

E方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

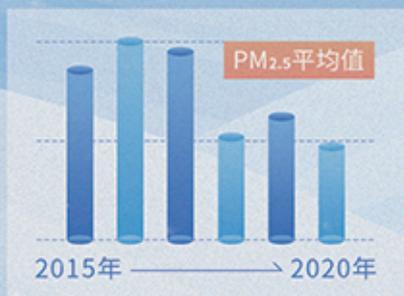
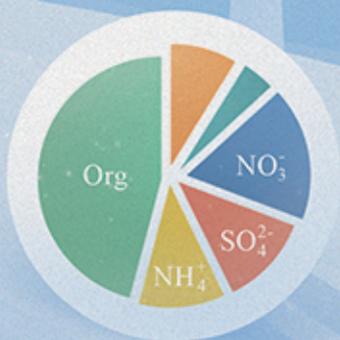
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京冬季奥运会历史同期大气PM_{2.5}污染特征分析

刘玥晨, 满睿琪, 裘彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意,
曾立民, 吴志军, 胡敏



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2022年8月

第43卷 第8期
Vol.43 No.8

目次

北京冬季奥运会历史同期大气 PM_{2.5} 污染特征分析..... 刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意, 曾立民, 吴志军, 胡敏(3895)

天津城区 2019 年 2~3 月气溶胶粒径分布特征观测分析..... 郝困, 蔡子颖, 刘敬乐, 王晓佳, 姚青(3903)

长江中游地区 PM_{2.5} 重污染过程的典型天气环流分型及区域传输影响..... 王莹, 智协飞, 白永清, 董甫, 张玲(3913)

滇中典型工矿城市大气干湿沉降重金属等元素特征及健康风险评价..... 范晨子, 刘永兵, 袁继海, 郭威, 孙冬阳, 刘成海(3923)

典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性..... 秦涛, 李丽明, 王信梧, 杨文, 王晓雨, 徐勃, 耿春梅(3934)

大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源..... 朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 罗静期, 高冉冉(3944)

河南省 18 个城市大气污染物分布特征、区域来源和传输路径..... 刘光瑾, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 王克(3953)

京津冀臭氧污染特征、气象影响及基于神经网络的预报效果评估..... 朱媛媛, 刘冰, 桂海林, 李健军, 汪巍(3966)

2006~2020 年中国大气本底站 BC 气溶胶的时空分布特征..... 王红磊, 颜雪, 沈利娟, 柳竞先, 赵天良, 管小彬, 赵德龙(3977)

钢铁生产行业二氧化硫污染特征变化及其排放因子..... 杨艳艳, 谢丹平, 付建平, 陈晓燕, 尹文华, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔(3990)

长江流域着生藻类群落结构的格局及其生态评价..... 胡愈忻, 曹亮, 屈仁超, 黄杰, 胡圣, 周正, 王英才, 张静(3998)

基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析..... 鹿阔, 李敏, 刘璐, 杨璐璐, 赵洪军(4008)

梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例..... 王超, 贾伯阳, 潘成勇, 何文战, 叶秋, 罗杉山, 张夏武(4018)

基于土壤流失的农业面源 TN 和 TP 排海系数估算..... 王有霄, 黄翀, 刘高焕, 赵忠贺, 李贺, 刘庆生(4032)

河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响..... 李好好, 黄懿梅, 郭威, 侯宏洋, 范梦苑, 齐照平, 贾鹏辉, 郭庆波(4042)

联合 PMF 模型与稳定同位素的地下水污染溯源..... 张涵, 杜昕宇, 高菲, 曾卓, 程思茜, 许懿(4054)

江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价..... 李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 王瑶, 卫承芳, 燕雯(4064)

天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策..... 吴颜岐, 宋帅, 史雅娟, 刘莹, 杨胜杰(4074)

宁夏第三排水沟中药物和个人护理品(PPCPs)的污染特征与生态风险评估..... 李富娟, 高礼, 李凌云, 郑兰香, 马兰, 杨桂钦(4087)

再生水河道浮游微生物多样性季节变化分析: 以北运河为例..... 袁训超, 王敏, 郭道宇, 吴东丽(4097)

太湖草、藻湖区沉积物 WSOM 组成和分子结构分析..... 杜瑛琦, 戴家如, 张巧颖, 刘静静, 黄秀琳, 安世林, 文帅龙(4108)

太湖氧化亚氮(N₂O)排放特征及潜在驱动因素..... 刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 杨艳, 周永强(4118)

海绵城市生物滞留带重金属污染特征及风险评价..... 雷晓玲, 邱丽娜, 魏泽军, 杨程, 何博(4127)

玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果..... 胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 陈柯沁, 罗师旭, 江长胜(4136)

环境 pH 条件下 Fe²⁺ 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素..... 刘颖, 郭依玮, 乔俊莲, 孙远奎(4146)

新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价..... 谢宣宣, 艾力江·努尔拉, 买合木提·巴拉提, 仲乃福, 李南鑫(4154)

宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征..... 沈聪, 张俊华, 刘吉利, 韩新宁, 尚天浩, 代金霞(4166)

宁夏石嘴山市农用地土壤硒的富集因素..... 王莹, 刘海燕, 王泽晶, 张晓东, 王登红(4179)

地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法..... 王锐, 余京, 李瑜, 周蛟, 贾中民, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲(4190)

姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评估..... 于林松, 万方, 范海印, 康桂玲, 刘辉, 王东平, 徐佳(4199)

基于特定源风险评估模型的小麦籽粒铅超标风险预测..... 杨阳, 李艳玲, 牛硕, 陈卫平, 王天齐, 王美娥(4212)

柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险..... 朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 肖乃川, 董心月, 韦美溜, 宋波(4219)

不同玉米品种 Cd、Pb、Zn 和 As 积累与转运特性..... 任超, 肖建辉, 李竞天, 杜倩倩, 朱利文, 王浩, 朱瑞瑛, 赵海洋(4232)

橡胶草(TKS)对铅镉污染农田土壤的修复潜力..... 张恒, 熊明彪, 王乾鑫, 孙博文, 饶逸驰, 程章, 徐小逊, 杨占彪, 鲜骏仁, 朱雪梅, 杨绍平, 杨远祥(4253)

3 种地被竹对重金属复合污染农田土壤的修复潜力..... 张颖, 赵欣, 张圣虎, 漆丹, 王博, 陈引, 陆建刚(4262)

连续施肥对双季稻镉硅累积效应的影响..... 彭华, 邓凯, 石宇, 魏维, 柳赛花, 纪雄辉(4271)

改性壳聚糖负载氧化硅调控水稻对砷吸收与转运的影响..... 杨嘉仪, 孙梦强, 肖羽堂, 韦行, 张建强, 陈志良(4282)

不同螯合剂和有机酸对苍耳修复镉复合污染土壤的影响..... 张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春(4292)

水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与酶活性变化的耦合关系..... 李明远, 张小婷, 刘汉斌, 魏世强(4301)

外源 Fe 调控根系微生物群落结构和功能对水稻 Cd 积累的影响..... 郑沈, 黄道友, 李波, 马天池, 许超, 朱奇宏, 朱捍华, 张泉(4313)

不同降水下覆盖与缓释肥减量对油菜土壤微生物群落结构的影响..... 冯军, 石超, Hafiz Athar Hussain, 刘永波, 刘天朋, 李永洪, 刘俊峰, 王龙昌(4322)

基于高通量测序和代谢组学解析重金属污染对农田微生物群落组成和功能的影响..... 鹿发虎, 李晓琦, 段荆阳, 陈彦, 姬明飞, 张浩, 韩辉, 陈兆进(4333)

汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子..... 陈芬, 余高, 孙约兵, 张红丽, 田霞, 夏蓓(4342)

岩溶湿地与稻田土壤团聚体细菌群落结构的比较..... 冷蒙, 靳振江, 肖筱怡, 熊丽媛, 李雪松(4353)

戴云山土壤微生物碳源利用效率的海拔变异规律及影响因素..... 吕坤, 王晶晶, 吴国朋, 林思诺, 苏延桂, 黄刚(4364)

长期秸秆还田对水稻根系碳矿化与激发效应的影响..... 刘峰, 王云秋, 张昀, 祝贞科, 吴金水, 葛体达, 李宇虹(4372)

秸秆还田配施生物炭对关中平原夏玉米产量和土壤 N₂O 排放的影响..... 白金泽, 刘镇远, 宋佳杰, 李娜, 于琦, 郝嘉琪, 许宏伟, 程博豪, 王兴, 冯永忠(4379)

聚苯乙烯纳米塑料对大蒜生长生理的影响..... 邱陈陈, 李国新, 李青松, 颜昌宙(4387)

微塑料对土壤水分入渗和蒸发的影响..... 王志超, 张博文, 倪嘉轩, 杨文焕, 李卫平(4394)

氢燃料电池汽车动力系统生命周期评价及关键参数对比..... 陈轶嵩, 兰利波, 郝卓, 付佩(4402)

《环境科学》征订启事(4211) 《环境科学》征稿简则(4312) 信息(3922, 4031, 4107)

新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价

谢宣宣^{1,2}, 艾力江·努尔拉^{1,2*}, 买合木提·巴拉提^{2,3}, 仲乃福^{1,2}, 李南鑫^{1,2}

(1. 新疆大学生态与环境学院, 乌鲁木齐 830017; 2. 智慧城市与环境建模自治区普通高校重点实验室, 乌鲁木齐 830017; 3. 新疆大学地理科学学院, 乌鲁木齐 830017)

摘要: 为确定沙雅县不同植物类型所在农田环境中典型农药残留特征及潜在的人体健康和生态风险水平, 于2020年9月29日采集了沙雅县9个区域的植物、土壤和水体样本共55个, 采用气相色谱-质谱联用法对样品中47种典型农药赋存水平进行分析。结果表明, 3种环境介质中共检出农药23种, 土壤、植物和水体中农药检出范围分别为0~70.58 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0~1832.18 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0~188.53 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。沙雅县3种环境介质中农药残留水平表现为植物>水体>土壤的特征, 从不同植物类型区域农药检出情况来看, 位于县中心的P1、P2、P6和P8区域污染最为严重, 对应区域中农药负荷水平较高的植物为棉花、核桃、红枣和白杨, 且残留值贡献较高的7种农药分别为: 六六六、毒死蜱、氯氟氰菊酯、氟胺氰菊酯、甲霜灵、苯醚甲环唑和腐霉利; 对成人和儿童通过经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入这3种途径暴露在土壤表层的农药中造成的人体健康风险进行评价, 结果显示, 3种方式中经口摄入作为主要暴露途径, 且儿童的风险水平显著大于成年人, 但两个年龄段风险水平处于可接受范围内; 对蚯蚓在土壤中的生态风险水平进行评估, 结果显示沙雅县单个农药对土壤中蚯蚓的潜在生态风险水平较低, 联苯菊酯为最大贡献农药; 对农药的联合作用进行生态风险评估, 结果显示P1、P4、P7和P9区域处于中度风险, 其他区域处于低风险等级, 因此需限制研究区部分农药的使用。

关键词: 农药残留; 风险评价; 农田土壤; 植物; 水体

中图分类号: X820; X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-4154-12 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202110020

Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shaya County, Xinjiang

XIE Xuan-xuan^{1,2}, NUERLA Ailijiang^{1,2*}, BALATI Maihemuti^{2,3}, ZHONG Nai-fu^{1,2}, LI Nan-xin^{1,2}

(1. College of Ecology and Environment, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2. Key Laboratory of Smart City and Environment Modeling of Higher Education Institute, Urumqi 830017, China; 3. School of Geographical Sciences, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: In order to investigate the characteristics of typical pesticide residues in farmland soil of different plant types in Shaya County and to evaluate the level of human health risk and ecological risk caused by pesticide residues, a total of 55 samples of plants, soil, and water from nine areas of Shaya county were collected on September 29, 2020. The occurrence levels of 47 typical pesticides in the samples were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that a total of 23 pesticides were detected in three environmental media, and the maximum concentrations of pesticides in soil, plants, and water were 70.58 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 1832.18 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, and 188.53 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The levels of pesticide residues in the three environmental media in Shaya county were characterized as plants > water > soil. From the detection of pesticides in different plant types, P1, P2, P6, and P8 in the center of the county were the most seriously polluted. The plants with a high pesticide load level in the corresponding areas were cotton, walnut, red jujube, and poplar, and the pesticides with a high concentration contribution were hexachlorocyclohexanes, chlorpyrifos, cyhalothrin, fluvalinate, metalaxyl, difenoconazole, and procymidone. The human health risks of adults and children caused by oral intake, skin contact, and respiratory inhalation were evaluated. The results showed that oral intake was the main exposure route, and the risk level of children was significantly higher than that of adults but was within the acceptable range. The ecological risk level of earthworms in soil was subsequently evaluated. The results showed that the potential ecological risk level of a single pesticide was low, and the potential ecological risk level of bifenthrin was the largest. The calculation of the total ecological risk of mixed pesticides showed that areas P1, P4, P7, and P9 were at moderate risk, whereas other areas were at low risk. Therefore, the use of some pesticides in Shaya County should be restricted.

Key words: pesticide residues; risk assessment; farmland soil; plants; water

农药在防治病虫害和促进植物生长的过程中发挥着重要作用, 世界卫生组织调查显示, 自2012年以来, 亚洲农药使用量翻倍上升, 且近年来使用量还在持续增加^[1]。我国作为农业大国, 近年来化学农药工业也迎来了飞速发展, 农药消费水平位于世界前列^[2], 但与此同时产生了许多环境问题。根据联合国农粮组织的调查, 因接触农药而导致人体健康问题绝大多数发生在发展中国家, 而我国由于早期使用农药不规范, 特别是以有机氯农药(organochlorine

pesticides, OCPs)为代表的半衰期长, 对生物体具有高毒性和蓄积性的农药, 在土壤^[3]、水体^[4~6]和植物^[7]等多种环境中蓄积并产生了许多持久的负面影响。而过去对农药的不规范使用行为使部分农药

收稿日期: 2021-10-05; 修订日期: 2021-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41762019, 51968067); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF19013)

作者简介: 谢宣宣(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染物在环境中的迁移转化, E-mail: s. a. yam@qq. com

* 通信作者, E-mail: aljnel@xju. edu. cn

在环境中具有较高的背景值,且当前的发展需求无法停止使用某些污染大且难降解的农药,因此研究环境中农药的残留水平以及对其进行生态风险和人体健康风险评估获得了人们的广泛关注^[8,9]。

Li 等^[10]的研究通过模拟农药在土壤-水体-植物系统中的分布,结果显示 3 种环境介质中的农药发生着以土壤为中心的迁移转化作用,因此农药往往不是在单一环境介质中赋存,而是以多种环境的迁移转化行为使其浓度发生变化。近年来国内外发表了很多关于不同环境介质中农药赋存水平的研究,然而大多数报道都与某种环境介质中 OCPs 的来源、污染水平和风险评价有关^[11-13],从而忽略了其他农药在不同环境介质中的赋存规律及其在土壤中的潜在风险。此外农药的赋存水平不但取决于其理化特性对降解、浸出、挥发和光降解等潜力的影响,还取决于不同的环境条件和农药施用方法等因素^[3],因此对不同环境介质中农药的赋存特性的研究具有重要意义。

新疆因其独特的地理和气候优势,农业发展迅速,但与此同时农药污染已成为耕地面源污染中重要部分^[14]。沙雅县位于新疆塔里木盆地北部,渭干河-库车河三角洲的交汇点,作为古丝绸之路的通道,沙雅县地域辽阔且土壤耕种植物种类多样,如棉花、核桃、红枣、玉米、恰玛古、红柳和盐穗木等,但随着近年来当地绿洲灌溉农业的缓慢发展,其农田土壤出现了肥力下降、盐渍化严重和农药污染等环境问题。但迄今为止,还未有对沙雅县不同植物类型土壤、植物和水质这 3 种环境介质中农药污染特征与风险评价的报道。本文对沙雅县多种植物所在环境介质中农药的残留特征进行分析,探讨研究区农药污染水平和土壤中农药潜在的人体健康和生态风险水平,结果可对渭干河流域的农药污染现状提供参考,同时可以对农民安全使用农药提供建议,以期当地和其他相似功能区的相关研究提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

沙雅县位于阿克苏的东南方向,塔里木盆地的正北方向,属于暖温带沙漠边缘气候区,由于周边县市以及塔克拉玛干沙漠的影响,常年气候干燥,降水量稀少且温度变化范围大(28.7 ~ 41.6℃),主导风向为北风或者西北风。根据研究区植物的主要种植情况,在沙雅县内选择具有代表性区域 9 个,于 2020 年 9 月 29 日采取土壤、植物和水质这 3 种样本共 55 个,样本采集符合文献^[15]规定。图 1 为县

中心采样区域示意,其中 P1 区域种植棉花,P2 种植核桃,P3 种植玉米,P4 种植恰玛古,P5 种植核桃,P6 种植红枣,P7 种植红柳、盐穗木,P8 种植芦苇、白杨、红柳。为进一步研究沙雅县典型植物棉花中农药残留风险,另选取县城外区域 P9(83°17'17"E, 41°00'29"N)采取棉花样品与 P1 作对照。

针对 9 个区域的土壤、植物和水质分别进行采样:①土壤样品在每个区域内随机选取 5 个采样点,采取 0 ~ 10、10 ~ 30 和 30 ~ 50 cm 这 3 个深度的土壤,使同一深度的样本彻底混合作为该区域代表样本,共得到代表样本 27 个,置于密封塑料袋中带回实验室于 -20℃ 下冷藏。②植物样本,采取代表区域对应植物的茎叶与果实,棉花采取其花、茎叶和根于可密封的文件袋中带回实验室冷藏,共取样 20 个。③水质样本,针对每个代表区域土壤以及植物所在位置采取就近灌溉源(P1 号地无就近灌溉点),每个区域取水样 1500 mL 于棕色玻璃瓶中,共取样 8 个,带回实验室于 4℃ 冷藏。

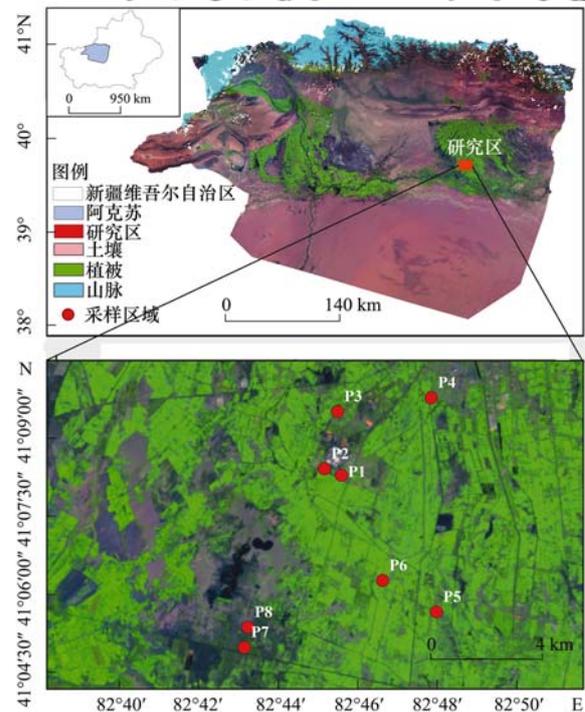


图 1 采样区域示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling area

1.2 实验仪器与试剂

仪器: 7000B 型气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司)、Syncore Analyst 多样品平行定量浓缩仪(瑞士 BUCHI 公司)、CT18RT 高速冷冻离心机(中国 Techcomp 公司)、SHA-C 数显水浴恒温振荡器(中国金坛市医疗仪器厂)、MS 3 digital 涡旋振荡器(德国 IKA 公司)、T18 型 digital 数显分散机(德国 IKA 公司)、冷藏冰箱(中国海尔公司)、PB303-E 型分析

天平(中国梅特勒-托利多仪器有限公司)、0.22 μm PTFE 微孔滤膜(德国 Macherey-Nagel 公司)和佛罗里硅土柱(中国北京振翔有限责任公司)。

试剂与标准样品:二氯甲烷:丙酮为色谱纯(中国天津光复精细化工研究所),正己烷为色谱纯(德国 Fisher 公司),氯化钠为分析纯(中国天津盛奥化学试剂厂),47 种目标农药的标准样品(中国上海安普公司和农业部环境质量检测防护测试中心),见表 1。

1.3 样品前处理与检测

1.3.1 样品前处理

①将土壤样本中杂物去除后研磨过 100 目筛,使用分析天平称取 15 g 于 250 mL 离心管中,加入二氯甲烷:丙酮体积比为 1:1 混合物 30 mL,经数显分散机匀浆 1 min 后,利用水浴恒温振荡器于 20 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 30 min,随后利用高速离心机在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下以 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取 5 mL 上清液放入 40 $^{\circ}\text{C}$ 的平行

定量浓缩仪中浓缩,浓缩完成后加入正己烷定容至 2.5 mL,涡旋振荡器漩涡 15 s 使试管壁上的残留目标物也溶于正己烷中,然后过 0.22 μm 微孔滤膜,提取 1 mL 于色谱样品瓶中待测。②植物样本用去离子水冲洗,晾干后研磨,称取植物样本 1 g 于 50 mL 离心管,随后操作同土壤样本,置于进样瓶中等待检测。③水体样本取 150 mL 水样,加入 20 mL 二氯甲烷:丙酮体积比为 1:1 混合物,置于分液漏斗中振荡,后将分液后的有机相置于 50 mL 离心管中,加入氯化钠使其过饱和从而析出,随后在高速冷冻离心机中于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min,提取 5 mL 有机相于多样品平行定量浓缩仪中,浓缩将近干燥,加入 5 mL 二氯甲烷和丙酮体积比为 1:1 混合物,过佛罗里硅土柱,重复 3~5 次,下接浓缩瓶,收集 15 mL 液体,再次浓缩近干,加入 2.5 mL 正己烷定容,在涡旋振荡器中漩涡 15 s,过 0.22 μm 微孔滤膜后取 1 mL 液体待上机检测。

表 1 本研究检测农药信息

Table 1 Pesticide detection information in this study

化学分类	名称	检出限 $/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	化学分类	名称	检出限 $/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
有机磷类	乐果(Dimethoate)	3.19×10^{-5}	拟除虫酯菊酯类	联苯菊酯(Bifenthrin)	1.12×10^{-5}	
	毒死蜱(Chlorpyrifos)	4.46×10^{-6}		氯氟氰菊酯(Cyhalothrin)	2.11×10^{-5}	
	二嗪磷(Diazinon)	2.05×10^{-6}		甲氰菊酯(Fenpropathrin)	1.14×10^{-5}	
	丙溴磷(Profenofos)	9.49×10^{-6}		氟戊菊酯(Fenvalerate)	1.06×10^{-5}	
	乙氧甲胺磷(Acephate)	5.24×10^{-5}		氟胺氰菊酯(fluvalinate)	4.52×10^{-5}	
	对硫磷(Parathion)	2.91×10^{-5}		溴氰菊酯(Deltamethrin)	3.34×10^{-5}	
	氧乐果(Omethoate)	2.31×10^{-5}		氟氯氰菊酯(Cyfluthrin)	4.04×10^{-5}	
	马拉硫磷(Malathion)	8.25×10^{-7}		醚菊酯(Etofenprox)	1.90×10^{-5}	
	甲基异柳磷(Isafenphos-methyl)	2.46×10^{-5}		氟氰戊菊酯(Flucythrinate)	1.70×10^{-5}	
	杀螟硫磷(Fenitrothion)	1.55×10^{-5}		氯氰菊酯(Permethrin)	1.33×10^{-5}	
	水胺硫磷(Isocarbophos)	1.64×10^{-5}		有机氯类	α -六六六(α -Hexachlorocyclohexane)	4.93×10^{-6}
	甲基对硫磷(Parathion-methyl)	1.27×10^{-5}			β -六六六(β -Hexachlorocyclohexane)	3.28×10^{-6}
	甲拌磷砒(Phorate sulfone)	1.07×10^{-5}			γ -六六六(γ -Hexachlorocyclohexane)	6.24×10^{-6}
甲拌磷亚砒(Phorat-sulfoxide)	1.07×10^{-5}	δ -六六六(δ -Hexachlorocyclohexane)	8.70×10^{-6}			
伏杀硫磷(Phosalone)	2.32×10^{-5}	三氯杀螨醇(Dicofol)	1.04×10^{-6}			
甲拌磷(Thimet)	1.39×10^{-5}	五氯硝基苯(Quintozene)	5.01×10^{-6}			
三唑磷(Triazophos)	1.00×10^{-5}	苯甲酰胺类	氟啶脲(Chlorfluazuron)	1.96×10^{-5}		
甲氧基氨基甲酸酯类	吡啶醚菌酯(Pyraclostrobin)	2.51×10^{-5}	氟虫腈(Fipronil)	8.10×10^{-6}		
二甲酰亚胺类	乙烯菌核利(Vinclozolin)	6.17×10^{-6}	苯基吡唑类	氟甲腈(Fipronil-desulfinyl)	2.97×10^{-5}	
三唑类	苯醚甲环唑(Difenoconazole)	4.38×10^{-5}	氟虫腈硫醚(Fipronil-sulfide)	9.48×10^{-6}		
	三唑酮(Triadimefon)	2.54×10^{-6}	氟虫腈砒(Fipronil-sulfone)	2.76×10^{-6}		
酰胺类	三唑磷(Triadimenol)	8.95×10^{-6}	苯甲酰胺类	氟啶脲(Chlorfluazuron)	1.96×10^{-5}	
	甲霜灵(Metalaxyl)	3.5×10^{-6}	取代苯类	百菌清(Chlorothalonil)	2.16×10^{-5}	
吡咯类	虫螨腈(Chlorfenapyr)	1.36×10^{-5}	二硝基苯胺类	二甲戊灵(Pendimethalin)	3.49×10^{-5}	
二甲酰亚胺类	腐霉利(Procymidone)	2.37×10^{-5}	二羧酰亚胺类	异菌脲(Iprodione)	1.34×10^{-5}	

1.3.2 仪器分析

将处理好的样品送往具有检测资质的新疆农业科学院进行检测,采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对样品中 47 种农药进行检测。色谱条件:以 30 $\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ 的石英毛细管柱(HP-MS)为色谱柱,利用高纯度的氦气为载气,以不分流的形式

在进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下每次进样 1 μL 。色谱柱的升温过程:100 $^{\circ}\text{C}$ 初始温度持续 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 持续 2 min,随后以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 260 $^{\circ}\text{C}$,持续 8 min,再以 13 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3.5 min。质谱条件:电离电压 70 eV;离子源为 EI 源;温度 280 $^{\circ}\text{C}$;四极杆

温度 150℃; 离子全扫描范围 50 ~ 500 m/z; 传输温度 280℃; 参数确定 SCAN 模式; 检测方式为 SIM 模式.

1.4 质量控制

为了保证实验的准确性, 对所有检测程序(实验室的基础规范操作、各种仪器的校正与使用、溶液的标定与配置和试剂的提纯等)均进行严格的规范. 在样品提取、净化、浓缩和检测过程中进行样品空白、加标回收空白样品和平行测样等程序, 每 10 个处理样品中随机设置 1 个空白样品及对所有样品双平行样测定, 处理条件与试剂均保持一致. 向没有检出目标农药的空白样品中添加已配置好的浓度水平分别为 10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 47 种农药的标准溶液混合品, 并使每个水平重复 3 次实验. 通过以上方式, 得到样品的检出限(ω)为 $1.04 \times 10^{-6} \sim 8.25 \times 10^{-5}$, 回收率范围为 72% ~ 123%, 相对标准偏差为 3.4% ~ 9.7%, 表明该方法准确可靠.

1.5 人体健康风险评估

斯德哥尔摩公约中关于持久性有机物的内容包含了狄氏剂、滴滴涕、HCHs 和三氯杀螨醇等^[6], 在当今农药污染普遍的情况下, 鉴别这些农药对人体的毒理学效应, 从而更好地使用与控制农药十分重要. 目前关于农药对人体健康影响评估已形成一定的体系, 可分为癌症风险与非癌症风险, 评估过程分为危险识别(hazard identification)、危险表征(hazard characterization)、暴露评估(exposure assessment)和风险表征(risk characterization)过程, 定量计算过程见公式(1)~(7)^[3,16].

土壤中农药主要以经口摄入、呼吸吸入和皮肤接触这 3 种方式进入人体^[3]. 研究区儿童和成年人通过这 3 种方式(非饮食)接触在土壤中的慢性每日摄入量[CDI, $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]可由公式(1)~(3)计算, 各参数含义与数值见表 2(ABS 值一般取 0.1, γ -HCH 取 0.04)^[16]:

$$\text{CDI}_{\text{摄入}} = \frac{C \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{IR}_{\text{摄入}}}{\text{AT} \times \text{BW}} \times \text{CF} \quad (1)$$

$$\text{CDI}_{\text{皮肤}} = \frac{C \times \text{SA} \times \text{SAF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{AT} \times \text{BW}} \times \text{CF} \quad (2)$$

$$\text{CDI}_{\text{吸入}} = \frac{C \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{IR}_{\text{吸入}}}{\text{PEF} \times \text{AT} \times \text{BW}} \quad (3)$$

1.5.1 癌症风险表征

人体暴露于潜在致癌物中引发癌症的可能性表征为癌症风险水平, 研究区表层土壤中农药的致癌风险可由癌症风险系数 CR 值表征^[17], 其值越大代

表 2 人体健康风险评估参数

Table 2 Parameters of human health risk assessment			
参数	单位	儿童	成人
不同采样区域土壤中 HCHs 含量(C)	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	本研究	本研究
致癌效应平均时间(AT)	d	2 190	2 190
体重(BW)	kg	15	60
皮肤吸收系数(ABS)	无量纲	0.1	0.1
皮肤黏附因子(SAF)	$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.2	0.2
暴露时间(ED)	a	6	6
暴露频率(EF)	$\text{d}\cdot\text{a}^{-1}$	350	350
摄食率($\text{IR}_{\text{摄入}}$)	$\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$	200	100
吸入率($\text{IR}_{\text{吸入}}$)	$\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$	20	20
颗粒物排放因子(PEF)	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	1.36×10^9	1.36×10^9
表面积(SA)	$\text{cm}^2\cdot\text{d}^{-1}$	2 800	3 300
换算系数(CF)	$\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}$	10^{-6}	10^{-6}

表致癌性风险越高:

$$\text{CR}_i = \text{CDI}_i \times \text{SF}_i \quad (4)$$

$$\text{TCR} = \sum_{i=1}^n \text{CR}_i \quad (5)$$

式中, i 为不同的暴露途径; CR 为人类接触农药的致癌风险; SF_o 、 SF_d 和 SF_h 分别为致癌性农药通过口摄入、皮肤接触和呼吸吸入的致癌性斜率因子^[18,19]; TCR 为农药的总致癌风险.

1.5.2 非癌症风险表征

美国环保局将人体非致癌健康风险用危险商(hazard quotient, HQ)表示^[3,16,17], 某种暴露途径下的 HQ 由 CDI 与对应每日最大允许摄入量(reference dose, RfD)的比值求得:

$$\text{HI} = \sum_{k=1}^n \text{HQ}_i = \sum_{k=1}^n \frac{\text{CDI}_i}{\text{RfD}_i} \quad (6)$$

$$\text{RfD}_d = \text{RfD}_o \times \text{ABS}_{\text{GI}} \quad (7)$$

式中, RfD_o (见表 3)和 RfD_d 为经口摄入和皮肤接触农药的每日最大允许摄入量[$\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$]; ABS_{GI} 为肠胃吸收因子(无量纲), 通常取 1^[18]. 由于缺少各农药呼吸吸入的参考 RfD 值, 故本研究仅计算经口摄入和皮肤接触途径所得的非致癌风险.

1.6 生态风险评价

风险商(risk quotient, RQ)可以定量评估农药在环境中的潜在生态风险水平^[20], 采用 RQ 法评价沙雅县土壤的潜在生态风险:

$$\text{RQ}_i = \text{MEC}_i / \text{PNEC}_i \quad (8)$$

$$\text{PNEC}_i = \text{LC}_{i,50} / \text{AF} \quad (9)$$

式中, i 为农药种类; MEC(measured environmental concentration)为表层土壤中的检出含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); PNEC(predicted no-effect concentration)为土壤中无可观察效应含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$); LC_{50} 为某种农药蚯蚓半致死浓度值($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 见表

$3^{[16,21,22]}$; AF 为急性毒性评估因子值 (AF = $1000/RQ$)^[16]. 当 $RQ > 1$ 时表征该地生态风险水平高, $RQ < 0.1$ 表征为低生态风险水平^[21].

表 3 农药的生态毒理学数据¹⁾

Table 3 Ecotoxicological data of pesticides

农药种类	LC ₅₀ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	RfD ₀ / $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	农药种类	LC ₅₀ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	RfD ₀ / $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$
α -HCHs	590	8	氟虫腈	500 000	0.2
β -HCHs	590	0.2	氟甲腈	—	—
γ -HCHs	590	0.3	氟虫腈砒	500 000	—
δ -HCHs	590	0.3	氟虫腈硫醚	500 000	—
联苯菊酯	8 000	15	氟胺氰菊酯	500 000	50
虫螨腈	—	15	甲霜灵	1 000 000	25
毒死蜱	129 000	1	二甲戊灵	1 000 000	40
氯氟氰菊酯	1 000 000	5	丙溴磷	132 812	480
溴氰菊酯	645 000	25	五氯硝基苯	115 000	30
苯醚甲环唑	610 000	52	三唑酮	50 000	270
乐果	31 000	0.2	二嗪磷	65 000	0.4
甲氰菊酯	184 000	25	腐霉利	1 000	0.125
氰戊菊酯	40 000	20	三氯杀螨醇	43 100	2

1) “—”表示无毒理学参数,下同

1.7 数据处理

使用 Microsoft Excel 2016 软件进行数据的分类、归类和图表的计算等; IBM SPSS Statistics 22.0 进行数据的描述性统计; Arc GIS 10.2 与 Origin 2018 画图.

2 结果与讨论

2.1 研究区农药残留水平

本研究 3 种环境介质共检出 23 种目标农药,其他 24 种农药均低于检出限,视其为未检出. 土壤中检测出 22 种目标农药的最大残留含量为 $78.77 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于北京郊区 ($83.30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[23] 和尼泊尔 ($251 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[3] 等地的报道. 不同区域的农药残留总含量因农民对农药的选择不同而具有较大差异,其范围为 $10.97 \sim 110.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于东北辽宁省 ($689.90 \sim 2799.10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和盘锦地区 ($198.40 \sim 4467.80 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的总残留范围^[16], 其中 P1 区域与 P8 区域为土壤中污染较大区域 (残留总含量 $> 90 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 如表 4 所示, 检出农药中残留含量最大的农药为二甲戊灵, 其在表层土壤中含最大值为 $70.58 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 检出频率较高的农药组合为: 六六六 (hexachlorocyclohexane, HCHs)、腐霉利、氟虫腈、氟甲腈、氟虫腈硫醚、氟虫腈砒和毒死蜱, 其中 HCHs 对人体具有致癌风险, 我国农用地土壤环境风险管控标准中规定其风险筛选值为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[24], 研究区检出含量低于风险筛选值. 对毒死蜱等有机磷农药, 国内目前暂未公布统一标准, 美国标准规定除甲基对硫磷 $< 12 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 外, 其余不得检出^[25]. 而本研究显示, 沙雅县在近期使用过有

机磷农药毒死蜱、二嗪磷和丙溴磷等, 且在环境中具有较大残留范围. 对农药在土壤不同深度的检出情况进行探讨, 表层 ($0 \sim 10 \text{ cm}$)、中层 ($10 \sim 30 \text{ cm}$) 和深层 ($30 \sim 50 \text{ cm}$) 农药残留含量贡献率呈现表层 (50%) $>$ 深层 (27%) $>$ 中层 (23%) 的特点. Bhandari 等^[3] 和武旭斌等^[26] 也曾得到农药在表层土壤中赋存水平高于深层的结论, 这可能是由于农民主要在地表喷洒农药, 而深层土壤中农药的来源主要为表层喷洒和水体灌溉带来的二次污染中向地下渗透的部分农药, 且农药的施用剂量和降解率都会对其产生直接影响^[9], 而研究区深层土壤赋存水平大于中层说明当地具有较久使用农药的历史, 使得深层农药持续输入而又难以通过挥发等途径降解而不断累积. 此外 Motoki 等^[27] 的研究表明在 $20 \sim 30 \text{ cm}$ 土壤深处的植物根系会富集周边土壤中的农药, 因此土壤中层农药残留较低.

除原始沉积量的影响外, 植物对农药的吸收和输送作用主要受植物种类、农药和土壤的理化性质和栽培条件等诸多因素的影响^[28]. 表 5 为研究区植物样本检出农药情况, 检出的 18 种农药中, 含量最高的农药为甲霜灵, 检出值为 $1832.18 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 不同植物对不同农药的富集总水平具有: 核桃 ($4706.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、棉花 (P1 区域 $3966.52 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, P9 区域 $2711.83 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、玉米 ($1471.84 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、红枣 ($1921.16 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 和白杨 ($1061.26 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 含量较高的特征, 其中核桃、玉米、盐穗木和白杨的主要富集农药为腐霉利 (含量贡献率 $> 80\%$), 红柳和 P9 区域棉花中以 HCHs 为主要富集农药, 恰玛古中以氯氟氰菊酯和

表 4 不同深度土壤样本农药残留特征分布¹⁾

Table 4 Distribution characteristics of pesticide residues in soil samples at different depths

检出农药	检出率 /%	0 ~ 10 cm			10 ~ 30 cm			30 ~ 50 cm		
		范围	平均值	变异系数	范围	平均值	变异系数	范围	平均值	变异系数
		/μg·kg ⁻¹	/μg·kg ⁻¹	/%	/μg·kg ⁻¹	/μg·kg ⁻¹	/%	/μg·kg ⁻¹	/μg·kg ⁻¹	/%
六六六	96	0 ~ 0.70	0.21	105	0.02 ~ 0.91	0.31	85	0.02 ~ 3.62	0.64	173
联苯菊酯	56	0 ~ 1.50	0.35	149	0 ~ 0.57	0.18	105	0 ~ 2.78	0.45	200
虫螨腈	11	0 ~ 0.51	0.10	189	0 ~ 1.91	0.21	283	n	n	n
毒死蜱	100	0 ~ 0.61	0.15	125	0.01 ~ 0.32	0.10	94	0.01 ~ 1.63	0.31	172
氯氟氰菊酯	4	0 ~ 2.01	0.22	283	n	n	n	n	n	n
溴氰菊酯	56	0 ~ 3.30	0.87	118	0 ~ 0.26	0.07	125	0 ~ 0.61	0.13	160
二嗪磷	7	n	n	n	0 ~ 0.05	0.01	283	0 ~ 0.01	0	283
三氯杀螨醇	4	n	n	n	0 ~ 1.23	0.14	283	n	n	n
苯醚甲环唑	22	0 ~ 0.97	0.26	145	0 ~ 0.76	0.08	283	0 ~ 0.96	0.19	189
乐果	4	0 ~ 0.10	0.01	283	n	n	n	n	n	n
甲氧菊酯	11	0 ~ 5.18	0.58	283	0 ~ 2.18	0.24	283	0 ~ 2.04	0.23	283
氰戊菊酯	93	0 ~ 0.08	0.01	158	0 ~ 0.02	0.01	94	0 ~ 0.01	0.01	70
氟虫腈	100	1.15 ~ 2.27	1.79	19	1.25 ~ 2.15	1.82	17	1.40 ~ 2.02	1.72	12
氟甲腈	100	0 ~ 0.05	0.02	74	0.01 ~ 0.07	0.02	106	0.01 ~ 0.13	0.03	123
氟虫腈硫酸酯	93	0 ~ 0.05	0.01	97	0 ~ 0.05	0.02	88	0 ~ 0.09	0.02	112
氟虫腈砒	100	0.01 ~ 0.40	0.11	111	0.02 ~ 0.52	0.12	119	0.01 ~ 0.66	0.15	125
氟胺氰菊酯	11	0 ~ 12.24	1.98	203	0 ~ 2.87	0.32	283	n	n	n
甲霜灵	37	0 ~ 3.09	1.27	113	0 ~ 3.02	0.57	172	0 ~ 2.54	0.49	172
二甲戊灵	74	0 ~ 70.58	12.34	186	0 ~ 6.73	1.22	166	0 ~ 39.9	4.64	268
丙溴磷	33	0 ~ 4.26	0.68	190	0 ~ 0.71	0.13	171	0 ~ 0.23	0.03	283
五氯硝基苯	67	0 ~ 2.13	0.59	104	0 ~ 2.46	0.52	139	0 ~ 1.23	0.41	123
三唑酮	33	0 ~ 0.17	0.04	148	0 ~ 0.19	0.06	120	0 ~ 0.21	0.04	201

1) “n”表示未检出,下同

表 5 植物茎叶与植物果中农药残留特征

Table 5 Characteristics of pesticide residues in plant leaves and fruits

检出农药	检出率 /%	植物茎叶			植物果			
		范围 /μg·kg ⁻¹	平均值 /μg·kg ⁻¹	变异系数 /%	检出率 /%	范围 /μg·kg ⁻¹	平均值 /μg·kg ⁻¹	变异系数 /%
六六六	100	2.63 ~ 35.58	14.27	76	100	1.7 ~ 16.99	5.47	97
联苯菊酯	8	0 ~ 20.54	1.71	360	0	n	n	n
虫螨腈	8	0 ~ 203.06	16.92	360	0	n	n	n
毒死蜱	100	3.01 ~ 802.18	86.16	276	100	0.8 ~ 17.55	4.99	116
氯氟氰菊酯	50	0 ~ 1787.45	171.99	414	0	n	n	n
二嗪磷	92	0 ~ 0.56	0.21	142	0	0.05 ~ 0.16	0.10	36
甲氧菊酯	17	0 ~ 220.37	19.27	342	0	n	n	n
氰戊菊酯	25	0 ~ 27.91	5.60	182	0	n	n	n
氟虫腈	100	1.22 ~ 17.09	3.91	118	100	0.75 ~ 5.76	2.72	71
氟甲腈	92	0 ~ 0.44	0.22	121	100	0.08 ~ 0.36	0.17	54
氟虫腈硫酸酯	100	0.01 ~ 1.01	0.19	196	100	0.03 ~ 0.24	0.12	58
氟虫腈砒	100	0.16 ~ 2.09	0.67	083	100	0.46 ~ 2.75	1.02	79
氟胺氰菊酯	25	0 ~ 1319.32	154.52	255	0	n	n	n
甲霜灵	17	0 ~ 1832.18	199.59	275	0	n	n	n
二甲戊灵	33	0 ~ 42.45	5.70	225	0	n	n	n
腐霉利	100	127.33 ~ 1476.99	810.39	71	66.67	0 ~ 220.28	58.22	129
五氯硝基苯	25	0 ~ 16.18	2.09	250	16.67	6.19	1.03	224
三氯杀螨醇	0	n	n	n	17	0.00 ~ 2.88	0.48	224

腐霉利为主要贡献农药, P1 区域棉花中主要以甲霜灵、腐霉利和氯氟氰菊酯为主要贡献农药, 芦苇中主要以毒死蜱为主要贡献农药。从富集农药的种类来看, P1 区域棉花中富集农药种类达 16 种, 盐穗木和白杨分别富集农药 11 种和 10 种, 其它植物中农

药富集种类处于 6 ~ 9 种之间, 其中腐霉利、HCHs、氟虫腈硫酸酯、氟虫腈砒与毒死蜱等农药在所有植物中均有不同程度的富集。研究表明植物吸收农药的数量与植物根系在土壤中的垂直分布有关^[27]。对 P1 与 P9 区域的棉花, P2 与 P5 区域的核桃进行比

较,显然同种植物中残留农药特征也具有显著差异,这是由于不同区域的农民对使用农药的种类的选择不同造成的.综上所述,受农民对不同农药的使用以及不同植物对不同农药种类的富集能力的影响,沙雅县不同植物中不同农药的残留特征具有较大差异,其中农药残留较高的植物有棉花、白杨、核桃和红枣.同种植物的不同部位的农药残留水平也具有显著差异,根系是植物累积土壤中化学物质的重要部位,溶解在土壤孔隙水中的化学物质首先被植物根系吸收,随后通过蒸腾作用转移到茎叶等部位^[29].两个区域中棉花植株检出农药总含量呈现茎叶>根>花的规律,研究区整体农药在茎叶部位的残留水平也显著大于根部. Namiki 等^[30]的研究表明植物茎叶含量水平较高与根部从土壤溶液中吸收较多的农药及向上转运量较高有关,此外叶茎是农药喷洒的直接作用部位,其表面孔隙也会吸收部分农药,而玉米核桃的果实具有壳等保护器官,主要残留来自于植物根与茎叶等部位的转运,因此农药残留呈现叶较高与果较低的特征.

农药可以通过喷溅、径流和排水等途径进入水

体中,尤其是进入农用地灌溉水源中的农药可能会导致土壤和植物的二次污染.研究区水体灌溉源中检测出 10 种农药的浓度最大值为 $188.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,低于东江水体 32 种农药最大残留为 $1\,197.95 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[31]. HCHs 浓度最大值为 $2.60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,高于我国固城河($0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12]、哈萨克斯坦锡尔河($0.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[1]的检出值.如图 2 所示,8 个区域中均检出了 HCHs、氟甲腈和氟虫腈砒(P1 号地附近无灌溉源),但浓度水平较低,P5、P6、P7 和 P8 区域内贡献水平最大的农药为苯醚甲环唑,其质量最大值为 $188.53 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而土壤和植物中该农药残留较低,可能是由于其易溶于水且不易在土壤中迁移,而农民常以喷雾形式喷洒农药导致其容易通过空气和地表径流向灌溉水源富集,除此之外降雨、微流域的坡度和土壤类型以及施用的时间和速率都会对它产生影响^[5].其余地区均以 HCHs 作为最大贡献农药,结合植物和土壤中 HCHs 的赋存水平,不难得出当地曾大范围以 HCHs 作为杀虫剂使用,另外 P1 区域与 P2 区域附近存在肥业厂和化工厂,因此不能排除近期工业的输入.

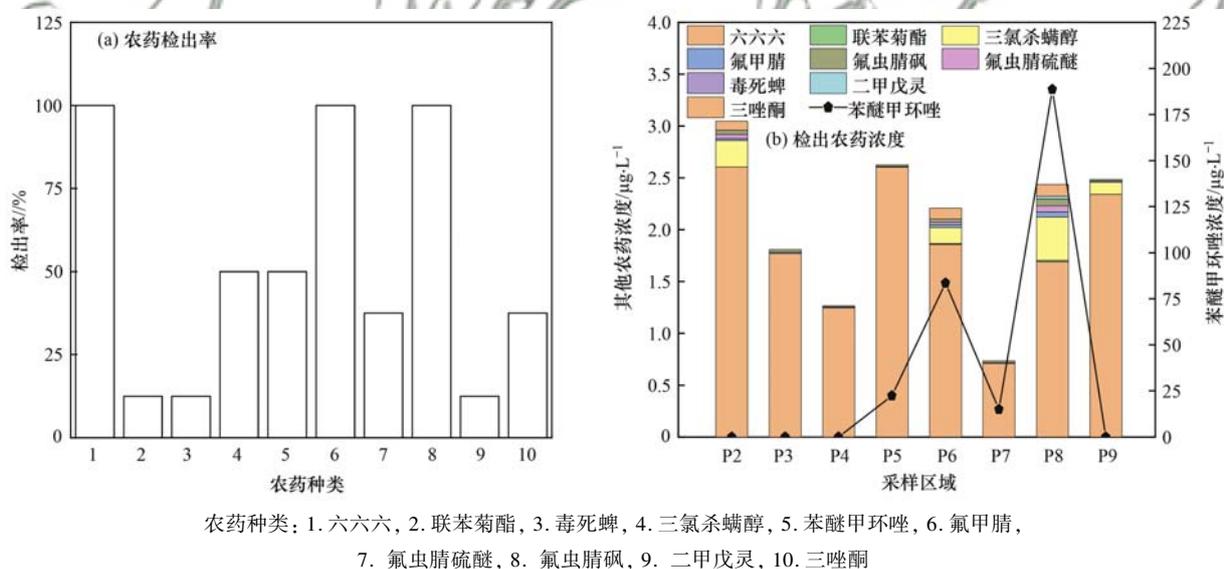


图 2 灌溉水源中农药检出率和检出量

Fig. 2 Detection rate and detection amount of pesticides in irrigation water sources

2.2 3 种环境介质中农药分布特征

研究区 3 种环境介质中农药残留种类为: 土壤 (22 种) > 植物 (19 种) > 水体 (10 种), 有研究表明农药在土壤中的吸附与农药的分配系数等理化性质相关^[23], 而研究区检出多为脂溶性和疏水较强的农药, 因此土壤和能通过根际吸收作用富集农药的植物中农药种类更丰富. 如图 3 所示, 总体上 3 种环境介质中农药残留累计值波动变化趋势相似, 污染水平具有植物高于水体高于土壤的特征. 农民对农药的选择因作物种类和当地使用农药的习惯而异, 结

合当地植物种类与实际情况讨论, 沙雅县种植植物多为棉花、核桃、玉米和红柳等具有一定高度的植物, 且本研究结果显示农民多使用的农药为非除草剂农药, 多直接作用于植物体上, 因此部分亲脂性农药易被植物体直接吸收, 且农民高频次和高剂量地使用也有可能导致其在植物体中高含量富集. 3 种环境介质中检出含量贡献较高的几种农药组合为 HCHs、毒死蜱、氯氟氰菊酯、氟胺氰菊酯、甲霜灵、苯醚甲环唑和腐霉利. 除苯醚甲环唑较高值在水体中出现外, 其余农药高含量残留均在植物茎叶

样本中检出。值得注意的是, HCHs 在 3 中环境介质中检出率均达 100%, 在单个样本中含量范围为 $2.63 \sim 35.58 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 低于张静静^[32]对吉林、长春和四平市农用地的报道最大值为 $193.13 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与之具有相似分布特征的毒死蜱, 其含量范围为 $3.01 \sim 802.18 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于土耳其水果植物^[9]和尼泊尔蔬菜基地^[7]的含量范围为 $6 \sim 187 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0 \sim 177 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这两种农药均具有不易生物降解的特性^[22], 因此在研究区分布范围广且污染较大。甲霜灵在 P2 和 P5 区域的核桃叶中检出较大值, 氯氟氰菊酯在 P1 的棉花叶与 P6 的红枣叶中检出较大值, 它们在植物基质中的耗散率均低于在土壤中的半衰期^[22], 此外氟胺氰菊酯在环境中稳定性差, 但在棉花叶检出值高达 $1319.32 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 说明以上区域植物体的检出来源均为农民近期的高含量使用。腐霉利仅在植物样本中检出且残留含量最大值为 $1476.99 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其检出含量低于 Lin 等^[33]对浙江蔬菜的调查含量最大值 $875000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。氟虫腈及其衍生物在 3 种环境介质中均具有较高检出率, 作为一种对人类有剧毒的神经毒剂^[34], 我国已在除玉米外的农作物中禁止使用, 因此需后续对其进行监测, 并采取相关措施预防其对人体健康产生影响。

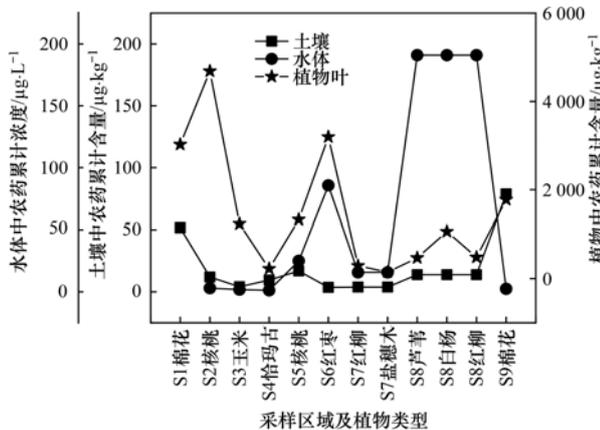


图3 不同植物类型所在区域的3种环境介质中农药检出情况

Fig. 3 Pesticide detection in three environmental media of different plant types

不同农药在研究区不同区域中的残留量与种类变异性强, 说明不同植物类型区域中农药赋存特征具有较大差异, 对沙雅县 9 个区域中检出农药情况进行分析, 结果显示每个区域至少有 16 种农药同时被检出, 其中 P1、P8 和 P2 区域依次检出农药种类高达 22、19 和 20 种。同时, 富集农药水平较高的核桃、红枣、棉花和白杨也在这几个区域生长, 农药的含量累计值也以 P1、P2、P6 和 P8 区域较高, 即这 4 个区域为研究区污染相对较高区域。灌溉水源

地的污染多来自于其他环境介质的二次污染, 研究区的水源污染可能来自于地表径流中农药的迁移行为, 特别是 P8 区域, 检出率较高的几种农药的最大值集中在此区域中, 且其灌溉水源为塔河, 多种农药可能通过迁移行为对下游区域产生污染。尽管农药在环境中会随时间的推移不断地衰减, 但这个过程对环境和人体产生的负面影响难以避免, 而当前国内对不同环境介质中总体和单种农药残留的质量标准尚未统一, 因此对农药污染水平的评估还需进一步完善^[35]。

2.3 人体健康风险评估

2.3.1 危害识别与表征

长期暴露在农药环境中会导致人体生理紊乱和人体神经受损, 研究显示急性农药中毒使农场工作的工人抑郁率上升^[23]。沙雅县检出的 23 种农药中, 拟除虫菊酯类(6 种)、有机磷类(4 种)和有机氯类(3 种)是研究区主要的潜在风险农药。有机氯农药在环境中持久性与毒性较强^[36], 是近年来的关注热点, 检出 3 种有机氯农药中 HCHs 在土壤中检出率高达 96%, 研究显示其对人体具有一定的致癌风险^[6]。利用特征比值法求 HCHs 的来源^[37,38], 结果显示沙雅县历史上曾大范围使用林丹做杀虫剂, P9 区域曾工业使用 HCHs, P2 和 P7 区域近期可能有工业 HCHs 的输入。有机磷农药在环境中水溶性较低且挥发性较高, 但大量研究显示短期内高含量残留可能会作为生殖毒性剂、乙酰胆碱酯酶抑制剂和神经毒性剂等对人体产生危害^[39]。拟除虫菊酯类农药中联苯菊酯等对哺乳动物具有较高的口服毒性, 本研究结果显示, 当地农民应在近期大范围使用该类药物。除此之外对人类有剧毒的苯基吡啶类农药, 如氟虫腈及其衍生物等农药的检出也提高了研究区人体健康风险水平。

2.3.2 暴露评估

某种农药对人体健康风险必须与人体在环境中的暴露情况相联系^[40], 沙雅县成人和儿童暴露于土壤表层的每日总摄入量范围为 $9.63 \times 10^{-6} \sim 1.29 \times 10^{-3} \text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$, 儿童暴露水平显著大于成年人, 相比成年人, 儿童的行为模式更多元化, 例如靠近地面嬉戏玩耍增加了他们接触有毒物质的几率, 除此之外儿童的代谢和排毒能力还未完全发育, 这也可能导致他们的暴露水平较高^[37]。如图 4 所示, P1 和 P9 区域均种植棉花, 这两个区域 CDI 水平显著高于其他区域, 显然棉花的种植使附近生活的居民面临更高的暴露水平。

2.3.3 风险表征

研究区 HCHs 的含量及人体健康毒理学参数

见表 6,对表层土壤中 HCHs 进行癌症风险定量计算,结果显示土壤表层 HCHs 的致癌风险指数累计 CR 最大值为 4.59×10^{-10} . 3 种暴露方式中经口摄入为致癌风险的主要来源. 不同年龄段人体通过 3 种方式获得的 CR 值儿童显著高于成年人,说明研究区的儿童较成年人具有更高的致癌风险. 3 种暴露途径的累计致癌风险 TCR 分布如图 4(b) 所示,显然 TCR 值最大的区域为 P8,此地种植芦苇、白杨和红柳这 3 种植物,其累计致癌风险水平最高,其次是 P9(棉花)、P7(红柳,盐穗木)、P5

(核桃)和 P1(棉花),显然不同植物所在区域的 HCHs 历史输入水平有所差异而导致其在土壤中的潜在风险水平不同. 3 种 HCHs 的同分异构体中 α -HCH 的致癌贡献水平最高(成人与儿童平均累计贡献率为 43.9%),其次是 β -HCH(成人与儿童平均累计贡献率为 31.2%). 计算所得沙雅县累计 \sum TCR 最大值为 1.23×10^{-8} ,即沙雅县最大累计 TCR 值也远小于美国环保局规定标准 1×10^{-6} [3],说明沙雅县表层土壤中 HCHs 对人体的致癌风险可忽略.

表 6 研究区 HCHs 的含量及人体健康毒理学参数

Table 6 Content of hexachlorocyclohexanes and toxicological parameters of human health

项目	参数	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	HCHs
土壤样本	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0~0.12	0~0.52	0~3.62	0~0.14	0~3.62
	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.02	0.07	0.25	0.05	0.40
	标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.03	0.12	0.71	0.04	0.70
	变异系数/%	216	175	283	82	176
植物样本	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.23~167.01	0.23~289.83	0.41~289.83	0.41~9.58	1.70~748.91
	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	11.11	17.88	18.96	3.03	51.02
	标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	35.95	62.62	62.45	2.69	160.80
	变异系数/%	324	350	329	89	315
水体样本	范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.32~1.03	0.08~0.99	0.08~0.41	0.13~0.79	1.25~2.60
	平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.73	0.41	0.28	0.55	1.96
	标准差/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.27	0.29	0.13	0.20	0.49
	变异系数/%	37	71	46	36	25
参数值 ^[16,17]	$\text{RfD}_o/\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	8	0.2	0.3	0.3	—
	$\text{RfD}_i/\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$	7.792	0.1814	0.2982	0.2757	—
	$\text{SF}_o/\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	6.3×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}	—	—
	$\text{SF}_d/\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	6.3×10^{-3}	1.885×10^{-3}	1.308×10^{-3}	—	—
	$\text{SF}_h/\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\mu\text{g}^{-1}$	6.468×10^{-3}	1.985×10^{-3}	1.985×10^{-3}	—	—
	ABS_{Cl}	0.974	0.907	0.994	0.919	—

图 4(c) 介绍了通过皮肤接触和从口摄入途径对农民的累计非癌症风险,其中棉花地和核桃地附近工作和居住的人潜在风险水平最大,不同农药中,氟虫腈对非致癌风险贡献达到 47%,是沙雅县非致

癌风险水平最高的农药. 儿童通过经口摄入和皮肤接触途径的 HQ 分别为 2.48×10^{-6} 和 1.85×10^{-6} ,成年人分别为 8.34×10^{-7} 和 5.53×10^{-7} . 儿童和成人的累计 HI 值分别为 1.71×10^{-4} 和 2.76×10^{-5} ,

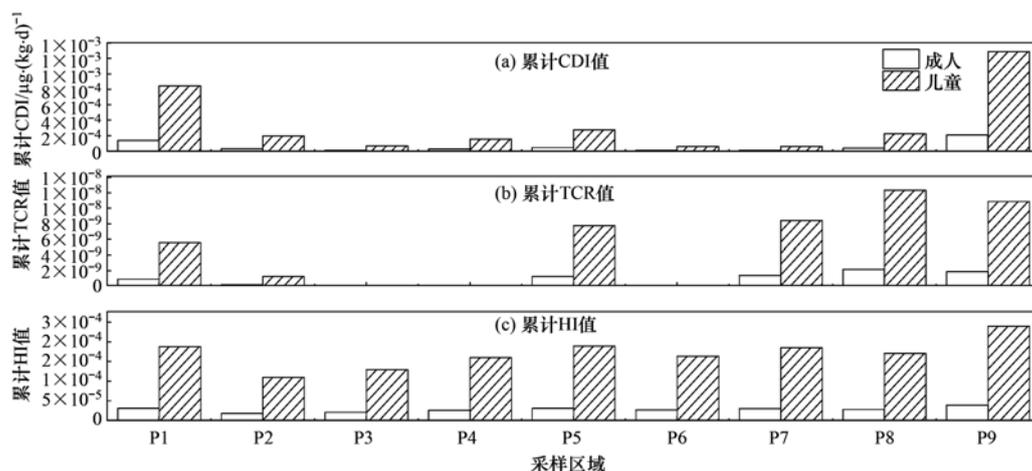


图 4 表层土壤中农药的暴露水平及人体健康风险水平

Fig. 4 Exposure level and human health risk level of pesticides in topsoil

均小于风险界值 1^[16], 说明经口摄入为沙雅县致癌风险水平的主要贡献途径, 且其非致癌风险较小可忽略不计。

沙雅县的人体健康风险水平具有儿童显著高于成年人的特征, 儿童的癌症风险与非癌症风险水平达到了成年人的近 10 倍, 可见儿童对土壤表层农药残留的危害更敏感, 这与文献[16, 19]的研究结论相同。刘佳等^[37]的研究认为青年人较低的体重和较高的暴露量是造成这种结果的主要原因, 故年龄的增长使人的行为习惯与生理特征发生变化是致使成人的人体健康风险水平下降的关键原因。尽管用于风险评价的参数来自于美国环保局推荐值和各大毒理学数据库, 但实际研究区暴露情况更加复杂, 因此关于农药联合暴露风险还有待进一步研究。

2.4 生态风险评价

以蚯蚓作为土壤中农药的生态风险评估对象^[16], 蚯蚓的半致死浓度 LC_{50} 来自于 PPDB 数据库^[22](表 3)。由于缺少虫螨腈与氟甲腈对蚯蚓的毒理学数据, 故对土壤中其余 20 种农药评估其对暴露在土壤中的蚯蚓造成的生态风险水平, 结果如图 5 所示: P1、P4 和 P9 区域的表层土壤, P4 和 P7 区域

的深层土壤中 RQ 范围为 0.14 ~ 0.35, 说明基于单种农药, 以上区域具有中度的潜在生态风险。而其他区域 3 层土壤均小于 0.1, 及其他区域均处于无风险或低风险范围。但农药在土壤中往往具有联合效应, 且联合毒性作用不可忽视, 本研究借鉴 Weisner 等^[41]介绍的方法评估和量化农药混合物造成的风险, 将单个农药的 RQ 值相加作为该区域混合农药的总毒性。结果显示累计 RQ 值范围为 0.01 ~ 0.40, 各区域累计风险等级与单个农药风险等级一致, 即 P1、P4、P7 和 P9 区域处于中度风险, 其余属于低风险区域, 研究区整体混合生态风险水平较低。Bhandari 等^[7]的研究认为可用某种农药的 RQ 与所在区域总 RQ 的比值表示某种农药的生态风险贡献率, 通过计算, 研究区对潜在生态风险水平贡献最大的农药为联苯菊酯, 贡献率为 56.3%, 且该农药在多个样本中为主要风险贡献农药, 值得引起关注。此外, 本研究未对虫螨腈与氟甲腈进行生态风险评价, 且沙雅县土壤中氟甲腈检出率较高, 因此实际农药联合生态风险水平应大于本研究评估水平, 未来应当对沙雅县土壤以及其他环境介质中不同营养级生物的生态风险水平保持关注。

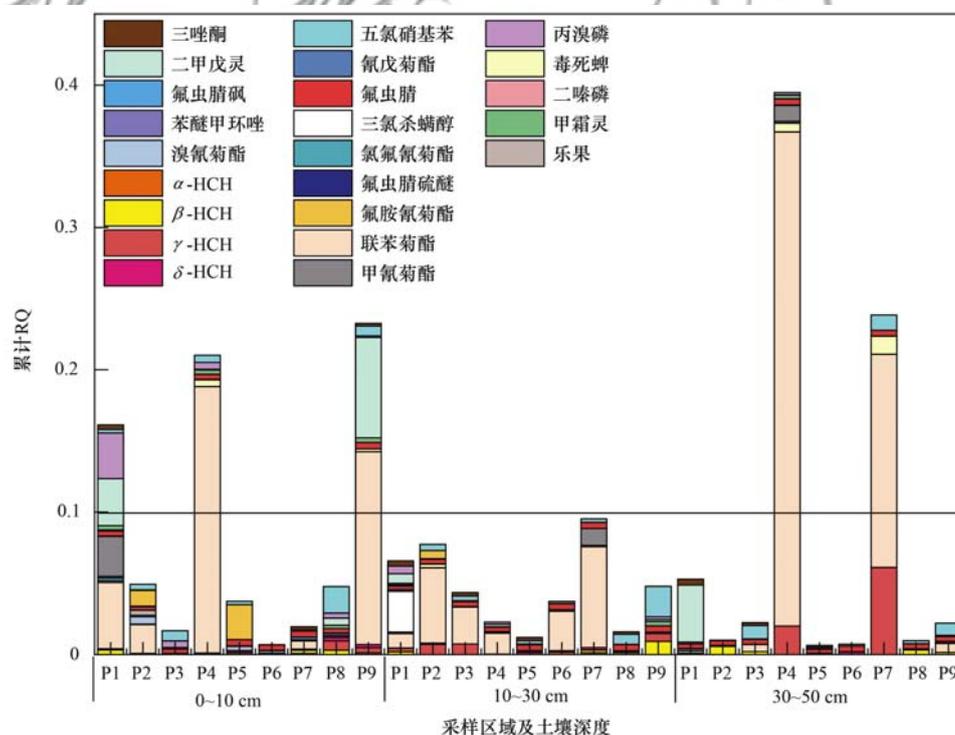


图 5 不同土壤深度的农药累计 RQ 值

Fig. 5 Cumulative RQ values of pesticides at different soil depths in this study area

3 结论

(1) 沙雅县土壤、水体和植物中共检出农药 23 种。土壤中检出 22 种农药, 残留含量在 0 ~ 78.77 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, 不同深度农药的污染水平呈现土壤表

层 > 深层 > 中层的特征, 检出农药种类随深度加深而变少。植物中农药残留水平普遍较高(含量最大值为 1832.18 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 且茎叶的污染水平显著高于根部。典型植物棉花对农药的富集能力较强, 不同部位的富集水平具有茎叶 > 根 > 花的特征。水体中

检出农药种类 10 种,但以苯醚甲环唑为代表的部分农药具有较高的浓度,可能会对以塔河为代表的灌溉源下游区域造成影响。

(2)研究区 3 种环境介质中农药残留水平具有植物 > 水体 > 土壤的特征,不同区域中农药残留含量变异性强,9 个不同植物类型区域中,P1、P2、P6 和 P8 整体污染水平较高,且 HCHs、毒死蜱、氯氟氰菊酯、氟胺氰菊酯、甲霜灵、苯醚甲环唑和腐霉利为主要污染贡献农药。不同种类的植物中,核桃、红枣、棉花和白杨富集农药水平较高。

(3)对沙雅县土壤表层人体健康的潜在风险进行评估,累计致癌风险指数 CR 最大值为 4.59×10^{-10} ,累计非致癌风险 HI 最大值为 1.71×10^{-4} 。经口摄入是人体健康风险的主要贡献途径,不同年龄段中,儿童所获得的致癌风险和非致癌风险显著大于成年人,但均属于可忽略水平。不同种类农药中, α -HCH 是致癌风险水平的最大贡献农药,氟虫腈为非致癌风险的主要贡献农药。

(4)沙雅县的土壤对蚯蚓的生态风险水平结果显示,累计 RQ 值范围为 0.01 ~ 0.40,其中 P4、P7 和 P9 区域处于中度风险,其余区域属于低风险等级,研究区整体混合生态风险水平处于低到中水平,且联苯菊酯为主要贡献农药。

参考文献:

- [1] Snow D D, Chakraborty P, Uralbekov B, *et al.* Legacy and current pesticide residues in Syr Darya, Kazakhstan: contamination status, seasonal variation and preliminary ecological risk assessment [J]. *Water Research*, 2020, **184**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116141.
- [2] 潘兴鲁,董丰收,刘新刚,等. 中国农药七十年发展与应用回顾 [J]. *现代农药*, 2020, **19**(1): 1-5, 23.
Pan X L, Dong F S, Liu X G, *et al.* Development and application of pesticide in China in past 70 Years [J]. *Modern Agrochemicals*, 2020, **19**(1): 1-5, 23.
- [3] Bhandari G, Atreya K, Scheepers P T J, *et al.* Concentration and distribution of pesticide residues in soil: non-dietary human health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2020, **253**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126594.
- [4] Dong H Y, Xu L, Mao Y X, *et al.* Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: from concentration to human exposure risk [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123986.
- [5] Carazo-Rojas E, Pérez-Rojas G, Pérez-Villanueva M, *et al.* Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 800-809.
- [6] Adithya S, Jayaraman R S, Krishnan A, *et al.* A critical review on the formation, fate and degradation of the persistent organic pollutant hexachlorocyclohexane in water systems and waste streams [J]. *Chemosphere*, 2021, **271**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129866.
- [7] Bhandari G, Atreya K, Vařčková J, *et al.* Ecological risk assessment of pesticide residues in soils from vegetable production areas: a case study in S-Nepal [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **788**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147921.
- [8] de Souza R M, Seibert D, Quesada H B, *et al.* Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, **135**: 22-37.
- [9] Kazar Soydan D, Turgut N, Yalçın M, *et al.* Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region of Turkey and assessment of risk to consumers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, **28**(22): 27511-27519.
- [10] Li Y B, Sallach J B, Zhang W, *et al.* Insight into the distribution of pharmaceuticals in soil-water-plant systems [J]. *Water Research*, 2019, **152**: 38-46.
- [11] 王霞,张青琢,赵高峰,等. 水库淹没带土壤有机氯农药分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(7): 3058-3067.
Wang X, Zhang Q Z, Zhao G F, *et al.* Distribution and potential risk of organochlorine pesticides in the soil of a submerged area around Miyun reservoir [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(7): 3058-3067.
- [12] 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.
- [13] Manjarres-López D P, Andrades M S, Sánchez-González S, *et al.* Assessment of pesticide residues in waters and soils of a vineyard region and its temporal evolution [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **284**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117463.
- [14] 原伟鹏,刘新平. 基于熵权-集对模型的耕地面源污染生态风险评价与防控——以新疆昌吉州为例 [J]. *农业资源与环境学报*, 2019, **36**(5): 630-639.
Yuan W P, Liu X P. Ecological risk assessment and control of non-point source pollution in cultivated land based on the entropy weight-set pair model: using Changji prefecture, Xinjiang, China as an example [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, **36**(5): 630-639.
- [15] NY/T 788-2004, 农药残留试验准则 [S].
- [16] 蔡霖. 东北农业区土壤中农药残留特征及风险识别 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [17] 张敏,王婷,杨超,等. 唐河地下水有机氯农药(OCPs)的分布特征及风险评估 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2021, **57**(2): 283-290.
Zhang M, Wang T, Yang C, *et al.* Distributions and risk assessment of organochlorine pesticides (OCPs) in Tanghe groundwater [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2021, **57**(2): 283-290.
- [18] 贺小敏. 湖北省典型区域环境中 OCPs、PAHs 和 PFCs 的分布特征、来源及风险评价研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2015.
- [19] 叶凯,孙玉川,贾亚男,等. 岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5448-5457.
Ye K, Sun Y C, Jia Y N, *et al.* Residual characteristics and health assessment analysis of OCPs and PCBs in karst groundwater [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5448-

- 5457.
- [20] 杜静, 胡超魁, 解怀君, 等. 辽宁典型海域表层海水中在用化学农药浓度水平与潜在生态风险[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1772-1780.
- Du J, Hu C K, Xie H J, *et al.* Concentration levels and potential ecological risks of current use pesticides in the surface seawater of typical Liaoning sea areas[J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1772-1780.
- [21] 谭华东, 李勤奋, 张汇杰, 等. 南渡江农业土壤中农药分布特征与生态风险评估[J]. 生态环境学报, 2021, **30**(1): 181-189.
- Tan H D, Li Q F, Zhang H J, *et al.* Distribution and ecotoxicological risk of current-use pesticides in agricultural soil from Nandu river basin in Hainan[J]. Ecology and Environment Sciences, 2021, **30**(1): 181-189.
- [22] University of Hertfordshire. PPDB: (Pesticide properties database) [EB/OL]. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>, 2021-09-06.
- [23] 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.
- [24] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].
- [25] 王建伟, 张彩香, 潘真真, 等. 江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1597-1605.
- Wang J W, Zhang C X, Pan Z Z, *et al.* Distribution characteristics and influencing factors of organophosphorus pesticides in typical soil environment of Jianghan Plain [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1597-1605.
- [26] 武旭斌, 孙庆, 史陶中, 等. 安徽某草莓基地土壤中农药残留特征及风险评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, **12**(15): 5931-5939.
- Wu X B, Sun Q, Shi T Z, *et al.* Characteristics and risk assessment of pesticide residues in soil of a strawberry base in Anhui province[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, **12**(15): 5931-5939.
- [27] Motoki Y, Kato T, Akiyama Y, *et al.* Relationship between the vertical distribution of pesticides, including neonicotinoids, in soils and their uptake by *Brassica rapa* L. var. *perwiridis* [J]. ACS Agricultural Science & Technology, 2021, **1**(4): 362-371.
- [28] Pullagurala V L R, Rawat S, Adisa I O, *et al.* Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil [J]. Science of the Total Environment, 2018, **636**: 1585-1596.
- [29] Wang F Y, Li X, Yu S M, *et al.* Chemical factors affecting uptake and translocation of six pesticides in soil by maize (*Zea mays* L.) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **405**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124269.
- [30] Namiki S, Otani T, Motoki Y, *et al.* Differential uptake and translocation of organic chemicals by several plant species from soil [J]. Journal of Pesticide Science, 2018, **43**(2): 96-107.
- [31] Chen Y H, Yu K F, Hassan M, *et al.* Occurrence, distribution and risk assessment of pesticides in a river-reservoir system [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **166**: 320-327.
- [32] 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]. 长春: 中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所), 2016.
- [33] Lin S, Tang T, Cang T, *et al.* The distributions of three fungicides in vegetables and their potential health risks in Zhejiang, China: a 3-year study (2015-2017) [J]. Environmental Pollution, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115481.
- [34] 宋晓. 氟虫腈及其代谢物的细胞毒性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- [35] Silva V, Mol H G J, Zomer P, *et al.* Pesticide residues in European agricultural soils - a hidden reality unfolded [J]. Science of the Total Environment, 2019, **653**: 1532-1545.
- [36] Mustieles V, Pérez-Carrascosa F M, León J, *et al.* Adipose tissue redox microenvironment as a potential link between persistent organic pollutants and the 16-Year incidence of non-hormone-dependent cancer [J]. Environmental Science & Technology, 2021, **55**(14): 9926-9937.
- [37] 刘佳, 丁洋, 祁士华, 等. 韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5127-5134.
- Liu J, Ding Y, Qi S H, *et al.* Characteristics of organochlorine pesticides (OCPs) in soil samples of Hanjiang River Basin, Southeast China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5127-5134.
- [38] 周晓芳, 高良敏, 陈晓晴, 等. 杨庄煤矿区农田塌陷水域多介质 OCPs 污染特征及生态风险研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, **39**(5): 1085-1093.
- Zhou X F, Gao L M, Chen X Q, *et al.* Pollution characteristics and ecological risks of organochlorine pesticides in multiple-media of farmland sub-sidence water in Yangzhuang coal mine area, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(5): 1085-1093.
- [39] Huang X C, Ma J K, Feng R X, *et al.* Simultaneous determination of five organophosphorus pesticide residues in different food samples by solid-phase microextraction fibers coupled with high-performance liquid chromatography [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, **99**(15): 6998-7007.
- [40] 李敏, 任晓东, 梁慧芯, 等. 农药致癌性分级与评估方法分析[J]. 农药学报, 2020, **22**(6): 915-924.
- Li M, Ren X D, Liang H X, *et al.* Analysis on pesticide carcinogenicity classification and evaluation methods [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2020, **22**(6): 915-924.
- [41] Weisner O, Frische T, Liebmann L, *et al.* Risk from pesticide mixtures - the gap between risk assessment and reality [J]. Science of the Total Environment, 2021, **796**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149017.

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution in Beijing During the Historical Period of the 2022 Olympic Winter Games	LIU Yue-chen, MAN Rui-qi, QIU Yan-ting, <i>et al.</i>	(3895)
Observation Analyses of Aerosol Size Distribution Properties from February to March, 2019 in Tianjin Urban Area	HAO Jian, CAI Zi-ying, LIU Jing-le, <i>et al.</i>	(3903)
Analysis of Typical Weather Circulation Patterns of Heavy PM _{2.5} Pollution and the Transport Pattern in the Yangtze River Middle Basin	WANG Ying, ZHI Xie-fei, BAI Yong-qing, <i>et al.</i>	(3913)
Characteristics of Heavy Metals and Other Elements in Atmospheric Dry and Wet Deposition and Health Risk Assessment of a Typical Industrial and Mining City in Central Yunnan	FAN Chen-zi, LIU Yong-bing, YUAN Ji-hai, <i>et al.</i>	(3923)
Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer	QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu, <i>et al.</i>	(3934)
Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian	ZHU Ke-xin, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i>	(3944)
One-year Simulation of Air Pollution in Central China, Characteristics, Distribution, Inner Region Cross-transmission, and Pathway Research in 18 Cities	LIU Guang-jin, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i>	(3953)
Characteristics of Ozone Pollution, Meteorological Impact, and Evaluation of Forecasting Results Based on a Neural Network Model in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, GUI Hai-lin, <i>et al.</i>	(3966)
Temporal and Spatial Variations in Black Carbon Aerosol in Different Atmospheric Background Stations in China from 2006 to 2020	WANG Hong-lei, YAN Xue, SHEN Li-juan, <i>et al.</i>	(3977)
Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry	YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping, <i>et al.</i>	(3990)
Community Composition and Assessment of the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, CAO Liang, QU Ren-chao, <i>et al.</i>	(3998)
Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Sediments of the Yellow River Basin Based on Monte Carlo Simulation and PMF Model	PANG Kuo, LI Min, LIU Lu, <i>et al.</i>	(4008)
Retention Effect of Heavy Metals in Rivers of a Typical Mountainous City by Cascade Weirs; A Case Study of Liangtan River in Chongqing	WANG Chao, JIA Bo-yang, PAN Cheng-yong, <i>et al.</i>	(4018)
Estimation of Agricultural Non-point Source TN and TP Export Coefficients Based on Soil Loss	WANG You-xiao, HUANG Chong, LIU Gao-huan, <i>et al.</i>	(4032)
Influence of Land Use and Land Cover Patterns on Water Quality at Different Spatio-temporal Scales in Hehuang Valley	LI Hao-hao, HUANG Yi-mei, GUO Wei, <i>et al.</i>	(4042)
Groundwater Pollution Source Identification by Combination of PMF Model and Stable Isotope Technology	ZHANG Han, DU Xin-yu, GAO Fei, <i>et al.</i>	(4054)
Antibiotic Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province	LI Jia-le, WANG Meng, HU Fa-wang, <i>et al.</i>	(4064)
Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin	WU Yan-qi, SONG Shuai, SHI Ya-juan, <i>et al.</i>	(4074)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i>	(4087)
Analysis of the Seasonal Changes in Planktonic Microbial Diversity in Urban River Supplied with Reclaimed Water; A Case Study of the North Canal River	YUAN Xun-chao, WANG Min, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i>	(4097)
Spectroscopic and Molecular Characterization of Water Soluble Organic Matter from Sediments in the Macrophyte-dominated and Algae-dominated Zones of Taihu Lake	DU Ying-xun, DAI Jia-ru, ZHANG Qiao-ying, <i>et al.</i>	(4108)
Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors	LIU Chao-rong, ZHU Jun-yu, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(4118)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Bioretention Systems of Sponge Cities	LEI Xiao-ling, QIU Li-na, WEI Ze-jun, <i>et al.</i>	(4127)
Treatment Effect of Comcob and Rice Straw Enhanced Subsurface Flow Constructed Wetland on Low C/N Ratio Wastewater	HU Man-li, HAO Qing-ju, MA Rong-zhen, <i>et al.</i>	(4136)
Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe ²⁺ /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions	LIU Ying, GUO Yi-wei, QIAO Jun-lian, <i>et al.</i>	(4146)
Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shayu County, Xinjiang	XIE Xuan-xuan, NUERLA Ailijiang, BALATI Maihemuti, <i>et al.</i>	(4154)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Poultry Farm in Ningxia	SHEN Cong, ZHANG Jun-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i>	(4166)
Enrichment Factors of Soil-Se in the Farmland in Shizuishan City, Ningxia	WANG Ying, LIU Hai-yan, WANG Ze-jing, <i>et al.</i>	(4179)
Zoning and Safe Utilization Method of Heavy Metal Contaminated Cultivated Land at Block Scale	WANG Rui, YU Jing, LI Yu, <i>et al.</i>	(4190)
Spatial Distribution, Source Apportionment, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Jianghugongmi Producing Area, Shandong Province	YU Lin-song, WAN Fang, FAN Hai-yin, <i>et al.</i>	(4199)
Assessing the Lead Accumulation Risks of Wheat Grain by Developing a Source-Specific Accumulation Risk Assessment Model	YANG Yang, LI Yan-ling, NIU Shuo, <i>et al.</i>	(4212)
Accumulation Effects and Health Risks of Heavy Metals in Rice in Location-based Cadmium Anomaly Area in Liuzhou	ZHU Liang-liang, WANG Fu-peng, TANG Le-bin, <i>et al.</i>	(4219)
Accumulation and Transport Characteristics of Cd, Pb, Zn, and As in Different Maize Varieties	REN Chao, XIAO Jian-hui, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(4232)
Remediation Potential of <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin on Lead and Cadmium Contaminated Farmland Soil	ZHANG Heng, XIONG Ming-biao, WANG Qian-xin, <i>et al.</i>	(4253)
Remediation Potential of Three Dwarf Bamboos on Farmland Soils Contaminated with Mixed Heavy Metals	ZHANG Ying, ZHAO Xin, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i>	(4262)
Impacts of Uptake and Accumulation of Cd on Double Rice-Paddy Soil by Silicon Fertilizer Continuous Application	PENG Hua, DENG Kai, SHI Yu, <i>et al.</i>	(4271)
Effect of Modified Chitosan Loaded with Silica on Arsenic Uptake and Transport in Rice	YANG Jia-yi, SUN Meng-qiang, XIAO Yu-tang, <i>et al.</i>	(4282)
Effect of Chelating Agents and Organic Acids on Remediation of Cadmium and Arsenic Complex Contaminated Soil Using <i>Xanthium sibiricum</i>	ZHANG Ya-rui, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(4292)
Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity	LI Ming-yuan, ZHANG Xiao-ting, LIU Han-yi, <i>et al.</i>	(4301)
Effects of Iron Intensity-regulated Root Microbial Community Structure and Function on Cadmium Accumulation in Rice	ZHENG Shen, HUANG Dao-you, LI Bo, <i>et al.</i>	(4313)
Effects of Mulching and Slow-release Fertilizer Application Reduction on Soil Microbial Community Structure in Rapeseed Field Under Two Different Rainfall Conditions	FENG Jun, SHI Chao, Hafiz Athar Hussain, <i>et al.</i>	(4322)
High-Throughput Sequencing Combined with Metabonomics to Analyze the Effect of Heavy Metal Contamination on Farmland Soil Microbial Community and Function	PANG Fa-hu, LI Xiao-qi, DUAN Li-yang, <i>et al.</i>	(4333)
Characteristics of Microbial Community Structure in the Surrounding Farmlands of a Mercury Mining Area and Its Environmental Driving Factors	CHEN Fen, YU Gao, SUN Yue-bing, <i>et al.</i>	(4342)
Comparison of Bacterial Community Structure in Soil Aggregates Between Natural Karst Wetland and Paddy Field	LENG Meng, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i>	(4353)
Elevational Pattern and Control Factors of Soil Microbial Carbon Use Efficiency in the Daiyun Mountain	LÜ Kun, WANG Jing-jing, WU Guo-peng, <i>et al.</i>	(4364)
Effect of Long-term Straw Returning on the Mineralization and Priming Effect of Rice Root-carbon	LIU Feng, WANG Yun-qi, ZHANG Yun, <i>et al.</i>	(4372)
Effects of Straw Returning and Biochar Application on Summer Maize Yield and Soil N ₂ O Emission in Guanzhong Plain	BAI Jin-ze, LIU Zhen-yuan, SONG Jia-jie, <i>et al.</i>	(4379)
Effects of Polystyrene Nanoplastics (PS-NPs) on the Physiology of <i>Allium sativum</i> L.	QIU Chen-chen, LI Guo-xin, LI Qing-song, <i>et al.</i>	(4387)
Effect of Microplastics on Soil Water Infiltration and Evaporation	WANG Zhi-chao, ZHANG Bo-wen, NI Jia-xuan, <i>et al.</i>	(4394)
Life Cycle Assessment and Key Parameter Comparison of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Power Systems	CHEN Yi-song, LAN Li-bo, HAO Zhuo, <i>et al.</i>	(4402)