

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响

李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕

PM_{2.5}

• 中风

PM_{2.5}控制目标
健康经济效益

• 冠心病

• 呼吸系统疾病

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年4月

第42卷 第4期

Vol.42 No.4

目次

京津冀及周边地区秋冬季大气污染物排放变化因素解析 唐倩, 郑博, 薛文博, 张强, 雷宇, 贺克斌 (1591)

珠江三角洲大气光化学氧化剂(O₃)与PM_{2.5}复合超标污染特征及气象影响因素 颜丰华, 陈伟华, 常鸣, 王伟文, 刘永林, 钟部卿, 毛敬英, 杨士士, 王雪梅, 刘焯芳 (1600)

广州市臭氧污染溯源:基于拉格朗日光学轨迹模型的案例分析 裴成磊, 牟江山, 张英南, 申恒青, 陈玉茹, 黄杰生, 丁浩然, 李成柳 (1615)

运城秋冬季大气细粒子化学组成特征及来源解析 赵清, 李杏茹, 王国选, 张兰, 杨阳, 刘水桥, 孙宁宁, 黄禹, 雷文凯, 刘新罡 (1626)

降雪后24 h内大气中多环芳烃的变化规律 范慧泽, 祝富杰, 胡鹏持, 马万里 (1636)

道路扬尘中PM_{2.5}粒度乘数的测定方法及特征 李冬, 陈建华, 张月帆, 高忠阳, 高健, 张凯, 竹双 (1642)

铸造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 李时蓓, 伯鑫, 李厚宇, 舒木水, 淡默, 屈加豹, 雷团团 (1649)

燃煤电厂和垃圾焚烧电厂燃烧产物中卤代多环芳烃的赋存特征和毒性风险 倪秀峰, 王儒威, 蔡飞旋, 蔡家伟 (1660)

兰州市春季微生物气溶胶浓度、粒径及细菌群落结构分布特性 赵炜, 李杰, 谢慧娜, 张莉红, 王亚娥 (1668)

大气污染排放格局优化方法及案例 李敏辉, 廖程浩, 常树诚, 张永波, 杨柳林, 曾武涛 (1679)

PM_{2.5}污染对我国健康负担和经济损失的影响 李勇, 廖琴, 赵秀阁, 白云, 陶燕 (1688)

基于多同位素的不同土地利用区域水体硝酸盐源解析 金赞芳, 胡晶, 吴爱静, 李光耀, 张文辽, 李非里 (1696)

新疆叶尔羌河流域地表水水化学特征及控制因素 张杰, 周金龙, 曾妍妍, 涂治, 纪媛媛, 孙英, 雷米 (1706)

漓江流域水体中重金属污染特征及健康风险评价 黄宏伟, 肖河, 王敦球, 席北斗, 孙晓杰, 李洁月, 李向奎 (1714)

近20年来鄱阳湖流域泛濫平原沉积物微量元素含量与污染变化 李括, 杨柯, 彭敏, 刘飞, 杨峥, 赵传冬, 成杭新 (1724)

汾河流域浅层地下水水化学和氢氧稳定同位素特征及其指示意义 刘鑫, 向伟, 司炳成 (1739)

会仙岩溶湿地地下水主要离子特征及成因分析 李军, 邹胜章, 赵一, 赵瑞科, 党志文, 潘民强, 朱丹尼, 周长松 (1750)

贵州威宁草海流域地下水水化学特征及无机碳通量估算 曹星星, 吴攀, 杨诗笛, 刘闪, 廖家豪 (1761)

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 杜静, 胡超魁, 解怀君, 田甲申, 李爱, 谢晴, 吴金浩, 宋伦 (1772)

辽河流域土壤中微(中)塑料的丰度、特征及潜在来源 韩丽花, 徐笠, 李巧玲, 陆安祥, 殷敬伟, 田佳宇 (1781)

津冀辽地区典型湖库沉积物PAHs污染特征及来源解析 吴鹏, 鲁逸人, 李慧, 郑天娇子, 程云轩, 焦立新 (1791)

环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评价 张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 吕佳佩, 邓洋慧, 张恒, 徐建 (1801)

太湖表层水体典型抗生素时空分布和生态风险评价 丁剑楠, 刘舒娇, 邹杰明, 石浚哲, 邹华, 史红星 (1811)

淮河流域南四湖可挥发性有机物污染特征及风险评价 程云轩, 高秋生, 李捷, 李慧, 吴鹏, 焦立新 (1820)

三亚河沉积物PAHs和PCBs的分布、来源及风险评价 詹咏, 韦婷婷, 叶汇彬, 董滨, 张领军, 黄远东 (1830)

三峡库区非点源污染氮磷负荷时空变化及其来源解析 李明龙, 贾梦丹, 孙天成, 褚琳, 李朝霞 (1839)

反硝化细菌、硝酸钙和锆改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估 辛慧敏, 林建伟, 詹艳慧 (1847)

锁磷剂联合好氧反硝化菌修复富营养化水体 李炳堂, 周志勤, Ravi Naidu, 胡智泉, 郭大滨, 陈嘉鑫 (1861)

太湖蓝藻胞内有机质的微生物降解 张巧颖, 孙伟, 杜瑛琦, 巩小丽 (1870)

青藏高原拉萨河流域附石藻类群落结构特征及其驱动因子分析 魏俊伟, 李鸿然, 汪兴中, 齐文华, 汪洋, 赵彬洁, 谭香, 张全发 (1879)

基于EEMs与UV-vis分析苏州汛期景观河道中DOM光谱特性与来源 何杰, 朱学惠, 魏彬, 李学艳, 汤如涛, 林欣, 周飞, 司壮壮 (1889)

老化前后轮胎磨损微粒与聚氯乙烯微粒对抗生素的吸附-解吸行为 范秀磊, 邹峰峰, 刘加强, 李莹, 刘强, 侯俊 (1901)

磁性铁基改性生物炭去除水中氨氮 王芳君, 桑倩倩, 邓颖, 赵元添, 杨娅, 陈永志, 马娟 (1913)

城市污水处理厂进水氨氧化菌对活性污泥系统的季节性影响 于莉芳, 汪宇, 滑思思, 李韧, 张兴秀, 惠晓飞 (1923)

基于粒径分化的厌氧氨氧化污泥性能与微生物多样性分析 王晓瞳, 杨宏 (1930)

ClO₂消毒工艺对污水处理厂出水超级耐药基因的影响 程春燕, 李海北, 梁永兵, 师丹阳, 陈郑珊, 杨栋, 焦巧瑞, 邵一帆, 李君文, 金敏 (1939)

微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响 林旭萌, 宿程远, 吴淑敏, 黄嫫, 邓雪, 林香凤, 黄尊, 魏佳林 (1946)

城镇污水处理厂污泥泥质监测及资源化风险评价 李娟, 李金香, 杨妍妍 (1956)

气候变暖对冻结期黑土碳氮循环关键过程及指标的影响 王子龙, 刘传兴, 姜秋香, 李世强, 柴迅 (1967)

沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响 王伟, 周珺楠, 汤逸帆, 申建华, 韩建刚 (1979)

地块尺度城市土地质量地球化学调查方法:以雄安新区起步区为例 周亚龙, 郭志娟, 刘飞, 韩伟, 孔牧, 赵传冬, 刘爱涛, 彭敏, 王乔林, 王成文 (1989)

雄安新区农田土壤-农作物系统重金属潜在生态风险评估及其源解析 周亚龙, 杨志斌, 王乔林, 王成文, 刘飞, 宋云涛, 郭志娟 (2003)

地质高背景农田土壤下不同水稻品种对Cd的累积特征及影响因素 代子雯, 方成, 孙斌, 魏志敏, 胡锋, 李辉信, 徐莉 (2016)

不同外源硒对镉污染土壤中小白菜生长及镉吸收的影响 刘杨, 齐明星, 王敏, 刘娜娜, Pornpimol Kleawsampanjai, 周菲, 翟辉, 王梦柯, 任蕊, 梁东丽 (2024)

影响不同农作物镉富集系数的土壤因素 陈洁, 王娟, 王怡雯, 姚启星, 苏德纯 (2031)

Cd胁迫下不同外源植物激素对水稻幼苗抗氧化系统及Cd吸收积累的影响 张盛楠, 黄益宗, 李颜, 保琼莉, 黄永春 (2040)

不同有机物料对水稻根表铁膜及砷镉吸收转运的影响 李开叶, 赵婷婷, 陈佳, 赵秀兰 (2047)

铜尾矿坝及其周边土壤真菌群落结构与功能多样性 陈建文, 张红, 李君剑, 刘勇 (2056)

微生物群落驱动AM真菌、生物炭及联合改良沙化土壤作用潜力 张哲超, 杨久扬, 郝百惠, 郝利君, 罗俊清, 李雪, 刁风伟, 张璟霞, 郭伟 (2066)

动物粪便施肥措施促进耐药基因在粪便-土壤-蔬菜之间的散播 张红娜, 董梦洁, 周玉法, 孙佳欣, 常美洁, 翟真真 (2080)

区域水生态文明建设绩效评价及障碍诊断模型的建立与应用 万炳彤, 鲍学英, 赵建昌, 李爱春 (2089)

《环境科学》征订启事(1738) 《环境科学》征稿简则(1790) 信息(1860, 1878, 1900)

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

杜静¹, 胡超魁¹, 解怀君², 田甲申¹, 李爱¹, 谢晴², 吴金浩¹, 宋伦^{1*}

(1. 辽宁省海洋水产科学研究院, 辽宁省海洋生物资源与生态学重点实验室, 大连 116023; 2. 大连理工大学环境学院, 大连 116024)

摘要: 采用超高效液相色谱-串联质谱仪分析了辽宁典型海域表层海水中 14 种在用化学农药 (current use pesticides, CUPs) 浓度水平, 探讨了 CUPs 的可能来源, 并评估其潜在生态风险。结果表明, 辽宁典型海域表层海水中共检出 7 种 CUPs, 总浓度水平范围为 16.7 ~ 176.1 ng·L⁻¹, 高值区域主要位于河流入海口, 辽东湾西部海域 CUPs 检出浓度普遍高于黄海东北部海域。除草剂阿特拉津 (atrazine) 和杀菌剂三唑醇 (triadimenol) 在检出 7 种 CUPs 中占比最高, 贡献率分别为 56.0% 和 34.5%。源解析表明, 6 种 CUPs 可能来源于农田退水等径流输入和生产化学农药的工厂废水排放等, 水果种植业则可能是单一组分乙草胺 (acetochlor) 的重要贡献源。除草剂阿特拉津和乙草胺对研究海域微藻存在中等-高风险, 7 种 CUPs 对无脊椎动物和鱼类的风险均处于较低水平。

关键词: 在用化学农药 (CUPs); 浓度水平; 生态风险; 辽宁典型海域; 表层海水

中图分类号: X55; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)04-1772-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202008125

Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas

DU Jing¹, HU Chao-kui¹, XIE Huai-jun², TIAN Jia-shen¹, LI Ai¹, XIE Qing², WU Jin-hao¹, SONG Lun^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Biological Resources and Ecology, Liaoning Ocean and Fisheries Science Research Institute, Dalian 116023, China; 2. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Fourteen current-use pesticides (CUPs) in the surface seawaters of the typical Liaoning sea areas were analyzed using HPLC-MS/MS. The concentrations, distribution, and ecological risks were studied, as well as their source appointments using principal component analysis (PCA). The results revealed that seven types of CUPs were detected in the surface seawaters of the typical Liaoning sea areas. The total concentrations of these CUPs ranged from 16.7 ng·L⁻¹ to 176.1 ng·L⁻¹. The samples with high concentrations were collected mostly from the estuary, and the concentrations of CUPs in the western Liaodong Bay were generally higher than those in the northeastern Yellow Sea. Atrazine and triadimenol were the predominant CUPs, and their contribution rates accounted for 56.0% and 34.5%, respectively. The PCA results indicated that six types of CUPs might be caused by the runoff from farmlands and the wastewater discharge from the chemical pesticide factory, and fruit planting could be a substantial contributor to the single component acetochlor. Atrazine and acetochlor posed medium-high ecological risks to the microalgae, while all the seven types of CUPs showed relatively lower risks to invertebrates and fish.

Key words: current use pesticides (CUPs); concentration level; ecological risk; typical Liaoning sea areas; surface seawater

杀菌剂、杀虫剂和除草剂等化学农药作为重要的农业生产资料,可有效防治病虫杂草危害,确保农作物产量^[1]。随着化学农药的大规模应用,环境中化学农药的残留问题备受社会关注^[2,3]。化学农药造成的农业非点源污染已对饮用水资源和水生生态系统造成威胁^[4~6]。化学农药可通过地表径流、农田退水和污水处理厂排放等方式汇入海洋^[7]。尽管有研究表明化学农药残留浓度由河流向海洋呈递减趋势^[8],但海洋环境中的痕量化学农药残留仍被证实存在潜在生态风险^[9]。

我国是全球最大的农药生产国和消费国之一^[10]。据统计,我国农药年均使用量约为 40 万 t,其中三大类农药(杀菌剂、杀虫剂和除草剂)在我国农药使用量中的比例高达 95%^[11]。农药大量使

用导致我国受纳水体中广泛存在化学农药的残留^[12]。近年来,我国陆续开展水环境中在用化学农药(current use pesticides, CUPs)残留浓度水平调查研究。例如,九龙江流域表层水体中共有 82 种农药被检出,其中低毒性杀菌剂腐霉利浓度高达 3 904 ng·L⁻¹^[13]。Tang 等^[14]在对广州农村河流表层水体调查研究中检测出 11 种 CUPs,其中有 5 种农药最高浓度超过 100 ng·L⁻¹。近岸海域表层

收稿日期: 2020-08-12; 修订日期: 2020-10-09

基金项目: 辽宁省重点研发计划项目(2018228004); 辽宁省海洋与渔业科研项目(201808, 201824, 201828); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC1907109); 大连市杰出青年科技人才项目(2019RJ09); 大连市科技创新基金项目(2019J13SN119)

作者简介: 杜静(1982~),女,博士,副研究员,主要研究方向为海洋新型污染物, E-mail: xiaojing-victory@163.com

* 通信作者, E-mail: songlun2019@qq.com

海水中 CUPs 残留浓度水平的调查则主要集中于莱州湾^[15]和海州湾^[8],其表层海水中均证实存在除草剂残留。

近年来,辽宁省持续加强水环境监管力度,有力推动了水环境功能区水质改善,但仍有研究报道称辽宁所辖地表水水域及近岸海域表层水体中存在多种痕量污染物残留^[16~19],其环境风险压力依然存在。Dong 等^[20]在对大连市饮用水源地化学农药残留量调查中发现,碧流河水库表层水体中检出除草剂阿特拉津和乙草胺,最高浓度分别达 $323 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $61.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Xie 等^[9]对辽东半岛近岸海域表层海水中抗生素和化学农药浓度水平开展调查,结果表明表层海水中存在杀菌剂、杀虫剂和除草剂残留。作为辽宁典型贝类增殖区,辽东湾西部海域和黄海东北部海域表层海水中 CUPs 的浓度水平及分布特征有待研究。因此,本研究采用超高效液相色谱-串联质谱仪分析上述海域表层海水中 14 种 CUPs 的浓度水平,利用主成分分析探讨检出 CUPs 残留的可能来源,并通过风险商法评估其潜在生态风险,以期对 CUPs 对辽宁所辖近岸海域生态效应的进一步研究提供科学数据。

1 材料与方法

1.1 化学品与试剂

14 种化学农药标准品均购于山东滨农科技有限公司,包括 3 种杀菌剂:噻菌灵、甲霜灵和三唑醇;4 种杀虫剂:异丙威、吡虫啉、噻虫嗪和吡虫啉;7 种

除草剂:西玛津、阿特拉津、除草定、乙草胺、异丙甲草胺、甲磺隆和磺酰磺隆;替代物阿特拉津-d5 和内标甲氧苄啶-d3 购于天津阿尔塔科技有限公司;乙腈和甲醇为 HPLC 级(美国 Sigma-Aldrich);甲酸为 LC/MS 级(美国 Fisher Scientific Ltd.);盐酸为优级纯(天津科密欧试剂有限公司);乙二胺四乙酸二钠盐(Na_2EDTA)为分析纯(天津凯美尔化学试剂有限公司);实验过程用水为超纯水(Milli-Q water, $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25°C)。

1.2 样品采集

于 2019 年 8 月在辽东湾西部和黄海东北部海域共采集 33 个站位表层海水样品,采样站位如图 1 所示。采样方法依照《海洋监测技术规程》(HY/T 147.1-2013)中有机污染物样品采集方式进行采集,每个站位采集 1.5 L 表层海水样品,采集深度为水面以下 0.5 m 处,置于棕色玻璃样品瓶中。样品采集后 4°C 冷藏保存,样品送至实验室后立刻进行样品前处理。

1.3 样品前处理

海水样品首先经 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤。取 1 L 过滤后海水加入盐酸将样品 pH 值调节至 3.0,加入 200 mg Na_2EDTA 以消除配合作用对目标物分析的影响,并加入 30 ng 阿特拉津-d5 作为回收率替代物。水样使用全自动固相萃取仪(Auto Trace 280, Thermo fisher)以 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率过活化后的 HLB 萃取小柱(10 mL 甲醇和 15 mL 超纯水活化)进行富集,然后用 10 mL 超纯水淋洗,5 mL 甲



图 1 采样站位分布示意

Fig. 1 Location of sampling sites

醇分 2 次洗脱,用氮气将洗脱液吹至 300 μL . 加入 30 ng 甲氧苄啶-d3 和 700 μL 超纯水,过 0.2 μm 的 PTFE-Q 滤膜,涡旋混匀后待测.

1.4 仪器分析

使用 C18 色谱柱(Waters Acquity, 50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)分离目标化合物,流动相为 0.1% 甲酸水溶液(A)和乙腈(B),流动相梯度为:0 ~ 1.0

min, 95% A; 1.0 ~ 5.5 min, 95% ~ 15% A; 5.5 ~ 6.0 min, 15% A; 6.0 ~ 6.1 min, 15% ~ 95% A; 6.1 ~ 9.5 min, 95% A. 流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 5 μL ,柱温保持在 40 $^{\circ}\text{C}$. 运用超高效液相色谱串联三重四级杆质谱(Waters Xevo TQ-S),ESI 正离子扫描模式及多反应离子监测模式(MRM)对目标化合物进行分析,质谱检测参数见表 1.

表 1 14 种目标化合物的 MS/MS 检测参数¹⁾

Table 1 MS/MS parameters of 14 target compounds

农药名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
噻菌灵	2.25	202.0	126.0, 175.0*	30, 30	20, 20
噻虫嗪	2.57	292.0	132.0*, 211.0	30, 30	16, 8
吡虫啉	2.87	256.1	175.1*, 209.2	2, 2	20, 14
吡虫清	3.01	223.0	56.0*, 123.0	30, 30	21, 30
除草定	3.43	261.1	187.9*, 205.0	2, 2	28, 16
西玛津	3.49	202.0	124.0*, 132.0	30, 30	15, 15
甲磺隆	3.67	382.0	141.0, 167.0*	30, 30	20, 15
阿特拉津	3.93	216.2	132.1*, 174.1	30, 30	20, 15
甲霜灵	4.00	280.0	220.0*, 248.0	30, 30	17, 14
磺酰磺隆	4.06	471.0	211.0, 261.0*	30, 30	20, 15
异丙威	4.10	194.0	94.9*, 152.0	30, 30	18, 11
三唑醇	4.33	296.1	70.1*	4, 4	16
乙草胺	4.88	270.2	148.2*, 224.2	25, 30	20, 10
异丙甲草胺	4.88	284.2	176.2*, 252.1	2, 2	24, 14

1) *表示用于定量测定的离子

1.5 质量控制与保证(QA/QC)

为避免污染,采样前采样工具和棕色样品瓶均使用超纯水和甲醇进行清洗并干燥. 本实验过程中使用程序空白检查样品采集、储存、运输和提取过程中的污染,并通过加入甲氧苄啶-d3 作为内

标进行目标化合物定量. 利用人工海水进行加标回收实验,加标水平为 20 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (低浓度)和 200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (高浓度),每个浓度设 3 个平行. 14 种 CUPs 的方法定量限、回收率及相对标准偏差如表 2 所示.

表 2 目标化合物方法定量限和回收率

Table 2 Limits of quantification and recoveries of target compounds

分类	农药名称	定量限 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	低浓度水平			高浓度水平		
			添加量 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 /%	RSD($n=3$) /%	添加量 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 /%	RSD($n=3$) /%
杀菌剂	噻菌灵	0.1	20	67.7	5.5	200	119.5	6.8
	甲霜灵	0.1	20	108.8	0.5	200	93.2	6.9
	三唑醇	0.3	20	90.7	8.6	200	128.4	2.8
杀虫剂	异丙威	0.5	20	87.8	9.1	200	88.0	3.6
	吡虫清	1.0	20	95.8	5.6	200	106.8	8.1
	噻虫嗪	0.6	20	73.0	8.5	200	132.1	8.0
	吡虫啉	0.1	20	102.2	4.1	200	140.6	5.4
	西玛津	0.2	20	98.8	1.3	200	109.5	6.4
除草剂	阿特拉津	0.1	20	107.2	2.6	200	111.4	4.4
	除草定	0.1	20	99.2	6.7	200	114.7	6.8
	乙草胺	0.2	20	85.8	6.4	200	100.3	1.8
	异丙甲草胺	0.1	20	90.3	5.0	200	91.9	3.1
	甲磺隆	0.1	20	133.5	11.7	200	105.2	8.7
	磺酰磺隆	0.1	20	106.7	3.8	200	108.2	9.6

1.6 风险评估方法

运用风险商法(risk quotient, RQ)评估在用化学

农药的潜在生态风险. 根据欧盟风险评价技术指导手册^[21],海水中单一污染物的风险商 RQ 可采用公

式(1)进行计算:

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (1)$$

式中,MEC(measured environmental concentration)为污染物在环境中的检测浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);PNEC(predicted no effect concentration)为预测无效应浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).当 $RQ < 0.01$ 时,认为污染物不存在风险;当 $0.01 \leq RQ < 0.1$ 时,认为污染物存在低风险;当 $0.1 \leq RQ < 1$ 时,认为污染物存在中等风险;当 $RQ \geq 1$ 时,则认为污染物存在高风险.PNEC可通过公式(2)计算^[22]:

$$PNEC = \frac{LC_{50} \text{ or } EC_{50}}{AF} \quad (2)$$

式中, LC_{50} (lethal concentration 50)为半数致死浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); EC_{50} (effective concentration 50)为半数有效浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);AF为风险评估因子,当可查阅到3个不同营养级中至少一个 LC_{50}/EC_{50} 计算

PNEC时,AF取值为1 000^[23].

1.7 数据处理

采用 Excel 2007 进行数据处理,SPSS 21.0 进行统计学分析,Origin 2019、Arcgis 10.0 和 Surfer 11 进行绘图.

2 结果与讨论

2.1 表层海水中 CUPs 浓度水平

辽东湾西部海域和黄海东北部海域 33 个站位表层海水样品中共检出 7 种目标化合物,包括:甲霜灵、三唑醇、吡虫清、西玛津、阿特拉津、乙草胺和异丙甲草胺.其余 7 种化学农药检测结果均低于定量限,分析其原因可能是由于使用量较低或在海水中易降解.7 种检出 CUPs 在不同站位表层海水中的浓度如图 2 所示.辽宁典型海域表层海水中检出 CUPs 浓度范围及检出率见表 3.

辽东湾西部海域和黄海东北部海域表层海水检

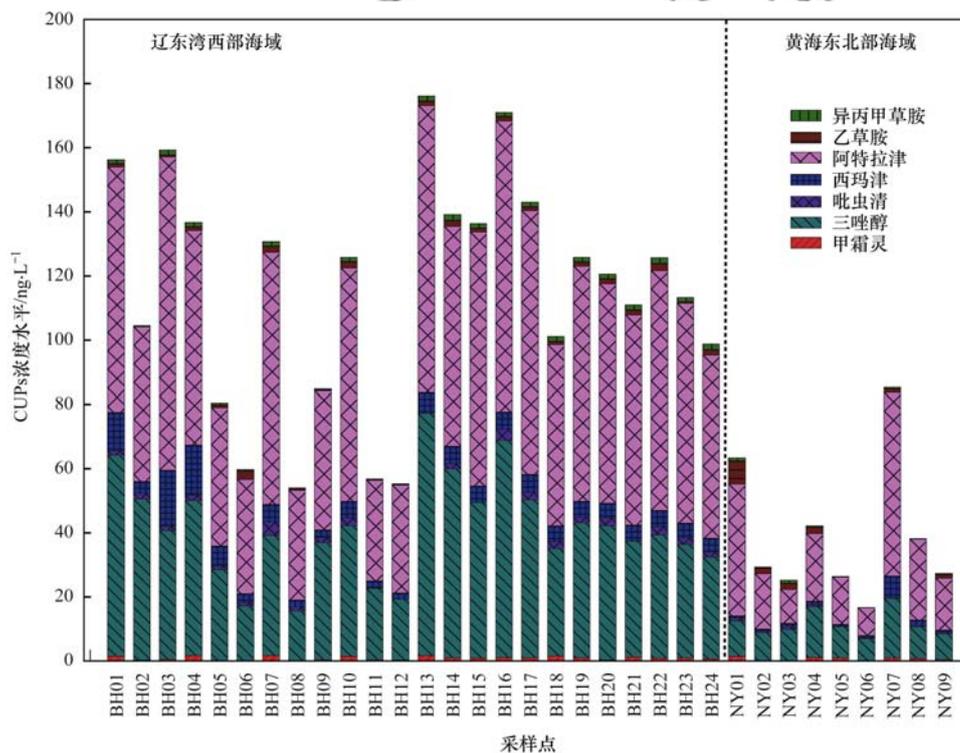


图 2 不同站位表层海水中在用化学农药浓度水平

Fig. 2 Concentrations of CUPs detected in surface seawaters of different sampling sites

测出 2 种杀菌剂甲霜灵和三唑醇,其中 90.3% 采样站位表层海水中检测出甲霜灵,但检出浓度较低(辽东湾西部海域和黄海东北部海域检出浓度均值分别为 $0.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).三唑醇在研究海域检出率高达 100%,浓度范围分别为 $15.7 \sim 75.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (辽东湾西部海域)和 $7.0 \sim 18.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (黄海东北部海域),占农药总检出浓度的 35.3% 和 27.8%.三唑醇作为一种高效广谱杀菌剂,通过影响

真菌麦角甾醇的生物合成,控制作物上的真菌和防治白粉病等病害,可在环境中持续存在超过 240 d^[24],但目前海水环境中三唑醇的残留问题未受到广泛关注.吡虫清作为氯化烟酰胺类杀虫剂的代表,在美国溪流^[25]、加拿大草原湿地^[26]及澳大利亚河流^[27]等水体中均被检出,其在研究海域的检出浓度较低(辽东湾西部海域 $< \text{LOQ} \sim 4.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,黄海东北部海域 $< \text{LOQ} \sim 1.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).阿特拉津和西玛

表 3 研究海域表层海水中在用化学农药浓度水平¹⁾

Table 3 Concentration levels of CUPs in the surface seawater of the research area

农药名称	辽东湾西部海域				黄海东北部海域			
	浓度范围 /ng·L ⁻¹	均值 /ng·L ⁻¹	中位值 /ng·L ⁻¹	检出率 /%	浓度范围 /ng·L ⁻¹	均值 /ng·L ⁻¹	中位值 /ng·L ⁻¹	检出率 /%
甲霜灵	< LOQ ~ 1.8	0.9	0.95	91.7	< LOQ ~ 1.5	0.7	0.8	88.9
三唑醇	15.7 ~ 75.4	40.7	39.3	100	7.0 ~ 18.5	11.0	9.8	100
吡虫清	< LOQ ~ 4.2	1.6	1.6	79.1	< LOQ ~ 1.0	0.4	0.4	88.9
西玛津	1.9 ~ 17.4	5.7	4.9	100	0.6 ~ 6.6	1.5	0.7	100
阿特拉津	31.5 ~ 97.6	63.7	68.4	100	8.8 ~ 57.2	23.6	17.3	100
乙草胺	0.2 ~ 2.8	1.3	1.3	100	< LOQ ~ 7.3	1.8	1.2	66.7
异丙甲草胺	0.2 ~ 1.8	1.1	1.4	100	< LOQ ~ 1.0	0.4	0.3	77.8

1) LOQ (limit of quantification) 表示定量限

津是全球使用量较大的除草剂,由于痕量残留即可影响水生生物的生长繁殖,从而通过食物链影响人类健康^[28],美国和欧盟将它们认定为内分泌干扰物,实行限制或禁止使用^[29]。然而,由于阿特拉津和西玛津在环境中持久存在,目前仍然可在美国和欧盟的水环境样本中被检出^[30, 31]。我国长江三角洲区域表层水体中也检测出阿特拉津,浓度高达1 726 ng·L⁻¹^[32]。本研究中,阿特拉津在7种检出在用农药中浓度最高(辽东湾西部海域31.5~97.6 ng·L⁻¹,黄海东北部海域8.8~57.2 ng·L⁻¹),分别占农药总检出浓度的60.0%和55.5%,辽东湾西部海域阿特拉津浓度与莱州湾海域海水样品中阿特拉津的调查结果(6.82~83.0 ng·L⁻¹)^[15]相近,而黄海东北部海域阿特拉津浓度与海州湾调查结果(3.9~61.9 ng·L⁻¹)^[8]相近。西玛津浓度(辽东湾西部海域1.9~17.4 ng·L⁻¹,黄海东北部海域0.6~6.6 ng·L⁻¹)则均高于莱州湾和海州湾海水样品中西玛津的调查结果^[8, 15]。此外,乙草胺和异丙甲草胺虽然检出浓度较低,但在辽东湾西部海域检出率均为100%。本研究结果与Xie等^[9]对辽东半岛近岸海域表层海水调查结果相比,三唑醇、阿特拉津和西玛津这3种CUPs均呈现出辽东湾西部海域浓度均值高于辽东半岛近岸海域2~4倍,黄海东北部海域与辽东半岛近岸海域的浓度均值相近的特征,而两项调查中乙草胺和异丙甲草胺的浓度中位值均低于1.7 ng·L⁻¹。

2.2 表层海水中 CUPs 分布特征

辽东湾西部海域检出CUPs浓度(54.1~176.1 ng·L⁻¹)普遍高于黄海东北部海域(16.7~85.3 ng·L⁻¹),这可能与污染物陆源输入、大洋环流和水体交换能力等方面因素有关。根据文献^[33],辽东湾西部海域毗邻城市葫芦岛、锦州和盘锦的农作物播种面积及耕地灌溉面积均高于黄海东北部采样站位毗邻城市丹东。由于杀菌剂、杀虫剂和除草剂等农药在作物种植中的使用日益增加^[34],由此推断辽东

湾西部农药陆源排放量可能高于黄海东北部。此外,受黄海暖流(Yellow Sea warm current, YSWC)影响,辽宁所辖黄渤海海域呈现出复杂的水文特征^[35]。YSWC进入黄海北部后,方向转西,经辽东半岛南端老铁山进入渤海湾,在渤海湾分流为南北两支,北支沿辽东湾西海岸北上,深入辽东湾内^[36]。由于渤海湾对YSWC的分流作用,使得辽东湾海域水体交换能力明显减弱,从而使得辽东湾西部海域海水稀释化学农药残留的能力弱于黄海东北部开放海域。

入海河流对辽宁典型海域近岸表层海水中CUPs的贡献度较大,体现在CUPs总检出浓度高值区主要分布在河流入海口附近站位(图3)。辽东湾河流入海口区域表层海水采样站位中CUPs检出浓度最高的站位是BH13(176.1 ng·L⁻¹),毗邻六股河口,然后依次为大凌河口BH03(159.3 ng·L⁻¹)>辽河口BH01(156.2 ng·L⁻¹)>五里河口BH07(130.7 ng·L⁻¹)>兴城西河口BH10(125.8 ng·L⁻¹)>小凌河口BH05(80.5 ng·L⁻¹)。近几年来小凌河断流,减少了陆源对毗邻海域的污染输入,可能是小凌河口较辽东湾其他河流入海口区域CUPs污染程度低的原因之一。黄海东北部海域鸭绿江口NY01农药检出浓度(63.4 ng·L⁻¹)与大洋河口NY07农药检出浓度(85.3 ng·L⁻¹)相差不大,但超过了辽东湾内部分站位农药检出浓度,因此也应该予以关注。此外,不同采样站位检出CUPs总浓度呈现向海递减的趋势(图3),尤其是辽东湾西部BH16~BH18、BH19~BH21和BH22~BH24取样断带以及黄海东北部的3个取样断带均呈现出较大的浓度梯度差(图2)。这可能是因为化学农药排放入海后,大洋环流和分子扩散可输送和稀释农药污染物,海洋中悬浮颗粒物或沉积物同时对污染物具有吸附效应。此外,化学农药的水解、光解或生物降解等也会进一步降低污染物的含量。

2.3 表层海水中 CUPs 来源分析

为了界定研究海域内化学农药残留的主要来

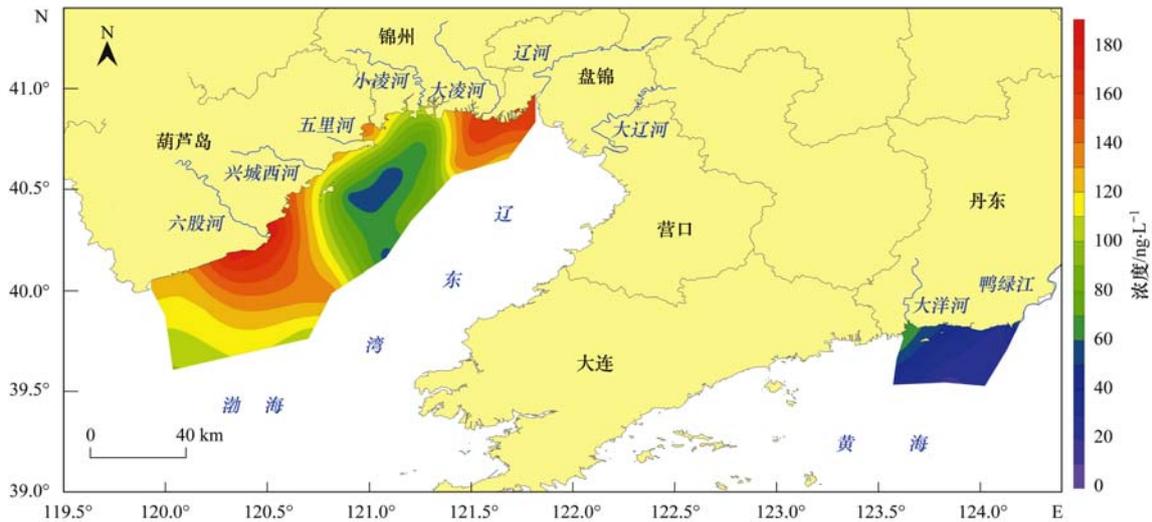


图3 研究海域表层海水中在用化学农药浓度的水平分布

Fig. 3 Horizontal distribution of CUPs concentrations in the surface seawater of the research area

源,以 7 种检出 CUPs 浓度作为变量,利用 SPSS 21.0 主成分分析(PCA)进行主成分提取,经 varimax 旋转后,共提取 2 个主成分(PC),分别占总方差的 54.93% (PC1)和 17.44% (PC2),结果如图 4 所示。由图 4(a)载荷图可知,PC1 包括甲霜灵、三唑醇、吡虫清、西玛津、阿特拉津和异丙甲草胺,PC2 为乙草胺。PC1 各组分均为农田中广泛使用的杀菌剂、杀虫剂和除草剂。Wang 等^[7]的研究表明,未被利用的农药可随农田退水经地表径流输入至水环境中,而在处理化学农药生产厂废水的污水处理厂排水中也检测到相关农药残留^[37]。因此,推断 PC1 各组分可能主要来源于农田退水经地表径流输入和化学农药生产厂废水未完全处理后排放等陆源污染。如图 4(b) 站位贡献度得分所示,辽东湾西部海域陆源排放污染贡献度普遍高于黄海东北部海域。乙草胺作为 PC2 组分,其主要贡献度来自于黄海东北部海域,其

中鸭绿江口 NY01 站位对 PC2 的贡献度最高。乙草胺作为一种选择性芽前除草剂,常在水果种植前或出苗前进行表土喷雾,有文献报道称水果中可检测出较高浓度乙草胺^[38]。由于黄海东北部海域采样站位毗邻丹东市,丹东市盛产草莓和杏梅等水果,由此推断,水果种植业可能是 PC2 的重要来源。

2.4 表层海水中 CUPs 的潜在生态风险

选取微藻、无脊椎动物和鱼类这 3 个不同营养级作为 7 种检出 CUPs 的风险评估对象,查阅美国生态毒理数据库(ECOTOX)所对应敏感物种的 LC_{50} 或 EC_{50} 值如表 4 所示,其中由于缺乏甲霜灵和三唑醇对营养级海洋物种的 LC_{50} 或 EC_{50} 相关数据,采用淡水物种的毒性数据代替进行潜在生态风险评估。辽宁典型海域 7 种 CUPs 对不同营养级敏感物种的潜在生态风险分析结果如图 5 所示。

由图 5 可见,除草剂残留对辽宁典型海域的潜

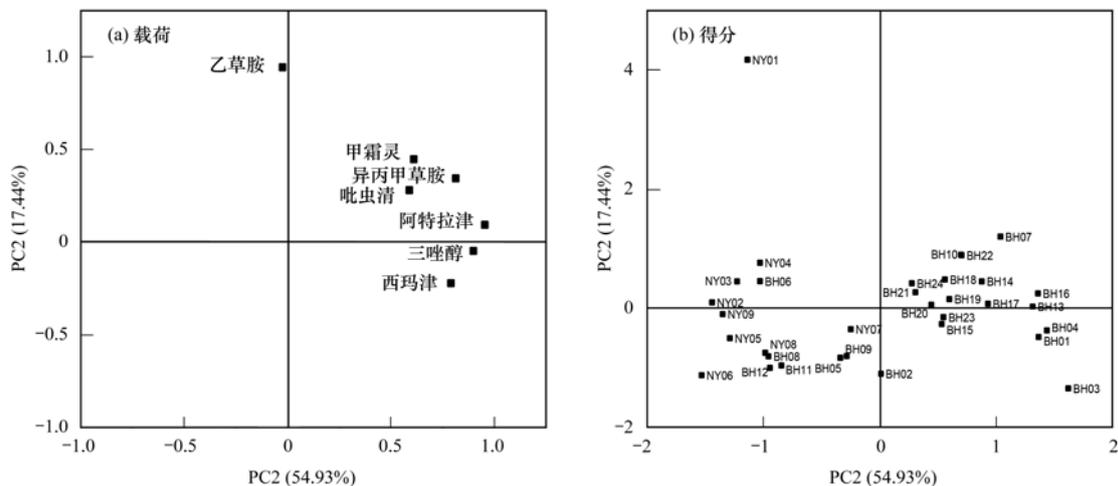


图4 在用化学农药主成分分析载荷与得分

Fig. 4 Loading plot and score plot of the principal component analysis for the CUPs

表 4 7 种在用化学农药对微藻、无脊椎动物和鱼类的毒理数据
Table 4 Toxicity data for seven types of CUPs on algae, invertebrates, and fish

农药名称	营养级	敏感物种	时间/d	LC ₅₀ /EC ₅₀ /μg·L ⁻¹	暴露途径	PNEC /ng·L ⁻¹
甲霜灵	微藻	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	4	6 249	淡水	6 249
	无脊椎动物	<i>Crassostrea virginica</i>	4	4 400	海水	4 400
	鱼类	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	4	27 000	淡水	27 000
三唑醇	微藻	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	4	5 510	海水	5 510
	无脊椎动物	<i>Daphnia magna</i>	2	2 500	淡水	2 500
	鱼类	<i>Lepomis macrochirus</i>	4	15 000	淡水	15 000
吡虫清	微藻	<i>Skeletonema costatum</i>	5	1 000	海水	1 000
	无脊椎动物	<i>Crassostrea virginica</i>	4	41 000	海水	41 000
	鱼类	<i>Cyprinodon variegatus</i>	4	100 000	海水	100 000
西玛津	微藻	<i>Skeletonema costatum</i>	5	600	海水	600
	无脊椎动物	<i>Crassostrea virginica</i>	7	1 000	海水	1 000
	鱼类	<i>Morone saxatilis</i>	4	3 000	海水	3 000
阿特拉津	微藻	<i>Skeletonema costatum</i>	5	24	海水	24
	无脊椎动物	<i>Crassostrea virginica</i>	2	1 000	海水	1 000
	鱼类	<i>Leiostomus xanthurus</i>	4	1 000	海水	1 000
乙草胺	微藻	<i>Skeletonema costatum</i>	4	3-4	海水	3-4
	无脊椎动物	<i>Americamysis bahia</i>	4	2 200	海水	2 200
	鱼类	<i>Cyprinodon variegatus</i>	4	2 100	海水	2 100
异丙甲草胺	微藻	<i>Skeletonema costatum</i>	5	110	海水	110
	无脊椎动物	<i>Americamysis bahia</i>	4	1 410	海水	1 410
	鱼类	<i>Cyprinodon variegatus</i>	4	17 000	海水	17 000

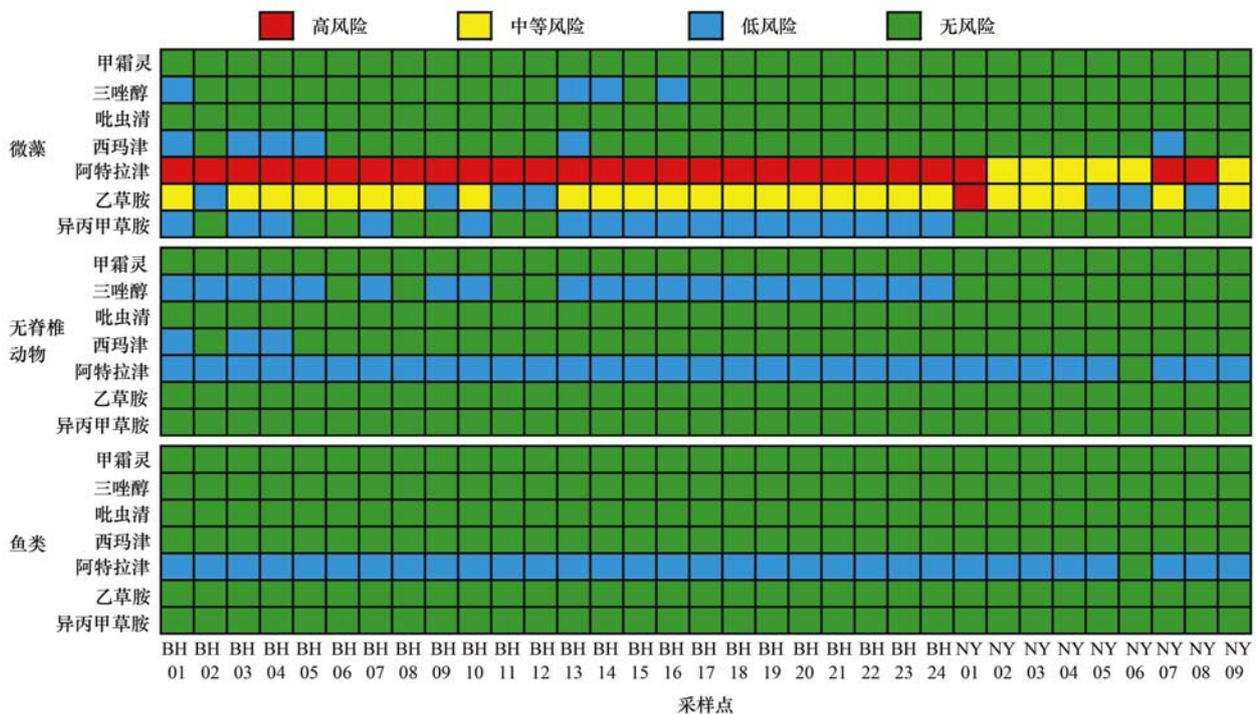


图 5 7 种在用化学农药风险商值
Fig. 5 Risk quotients (RQs) of seven types of CUPs

在生态风险高于杀菌剂和杀虫剂. 阿特拉津对辽东湾西部海域微藻风险处于高风险水平, 对黄海东北部海域微藻风险处于中等-高风险水平 (高风险比例为 33.3%), 其对研究海域 97.0% 站位的无脊椎动物和鱼类也存在低风险, 与 Xie 等^[9] 的研究结果一致. 尽管乙草胺在研究海域检出浓度较低, 其对微藻

敏感物种中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*) 这一辽东湾优势种^[39] 的风险却值得关注 (高风险比例 3.0%, 中等风险比例 75.8%, 低风险比例 21.2%). 除草剂西玛津、异丙甲草胺和杀菌剂三唑醇对辽东湾西部海域微藻存在低风险 (比例分别为 20.8%、70.8% 和 16.7%), 与此同时, 西玛津和三唑醇对无

脊椎动物也存在低风险. 杀菌剂甲霜灵和杀虫剂吡虫啉对微藻、无脊椎动物和鱼类的 RQ 值均低于 0.01, 说明这两种污染物可能不会对水生生物造成不良影响. 尽管痕量除草剂残留对无脊椎动物存在较低风险, 但由于其对微藻具有中等-高生态风险, 可对藻类群落结构造成影响, 间接影响滤食性贝类能量供给, 从而对研究海域贝类增殖造成潜在的生态风险, 因此应予以重点关注. 此外, 由于缺乏多种化学农药同时作用的毒性数据, 并未对 7 种检出 CUPs 混合毒性进行计算, 未来应关注痕量污染物协同作用于不同营养级敏感生物所产生的风险.

3 结论

(1) 辽宁典型海域表层海水中共检出 7 种 CUPs, 总浓度范围为 $16.7 \sim 176.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 其中含量最高为阿特拉津和三唑醇, 在研究海域检出率为 100%, 浓度范围分别为 $8.8 \sim 97.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.0 \sim 75.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 占 7 种 CUPs 总检出浓度的 56.0% 和 34.5%.

(2) 辽东湾西部海域检出农药浓度普遍高于黄海东北部海域. 河流入海口区域浓度较高, CUPs 残留量呈向海递减的趋势.

(3) 主成分分析筛选出 2 个总贡献度为 72.37% 的主成分, 第一组分含 6 种 CUPs, 主要来源于农田退水经地表径流输入和化学农药生产厂废水未完全处理后排放等陆源污染; 第二组分乙草胺可能主要来源于水果种植业施用.

(4) 除草剂阿特拉津和乙草胺对辽宁典型海域微藻敏感物种存在中等-高风险. 7 种检出 CUPs 对研究海域内无脊椎动物和鱼类的风险则处于较低水平.

参考文献:

- [1] Wang S R, Salamova A, Hites R A, *et al.* Spatial and seasonal distributions of current use pesticides (CUPs) in the atmospheric particulate phase in the Great Lakes region [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(11): 6177-6186.
- [2] Stehle S, Schulz R. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, **112**(18): 5750-5755.
- [3] 欧阳威, 鞠欣妍, 高翔, 等. 考虑面源污染的农业开发流域生态安全评价研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38**(3): 1194-1200.
- Ouyang W, Ju X Y, Gao X, *et al.* Ecological security assessment of agricultural development watershed considering non-point source pollution [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38**(3): 1194-1200.
- [4] Derbalah A, Chidya R, Jadoon W, *et al.* Temporal trends in organophosphorus pesticides use and concentrations in river water in Japan, and risk assessment [J]. *Journal of Environmental Science*, 2019, **79**: 135-152.
- [5] Kouzayha A, Al Ashi A, Al Akoum R, *et al.* Occurrence of pesticide residues in Lebanon's water resources [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, **91**(5): 503-509.
- [6] Sun C, Chen L, Zhai L M, *et al.* National assessment of spatiotemporal loss in agricultural pesticides and related potential exposure risks to water quality in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **677**: 98-107.
- [7] Wang R Y, Luo Y Z, Chen H J, *et al.* Environmental fate and impact assessment of thiobencarb application in California rice fields using RICEWQ [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **664**: 669-682.
- [8] 张望, 范广宇, 孟祥龙, 等. 海州湾沿海岸水中 21 种除草剂的分布特征 [J]. *江苏农业科学*, 2019, **47**(23): 289-294.
- Zhang W, Fan G Y, Meng X L, *et al.* Distribution characteristics of 21 herbicides in seawater along coast of Haizhou Bay [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2019, **47**(23): 289-294.
- [9] Xie H J, Wang X P, Chen J W, *et al.* Occurrence, distribution and ecological risks of antibiotics and pesticides in coastal waters around Liaodong Peninsula, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **656**: 946-951.
- [10] Zhang C, Hu R F, Shi G M, *et al.* Overuse or underuse? An observation of pesticide use in China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2015, **538**: 1-6.
- [11] Ouyang W, Cai G Q, Tysklind M, *et al.* Temporal-spatial patterns of three types of pesticide loadings in a middle-high latitude agricultural watershed [J]. *Water Research*, 2017, **122**: 377-386.
- [12] Jiao C, Chen L, Sun C, *et al.* Evaluating national ecological risk of agricultural pesticides from 2004 to 2017 in China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113778.
- [13] Zheng S L, Chen B, Qiu X Y, *et al.* Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong river and estuary in South China [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1177-1192.
- [14] Tang X Y, Yang Y, Tam N F Y, *et al.* Pesticides in three rural rivers in Guangzhou, China: spatiotemporal distribution and ecological risk [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(4): 3569-3577.
- [15] 徐英江, 刘慧慧, 任传博, 等. 莱州湾海域表层海水中三嗪类除草剂的分布特征 [J]. *渔业科学进展*, 2014, **35**(3): 34-39.
- Xu Y J, Liu H H, Ren C B, *et al.* Distributions of the triazine herbicides in the surface seawater of Laizhou Bay [J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2014, **35**(3): 34-39.
- [16] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe river basin, China [J]. *Environment Science*, 2017, **38**(11): 4553-4561.
- [17] Zhang Z M, Zhang H H, Zou Y W, *et al.* Distribution and ecotoxicological state of phthalate esters in the sea-surface microlayer, seawater and sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **240**: 235-247.
- [18] Du J, Zhao H X, Wang Y, *et al.* Presence and environmental risk assessment of selected antibiotics in coastal water adjacent to mariculture areas in the Bohai Sea [J]. *Ecotoxicology and*

- Environmental Safety, 2019, **177**: 117-123.
- [19] Zhang A G, Zhao S L, Wang L L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, **113**(1-2): 592-599.
- [20] Dong W W, Zhang Y, Quan X. Health risk assessment of heavy metals and pesticides: a case study in the main drinking water source in Dalian, China[J]. Chemosphere, 2020, **242**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125113.
- [21] European Commission. Technical guidance document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances[A]. In: Commission Regulation (EC) No 1488/94 and Directive 98/8/EC, Part II [M]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1996.
- [22] Li W H, Shi Y L, Gao L H, *et al.* Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian lake in North China[J]. Chemosphere, 2012, **89**(11): 1307-1315.
- [23] Palma P, Köck-Schulmeyer M, Alvarenga P, *et al.* Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal)[J]. Science of the Total Environment, 2014, **488-489**: 208-219.
- [24] Bromilow R H, Evans A A, Nicholls P H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations[J]. Pest Management Science, 1999, **55**(12): 1129-1134.
- [25] Hladik M L, Kolpin D W. First national-scale reconnaissance of neonicotinoid insecticides in streams across the USA [J]. Environmental Chemistry, 2016, **13**(1): 12-20.
- [26] Main A R, Michel N L, Headley J V, *et al.* Ecological and landscape drivers of neonicotinoid insecticide detections and concentrations in Canada's prairie wetlands [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(14): 8367-8376.
- [27] Sánchez-Bayo F, Hyne R V. Detection and analysis of neonicotinoids in river waters-development of a passive sampler for three commonly used insecticides[J]. Chemosphere, 2014, **99**: 143-151.
- [28] LeBaron H, McFarland C J E, Burnside O, *et al.* The triazine herbicides 50 years revolutionizing agriculture[M]. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [29] Sass J B, Colangelo A. European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use[J]. International Journal of Occupational and Environmental Health, 2006, **12**(3): 260-267.
- [30] Carriger J F, Castro J, Rand G M. Screening historical water quality monitoring data for chemicals of potential ecological concern; hazard assessment for selected inflow and outflow monitoring stations at the water conservation areas, South Florida [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, **227**(1): 27.
- [31] Herrero-Hernández E, Rodríguez-Cruz M S, Pose-Juan E, *et al.* Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain) [J]. Science of the Total Environment, 2017, **609**: 161-171.
- [32] Peng Y, Fang W D, Krauss M, *et al.* Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, distribution, ecological risk [J]. Environmental Pollution, 2018, **241**: 484-493.
- [33] 辽宁省统计局. 辽宁统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [34] Ouyang W, Cai G Q, Huang W J, *et al.* Temporal-spatial loss of diffuse pesticide and potential risks for water quality in China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **541**: 551-558.
- [35] Ren J L, Zhang J, Li J B, *et al.* Dissolved aluminum in the Yellow Sea and East China Sea-Al as a tracer of Changjiang (Yangtze river) discharge and Kuroshio incursion [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2006, **68**(1-2): 165-174.
- [36] 王利波, 杨作升, 张荣平, 等. 南黄海中部泥质区 ZY2 孔 6200 年以来的海表温度记录及黄海暖流变化的影响[J]. 科学通报, 2011, **56**(15): 1213-1220.
Wang L B, Yang Z S, Zhang R P, *et al.* Sea surface temperature records of core ZY2 from the central mud area in the South Yellow Sea during last 6200 years and related effect of the Yellow Sea warm current [J]. Chinese Science Bulletin, 2011, **56**(15): 1213-1220.
- [37] Jones L, Kinsella B, Forde K, *et al.* A robust analytical method for the determination of pesticide residues in wastewater [J]. Analytical Methods, 2017, **9**(28): 4167-4174.
- [38] Slowik-Borowiec M, Szyrka E, Kurdziel A, *et al.* Assessment of the pesticide residue occurrence in fruit from the south-eastern region of Poland during 2010-2011 seasons [J]. Journal of Fruit and Ornamental Plant Research, 2012, **20**(2): 119-126.
- [39] 宋伦, 宋广军, 王年斌, 等. 辽东湾网采浮游植物粒级结构的胁迫响应 [J]. 中国环境科学, 2015, **35**(9): 2764-2771.
Song L, Song G J, Wang N B, *et al.* The stress response of net phytoplankton biomass size structure in Liaodong Bay [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(9): 2764-2771.

CONTENTS

Contributors to Air Pollutant Emission Changes in Autumn and Winter in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	TANG Qian, ZHENG Bo, XUE Wen-bo, <i>et al.</i> (1591)
Characteristics and Meteorological Factors of Complex Nonattainment Pollution of Atmospheric Photochemical Oxidant (O_x) and $PM_{2.5}$ in the Pearl River Delta Region, China	YAN Feng-hua, CHEN Wei-hua, CHANG Ming, <i>et al.</i> (1600)
Source Apportionment of Ozone Pollution in Guangzhou; Case Study with the Application of Lagrangian Photochemical Trajectory Model	PEI Cheng-lei, MU Jiang-shan, ZHANG Ying-nan, <i>et al.</i> (1615)
Chemical Composition and Source Analysis of $PM_{2.5}$ in Yuncheng, Shanxi Province in Autumn and Winter	ZHAO Qing, LI Xing-ru, WANG Guo-xuan, <i>et al.</i> (1626)
Temporal Trend of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere Within 24 Hours After Snowfall	FAN Hui-ze, ZHU Fu-jie, HU Peng-tuan, <i>et al.</i> (1636)
Determination Method and Characteristics of Particle Size Multiplier of $PM_{2.5}$ in Road Dust	LI Dong, CHEN Jian-hua, ZHANG Yue-fan, <i>et al.</i> (1642)
Source Profiles and Impact of VOCs Based on Production Processes in Foundry Industries	GAO Shuang, LI Shi-bei, BO Xin, <i>et al.</i> (1649)
Emission Characteristics and Toxicity Effects of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal-Fired and Waste Incineration Power Plants	NI Xiu-feng, WANG Ru-wei, CAI Fei-xuan, <i>et al.</i> (1660)
Concentration and Particle Size Distribution Characteristics of Microbial Aerosol and Bacterial Community Structure During Spring in Lanzhou City, China	ZHAO Wei, LI Jie, XIE Hui-na, <i>et al.</i> (1668)
Optimization Method and Case Study of Air Pollution Emission Spatial Pattern	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, CHANG Shu-cheng, <i>et al.</i> (1679)
Influence of $PM_{2.5}$ Pollution on Health Burden and Economic Loss in China	LI Yong, LIAO Qin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1688)
Identify the Nitrate Sources in Different Land Use Areas Based on Multiple Isotopes	JIN Zan-fang, HU Jing, WU Ai-jing, <i>et al.</i> (1696)
Hydrochemical Characteristic and Their Controlling Factors in the Yarkant River Basin of Xinjiang	ZHANG Jie, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, <i>et al.</i> (1706)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Water of Lijiang River Basin	HUANG Hong-wei, XIAO He, WANG Dun-qiu, <i>et al.</i> (1714)
Changes in Concentrations and Pollution Levels of Trace Elements of Floodplain Sediments of Poyang Lake Basin in Recent Twenty Years	LI Kuo, YANG Ke, PENG Min, <i>et al.</i> (1724)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics in the Shallow Groundwater of the Fenhe River Basin and Indicative Significance	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (1739)
Major Ionic Characteristics and Factors of Karst Groundwater at Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (1750)
Hydrochemistry Characteristics and Estimation of the Dissolved Inorganic Carbon Flux in the Caohai Lake Wetland Catchment of Guizhou Province	CAO Xing-xing, WU Pan, YANG Shi-di, <i>et al.</i> (1761)
Concentration Levels and Potential Ecological Risks of Current Use Pesticides in the Surface Seawater of Typical Liaoning Sea Areas	DU Jing, HU Chao-kui, XIE Huai-jun, <i>et al.</i> (1772)
Levels, Characteristics, and Potential Source of Micro(meso)plastic Pollution of Soil in Liaohe River Basin	HAN Li-hua, XU Li, LI Qiao-ling, <i>et al.</i> (1781)
PAHs Pollution Characteristics and Source Analysis of Typical Lake and Reservoir Sediments in Jin-Ji-Liao Area	WU Peng, LU Yi-ren, LI Hui, <i>et al.</i> (1791)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Rivers and Water Body Around Taihu Lake	ZHANG Wen-ping, ZHANG Zhen-fei, GUO Chang-sheng, <i>et al.</i> (1801)
Spatiotemporal Distributions and Ecological Risk Assessments of Typical Antibiotics in Surface Water of Taihu Lake	DING Jian-nan, LIU Shu-jiao, ZOU Jie-ming, <i>et al.</i> (1811)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Pollution and Risk Assessment of Nansi Lake in Huaihe River Basin	CHENG Yun-xuan, GAO Qiu-sheng, LI Jie, <i>et al.</i> (1820)
Distribution, Source, and Ecological Risk Evaluation of the PAHs and PCBs in the Sediments from Sanya River	ZHAN Yong, WEI Ting-ting, YE Hui-bin, <i>et al.</i> (1830)
Spatiotemporal Change and Source Apportionment of Non-point Source Nitrogen and Phosphorus Pollution Loads in the Three Gorges Reservoir Area	LI Ming-long, JIA Meng-dan, SUN Tian-cheng, <i>et al.</i> (1839)
Effect of the Combined Use of Denitrifying Bacteria, Calcium Nitrate, and Zirconium-Modified Zeolite on the Mobilization of Nitrogen and Phosphorus in Sediments and Evaluation of Its Nitrate-Nitrogen Releasing Risk	XIN Hui-min, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (1847)
Combined Remediation of Eutrophic Water by Phoslock® and Aerobic Denitrifying Bacteria	LI Bing-tang, ZHOU Zhi-qin, Ravi Naidu, <i>et al.</i> (1861)
Biodegradation of Algae-derived Organic Matter (I-DOM) from Lake Taihu	ZHANG Qiao-ying, SUN Wei, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1870)
Structure Characteristics and Driving Variables of Epilithic Algae Community in Lhasa River Basin of Qinghai-Tibet Plateau	WEI Jun-wei, LI Hong-ran, WANG Xing-zhong, <i>et al.</i> (1879)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter from Landscape River During Flood Season in Suzhou Based on EEMs and UV-vis	HE Jie, ZHU Xue-hui, WEI Bin, <i>et al.</i> (1889)
Adsorption and Desorption Behaviors of Antibiotics on TWP and PVC Particles Before and After Aging	FAN Xiu-lei, ZOU Ye-feng, LIU Jia-qiang, <i>et al.</i> (1901)
Synthesis of Magnetic Iron Modifying Biochar for Ammonia Nitrogen Removal from Water	WANG Fang-jun, SANG Qian-qian, DENG Ying, <i>et al.</i> (1913)
Seasonal Effects of Influent Ammonia Oxidizing Bacteria of Municipal Wastewater Treatment Plants on Activated Sludge System	YU Li-fang, WANG Yu, HUA Si-si, <i>et al.</i> (1923)
Analysis of Performance and Microbial Diversity of ANAMMOX Sludge Based on Particle Size Differentiation	WANG Xiao-tong, YANG Hong (1930)
Effects of Chlorine Dioxide Disinfection on the Profile of the Super Antibiotic Resistance Genes in a Wastewater Treatment Plant	CHENG Chun-yan, LI Hai-bei, LIANG Yong-bing, <i>et al.</i> (1939)
Effects of PES and 2,4-DCP on the Extracellular Polymeric Substances and Microbial Community of Anaerobic Granular Sludge	LIN Xu-meng, SU Cheng-yuan, WU Shu-min, <i>et al.</i> (1946)
Characteristics of Sludge and Associated Risk Assessment of Urban Sewage Treatment Plants	LI Juan, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan (1956)
Effects of Climate Warming on the Key Process and Index of Black Soil Carbon and Nitrogen Cycle During Freezing Period	WANG Zi-long, LIU Chuan-xing, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i> (1967)
Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Straw on the Migration and Fractions of Soil Heavy Metals in Rice-wheat Rotation System in Coastal Reclamation Areas	WANG Wei, ZHOU Jun-nan, TANG Yi-fan, <i>et al.</i> (1979)
Geochemical Survey Method of Land Quality in Land Parcel Scale City: A Case Study of the Initial Area of the Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, GUO Zhi-juan, LIU Fei, <i>et al.</i> (1989)
Potential Ecological Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Soil-crop System in Xiong'an New District	ZHOU Ya-long, YANG Zhi-bin, WANG Qiao-lin, <i>et al.</i> (2003)
Cadmium Accumulation Characteristics and Impacting Factors of Different Rice Varieties Under Paddy Soils with High Geological Backgrounds	DAI Zi-wei, FANG Cheng, SUN Bin, <i>et al.</i> (2016)
Effects of Different Exogenous Selenium Species Application on Growth and Cadmium Uptake of Pak Choi in Cadmium Contaminated Soil	LIU Yang, QI Ming-xing, WANG Min, <i>et al.</i> (2024)
Influencing Factors of Cadmium Bioaccumulation Factor in Crops	CHEN Jie, WANG Juan, WANG Yi-wen, <i>et al.</i> (2031)
Effects of Different Exogenous Plant Hormones on the Antioxidant System and Cd Absorption and Accumulation of Rice Seedlings Under Cd Stress	ZHANG Sheng-nan, HUANG Yi-zong, LI Yan, <i>et al.</i> (2040)
Effects of Different Organic Materials on Absorption and Translocation of Arsenic and Cadmium in Rice	LI Kai-ye, ZHAO Ting-ting, CHEN Jia, <i>et al.</i> (2047)
Soil Fungal Community Structure and Functional Diversity in a Copper Tailing Dam and Its Surrounding Areas	CHEN Jian-wen, ZHANG Hong, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (2056)
Potential of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, Biochar, and Combined Amendment on Sandy Soil Improvement Driven by Microbial Community	ZHANG Zhe-chao, YANG Jiu-yang, HAO Bai-hui, <i>et al.</i> (2066)
Animal Manure Fertilization Promotes Antibiotic Resistance Gene Dissemination Among Manure, Soil, and Vegetables	ZHANG Hong-na, DONG Meng-jie, ZHOU Yu-fa, <i>et al.</i> (2080)
Establishment and Application of Performance Evaluation and Obstacle Diagnosis Model for Regional Water Ecological Civilization Construction	WAN Bing-tong, BAO Xue-ying, ZHAO Jian-chang, <i>et al.</i> (2089)