

目次

基于机器学习的珠三角秋季臭氧浓度预测	陈镇, 刘润, 罗征, 薛鑫, 汪瑶, 赵志军 (1)
粤港澳大湾区大气PM _{2.5} 浓度的遥感估算模型	代园园, 龚绍琦, 张存杰, 闵爱莲, 王海君 (8)
典型输送通道城市冬季PM _{2.5} 污染与传输变化特征	代武俊, 周颖, 王晓琦, 齐鹏 (23)
郑州市夏季PM _{2.5} 中二次无机组分污染特征及其影响因素	和兵, 杨洁茹, 徐艺斐, 袁明浩, 翟诗婷, 赵长民, 王申博, 张瑞芹 (36)
重庆典型城区冬季碳质气溶胶的污染特征及来源解析	彭超, 李振亮, 向英, 王晓宸, 汪凌韬, 张晟, 翟崇治, 陈阳, 杨复沐, 翟天宇 (48)
2022年8月成渝两地臭氧污染差异影响因素分析	陈木兰, 李振亮, 彭超, 邓也, 宋丹林, 谭钦文 (61)
2020年“三连击”台风对我国东部地区O ₃ 污染的影响分析	花丛, 尤媛, 王峰, 张碧辉 (71)
北京城区夏季VOCs初始体积分数特征及来源解析	张博韬, 景宽, 王琴, 安欣欣, 鹿海峰, 王陈婧, 王友峰, 刘保献 (81)
机动车减排降碳综合评价体系综述	范朝阳, 佟惠, 梁晓宇, 彭剑飞 (93)
基于LEAP模型的长三角某市碳达峰情景	杨峰, 张贵驰, 孙佑, 谢放尖, 揣小伟, 孙瑞玲 (104)
广东省船舶二氧化碳排放驱动因素与减排潜力	翁淑娟, 刘颖颖, 唐凤, 沙青娥, 彭勃, 王辉嘉, 陈诚, 张雪驰, 李京洁, 陈豪琪, 郑君瑜, 宋献中 (115)
给水厂典型工艺碳排放特征与影响因素	张翔宇, 胡建坤, 马凯, 高欣慰, 魏月华, 韩宏大, 李克勋 (123)
中国饮用水中砷的分布特征及基于伤残调整寿命年的健康风险评价	窦殿程, 齐媛, 肖淑敏, 苏高新, 郭宇新 (131)
太湖水体和沉积物中有机磷酸酯的时空分布和风险评价	张成诺, 钟琴, 栾博文, 周涛, 顾帆, 李伟飞, 邹华 (140)
水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价	张楷文, 张海燕, 孔聪, 顾润润, 田良良, 杨光昕, 王媛, 陈凤, 沈晓盛 (151)
长江朱沱断面磷浓度与通量变化及来源解析	姜保峰, 谢卫民, 黄波, 刘旻璇 (159)
珠江河口地表水锰氧化物对磷的“载-卸”作用	李睿, 梁作兵, 伍祺瑞, 杨晨晨, 田帝, 高磊, 陈建耀 (173)
富春江水库浮游植物功能群变化的成因	张萍, 王炜, 朱梦圆, 国超旋, 邹伟, 许海, 朱广伟 (181)
合浦盆地西部地区地下水水化学特征及形成机制	陈雯, 吴亚, 张宏鑫, 刘怀庆 (194)
新疆车尔臣河流域绿洲带地下水咸化与污染主控因素	李军, 欧阳宏涛, 周金龙 (207)
京津冀地区生态系统健康时空演变及其影响因素	李魁明, 王婉燕, 姚罗兰 (218)
近30年辽河三角洲生态系统服务价值时空演变及影响因素分析	王耕, 张芙蓉 (228)
光伏电站建设对陆地生态环境的影响:研究进展与展望	田政卿, 张勇, 刘向, 陈生云, 柳本立, 吴纪华 (239)
大兴安岭林草交错带植被NDVI时空演变及定量归因	石淞, 李文, 曲琛, 杨子仪 (248)
西南地区不同类型植被NPP时空演变及影响因素探究	徐勇, 郑志威, 孟禹弛, 盘钰春, 郭振东, 张炎 (262)
不同海拔梯度下极端气候事件对松花江流域植被NPP的影响	崔嵩, 贾朝阳, 郭亮, 付强, 刘东 (275)
基于InVEST与CA-Markov模型的昆明市碳储量时空演变与预测	帕茹克·吾斯曼江, 艾东, 方一舒, 张益宾, 李牧, 郝晋琨 (287)
基于PLUS-InVEST模型的酒泉市生态系统碳储量时空演变与预测	石晶, 石培基, 王梓洋, 程番苑 (300)
长江下游沿江平原土壤发育过程中碳库分配动态	胡丹阳, 张欢, 宿宝巍, 张娅璐, 王永宏, 纪佳辰, 杨洁, 高超 (314)
漓江流域喀斯特森林土壤有机碳空间分布格局及其驱动因子	申楷慧, 魏识广, 李林, 储小雪, 钟建军, 周景钢, 赵毅 (323)
不同土地利用方式对岩溶区土壤有机碳组分稳定性的影响	陈坚淇, 贾亚男, 贺秋芳, 江可, 陈畅, 叶凯 (335)
紫色土丘陵区坡地柑橘园土壤碳氮的空间分布特征	李子阳, 陈露, 赵鹏, 周明华, 郑静, 朱波 (343)
氮添加与凋落物处理对橡胶林砖红壤有机碳组分及酶活性的影响	薛欣欣, 任常琦, 罗雪华, 王文斌, 赵春梅, 张永发 (354)
重庆化肥投入驱动因素、减量潜力及环境效应分析	梁涛, 赵敬坤, 李红梅, 王妍, 曹中华, 张务帅, 王孝忠, 郭超仪, 石孝均, 陈新平 (364)
中国土壤中全氟和多氟烷基物质的分布、迁移及管控研究进展	刘浩然, 邢静怡, 任文杰 (376)
基于多源辅助变量和随机森林模型的耕地土壤重金属含量空间分布预测	解雪峰, 郭炜炜, 濮励杰, 缪源卿, 蒋国俊, 张建珍, 徐飞, 吴涛 (386)
基于源导向的农用地土壤重金属健康风险评估及优先控制因子分析	马杰, 葛森, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 蒋月, 周林 (396)
铜陵某废弃疏铁矿区土壤重金属污染特征及来源解析	李如忠, 刘宇昊, 黄言欢, 吴鸿飞 (407)
天水市主城区公交站地表灰尘重金属来源解析及污染评价	李春艳, 王新民, 王海, 吕晓斌 (417)
基于大田试验的土壤-水稻镉对不同调理剂的响应	唐乐斌, 刘新彩, 宋波, 马丽钧, 黄凤艳 (429)
腐殖质活性组分对土壤镉有效性的调控效应与水稻安全临界阈值	胡秀芝, 宋毅, 王天雨, 蒋珍芬, 魏世强 (439)
生物炭与铁钙材料对镉砷复合污染农田土壤的修复	吴秋产, 吴骥子, 赵科理, 连斌, 袁峰, 孙洪, 田欣 (450)
人体微塑料污染特征及健康风险研究进展	马敏东, 赵洋尘, 朱龙, 王伟平, 康玉麟, 安立会 (459)
聚苯乙烯微塑料联合镉污染对土壤理化性质和生菜(<i>Lactuca sativa</i>)生理生态的影响	牛佳瑞, 邹勇军, 简敏菲, 黄楚红, 李金燕, 穆霞, 刘淑丽 (470)
转录组分析植物促生细菌缓解高粱微塑料和重金属复合污染胁迫机制	刘泳岐, 赵超禹, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (480)
微塑料对土壤中养分和镉淋失的影响	赵群芳, 褚龙威, 丁原红, 王发园 (489)
微塑料和非对土壤化学性质、酶活性及微生物群落的影响	刘沙沙, 秦建桥, 吴贤格 (496)
民勤荒漠绿洲过渡带人工梭梭林土壤细菌群落结构及功能预测	王安林, 马瑞, 马彦军, 吕彦勋 (508)
不同灌溉水盐度下土壤真菌群落对生物炭施用的响应	郑志玉, 郭晓雯, 闵伟 (520)
厨余垃圾有机肥对土壤微生物活性及功能的影响	刘美灵, 汪益民, 金文豪, 王永冉, 王嘉和, 柴一博, 彭丽媛, 秦华 (530)
土壤真菌群落结构对辣椒长期连作的响应特征	陈芬, 余高, 王谢丰, 李廷亮, 孙约兵 (543)
叶面喷施硅肥对再生水灌溉水稻叶际细菌群落结构及功能基因的影响	梁胜贤, 刘春成, 胡超, 崔二苹, 李中阳, 樊向阳, 崔丙健 (555)
昌黎县海域细菌群落和抗生素抗性基因分析	王秋水, 程波, 刘悦, 邓婕, 徐岩, 孙朝徽, 袁立艳, 左嘉, 司飞, 高丽娟 (567)
基于高通量定量PCR与高通量测序技术研究城市湿地公园抗生素抗性基因污染特征	黄福义, 周曙仡, 潘婷, 周昕原, 苏建强, 张炯 (576)
城区第四系沉积柱中抗生素的垂向分布特征及环境影响因素	刘可, 童蕾, 甘翠, 王逸文, 张嘉越, 何军 (584)
氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制	刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 沙新龙, 温小菊, 钱彬彬, 陈建, 谷成刚 (594)
CO ₂ 气氛热解与硝酸改性的生物炭Pb ²⁺ 吸附性能对比	江豪, 陈瑞芝, 朱自洋, 王琳, 段文斌, 陈芳媛 (606)

水产养殖环境中农兽药物的污染暴露水平及其风险影响评价

张楷文^{1,2}, 张海燕¹, 孔聪¹, 顾润润¹, 田良良¹, 杨光昕¹, 王媛¹, 陈冈^{3*}, 沈晓盛^{1*}

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090; 2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 3. 上海市金山区水产技术推广站, 上海 201599)

摘要: 为探究水产养殖环境中农兽药污染暴露水平及其对生态环境的风险影响, 以上海地区水产养殖环境为例, 于2022年7~9月采集40家主要水产养殖场中水体、底泥以及投入品, 采用超高压液相色谱-静电场轨道离子阱质谱法分析其农兽药物的含量及种类, 并通过风险商值(RQ)法对底泥和水体中的农兽药污染进行生态风险评估。结果表明, 204份样品(水样72份、泥样72份和投入品60份)中共筛出13种药物, 分别是扑草净、多菌灵、西草净、扑灭津、氟苯尼考、西玛津、金刚烷胺、地西泮、甲氧苄啶、环丙沙星、氧氟沙星、甲苯咪唑和恩诺沙星, 其中水样中12种, 浓度在 $0.016 \sim 2.084 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。泥样中7种, 含量在 $0.018 \sim 23.101 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。投入品中4种, 含量在 $1.979 \sim 101.940 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。水体与底泥同时发现的药物有7种。风险商值评价结果显示, 农兽药残留在水产养殖场底泥和水体中均存在高中风险, 其中生态风险最高的药物为多菌灵, RQ值分别为3.848和1.580, 表现为高风险。建议加强养殖环境中农兽药外源进入的控制与管理, 以保护水产养殖环境的生态系统健康。

关键词: 养殖环境; 农兽药; 暴露水平; 风险评估; 上海地区

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)01-0151-08 DOI: 10.13227/j.hjks.202212160

Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment

ZHANG Kai-wen^{1,2}, ZHANG Hai-yan¹, KONG Cong¹, GU Run-run¹, TIAN Liang-liang¹, YANG Guang-xin¹, WANG Yuan¹, CHEN Gang^{3*}, SHEN Xiao-sheng^{1*}

(1. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China; 2. College of Food Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. Shanghai Jinshan District Aquatic Technology Promotion Station, Shanghai 201599, China)

Abstract: To explore the exposure level of pesticides and veterinary drugs in an aquaculture environment and its impact on the ecological environment, this study took the aquaculture environment in Shanghai as an example, and samples of water, sediment, and inputs from 40 major aquaculture farms were collected from July to September 2022. The types and contents of pesticides and veterinary drugs were screened using high-performance liquid chromatography-electrostatic field orbital ion trap mass spectrometry, and the risk quotient (RQ) method was used to assess the ecological risk of pesticide contamination in water and sediment. The results showed that 13 drugs were screened out from 204 samples (72 samples of water, 72 samples of mud, and 60 samples of input), namely, chlorpromazine, carbendazim, thiophanate, diazepam, florfenicol, simazine, amantidine, diazepam, trimethoprim, ciprofloxacin, ofloxacin, mebendazole, and enrofloxacin. Among them, 12 species were found in water samples with concentrations ranging from $0.016 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $2.084 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The concentrations of seven species in the mud samples ranged from $0.018 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $23.101 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The results showed that there were four types of inputs, ranging from $1.979 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $101.940 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Seven drugs were found in both water and sediment. The risk quotient (RQ) results showed that there were some high and middle risks in both water and sediment samples of aquaculture farms, and the ecological risks of carbendazim were the highest in both water and sediment samples of aquaculture farms; the RQ values were 3.848 and 1.580, respectively, indicating high risk. It is suggested to strengthen the control and management of exogenous pesticides and veterinary drugs in aquaculture environments to protect the ecosystem health of the aquaculture environment.

Key words: aquaculture environment; pesticide and veterinary drug; exposure level; risk assessment; Shanghai area

饲料、饲料添加剂及兽药等投入品是水产养殖过程必须使用的生产资料,这类产品的质量和使用不但直接影响到水产养殖行业的健康发展,还关系到养殖产品的食品安全,以及对养殖环境中水体和底泥的生态安全。目前,我国水产品养殖主要以集约化和高密度化的养殖模式生产,这种养殖模式势必产生养殖过程中高度的疾病风险,因而需要使用大量的各种控制养殖环境及预防和治疗水产品疾病的渔药投入品。正常情况下,在科学合理使用渔药投入品的条件下,药物残留不会对养殖水产品及其养殖环

境造成残留超标和污染,但由于我国水产养殖的大多数从业人员不仅对各种水产用兽药的特性、科学使用药物技术与方法缺少必要的专业知识,而且在从事的水产养殖过程中对各种水生养殖动物病害的预防没有正确的认识,随意使用和滥用药物的现象

收稿日期: 2022-12-19; 修订日期: 2023-03-10

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目(2020-02-08-00-07-F01464)

作者简介: 张楷文(1997~),男,硕士研究生,主要研究方向为养殖水产品环境中农兽药暴露评估, E-mail: zkw19970303@163.com

* 通信作者, E-mail: foodsmc98@126.com; nau_chenggang@163.com

严重^[1,2]。除此之外,一些其他投入品如饲料、饲料添加剂、水质改良剂等投入品中也频繁检出多种不同含量的隐形添加的农兽药物^[3-5],这些药物的不规范使用以及隐形添加是导致我国养殖水产品中药物残留超标不合格的主要原因。

由于药物在水产动物体内吸收是有限的,仅有20%~30%的抗生素等药物能被吸收和利用,绝大部分最终随着食物残渣和粪便排放进入水环境^[6,7],进入水环境后的药物极易吸附并蓄积在沉积物中,较难降解^[8]。若长期低浓度药物暴露在养殖水体和底泥中,养殖环境中的微生物区系不但极易受到改变,还促进了细菌产生抗生素等药物抗性基因的产生,引起一系列的遗传毒性效应^[7-9],进而通过食物链的传播将水产品中的药物传递给消费者并造成一定的健康危害。为了进一步评估水产养殖环境中农兽药暴露对养殖水产品及生态环境的影响,本文以上海地区的主要水产养殖场为例,开展水产养殖环境中水体、底泥以及投入品中的农兽药暴露水平及其生态风险研究,以期监管部门提供有效的参考和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 化学药剂

基于水产养殖中可能使用的各种药物,筛查对象以266种、22类农兽药作为被筛查药物数据库。筛查用农兽药标准物质从德国Dr. Ehrenstorfer公司采购。甲酸(色谱纯)购于德国Fluka公司;甲醇(色谱纯)、乙腈(质谱纯、色谱纯)购于美国J. T. Baker公司;EDTA- Na_2 (乙二胺四乙酸二钠),纯度99.5%,购于国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸镁购于德国Sigma-Aldrich公司;超纯水(Milli-Q Advantage),美国Millipore公司。

1.2 样品采集

本研究于2022年7~9月在上海市奉贤区、崇明区、青浦区、金山区、浦东新区、闵行区和松江区的40家水产养殖场中的水体、底泥和投入品进行取样,每个养殖场抽取水样、泥样和投入品1~2个,共采集样品204份,其中水样72份、泥样72份和投入品60份(饲料14份、饲料添加剂27份和渔用药品19份),采样地点分布如图1所示。水样按照《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)进行采样,泥样根据《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)采集。

1.3 样品制备及检测

按照参考文献[5]的筛查方法进行并略有修改,具体如下。

水样前处理:取1 000 mL水样,用快速定性滤纸

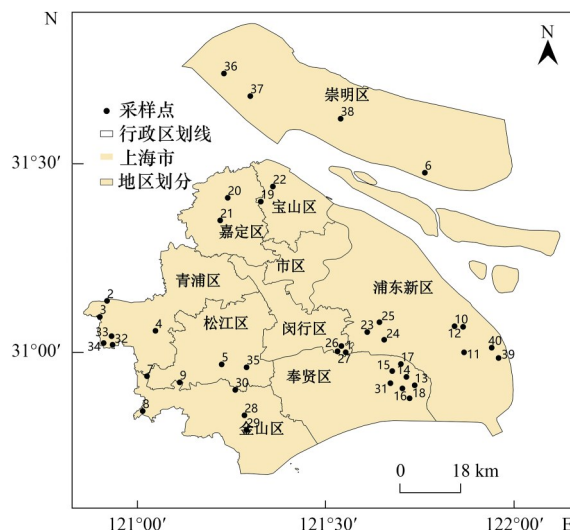


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites

(Titan 9 cm)进行真空抽滤,去除悬浮物和泥沙等杂质后,取15 mL甲醇活化的HLB(1 g)固相萃取柱,通过蠕动泵对水样进入富集($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。富集完成后,用甲醇水溶液(15 mL 5%)依次淋洗,并用鸡心瓶收集洗脱液,采用旋转蒸发仪将其蒸发至近干后,用甲醇(1 mL)复溶,涡旋30 s后取上清液,待机分析备用。

泥样前处理:称取底泥样品(5.00 ± 0.05) g,用纯甲醇(5 mL)进行超声提取5 min后,在以 $2\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速涡旋10 min。直到样品彻底溶解后,离心10 min (4°C 、 $3\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),取上清液进行上机分析。对于离心不完全的样品,取上层溶液2 mL于离心管进行离心10 min (4°C 、 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后,取上清液上机分析。

投入品样前处理:首先充分均质投入品基质,称取投入品(5.00 ± 0.05) g,并加入无水 MgSO_4 500 mg,再加入1%甲酸乙腈溶液10 mL,涡旋1 min后,超声10 min后,冷冻离心10 min (5°C 、 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),取出上清液;再加入10 mL 1%甲酸乙腈溶液溶解残渣,重复上述提取过程后,合并提取液,并在 40°C 下旋蒸至干,再用1%甲酸乙腈溶液1 mL复溶,等比取500 μL 水和500 μL 复溶液进行混匀后,离心10 min (5°C 、 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),再取200 μL 上清液与800 μL 水充分混匀,过水相滤膜(0.22 μm)后上机分析。

仪器参数确定:采用超高压液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用仪(Dionex Ultimate 3000)分析样品。色谱分析参数:色谱柱(ACQUITY UPLC HSS T3, $2.1 \times 100 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$),柱温为 35°C ,流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为4 μL ;流动相A含0.1%甲酸水溶液,流动相B含0.1%的乙腈;梯度洗脱步骤为:0~1.0 min保持1% B相;1.0~8.0 min, B相由1%升至

99%; 8.0 ~ 10.0 min, 维持 B 相在 99%; 10.0 ~ 10.1 min, B 相返回 1% 比例; 10.0 ~ 12.0 min, 维持 B 相在 1%。质谱参数: 可加热电喷雾离子源, 喷雾电压设置在正离子状态 3 200 V, 鞘气设置为 10 L·min⁻¹, 加热温度 350℃, 辅气为 2.5 L·min⁻¹, 吹扫气为 0.25 L·min⁻¹, 离子传输管设置温度在 325℃。质谱扫描方式为 Full MS-ddMS², 其中 Full MS 数据用于筛选及鉴定化合物, ddMS² 获得的化合物离子碎片信息用于确证使用。

筛查标准: 对实际样品与药物标准品进行比对分析时: 标准品与母离子质荷比相对偏差 < 3 × 10⁻⁶; 保留时间差异 < 0.10 min; 同位素质荷比的相对偏差 < 1 × 10⁻⁵, 同位素相对丰度偏差 < 25%。数据采集软件 Xcalibur, 通过 Tracefinder 软件建立药物数据库进行信息比对。采用空白基质液配制阳性药物标准溶液, 化合物回收率介于 60% ~ 120%。

1.4 风险评价方法

鉴于 RQ 法对毒理数据量要求不多, 且评估直观容易, 在环境中农兽药残留潜在生态风险评估中有一定应用^[10]。本工作采用 RQ 法评估农兽药在水产养殖环境中残留的生态风险。RQ 值以 3 个等级评估污染风险, 其中低污染风险介于 0.01 ~ 0.1, 中等污染风险介于 0.1 ~ 1, 高风险则定义为 ≥ 1。

水体中农兽药的 RQ 值按式(1)和式(2)计算:

$$RQ = MEC/PNEC_{\text{water}} \quad (1)$$

$$PNEC_{\text{water}} = EC_{50}/AF \quad (2)$$

式中, $PNEC_{\text{water}}$ 为水体中农兽药的预测无效应浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; MEC 为实测环境浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; EC_{50} 为急性毒性参考因子, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; AF 为评估因子, 急性毒性试验设置为 1 000, 慢性毒性试验设置为 100^[11]。本研究以最大化评估水产养殖环境中农兽药残留的影响, 以目标药物相关研究的毒性数据为基础, 并从最坏情况的角度考虑, 以选择最敏感的水生生物的 $PNEC$ 值来计算 RQ。

由于底泥中农兽药毒性数据较少, 且难以估算其 $PNEC_{\text{sed}}$ 值, 因此采用公式(3), 水体中的 $PNEC$ 值来计算底泥中的 $PNEC$ 值:

$$PNEC_{\text{sed}} = PNEC_{\text{water}} \times K_{\text{dsed}} \quad (3)$$

式中, $PNEC_{\text{sed}}$ 为底泥(参照土壤)中农兽药抗性选择无效应含量的预测, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 $PNEC_{\text{water}}$ 值为相关研究中兽药的急性/慢性毒理学数据; K_{dsed} 为底泥-水分配系数, $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.5 数据分析

农兽药数据分析采用 Tracefinder 和 Xcalibur 软件进行, 通过 Excel 对筛查得到的阳性农兽药数据进行分析, 以 Origin 2018 软件进行作图, 通过 RQ 法评估农兽药的污染特征和生态风险。

2 结果与讨论

2.1 筛查方法有效性评价

针对筛查出的 13 种农兽药(水体 12 种、底泥 7 种和投入品 4 种), 通过基质加标的方式对筛查方法进行性能评价。首先在空白水体、底泥和投入品(饲料)中进行低浓度水平加标, 通过检查信噪比, 确定该筛查方法水体中最低检出限(富集水体体积 200 mL)为 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限为 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 底泥中最低检出限为 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 定量限为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 投入品中最低检出限为 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 定量限为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

在空白水体样品中添加 12 种农兽药的混合标准工作液, 加标浓度为 1、5 和 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 在空白底泥样品中添加 7 种农兽药的混合标准工作液, 加标含量为 1、5 和 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在空白投入品(饲料)中添加 4 种农兽药的混合标准工作液, 加标含量为 20、50 和 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 每个浓度重复 6 次。结果显示, 在 1 ~ 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 添加浓度范围内, 12 种药物在水体中的回收率为 60.1% ~ 90.3%, 相对标准偏差(RSD)为 2.9% ~ 7.6%; 在 1 ~ 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内, 7 种药物在底泥中的回收率为 71.4% ~ 90.1%, 相对标准偏差为 4.5% ~ 10.2%; 在 20 ~ 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内, 4 种药物在投入品(饲料)中的回收率为 60.3% ~ 88.7%, 相对标准偏差为 9.8% ~ 13.5%。这表明该方法具有较好的准确度和精密性, 可以用来筛查水体、底泥以及投入品中农兽药的残留量。

2.2 养殖水体、底泥及投入品中农兽药暴露水平及特征

本研究中养殖水体、底泥和投入品中共检出农兽药 13 种(表 1), 其中水体中检出 12 种, 包括农药(6 种): 多菌灵(carbendazim, Car)、扑灭津(propazine, Pre)、西草净(simetryne, Sin)、扑草净(prometryn, Prn)、氟苯尼考(flufenicol, Flo)和西玛津(simazine, Sie), 兽药(6 种): 地西洋(diazepam, Dia)、氧氟沙星(ofloxacin, Ofo)、金刚烷胺(amantadine, Ama)、环丙沙星(ciprofloxacin, Cip)、甲氧苄啶(trimethoprim, Tri)和甲苯咪唑(mebendazole, Meb)。底泥中检出 7 种, 包括 5 种农药: 多菌灵、扑草净、西草净、扑灭津和西玛津, 2 种兽药: 环丙沙星和甲苯咪唑。投入品中检出 4 种, 包括 3 种农药: 扑草净、多菌灵和西草净, 1 种兽药: 恩诺沙星(enrofloxacin, Enr)。从检出药物的频率来看, 水体中农兽药检出率依次为: 扑草净 > 多菌灵 > 西草净 > 金刚烷胺 > 地西洋 > 甲氧苄啶 > 扑灭津 > 环丙沙星 = 氟苯尼考 > 西玛津 = 氧氟沙星 = 甲苯咪唑, 检出率在 1% ~ 85%, 扑草净和多菌灵的最高, 均为 85%, 检出浓度最大值分别为 2.084 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

和 $1.215 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 底泥中农兽药检出率依次为:多菌灵 > 环丙沙星 > 西草净 > 扑草净 > 扑灭津 > 西玛津 > 甲苯咪唑,检出率在 2% ~ 48%,多菌灵的最高(48%),检出含量最大值为 $13.023 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 投入品中农兽药检出率依次为:多菌灵 > 恩诺沙星 > 扑草净 > 西草净,检出率在 4% ~ 54%,多菌灵的最高(54%),检出含量最大值为 $101.940 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

水体中检出最多的农药主要是扑草净和多菌灵,其中多菌灵浓度在 $0.016 \sim 1.215 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,扑草净浓度在 $0.013 \sim 2.084 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 多菌灵作为一种高效、低毒、内吸、广谱性苯并咪唑杀菌剂,按照我国农药毒性分级标准,将多菌灵列为低毒杀菌剂,并广泛应用于蔬果生产中,但在水产养殖中不能使用^[12~14]. 世界卫生组织(WHO)将多菌灵列为危险化学品^[15],欧盟将其列为内分泌干扰物^[16]. 虽然多菌灵没有体现出很强的毒性,但长期暴露在养殖水体和底泥等环境中,对养殖水产品如对虾等会产生毒性,影响养殖生产^[17]. 扑草净作为一种选择内吸传导型三嗪类除草剂,也被广泛应用在农业生产中^[18~20],但有研究显示,扑草净对水生动物早期发育有影响, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的扑草净能影响斑马鱼的生长发育,使鱼体长缩短,并导致心脏水肿和心率异常^[21],海水青鳉胚胎暴露于 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 扑草净则影响了孵化时间,增加了胚胎的心率和孵化失败率,诱导了卵黄囊收缩和心脏畸形^[22],而 $0.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环境水域引起凡纳滨对虾的肝胰腺组织和肠道组织病理学变化^[23]. 此外,水体中还零星发现了其它几种农药,若在长期多种农药联合暴露下,将可能通过食物链的传递,对人类身体健康构成潜在威胁^[24]. 除了检出农药外,水体中还检出地西洋和氧氟沙星,按照农业农村部渔业渔政管理局发布的《水产养殖用药明白纸 2022 年 1、2 号》文的规定^[25],两种药物均不能在水产养殖中使用,这些结果表明在水产养殖过程中可能存在违规使用农兽药的现象,对养殖水产品的质量安全具有潜在的食用风险. 底泥和投入品饲料中检出最多的药物与水体相似,主要是多菌灵,检出率分别是 48% 和 54%,而在水体中的检出率也达到 85%,这些结果表明,在上海地区的水产养殖过程中,多菌灵被广泛地使用. 多菌灵的 K_d 值由于较高^[7],有较高的底泥中吸附聚积潜能,这对破坏底泥中的微生物群落结构的组成以及产生抗性细菌构成了一定程度的生态风险.

水体、底泥和投入品中均筛出的药物为多菌灵、扑草净和西草净(如图 2),其中多菌灵在水体、底泥和投入品中的平均值分别为 $0.183 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.986 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $64.711 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,扑草净的平均值分别为 $0.256 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $11.579 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.060 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,西草

净的平均值分别为 $0.023 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.389 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $17.821 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,整体上呈现投入品 > 底泥 > 水体的分布趋势. 这个结果表明,养殖水产品受农药的影响和残留问题是随着农药广泛使用而产生的,农药进入水产养殖生态系统的方式通常有两种,一是内源式主动违规使用进入,通过养殖活动中的前期清塘和后期杀虫进入养殖系统. 二是外源式被动使用进入,通过渔用投入品、渔业用水等途径进入养殖系统. 从本次水体、底泥和投入品中检测发现药物的种类、剂量以及功能来看,大多数药物的引入跟养殖活动的投入品使用密切相关. 尤其是多菌灵药物,投入品中的 16 个饲料样品中 14 个样品均检测出多菌灵,浓度均远高于水体和底泥中的检出量.

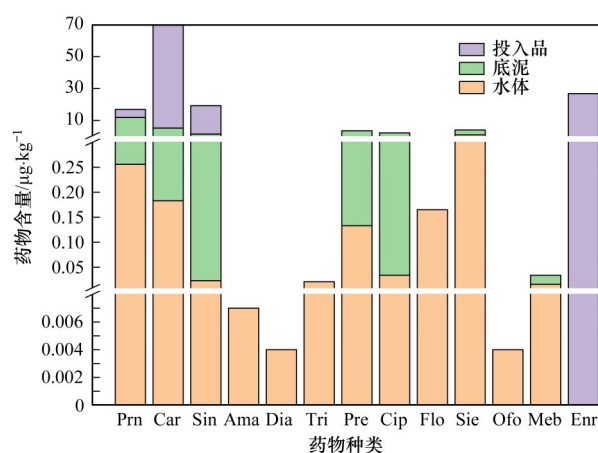


图2 农兽药在上海地区水产养殖场中的浓度水平和分布特征
Fig. 2 Concentration and distribution of pesticides and veterinary drugs in aquaculture farms in Shanghai

2.3 养殖水体、底泥及投入品中检出农兽药的生态风险

表2是水体和底泥中筛查出的农兽药对应的最敏感无效应浓度. 农兽药残留对养殖环境的风险大小与RQ值相关,RQ值越大,风险越大. 由图3和图4可知,筛出的相同药物的RQ值在水体和底泥中的平均水平均高于底泥. 这可能与投入品的使用方式密切相关,养殖者通常直接泼洒投入品(渔药、饲料和饲料添加剂)到养殖池塘,以及水产生物体未能吸收的药物通过粪便直接排泄至水体,与此同时,投入品中的农兽药也可直接进入养殖水体. 多菌灵的RQ值为3.848,在养殖水体中筛查到的化合物中生态风险最高. 其次是西草净,RQ值为1.877,按照RQ方法进行评价,这两种药物的生态风险表现为高风险. 扑草净、金刚烷胺、扑灭津、氟苯尼考、西玛津和氧氟沙星这6种药物的RQ值在0.1 ~ 1之间,均为中等风险. 地西洋、环丙沙星和甲苯咪唑的RQ值小于0.1,属于低风险. 池塘底泥中多菌灵的生态风险最高,RQ值为1.580;西草净、扑草净和西玛津这3种药物

表 1 农兽药在上海地区水产养殖场水体、底泥及投入品中的含量水平¹⁾

Table 1 Total detection levels of pesticides and veterinary drugs in water, sediment, and input products of aquaculture farms in Shanghai												
药物名称	水体样品				底泥样品				投入品			
	检出率 /%	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出率 /%	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	检出率 /%	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均值 / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
扑草净	85	2.084	0.013	0.256 ± 0.401	4	23.101	0.057*	11.579 ± 11.522	8	8.140	1.979	5.06 ± 3.081
多菌灵	85	1.215	0.016	0.183 ± 0.733	48	13.023	2.575	4.986 ± 2.447	54	101.940	31.247	64.711 ± 16.283
西草净	43	0.195	0.001	0.023 ± 0.041	17	4.395	0.186	1.389 ± 1.261	4	17.821	17.821	17.821 ± 0.000
金刚烷胺	35	0.012	0.002	0.007 ± 0.003	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
地西泮	18	0.005	0.002	0.004 ± 0.001	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
甲氧苄啶	11	0.118	0.002	0.021 ± 0.037	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
扑灭津	4	0.363	0.006	0.133 ± 0.163	4	6.24	0.397	3.319 ± 2.922	0	ND	ND	ND
环丙沙星	3	0.051	0.017	0.034 ± 0.017	29	2.161	1.864	2.084 ± 0.296	0	ND	ND	ND
氟苯尼考	3	0.253	0.076	0.165 ± 0.089	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
西玛津	1	0.875	0.875	0.875 ± 0.000	2	3.088 (单份样品)			0	ND	ND	ND
氧氟沙星	1	0.004	0.004	0.004 ± 0.000	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND
甲苯咪唑	1	0.016	0.016	0.016 ± 0.000	2	0.018* (单份样品)			0	ND	ND	ND
恩诺沙星	0	ND	ND	ND	0	ND	ND	ND	13	56.230	7.122	26.786 ± 21.208

1)ND表示未检出,*表示低于检出限,以峰面积比进行定量

的RQ值在0.1~1之间,均为中等风险.环丙沙星、扑灭津和甲苯咪唑3种药物的RQ值小于0.1,属于生态低风险.

养殖水体、底泥及投入品污染是造成水生生物中污染物残留的主要因素之一^[26],由于药物在水产生物体内的不完全代谢、药物滥用以及隐性添加等原因,这些药物可通过养殖废水等途径进入自然水体,造成环境污染^[27-30].多菌灵和西草净在养殖水体中存在的风险最高,表明该药物对养殖水体中微生物区系和浮游植物生长的影响更大^[31-32],排放到自然水体后造成的潜在污染也更大.因此,有效控制养殖活动中农兽药物的使用是降低或缓解生态风险的重要途径之一.

表 2 水体与土壤中农兽药的预测无效应浓度¹⁾

Table 2 Predicted unaffected concentration of target pesticides and veterinary drugs in water and sediment				
种类	半最大效应浓度 (EC_{50})/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	水无效应浓度 ($\text{PENC}_{\text{water}}$)/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	土壤-水分配系数 ($K_{\text{d sed}}$)/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	底泥无效应含量 (PENC_{sed})/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
西草净	0.011 ^[3]	0.011	167.5 ^[33]	1.84
扑草净	1.1	1.1 ^[34]	167.5 ^[33]	184.25
多菌灵	0.025 ^[3]	0.025	127 ^[3]	3.18
扑灭津	1.1	1.1 ^[34]	167.5 ^[34]	184.25
环丙沙星	1.1	1.1 ^[35]	417 ^[36]	458.70
甲苯咪唑	3.924 ^[37]	3.924	127 ^[38]	498.35
金刚烷胺	0.014 2 ^[39]	0.014 2	—	—
甲氧苄啶	6.9 ^[35]	6.9	—	—
地西泮	0.073 ^[3]	0.073	—	—
氧氟沙星	0.021 ^[35]	0.021	—	—
西玛津	1.1	1.1 ^[34]	9.32 ^[40]	10.25
氟苯尼考	1.3 ^[41]	1.3	—	—

1)“—”表示文章中没有相关数据

由表3可见,扑草净、多菌灵和西草净同时存在于水体和底泥中,多菌灵和西草净在养殖池塘水体与底泥中生态风险之和均大于1,为高风险,扑草净的生态风险之和在0.1~1之间,为中风险.一些研究发现,农兽药物的联合作用通常可分为独立作用、相加作用和相互作用,协同和拮抗作用属于相互作用范畴,其毒性及作用机制比单个更为复杂^[42],农兽药混合物毒性可能比单个化合物的毒性更大^[43,44].朱新月等^[45]对30种农兽药及其二元、三元组合对CYP3A4酶的联合毒性研究发现,含有氨基甲酸

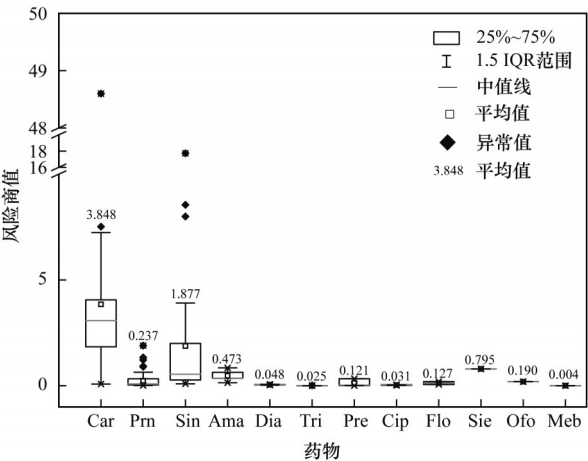


图3 上海地区水产养殖场水体中农兽药的风险商值(RQ)

Fig. 3 Risk quotient of pesticides and veterinary drugs in water of aquaculture farms in Shanghai

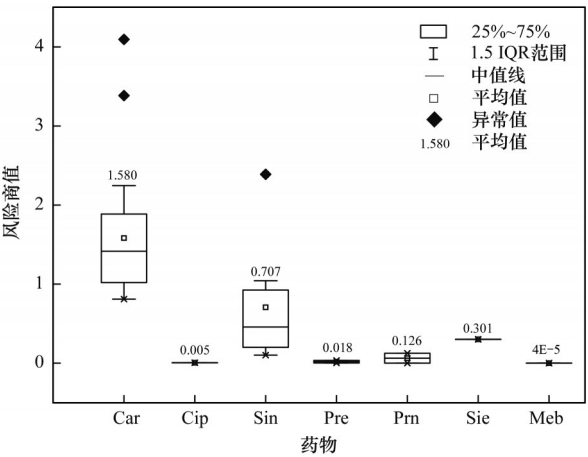


图4 上海地区水产养殖场底泥中农兽药的风险商值(RQ)

Fig. 4 Risk quotient of pesticides and veterinary drugs in sediment of aquaculture farms in Shanghai

酯结构的农兽药如多菌灵,虽然其本身对 CYP3A4 酶的毒性显示较弱甚至无毒性作用,但在与其他农兽药混合使用时,体现出较强的协同作用. 马添翼等^[46]对两种除草剂和两种杀虫剂对蛋白核小球藻的联合毒性作用研究表明,农药混合使用过程中的毒性在一段暴露时间内呈现为加和作用,但随着暴露时间的增长,联合毒性表现逐渐从加和作用转变为拮抗作用. 考虑到各农兽药的联合毒性的影响,将筛出的所有药物的生态风险进行加和,分析单个养殖池塘水体与底泥中可能的最大风险程度,这可能略高于实际生态风险,但在一定的程度上可用来指示水产养殖环境中农兽药造成的生态风险的高低,对预防的预警作用具有一定的实际指导意义. 由表4可见,17家中仅1家水产养殖场单个池塘的RQ值小于0.1,为低风险;2家RQ值在0.1~1之间,为中风险;其余14家RQ值均大于1,最高可达29.943,生态风险均属于高风险,表明农兽药的使用对水产养殖场

环境中水体和底泥均构成不同程度的药物残留风险,这对养殖环境及养殖水产品的质量安全构成了潜在的安全风险,因此有必要进一步开展水产品养殖过程中的农兽药控制及在环境中的归趋行为、联合毒性作用与调控方面的研究.

表3 养殖水体及其底泥中共存药物的生态风险(RQ)之和

Table 3 Sum of RQ value of drugs in water and sediment of aquaculture pond

药物种类	∑RQ
多菌灵	5.428
扑草净	0.363
西草净	2.584
扑灭津	0.139
环丙沙星	0.036
西玛津	1.096
甲苯咪唑	0.004

表4 17家水产养殖场中单个养殖池塘生态风险(RQ)

Table 4 RQ value of aquaculture pond in 17 aquaculture farms

养殖场	池塘号	∑RQ	养殖场	池塘号	∑RQ
F1	1	12.745	F10	18	15.226
	2	8.775	F11	19	5.018
F2	3	7.333		20	12.981
	4	29.943	F13	23	4.459
F3	5	9.688		24	8.010
	6	14.732	F17	30	0.063
F5	9	1.764	F19	33	3.590
	10	6.503	F21	35	0.798
F6	11	7.073	F22	36	4.598
	12	9.604		37	2.299
F7	13	6.868	F23	38	0.231
	14	4.380	F29	45	5.296
F8	15	5.015		46	8.030
	16	8.946			
F9	17	4.434			

3 结论

(1)水产养殖环境(上海地区为例)中水体和底泥均暴露出不同农兽药物的污染,其中水体中发现农兽药污染12种,浓度在0.016~2.084 μg·L⁻¹之间,其中农药6种,兽药6种包括2种水产禁止使用的药物. 底泥中发现农兽药污染7种,含量在0.018~23.101 μg·kg⁻¹之间,其中农药5种,兽药2种. 多菌灵、扑草净和西草净是养殖环境中水体和底泥中同时存在的主要药物.

(2)通过风险商值评估养殖环境中农兽药污染的生态风险结果表明,存在高中风险的水产养殖环境占75%以上.

(3)从水产养殖环境中农兽药污染暴露风险看,有必要加强研究农兽药进入养殖环境后的归趋行

为,以减少农兽药对养殖水产品和环境的污染,达到环境友好和安全生产的目的.

参考文献:

- [1] 林靖钧,李瑞雪,林华,等.我国水产养殖水体中抗生素的污染特征[J]. 净水技术, 2022, **41**(3): 12-19.
Lin J J, Li R X, Lin H, *et al.* Pollution characteristics of antibiotics in aquaculture water at home [J]. Water Purification Technology, 2022, **41**(3): 12-19.
- [2] 郭荷梅. 水产品中药物残留的危害与渔药规范使用[J]. 渔业致富指南, 2021, (12): 55-58.
- [3] 刘洋锋,张海燕,孔聪,等.上海地区水产养殖环境及非药品类渔药投入品中农兽药的污染特征及风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2022, **41**(9): 2055-2063.
Liu Y F, Zhang H Y, Kong C, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of pesticides and veterinary drugs in aquaculture environment and non-drugs fishery inputs in Shanghai, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, **41**(9): 2055-2063.
- [4] 刘洋锋,孔聪,张海燕,等.基于高分辨质谱法筛查养殖水体中地西洋含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, **12**(8): 3300-3305.
Liu Y F, Kong C, Zhang H Y, *et al.* Screening of diazepam content in aquaculture water based on high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, **12**(8): 3300-3305.
- [5] 汪洋.超高压液相色谱—四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查养殖水产品及其渔投入品中多种类药物的研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2018.
Wang Y. Study on multi-residue screening in fishery input and aquaculture products by UPLC-Q/Orbitrap HRMS [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [6] Zhang Y X, Chen H Y, Jing L J, *et al.* Ecotoxicological risk assessment and source apportionment of antibiotics in the waters and sediments of a peri-urban river [J]. Science of the Total Environment, 2020, **731**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139128.
- [7] 李十盛,高会,赵富强,等.水产养殖环境中抗生素抗性基因的研究进展[J]. 中国环境科学, 2021, **41**(11): 5314-5325.
Li S S, Gao H, Zhao F Q, *et al.* Research progress on the occurrence and influencing factors of antibiotic resistance genes in aquaculture environment [J]. China Environmental Science, 2021, **41**(11): 5314-5325.
- [8] 贾斌,庾旸,马海川,等.我国长三角地区淡水池塘养殖水产品中抗生素残留及对人体暴露的贡献评价[J]. 农业环境科学学报, 2022, **41**(2): 238-245.
Jia B, Yu Y, Ma H C, *et al.* Antibiotic residues and human exposure evaluation in freshwater aquaculture products from Yangtze River Delta, China [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, **41**(2): 238-245.
- [9] 张羨宇,马鹏飞,李娜,等.抗生素及其抗性基因在水产养殖环境中的污染与消除技术研究进展[J]. 水产学杂志, 2022, **35**(2): 92-101.
Zhang X Y, Ma P F, Li N, *et al.* A review: pollution status and removal technology of antibiotics and antibiotic resistance genes in aquaculture [J]. Chinese Journal of Fisheries, 2022, **35**(2): 92-101.
- [10] 方林发,叶莘莘,方标,等.重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估[J]. 环境科学, 2022, **43**(11): 5244-5252.
Fang L F, Ye P P, Fang B, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in vegetable field in Kaizhou, Chongqing [J]. Environmental Science, 2022, **43**(11): 5244-5252.
- [11] 张小红,陶红,王亚娟,等.银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(10): 4933-4941.
Zhang X H, Tao H, Wang Y J, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of tetracycline antibiotics in farmland soil in Yinchuan [J]. Environmental Science, 2021, **42**(10): 4933-4941.
- [12] 尚菲.双碳点比率荧光法检测果蔬残留多菌灵[J]. 分析试验室, 2021, **40**(6): 664-669.
Shang F. Detection of carbendazim residues in fruits and vegetables by dual-carbon dots based ratiometric fluorescence sensor [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, **40**(6): 664-669.
- [13] 何姝,董慧峪,任南琪.我国东南地区饮用水源地多种农药的赋存特征及健康风险评估[J]. 环境科学, 2023, **44**(1): 180-188.
He S, Dong H Y, Ren N Q. Occurrence and health risk assessment of multiple pesticides in drinking water sources of Southeast China [J]. Environmental Science, 2023, **44**(1): 180-188.
- [14] Liu H R, Xie L Y Z, Wang Y W, *et al.* Construction of a portable immunosensor for the sensitive detection of carbendazim in agricultural products using a personal glucose meter [J]. Food Chemistry, 2023, **407**, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.135161.
- [15] Salihi M, Ajayi B O, Adedara I A, *et al.* 6-Gingerol-rich fraction prevents disruption of histomorphometry and marker enzymes of testicular function in carbendazim-treated rats [J]. Andrologia, 2017, **49**(10), doi: 10.1111/and.12782.
- [16] Xu X M, Chen J Y, Li B R, *et al.* Carbendazim residues in vegetables in China between 2014 and 2016 and a chronic carbendazim exposure risk assessment [J]. Food Control, 2018, **91**: 20-25.
- [17] 李亚梦.稻虾综合种养模式下多菌灵在克氏原螯虾中的残留特征、归趋与富集效应研究[D]. 上海:上海海洋大学, 2020.
Li Y M. Studies on residual characteristics, fate and accumulation effect of carbendazim in *Procambarus clarkii* under integrated shrimp in rice field [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [18] Yang Y, Li S N, Wang Z Q, *et al.* Acute toxicity, bioaccumulation and elimination of prometryn in tilapia (*Oreochromis niloticus*) [J]. Chemosphere, 2022, **300**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134565.
- [19] Kong W W, Huang S L, Shen B X, *et al.* Experimental study on effects of prometryn exposure scenarios on *Microcystis aeruginosa* growth and N and P concentrations [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, **30**(5): 12138-12151.
- [20] 马丽莎,尹怡,田斐,等. QuEChERS-气相色谱质谱法快速测定水产品中扑草净残留[J]. 南方水产科学, 2022, **18**(4): 170-176.
Ma L S, Yin Y, Tian F, *et al.* Rapid determination of prometryn in aquatic products by QuEChERS combined with gas chromatography mass spectrometry [J]. South China Fisheries Science, 2022, **18**(4): 170-176.
- [21] Min N Y N, Park H, Hong T, *et al.* Developmental toxicity of prometryn induces mitochondrial dysfunction, oxidative stress, and failure of organogenesis in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, **443**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130202.

- [22] Samreen, Zhang X N, Wang J, *et al.* Environmental relevant herbicide prometryn induces developmental toxicity in the early life stages of marine Medaka (*Oryzias melastigma*) and its potential mechanism[J]. *Aquatic Toxicology*, 2022, **243**, doi: 10.1016/j.aquatox.2022.106079.
- [23] 周桂娟, 马荣荣, 杨宗英, 等. 扑草净、辛硫磷和亚甲基蓝制剂对凡纳滨对虾的急性毒性及组织病理改变[J]. *生态毒理学报*, 2020, **15**(6): 279-289.
- Zhou G X, Ma R R, Yang Z Y, *et al.* Acute toxicity of prometryn, phoxim, and methylene blue and their histopathological effects on *Penaeus vannamei*[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, **15**(6): 279-289.
- [24] Tran H N, Nguyen N B, Ly N H, *et al.* Core-shell Au@ZIF-67-based pollutant monitoring of thiram and carbendazim pesticides[J]. *Environmental Pollution*, 2023, **317**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.120775.
- [25] 《水产养殖用药明白纸 2022 年 1、2 号》公布[J]. *中国水产*, 2022, (12): 24.
- [26] Wielens Becker R, Wilde M L, Salmoria Araújo D, *et al.* Proposal of a new, fast, cheap, and easy method using DLLME for extraction and preconcentration of diazepam and its transformation products generated by a solar photo-Fenton process[J]. *Water Research*, 2020, **184**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116183.
- [27] Lei H J, Yang B, Ye P, *et al.* Occurrence, fate and mass loading of benzodiazepines and their transformation products in eleven wastewater treatment plants in Guangdong Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **755**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142648.
- [28] 杨光昕, 汤云瑜, 程逸凡, 等. 鱼饵料中地西洋含量调查及其对水产品养殖影响分析[J]. *中国渔业质量与标准*, 2022, **12**(4): 1-9.
- Yang G X, Tang Y Y, Cheng Y F, *et al.* Investigation of diazepam content in fish bait and analysis of its impact on aquaculture[J]. *China Fishery Quality and Standards*, 2022, **12**(4): 1-9.
- [29] Zhao X L, Huang X Y, Peng W J, *et al.* Chlorine disinfection byproduct of diazepam affects nervous system function and possesses gender-related difference in zebrafish[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, **238**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113568.
- [30] Yang B, Peng T, Cai W W, *et al.* Transformation of diazepam in water during UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine advanced oxidation processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **746**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141332.
- [31] 戈建珍, 傅文慧, 张露, 等. 多菌灵在果园白三叶青贮中的降解及其对微生物群落的影响[J]. *草业学报*, 2022, **31**(7): 64-75.
- Ge J Z, Fu W H, Zhang L, *et al.* Degradation of carbendazim in orchard white clover silage and its effect on the microbial fermentative community[J]. *Acta Prataculturae Sinica*, 2022, **31**(7): 64-75.
- [32] 袁美乐. 珊瑚-虫黄藻共生体对高温和扑草净共胁迫的响应[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- Yuan M L. The response of coral-symbiont to the stress of high temperature and prometryn[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [33] Vitoratos A, Fois C, Danias P, *et al.* Investigation of the soil sorption of neutral and basic pesticides[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, **227**(11), doi: 10.1007/s11270-016-3076-8.
- [34] 徐雄, 李春梅, 孙静, 等. 我国重点流域地表水中 29 种农药污染及其生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2016, **11**(2): 347-354.
- Xu X, Li C M, Sun J, *et al.* Residue characteristics and ecological risk assessment of twenty-nine pesticides in surface water of major river-basin in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(2): 347-354.
- [35] 涂棋, 徐艳, 李二虎, 等. 典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2020, **39**(1): 97-107.
- Tu Q, Xu Y, Li E H, *et al.* Occurrence and risk assessment of antibiotics in typical chicken farms and surrounding soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, **39**(1): 97-107.
- [36] Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(7): 731-739.
- [37] 刘永涛, 李乐, 杨红, 等. 3 种渔用药物对斜生栅藻的毒性效应研究[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(2): 261-267.
- Liu Y T, Li L, Yang H, *et al.* Toxic effects of three fishery drugs on *Scenedesmus obliquus*[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, **26**(2): 261-267.
- [38] Berglöf T, van Dung T, Kylin H, *et al.* Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(3): 267-273.
- [39] Jacob A, Sood R, Chanu V, *et al.* Amantadine resistance among highly pathogenic avian influenza viruses (H5N1) isolated from India[J]. *Microbial Pathogenesis*, 2016, **91**: 35-40.
- [40] Flores C, Morgante V, González M, *et al.* Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile[J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(11): 1544-1549.
- [41] 孙继超, 董朕, 张继瑜, 等. 氟苯尼考毒性的研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2020, **59**(12): 9-12.
- Sun J C, Dong Z, Zhang J Y, *et al.* Research progress on the toxicity of florfenicol[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2020, **59**(12): 9-12.
- [42] 苟练, 庞定国, 徐培瑜. 有机磷农药联合毒性研究进展[J]. *环境卫生学杂志*, 2017, **7**(6): 475-480.
- Gou L, Pang D G, Xu P Y. Progress on the research of combined toxicity induced by organophosphorus pesticides[J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2017, **7**(6): 475-480.
- [43] 张晓婷, 宋静文, 刘红玲. 全局敏感性分析在环境相关浓度除草剂混合效应识别中的应用[J]. *科学通报*, 2022, **67**(23): 2802-2810.
- Zhang X T, Song J W, Liu H L. Application of global sensitivity analysis in identification of herbicides cocktail effects at environment-related concentrations[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2022, **67**(23): 2802-2810.
- [44] Topping C J, Aldrich A, Berny P. Overhaul environmental risk assessment for pesticides[J]. *Science*, 2020, **367**(6476): 360-363.
- [45] 朱新月, 陈立森, 何深贵, 等. 基于荧光探针技术检测 30 种农兽药及其二元、三元组合对 CYP3A4 酶的联合毒性[J]. *农药学报*, 2022, **24**(3): 552-562.
- Zhu X Y, Chen L S, He S G, *et al.* Detecting the combined toxicity of 30 pesticides and veterinary drugs and their binary and ternary combinations toward CYP3A4 based on fluorescence probe technology[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2022, **24**(3): 552-562.
- [46] 马添翼, 张瑾, 周娜娜, 等. 两种除草剂与两种杀虫剂对蛋白核小球藻的联合毒性作用评估[J]. *环境化学*, 2022, **41**(7): 2221-2233.
- Ma T Y, Zhang J, Zhou N N, *et al.* Evaluation of joint toxicity of two herbicides and two insecticides on *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, **41**(7): 2221-2233.

CONTENTS

Prediction of Autumn Ozone Concentration in the Pearl River Delta Based on Machine Learning	CHEN Zhen, LIU Run, LUO Zheng, <i>et al.</i> (1)
Remote Sensing Model for Estimating Atmospheric PM _{2.5} Concentration in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DAI Yuan-yuan, GONG Shao-qi, ZHANG Cun-jie, <i>et al.</i> (8)
Variation Characteristics of PM _{2.5} Pollution and Transport in Typical Transport Channel Cities in Winter	DAI Wu-jun, ZHOU Ying, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (23)
Characteristics of Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Summer in Zhengzhou	HE Bing, YANG Jie-ru, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (36)
Characteristics and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in the Typical Urban Areas in Chongqing During Winter	PENG Chao, LI Zhen-liang, XIANG Ying, <i>et al.</i> (48)
Analysis of Influencing Factors of Ozone Pollution Difference Between Chengdu and Chongqing in August 2022	CHEN Mu-lan, LI Zhen-liang, PENG Chao, <i>et al.</i> (61)
Analysis of O ₃ Pollution Affected by a Succession of Three Landfall Typhoons in 2020 in Eastern China	HUA Cong, YOU Yuan, WANG Qian, <i>et al.</i> (71)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs Initial Mixing Ratio in Beijing During Summer	ZHANG Bo-tao, JING Kuan, WANG Qin, <i>et al.</i> (81)
Review of Comprehensive Evaluation System of Vehicle Pollution and Carbon Synergistic Reduction	FAN Zhao-yang, TONG Hui, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (93)
Study of Peak Carbon Emission of a City in Yangtze River Delta Based on LEAP Model	YANG Feng, ZHANG Gui-chi, SUN Ji, <i>et al.</i> (104)
Driving Forces and Mitigation Potential of CO ₂ Emissions for Ship Transportation in Guangdong Province, China	WENG Shu-juan, LIU Ying-ying, TANG Feng, <i>et al.</i> (115)
Carbon Emission Characteristics and Influencing Factors of Typical Processes in Drinking Water Treatment Plant	ZHANG Xiang-yu, HU Jian-kun, MA Kai, <i>et al.</i> (123)
Distribution Characteristics of Arsenic in Drinking Water in China and Its Health Risk Based on Disability-adjusted Life Years	DOU Dian-cheng, QI Rong, XIAO Shu-min, <i>et al.</i> (131)
Spatiotemporal Occurrence of Organophosphate Esters in the Surface Water and Sediment of Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	ZHANG Cheng-nuo, ZHONG Qin, LUAN Bo-wen, <i>et al.</i> (140)
Exposure Level and Risk Impact Assessment of Pesticides and Veterinary Drugs in Aquaculture Environment	ZHANG Kai-wen, ZHANG Hai-yan, KONG Cong, <i>et al.</i> (151)
Variation in Phosphorus Concentration and Flux at Zhutuo Section in the Yangtze River and Source Apportionment	LOU Bao-feng, XIE Wei-min, HUANG Bo, <i>et al.</i> (159)
“Load-Unload” Effect of Manganese Oxides on Phosphorus in Surface Water of the Pearl River Estuary	LI Rui, LIANG Zuo-bing, WU Qi-rui, <i>et al.</i> (173)
Factors Influencing the Variation in Phytoplankton Functional Groups in Fuchunjiang Reservoir	ZHANG Ping, WANG Wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (181)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Groundwater in the Western Region of Hepu Basin, Beihai City	CHEN Wen, WU Ya, ZHANG Hong-xin, <i>et al.</i> (194)
Controlling Factors of Groundwater Salinization and Pollution in the Oasis Zone of the Cherchen River Basin of Xinjiang	LI Jun, OUYANG Hong-tao, ZHOU Jin-long (207)
Spatial-temporal Evolution of Ecosystem Health and Its Influencing Factors in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Kui-ming, WANG Xiao-yan, YAO Luo-lan (218)
Spatial and Temporal Evolution and Impact Factors Analysis of Ecosystem Service Value in the Liaohe River Delta over the Past 30 Years	WANG Geng, ZHANG Fu-rong (228)
Effects of Photovoltaic Power Station Construction on Terrestrial Environment: Retrospect and Prospect	TIAN Zheng-qing, ZHANG Yong, LIU Xiang, <i>et al.</i> (239)
Spatiotemporal Evolution and Quantitative Attribution Analysis of Vegetation NDVI in Greater Khingan Mountains Forest-Steppe Ecotone	SHI Song, LI Wen, QU Chen, <i>et al.</i> (248)
Spatio-temporal Variation in Net Primary Productivity of Different Vegetation Types and Its Influencing Factors Exploration in Southwest China	XU Yong, ZHENG Zhi-wei, MENG Yu-chi, <i>et al.</i> (262)
Impacts of Extreme Climate Events at Different Altitudinal Gradients on Vegetation NPP in Songhua River Basin	CUI Song, JIA Zhao-yang, GUO Liang, <i>et al.</i> (275)
Spatial and Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Kunming City Based on InVEST and CA-Markov Model	Paruke Wusimanjiang, AI Dong, FANG Yi-shu, <i>et al.</i> (287)
Spatial-Temporal Evolution and Prediction of Carbon Storage in Jiuquan City Ecosystem Based on PLUS-InVEST Model	SHI Jing, SHI Pei-ji, WANG Zi-yang, <i>et al.</i> (300)
Soil Carbon Pool Allocation Dynamics During Soil Development in the Lower Yangtze River Alluvial Plain	HU Dan-yang, ZHANG Huan, SU Bao-wei, <i>et al.</i> (314)
Spatial Distribution Patterns of Soil Organic Carbon in Karst Forests of the Lijiang River Basin and Its Driving Factors	SHEN Kai-hui, WEI Shi-guang, LI Lin, <i>et al.</i> (323)
Effect of Land Use on the Stability of Soil Organic Carbon in a Karst Region	CHEN Jian-qi, JIA Ya-nan, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (335)
Spatial Distribution Characteristics of Soil Carbon and Nitrogen in Citrus Orchards on the Slope of Purple Soil Hilly Area	LI Zi-yang, CHEN Lu, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (343)
Effects of Experimental Nitrogen Deposition and Litter Manipulation on Soil Organic Components and Enzyme Activity of Latosol in Tropical Rubber Plantations	XUE Xin-xin, REN Chang-qi, LUO Xue-hua, <i>et al.</i> (354)
Analysis on Driving Factors, Reduction Potential, and Environmental Effect of Inorganic Fertilizer Input in Chongqing	LIANG Tao, ZHAO Jing-kun, LI Hong-mei, <i>et al.</i> (364)
Research Progress on Distribution, Transportation, and Control of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Chinese Soils	LIU Hao-ran, XING Jing-yi, REN Wen-jie (376)
Prediction of Spatial Distribution of Heavy Metals in Cultivated Soil Based on Multi-source Auxiliary Variables and Random Forest Model	XIE Xue-feng, GUO Wei-wei, PU Li-jie, <i>et al.</i> (386)
Health Risk Assessment and Priority Control Factors Analysis of Heavy Metals in Agricultural Soils Based on Source-oriented	MA Jie, GE Miao, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (396)
Contamination Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in an Abandoned Pyrite Mining Area of Tongling City, China	LI Ru-zhong, LIU Yu-hao, HUANG Yan-huan, <i>et al.</i> (407)
Source Appointment and Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust in the Main District Bus Stops of Tianshui City	LI Chun-yan, WANG Xin-min, WANG Hai, <i>et al.</i> (417)
Response of Cadmium in Soil-rice to Different Conditioners Based on Field Trials	TANG Le-bin, LIU Xin-cai, SONG Bo, <i>et al.</i> (429)
Regulation Effects of Humus Active Components on Soil Cadmium Availability and Critical Threshold for Rice Safety	HU Xiu-zhi, SONG Yi, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (439)
Using Biochar and Iron-calcium Material to Remediate Paddy Soil Contaminated by Cadmium and Arsenic	WU Qiu-chan, WU Ji-zi, ZHAO Ke-li, <i>et al.</i> (450)
Research Progress on Characteristics of Human Microplastic Pollution and Health Risks	MA Min-dong, ZHAO Yang-chen, ZHU Long, <i>et al.</i> (459)
Effects of Polystyrene Microplastics Combined with Cadmium Contamination on Soil Physicochemical Properties and Physiological Ecology of <i>Lactuca sativa</i>	NIU Jia-rui, ZOU Yong-jun, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (470)
Transcriptome Analysis of Plant Growth-promoting Bacteria Alleviating Microplastic and Heavy Metal Combined Pollution Stress in Sorghum	LIU Yong-qi, ZHAO Si-yu, REN Xue-min, <i>et al.</i> (480)
Effects of Microplastics on the Leaching of Nutrients and Cadmium from Soil	ZHAO Qun-fang, CHU Long-wei, DING Yuan-hong, <i>et al.</i> (489)
Effect of Microplastics and Phenanthrene on Soil Chemical Properties, Enzymatic Activities, and Microbial Communities	LIU Sha-sha, QIN Jian-qiao, WU Xian-ge (496)
Prediction of Soil Bacterial Community Structure and Function in Minqin Desert-oasis Ecotone Artificial <i>Haloxylon ammodendron</i> Forest	WANG An-lin, MA Rui, MA Yan-jun, <i>et al.</i> (508)
Response of Soil Fungal Community to Biochar Application Under Different Irrigation Water Salinity	ZHENG Zhi-yu, GUO Xiao-wen, MIN Wei (520)
Effects of Organic Fertilizer of Kitchen Waste on Soil Microbial Activity and Function	LIU Mei-ling, WANG Yi-min, JIN Wen-hao, <i>et al.</i> (530)
Response Characteristics of Soil Fungal Community Structure to Long-term Continuous Cropping of Pepper	CHEN Fen, YU Gao, WANG Xie-feng, <i>et al.</i> (543)
Effects of Foliar Application of Silicon Fertilizers on Phyllosphere Bacterial Community and Functional Genes of Paddy Irrigated with Reclaimed Water	LIANG Sheng-xian, LIU Chun-cheng, HU Chao, <i>et al.</i> (555)
Analysis of Bacterial Communities and Antibiotic Resistance Genes in the Aquaculture Area of Changli County	WANG Qiu-shui, CHENG Bo, LIU Yue, <i>et al.</i> (567)
High-throughput qPCR and Amplicon Sequencing as Complementary Methods for Profiling Antibiotic Resistance Genes in Urban Wetland Parks	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, PAN Ting, <i>et al.</i> (576)
Characteristics of Vertical Distribution and Environmental Factors of Antibiotics in Quaternary Sedimentary Column in Urban Areas	LIU Ke, TONG Lei, GAN Cui, <i>et al.</i> (584)
Adsorption Performance and Mechanism of Oxytetracycline in Water by KOH Modified Biochar Derived from Corn Straw	LIU Zong-tang, SUN Yu-feng, FEI Zheng-hao, <i>et al.</i> (594)
Comparison of Pb ²⁺ Adsorption Properties of Biochars Modified Through CO ₂ Atmosphere Pyrolysis and Nitric Acid	JIANG Hao, CHEN Rui-zhi, ZHU Zi-yang, <i>et al.</i> (606)