用根系富集土壤中污染物,最终在作物可食用部分蓄积. 叶茎主要富集表面停留的土壤颗粒和空气中的持久性有机污染物,但相比根系其富集能力相对较弱. 相比菠萝、香蕉和玉米,苦瓜、茄子、辣椒和韭菜可食用部分都暴露于空气中,因此有机污染物更容易从空气或叶茎表面的土壤颗粒迁移到作物组织中,导致在作物体内有更高的蓄积量.

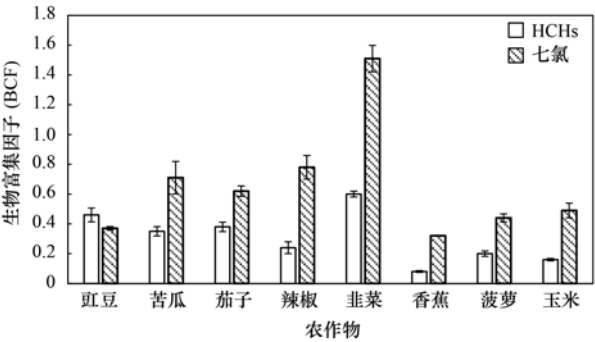


图 4 不同作物对 HCHs 和七氯的生物富集情况

Fig. 4 Biological enrichment of HCHs and heptachlor in different crops

表 5 国内相关研究中作物有机氯农药的生物富集因子

Table 5 Bioaccumulation of organochlorine pesticides in domestic research

类型	年份	作物种类(器官)	BCF		文献
			HCHs	OCPs	
冀中农业区作物	2017	玉米(根部、茎部、叶片和籽粒)	0.6~0.7	0.6	[17]
		小麦(根部和籽粒)	0.7~0.8	0.3~0.5	
		小麦(茎部和叶片)	0.4~0.5		
典型温室蔬菜	2011	番茄(根部)	0.29	0.27	[29]
		茄子(根部)	0.96	1.12	
		黄瓜(根部)	0.37	0.23	
		南瓜(根部)	0.19	0.20	
		辣椒(根部)	0.41	0.10	
受污染试验田作物	2009	萝卜(根部)	0.55(β -HCH)	—	[27]
		萝卜(茎和叶)	0.16(β -HCH)	—	
南京市郊蔬菜	2005	胡萝卜(可食用部分)	1.0~1.1	0.7~0.8	[26]
		韭菜(可食用部分)	1.1~1.2	0.4~0.5	
		蒜苗(可食用部分)	0.7~0.8	0.7~0.8	
		白菜(可食用部分)	0.7~0.8	0.4~0.5	
		西红柿(可食用部分)	0.9~1.0	0.4~0.5	

通过分析相关系数(PCCs)可判断作物体内 OCPs 蓄积量与其土壤残留量的相关性,大于 0.75 表明相关性显著;介于 0.5~0.75 时,中度相关;介于 0.3~0.5 时,低度相关;小于 0.3,则无相关性.

HCHs 的 4 种异构体中, β -HCH 在苦瓜(0.75)、茄子(0.76)、辣椒(0.87)、韭菜(0.82)和玉米(0.78)的可食用部分与土壤间含量呈显著相关,而豇豆(0.71)、香蕉(0.64)和菠萝(0.64)呈中度相关. δ -HCH 呈中度相关, α -HCH 和 γ -HCH 呈

中度相关或不相关. 4 种异构体在作物与土壤含量间相关性差异较大,推测主要与其化学稳定性有关.

HCHs 和七氯的相关系数分别在 0.58~0.66 和 0.63~0.67 之间,维持相对稳定的水平,表明 OCPs 在作物体内蓄积量与其土壤残留量呈正相关. 这证实了不少研究者提出的观点^[13,27~30],作物普遍能够富集土壤中的污染物,并逐步在体内蓄积. 土壤中污染物残留量仅是作物蓄积量的一个权重较大的因素,相关研究表明由于作物主要通过根系富集土

壤中污染物^[31,32],故其富集能力除受污染物特性(K_{ow})影响以外,还受到土壤中有机组分(有机碳和土壤酶等)的影响.有机碳影响作物对污染物的吸收,土壤酶对污染物在作物体内的迁移和转化具有决定性作用.

2.6 作物人体健康风险评价结果

对于8种作物,儿童及成人通过饮食摄入OCPs的健康风险见表6.总体来说,本研究检测的OCPs对于儿童与成人的THQ均值都小于1,表明该地区人群食用研究区农产品基本不会造成OCPs的健康风险.然而七氯在韭菜样品中出现THQ最大值大于

1的情况,表明该作物对研究区人群存在潜在的健康风险.

成人与儿童的所有作物样品复合污染系数(HI)均值由高到低排序为:韭菜>辣椒>玉米>苦瓜>豇豆>茄子>香蕉>菠萝.成人HI均值均高于儿童,根据公式(2)推导,主要由于成人每日蔬菜的摄入量大于儿童.HI均值小于1表明OCPs复合污染对研究区人群基本不会造成明显的健康风险.从HI最大值来看,在韭菜和辣椒样品中出现儿童与成人HI最大值大于1的情况,表明食用该类农产品对人体健康存在威胁,应予以关注.

表6 作物中OCPs的人体健康风险¹⁾

Table 6 Human health risk assessment of OCPs in crops

项目	OCPs		豇豆	苦瓜	茄子	辣椒	韭菜	香蕉	菠萝	玉米
儿童	HCHs	THQ × 10 ⁻¹	0.34 ~ 0.54	0.10 ~ 0.27	0.11 ~ 0.20	0.08 ~ 0.20	0.12 ~ 0.13	0.07 ~ 0.09	0.07 ~ 0.11	0.12 ~ 0.15
	七氯	THQ × 10 ⁻¹	2.74 ~ 3.90	4.05 ~ 6.52	2.39 ~ 3.95	4.52 ~ 9.33	2.89 ~ 12.49	2.58 ~ 2.73	1.74 ~ 3.73	4.21 ~ 7.41
	艾氏剂	THQ × 10 ⁻¹	0.03 ~ 0.34	0.03 ~ 0.57	0.03 ~ 0.58	0.18 ~ 0.90	0.03 ~ 0.52	0.03 ~ 1.03	0.03 ~ 0.30	0.03 ~ 0.19
	狄氏剂	THQ × 10 ⁻¹	0.22 ~ 0.50	0.04 ~ 0.57	0.26 ~ 0.59	0.04 ~ 0.91	0.29 ~ 0.56	0.20 ~ 0.78	0.44 ~ 0.98	0.04 ~ 0.22
	异狄氏剂	THQ × 10 ⁻¹	0.38 ~ 0.63	0.59 ~ 0.83	0.41 ~ 0.95	0.04 ~ 1.56	0.40 ~ 0.62	0.29 ~ 1.02	0.60 ~ 0.80	0.29 ~ 0.52
	HI		0.49 ~ 0.78	0.63 ~ 0.73	0.36 ~ 0.63	0.35 ~ 1.24	0.41 ~ 1.47	0.29 ~ 0.49	0.32 ~ 0.52	0.25 ~ 0.78
成人	HCHs	THQ × 10 ⁻¹	0.36 ~ 0.55	0.10 ~ 0.27	0.11 ~ 0.21	0.08 ~ 0.20	0.11 ~ 0.25	0.07 ~ 0.09	0.07 ~ 0.12	0.12 ~ 0.15
	七氯	THQ × 10 ⁻¹	2.78 ~ 3.96	4.11 ~ 6.62	2.42 ~ 4.01	4.59 ~ 9.48	2.94 ~ 12.68	2.62 ~ 2.77	1.77 ~ 3.78	4.27 ~ 7.53
	艾氏剂	THQ × 10 ⁻¹	0.03 ~ 0.35	0.03 ~ 0.58	0.03 ~ 0.59	0.18 ~ 0.91	0.03 ~ 0.53	0.03 ~ 1.04	0.03 ~ 0.31	0.03 ~ 0.19
	狄氏剂	THQ × 10 ⁻¹	0.22 ~ 0.51	0.04 ~ 0.58	0.27 ~ 0.61	0.04 ~ 0.92	0.30 ~ 0.57	0.20 ~ 0.79	0.45 ~ 0.82	0.04 ~ 0.22
	异狄氏剂	THQ × 10 ⁻¹	0.39 ~ 0.63	0.59 ~ 0.84	0.42 ~ 0.96	0.04 ~ 1.58	0.40 ~ 0.63	0.29 ~ 1.03	0.61 ~ 0.98	0.29 ~ 0.54
	HI		0.56 ~ 0.94	0.77 ~ 0.89	0.41 ~ 0.71	0.36 ~ 1.25	0.46 ~ 1.54	0.33 ~ 0.58	0.38 ~ 0.59	0.25 ~ 0.80

1) HCHs = α -HCH + β -HCH + γ -HCH + δ -HCH; 异狄氏剂 = 异狄氏剂醛 + 异狄氏剂醛酮; THQ表示目标危险系数; HI表示复合污染系数

2.7 土壤人体健康风险评价结果

对于农用地土壤,7种OCPs通过口腔摄入、皮肤接触和呼吸吸入这3种暴露途径对研究区成人与儿童致癌与非致癌风险评价结果见表7.从中可知,本研究OCPs的3种暴露途径的致癌风险指数加和均小于10⁻⁶,表明研究区农用地土壤致癌风险较小,不会对区域内生活人群的健康造成威胁.OCPs两种暴露途径的非致癌风险指数加和均小于1,表明研究区农用地土壤非致癌风险较小,基本可以忽略.

然而除有机氯农药外,实际环境中仍存在多种有机污染物(如多环芳烃和多氯联苯等),其共同作用对人体的健康的威胁往往发挥1+1>2的效果,因此多种污染物对区域内人群的毒性效应逐渐成为热点,但具体的评价方法至今尚未有明确的定论.此外,在考虑多种污染物共同作用同时,还应兼顾不同区域人群体质、活动方式以及膳食结构对相关参数的影响.因此,区域内人体总健康风险评价方法仍需进一步探讨.

表7 农用地土壤中OCPs的人体健康风险

Table 7 Human health risk assessment of OCPs in agricultural soils

项目	OCPs	儿童		成人	
		风险值范围	均值	风险值范围	均值
致癌风险 × 10 ⁻⁸	α -HCH	0.53 ~ 3.67	1.69	0.41 ~ 2.83	1.30
	β -HCH	1.67 ~ 25.14	12.46	1.29 ~ 19.31	9.54
	γ -HCH	0.16 ~ 0.75	0.40	0.12 ~ 0.58	0.30
	六氯苯	0.01 ~ 0.04	0.02	0.01 ~ 0.03	0.02
	七氯	1.64 ~ 12.27	6.83	1.27 ~ 9.44	5.27
	艾氏剂	0.61 ~ 6.26	1.56	0.47 ~ 4.83	1.20
	狄氏剂	0.10 ~ 24.51	2.83	0.10 ~ 18.92	2.18
	α -HCH	2.45 ~ 17.04	7.83	1.89 ~ 13.15	6.04
非致癌风险 × 10 ⁻⁵	β -HCH	7.18 ~ 68.2	23.5	5.63 ~ 53.5	21.2
	γ -HCH	1.12 ~ 5.29	2.78	0.26 ~ 1.22	0.64
	六氯苯	0.02 ~ 0.07	0.04	0.01 ~ 0.06	0.03
	七氯	1.71 ~ 12.75	7.09	1.32 ~ 9.80	5.46
	艾氏剂	2.78 ~ 28.62	7.14	2.15 ~ 22.47	5.51
	狄氏剂	0.33 ~ 71.52	8.26	0.25 ~ 55.13	6.37

3 结论

(1) 研究区农用地土壤与作物中有机氯农药以 HCHs 和七氯为主要残留污染物。β-HCH 在 HCHs 的 4 种异构体中占据绝对优势, α-HCH/γ-HCH 的比值范围为 0.40 ~ 1.26, 平均值 0.71, 表明 HCHs 很可能来源于近期林丹使用和历史施用污染。而七氯推测主要来源于农业生产过程中白蚁剂的施用。豇豆样品中 HCHs、辣椒和韭菜样品中七氯超过最大限值, 后续研究应引起关注。

(2) 不同作物对 OCPs 的富集能力 (0.13 ~ 1.51) 差异较大, 蔬菜类生物富集能力大于水果类, 且鳞茎类蔬菜 (韭菜) 生物富集能力最强。HCHs 和七氯的相关系数分别在 0.58 ~ 0.66 和 0.63 ~ 0.67 间, 表明 OCPs 在作物体内蓄积量与其在土壤残留量呈中度正相关, 证实了作物普遍能够富集土壤中污染物, 并逐步在体内蓄积。相关研究指出, 作物体内蓄积污染物的量主要与其各个器官的生物富集能力有关, 不同农作物的不同器官对 OCPs 的富集能力具有较大差异, 因此探讨高富集因子作物根、茎、叶等器官富集污染物的机制, 将是后续研究工作的重心。

(3) 人体健康评价结果显示, 研究区农用地土壤中 OCPs 通过口、皮肤和呼吸 3 种暴露途径引起的致癌与非致癌风险指数均小于对应的阈值, 且作物可食用部分中 OCPs 通过饮食摄入的目标危险系数与复合污染系数均小于 1, 表明土壤与作物中 OCPs 对区域内人群基本不会造成明显的健康风险。但韭菜和辣椒样品中 THQ/Hi 最大值大于 1, 表明该类农产品对人体健康存在威胁, 应予以关注。

参考文献:

- [1] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中有机氯农药残留及其分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4): 470-474.
An Q, Dong Y H, Wang H, *et al.* Residues and distribution character of organochlorine pesticides in soils in Nanjing area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(4): 470-474.
- [2] Li J, Zhang G, Guo L L, *et al.* Organochlorine pesticides in the atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: regional sources and long-range atmospheric transport[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(18): 3889-3903.
- [3] 郑明辉, 谭丽, 高丽荣, 等. 履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》成效评估监测进展[J]. 中国环境监测, 2019, 35(1): 1-7.
Zheng M H, Tan L, Gao L R, *et al.* Global monitoring plan of POPs under the Stockholm Convention for effectiveness evaluation [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35(1): 1-7.
- [4] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1411-1422.
- [5] Wang L, Xue C, Zhang Y S, *et al.* Soil aggregate-associated distribution of DDTs and HCHs in farmland and bareland soils in the Danjiangkou Reservoir Area of China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 734-742.
- [6] 华小梅, 单正军. 我国农药的生产, 使用状况及其污染环境因子分析[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2): 33-45.
Hua X M, Shan Z J. The production and application of pesticides and factor analysis of their pollution in environment in China [J]. *Advances in Environmental Science*, 1996, 4(2): 33-45.
- [7] 阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 等. 固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1346-1356.
Kan K C, Gu X H, Li H M, *et al.* Distribution and risk assessment of OCPs in surface water, sediments, and fish from Lake Gucheng and inflow and outflow rivers [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1346-1356.
- [8] Zhang Y, Qi S H, Xing X L, *et al.* Chapter 21-Legacies of organochlorine pesticides (OCPs) in soil of China—A review, and cases in southwest and southeast China [M]. Amsterdam: Elsevier, 2018. 543-565.
- [9] 李艳, 顾华, 刘洪禄, 等. 北京东南郊灌区土壤和农作物有机农药污染风险评估[J]. 北京水务, 2019, (2): 17-22.
Li Y, Gu H, Liu H L, *et al.* Assessment of the contamination risk of organochlorine pesticides in soils and crops of the irrigation district located at the southeastern suburbs of Beijing [J]. *Beijing Water*, 2019, (2): 17-22.
- [10] Howell N L, Lakshmanan D, Rifai H S, *et al.* PCB dry and wet weather concentration and load comparisons in Houston-area urban channels [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(10): 1867-1888.
- [11] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册成人卷 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2013. 219-220.
- [12] 秦承刚, 王旭东, 梁刚. 典型蔬菜种植区土壤中有机氯农药及植物杀菌剂残留研究[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(17): 67-69.
Qin C G, Wang X D, Liang G. Study on the residual of organochlorine pesticides and plant bactericide in soil of typical vegetable planting area [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2016, 44(17): 67-69.
- [13] 张泉, 楚蕾, 曹军. 天津郊区土壤与作物中有机氯农药残留现状与来源初析[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(12): 2346-2350.
Zhang Q, Chu L, Cao J. Residual levels and chiral signatures of organochlorine pesticides in soil and plants in Tianjin, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(12): 2346-2350.
- [14] 杨国义, 万开, 张天彬, 等. 广东省典型区域农业土壤中有机氯农药含量及其分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1619-1623.
Yang G Y, Wan K, Zhang T B, *et al.* Residues and distribution characteristics of organochlorine pesticides in agricultural soils from typical areas of Guangdong Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(5): 1619-1623.
- [15] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15): 2197-2207.
- [16] Qu C K, Qi S H, Yang D, *et al.* Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of the hill region: a case study from Ningde, southeast China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 149: 43-51.
- [17] 马玉霞, 虞敏达, 唐含英, 等. 冀中典型农业区农作物中有机氯农药的生物富集特征与健康风险评价[J]. 环境污染与

- 防治, 2017, **39**(2): 147-154, 158.
- Ma Y X, Yu M D, Tang H Y, *et al.* Bioaccumulation and health risk assessment of organochlorine pesticides in crops of typical agricultural region in central Hebei[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, **39**(2): 147-154, 158.
- [18] Wang T Y, Li Y L, Su Y J, *et al.* Spatial distribution of organochlorine pesticide residues in soils surrounding Guanting Reservoir, People's Republic of China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, **74**(4): 623-630.
- [19] Huang T, Guo Q, Tian H, *et al.* Assessing spatial distribution, sources, and human health risk of organochlorine pesticide residues in the soils of arid and semiarid areas of northwest China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(9): 6124-6135.
- [20] 位才波. 山东省寿光市土壤中有机氯农药残留分布及来源解析[J]. *山东国土资源*, 2018, **34**(8): 51-55.
- Wei C B. Residue distribution and source analysis of organochlorine pesticides in soil in Shouguang City of Shandong Province[J]. *Shandong Land and Resources*, 2018, **34**(8): 51-55.
- [21] 彭诗云, 彭平安, 孔德明, 等. 湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1734-1741.
- Peng S Y, Peng P A, Kong D M, *et al.* Distribution characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in sediments of Zhanjiang Bay [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1734-1741.
- [22] 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研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2016.
- [23] 李绘, 祁士华, 金梦云, 等. 福州表层土壤有机氯农药分布特征与生态风险评价[J]. *安全与环境工程*, 2016, **23**(4): 77-82.
- Li H, Qi S H, Jin M Y, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Fuzhou City, China[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2016, **23**(4): 77-82.
- [24] 郇红建, 蒋新. 有机氯农药在南京市郊蔬菜中的生物富集与质量安全[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(1): 90-93.
- Gao H J, Jiang X. Bioaccumulation of organochlorine pesticides and quality safety in vegetables from Nanjing suburb[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, **25**(1): 90-93.
- [25] Mikes O, Cupr P, Trapp S, *et al.* Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (*Raphanus sativus*) [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(2): 488-496.
- [26] Yi Z G, Guo P P, Zheng L L, *et al.* Distribution of HCHs and DDTs in the soil-plant system in tea gardens in Fujian, a major tea-producing province in China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2013, **171**: 19-24.
- [27] 尹文华. 典型温室蔬菜中有机氯农药的分布特征研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- [28] Albedair L A, Alturiqi A S. Evaluation of pesticide residues in the irrigation water, soil and assessment of their health risks in vegetables from sub-urban areas around Riyadh district, Saudi Arabia[J]. *Environmental Forensics*, 2021, **22**(1-2): 16-27.
- [29] 张福金, 何江, 吕昌伟, 等. 作物根系对土壤中老化 HCH-DDT 的富集作用[J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(7): 1265-1272.
- Zhang F J, He J, Lv C W, *et al.* Accumulation of aged HCH-DDT by corn (*Zea mays* L.) and wheat (*Triticum aestivum* L.) roots from soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(7): 1265-1272.
- [30] Tan W B, Zhang Y, He X S, *et al.* Distribution patterns of phthalic acid esters in soil particle-size fractions determine biouptake in soil-cereal crop systems[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1), doi: 10.1038/srep31987.
- [31] Zhang Y, Liang Q, Gao R T, *et al.* Contamination of phthalate esters (PAEs) in typical wastewater-irrigated agricultural soils in Hebei, North China[J]. *PLoS One*, 2015, **10**(9), doi: 10.1371/journal.pone.0137998.
- [32] 徐鹏. 不同类型土壤中有机氯农药形态分布规律研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014.

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil: A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i> (11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i> (26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i> (37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i> (46)
Real-time Source Apportionment of PM _{2.5} and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i> (74)
Three-dimensional Structure Variation of PM _{2.5} During Cold Front Advance in Eastern China	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen (85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i> (102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i> (113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i> (123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb	JIN Dan (132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O ₃ and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i> (140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i> (150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i> (160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i> (189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i> (210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i> (220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i> (230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i> (239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macrobenenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i> (247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i> (256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i> (267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i> (277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i> (285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i> (295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangnan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan (329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i> (349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i> (363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i> (369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO ₂ Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i> (377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i> (387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (398)
Nitrification Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors: Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i> (416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i> (424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i> (432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i> (442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i> (454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i> (463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i> (472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pe, SUN Hong-xin, <i>et al.</i> (481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable	ZHANG Ya-ping, LÜ Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i> (490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i> (500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i> (510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i> (521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i> (550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i> (560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i> (569)