

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律	刘俊, 楚碧武, 贺泓 (2505)
太原冬季 PM _{2.5} 影响霾污染的关键尺度谱特征	杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪博, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航 (2512)
盘锦市冬季 PM _{2.5} 水溶性离子特征及来源分析	张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟 (2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析	古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏 (2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋基烯的排放特征	金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干 (2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用	蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐 (2548)
亚热带农田和林地大气氨湿沉降与混合沉降比较	朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇 (2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估	卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强 (2566)
北京北运河河流生态系统健康评价	顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨 (2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析	董磊, 汤显强, 林莉, 郇超, 黎睿, 吴敏 (2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征	张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张炯 (2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价	方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇 (2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征	潘婊娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年 (2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源	孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅 (2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响	孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赞 (2632)
重庆雪玉洞滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义	曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘焯, 雷佳琪 (2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源: 以金佛山碧潭河为例	刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九雄, 王正雄, 段世辉 (2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义	李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟 (2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响	彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江 (2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素: 以紫坪铺水库为例	张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典 (2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子	郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑志明, 朱津永 (2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金胞藻生长和竞争影响的原位实验	王梦梦, 张伟, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿 (2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响	刘森, 陈开宁 (2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险	华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛 (2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除	柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送 (2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制	董秉直, 高昊旻, 胡孟柳 (2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性	于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷 (2740)
海藻酸钙/聚 N-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能	曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇 (2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性	龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森 (2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试	杨宏, 胡银龙 (2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能	安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志 (2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律	詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛 (2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化	李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东 (2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响	高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安 (2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析	孟璇, 潘杨, 章豪, 廖恒弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷 (2802)
四环素对人工粪堆好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响	时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源 (2810)
长期定位有机物还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响	袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新 (2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷 (2827)
¹³ C 脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入	孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔 (2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响	杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军 (2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布	吕建树, 何华春 (2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布	于元赫, 吕建树, 王亚梦 (2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及风险评价: 以临安市为例	郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军 (2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价	周艳, 陈楠, 邓绍坡, 王金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金 (2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及风险评价	张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋 (2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响	黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏 (2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响	王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽 (2911)
矿业活动影响稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险	田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波 (2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响	刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强 (2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征	李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞 (2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响	王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶 (2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征	许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉 (2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险	付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊 (2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态	孙秀峰, 施开放, 吴健平 (2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响	严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉 (2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性	朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华 (2991)
《环境科学》征订启事 (2527)	《环境科学》征稿简则 (2723)
信息 (2826, 2852, 2910)	

长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析

董磊^{1,2}, 汤显强^{1,2*}, 林莉^{1,2}, 酆超^{1,2}, 黎睿^{1,2}, 吴敏^{1,2}

(1. 长江水利委员会长江科学院, 武汉 430010; 2. 流域水资源与生态环境科学湖北省重点实验室, 武汉 430010)

摘要:持久性有机污染物(POPs)在我国地表水和沉积物等环境介质中被广泛检出,对生态环境和人类健康具有潜在的风险。针对现阶段长江经济带核心区域(武汉段)POPs的污染状况信息严重缺乏的问题,本文以使用量较大且环境中检出高的PAHs和PAEs为研究对象,通过对2016年长江武汉段干流15个采样点丰水期水体和沉积物中16种PAHs和6种PAEs污染物含量水平、分布特征和污染来源的系统分析。结果表明,长江武汉段2016年丰水期水体和沉积物中 $\sum$ PAHs浓度分别为20.8~90.4 ng·L⁻¹(均值40.7 ng·L⁻¹)和46.1~424.0 ng·g⁻¹(均值191.8 ng·g⁻¹), $\sum$ PAEs浓度分别为280.9~779.0 ng·L⁻¹(均值538.6 ng·L⁻¹)和1346.2~7641.1 ng·g⁻¹(均值3699.5 ng·g⁻¹)。PAHs和PAEs含量均低于国家地表水环境质量标准规定的限值,污染程度小。长江武汉段水体中PAHs以2~3环为主,沉积物中PAHs以2~3环和4环为主,水体和沉积物中PAEs以DEHP和DBP为主。基于比率及主成分分析,长江武汉段水体与沉积物中PAHs主要的来源为煤和生物质燃烧,以及石油来源;水体和沉积物中PAEs的主要来源于塑料和重化工工业,以及生活垃圾。水体及沉积物中两类典型POPs(PAHs和PAEs)对人类健康会产生潜在有害影响,需加强监控。研究成果可为长江(武汉段)环境保护提供基础数据和技术支撑。

关键词:长江武汉段;多环芳烃;邻苯二甲酸酯类;污染特征;来源分析

中图分类号:X522 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2018)06-2588-12 DOI:10.13227/j.hjxx.201710014

Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China

DONG Lei^{1,2}, TANG Xian-qiang^{1,2*}, LIN Li^{1,2}, LI Chao^{1,2}, LI Rui^{1,2}, WU Min^{1,2}

(1. Changjiang River Scientific Research Institute, Changjiang Water Resources Commission, Wuhan 430010, China; 2. Key Laboratory of Basin Water Resource and Eco-environmental Science in Hubei Province, Wuhan 430010, China)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs) have been detected extensively in water and sediments in China, causing potential risks to the environment and human beings. In this study, the content level, distribution characteristics, and pollution sources of PAHs and PAEs in the water and sediments collected from 15 sites in the Wuhan section of the Yangtze River in August of 2016 were analyzed systematically. The following conclusions were made. The total PAHs concentrations were 20.8-90.4 ng·L⁻¹ (mean value 40.7 ng·L⁻¹) in water and 46.1-424.0 ng·g⁻¹ (mean value 191.8 ng·g⁻¹) in the sediments, while for PAEs, they were 280.9-779.0 ng·L⁻¹ (mean value 538.6 ng·L⁻¹) in water and 1346.2-7641.1 ng·g⁻¹ (mean value 3699.5 ng·g⁻¹) in the sediment. Both PAH and PAE concentrations in water meet the Chinese national water environmental quality standard (GB 3838-2002) with a low degree of pollution. PAH monomers with two to three rings were dominant in water, while those with two to three rings and four rings were dominant in the sediment. DEHP and DBP were the dominant PAE pollutants in both the water and sediment. The ratio and principal component analysis showed that the main source of PAHs in water and the sediment were the emission from coal, biomass combustion, and petroleum sources, while the main sources of PAEs include the plastic and chemical industries and municipal solid wastes. Two types of POPs (PAHs and PAEs) in water and sediment have potentially detrimental effects on human health and monitoring needs to be strengthened. This research provides basic data and technical support for the protection of the Yangtze River.

Key words: Wuhan Section of the Yangtze River; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); phthalic acid esters (PAEs); pollution characteristics; source

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)理化性质稳定,难以降解,能长期存在于水、沉积物等各种环境介质中,毒性强且能长距离迁移,对人类健康会造成严重危害。多环芳烃(PAHs)和邻苯二甲酸酯类(PAEs)是两类典型的

收稿日期:2017-10-07; 修订日期:2017-11-24

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CKSF2016025/SH, CKSF2017062/SH);水利先进技术示范项目(SF-201602)

作者简介:董磊(1987~),男,硕士,工程师,主要研究方向为水环境监测和水环境治理, E-mail: dongleigushi@163.com

* 通信作者, E-mail: ckyshj@126.com

POPs. PAHs 具有致癌、致畸、致突变的“三致”毒性^[1,2], 美国联邦环保署将 16 种不带支链的 PAHs 列入优先控制污染物^[3], 其主要来源于含碳物质的不完全燃烧^[4]. PAEs 作为增塑剂被广泛使用^[5], 属于内分泌干扰物^[6,7].

长江武汉段是长江干流上人口最为密集和最重城市江段之一, 是武汉地区工农业生产和人民生活用水的主要水源地, 其水质直接影响着工业循环水系统的安全运行, 更为重要的是影响着农产品和饮用水安全. 长江武汉段 PAHs 和 PAEs 污染的相关文献报道主要集中在 2011 年前. 2005 年调查表明长江武汉段干流水相和沉积物中 $\sum$ PAHs 浓度分别为 322 ~ 6 235 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 303 ~ 3 995 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, PAHs 污染主要来源于燃烧源^[8,9]; $\sum$ PAEs 浓度分别为 34 ~ 456 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 151 700 ~ 450 000 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 长江武汉段 PAEs 污染处于中等偏上水平^[10]. 2011 年有研究报道长江武汉段水体 DBP 和 DEHP 浓度范围分别为 1 308 ~ 1 749 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值 1 383 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、1 371 ~ 1 536 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值 1 437 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 主要来源于废弃塑料制品等^[11]. 相关研究也表明 DBP 和 DEHP 在我国地表水中被普遍检出, 且检出浓度较高^[12~13]. 已有研究仅报道了长江武汉段单独 PAHs 或 PAEs 浓度分布、污染水平等, 但缺乏对长江武汉段水体及沉积物两类典型 POPs (PAEs 和 PAHs) 污染特征、来源的系统分析研究.

长江两岸密布重化工企业, 各类危、重污染源生产储运集中区与主要饮用水水源交替配置, 生态环境保护形势严峻. 国务院印发《关于依托黄金水道推动长江经济带发展的指导意见》, 强调长江经济带生态环境保护工作的重要性. 《长江经济带生态环境保护规划》指出“目前长江经济带污染物排放量大, 风险隐患多, 饮用水安全保障压力大”. 但现阶段关于长江经济带核心区域(武汉段)在不同环境介质中 POPs 研究工作却鲜有报道, 因此无法系统评价长江武汉段 POPs 污染状况, 不利于长江经济带生态环境评价及保护工作.

相关报道指出 PAHs 主要是燃烧源及石油源等^[14~16], PAEs 的主要来源于塑料和重化工工业, 及生活垃圾等^[14, 17, 18]; 总体而言, 两类典型 POPs 主要来源于燃烧过程环境残留、大气的长距离传输及地表径流污染等, 一旦降雨, 有机污染物易随雨水汇入江河, 导致其含量较高. 因此, 本文系统分

析丰水期两类典型 POPs (PAHs 和 PAEs) 在水相、沉积相中的浓度, 揭示现阶段长江武汉段干流丰水期 PAHs 和 PAEs 污染特征, 探讨其主要来源, 并开展污染水平分析和污染风险评估, 以期为长江经济带核心区域(武汉段) PAHs 和 PAEs 有效控制提供基础数据和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 化学品与试剂

16 种 PAHs 混合标准溶液 (AccuStandard, 99%), 包括萘 (Naphthalene, Nap)、蒽 (Acenaphthene, Ace)、二氢蒽 (Acenaphthylene, Acy)、芴 (Fluorene, Flu)、菲 (Phenanthrene, Phe)、蒽 (Anthracene, Ant)、荧蒽 (Fluoranthene, Fla)、芘 (Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽 (Benzo[a]anthracene, BaA)、䓛 (Chrysene, Chr)、苯并[b]荧蒽 (Benzo[b]fluoranthene, BbF)、苯并[k]荧蒽 (Benzo[k]fluoranthene, BkF)、苯并[a]芘 (Benzo[a]pyrene, BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 (Indeno[123-cd]pyrene, InP)、二苯并[ah]蒽 (Dibenzo[ah]anthracene, DahA) 和苯并[ghi]芘 (Benzo[ghi]perylene, BghiP); 6 种 PAEs 混合标准溶液 (AccuStandard, 99%), 包括邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (Di-n-butyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯 (Butyl benzyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯 (Di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-octyl phthalate, DNOP); 二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯 (Fisher Chemical, HPLC); 正己烷 (TEDIA, HPLC); 固相萃取膜 (Sigma-Aldrich, ENVI-18 DSK).

1.2 样品采集及保存

本研究于 2016 年 8 月 (丰水期) 在长江中游典型河段——武汉江段干流布置 5 个断面, 监测河段总长约 57 km, 每个断面左岸、中泓和右岸采集水样和沉积物样品, 共计 15 个采样点 (S1 ~ S15), 如图 1 所示. 具体采样断面为武汉上游沌口 (P1)、汉江汇入口上游 (P2)、武汉中游 (P3)、倒水河汇入口上游 (P4)、武汉下游 (P5).

采用 4 L 不锈钢小桶采集表层水体 (水面下约 30 cm), 参考相关研究, 采集后现场过 0.22 μm 玻璃纤维滤膜, 过滤后水样采用经甲醇活化的固相萃取膜萃取水中的 PAHs 和 PAEs^[19, 20], 最后用锡箔

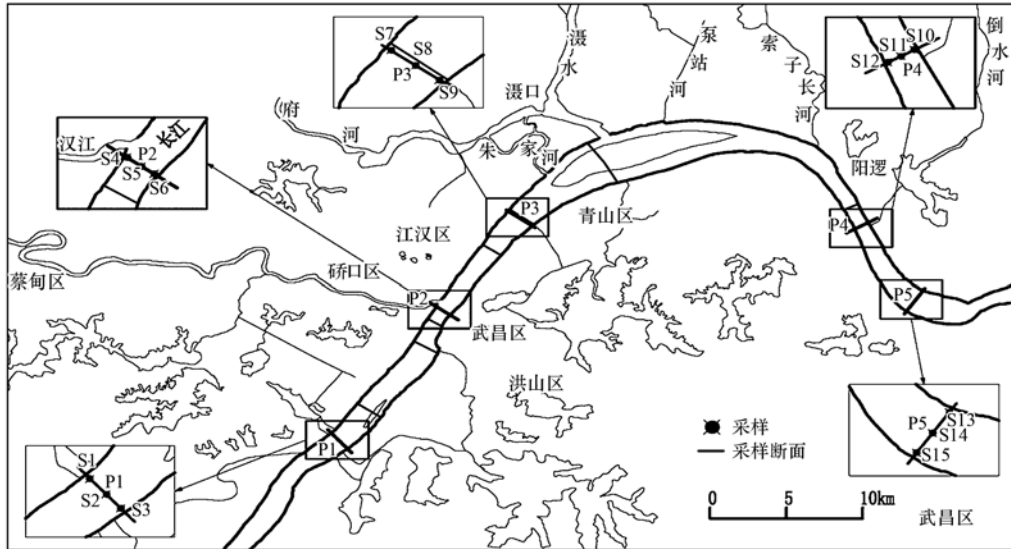


图1 长江武汉段采样点位置示意

Fig. 1 Scheme of sampling sites in the Wuhan section of the Yangtze River (WSYR)

纸将固相萃取膜片包裹, 冷藏保存. 沉积物样品采用抓斗式采泥器采集, 采集后保存于玻璃培养皿中.

1.3 样品分析

1.3.1 有机前处理过程

水样: 固相萃取膜带回实验室后, 将 10 mL 乙酸乙酯加入到萃取膜上, 让洗脱剂与萃取膜接触一段时间 (约 3 min), 然后短时间开启真空泵, 让洗脱剂缓慢通过固相萃取装置流入接受瓶; 再次加入 10 mL 乙酸乙酯重复上述步骤; 然后加入 10 mL (1+1) 二氯甲烷-乙酸乙酯洗脱剂, 重复该步骤 2 次. 将洗脱液用无水硫酸钠除水后浓缩定容, 上机分析.

沉积物: 沉积物样品经真空冷冻干燥除水, 过 100 目筛, 称取约 2 g 左右 (精确到 0.000 1 g) 加入 (1+1) 己烷-丙酮混合溶剂, 采用微波萃取 (起始温度 30℃, 以 10℃·min⁻¹ 速度升温至 120℃, 保持 20 min), 将萃取液通过硅胶-氧化铝复合柱, 并分别用正己烷、正己烷与二氯甲烷混合溶剂 (体积比 7:3) 洗脱 3 次. 将洗脱液用无水硫酸钠除水后浓缩定容, 上机分析.

1.3.2 气相质谱条件

气相色谱条件: HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 传输线温度 280℃; 载气: 高纯氮气 (≥99.999%), 柱流量: 1.2 mL·min⁻¹ (恒流模式); 进样模式: 不分流进样; 进样体积 1 μL; 溶剂延迟 4 min.

质谱条件: EI 模式, 能量 70 eV, 离子源温度

230℃; 四级杆温度 150℃; 扫描方式: SIM.

PAHs 检测升温程序: 70℃ 保持 1 min, 以 30℃·min⁻¹ 升至 220℃, 保持 1 min, 再以 3℃·min⁻¹ 升温至 280℃, 保持 6 min, 分析时间为 33 min; 进样口温度: 250℃.

PAEs 检测升温程序: 70℃ 保持 0.5 min, 以 25℃·min⁻¹ 升至 190℃, 保持 1 min, 再以 5℃·min⁻¹ 升温至 230℃, 保持 0 min, 最后以 10℃·min⁻¹ 升温至 280℃, 保持 8 min, 分析时间为 27.3 min; 进样口温度: 280℃.

1.3.3 质量控制和质量保证

样品分析过程中参考《水环境监测规范》(SL-2013) 中 QA/QC 要求. 采用混合标准外标法定量分析样品中 PAHs 和 PAEs, 16 种 PAHs 和 6 种 PAEs 标准曲线的相关系数均达到 0.99 以上. 水样 16 种 PAHs 的方法检出限范围为 0.04 ~ 0.39 ng·L⁻¹, 6 种 PAEs 的方法检出限范围为 0.12 ~ 0.92 ng·L⁻¹; 沉积物中 16 种 PAHs 的方法检出限范围为 0.08 ~ 0.78 ng·g⁻¹, 6 种 PAEs 的方法检出限范围为 0.25 ~ 1.85 ng·g⁻¹. 样品进样后采用 Agilent 7890B/5977A 气质联用仪的 Mass Hunter 数据分析软件对 16 种 PAHs 和 6 种 PAEs 进行定量分析. 为避免分析过程中引起的污染, 每分析 10 个样品时, 做一个样品空白, 分析值为扣减空白后的数值, 小于检出限的数据按未检出计算.

1.3.4 数据分析

利用 IBM SPSS Statistics 22 软件, 采用主成分分析法 (PCA) 研究长江武汉段水体和沉积物中

PAHs 和 PAEs 的来源.

2 结果与讨论

2.1 污染特征

2.1.1 PAHs 含量及分布

表 1 显示了 2016 年长江武汉段丰水期水体和沉积物中 $\sum$ PAHs 浓度的最小值、最大值、平均值、中位值和标准偏差. 水体中 16 种 PAHs, BaA、Chr、BbF、BkF、BaP、InP、DahA、BghiP 未检出, 其他全部检出; 沉积物中 16 种 PAHs, BbF、BkF、BaP、InP、DahA、BghiP 未检出, 其余全部检出. 水体中 $\sum$ PAHs 浓度范围为 20.8 ~ 90.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值 40.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 浓度远低于文献报道的 2005 年长江武汉段干流水体浓度 322 ~ 6 235 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值 2 095 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[9], 表明长江武汉段水体中 $\sum$ PAHs 浓度比历史监测浓度低. 沉积物中 $\sum$ PAHs 含量范围为 46.1 ~ 424.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 191.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 浓度均值远低于 2005 年长江武汉段沉积物中 $\sum$ PAHs 浓度范围 303 ~ 3 995 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 2 032 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[9], 略高于长江口 2010 ~ 2011 年的浓度范围 128.5 ~ 307.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[4]. 可能的原因是本次调查采样断面参考水文断面布设(左右采样点距离岸边约 100 m), 与已有报道的 2005 年采样断面位置不一致, 同时采样点受水文泥沙条件变化等因素的影响, 因此与历史监测浓度差别较大.

图 2 显示了水体和沉积物中 PAHs 单体的浓度情况, 其中 Flu 为干流水体中均值最高的 PAHs 单体, Ant 为干流沉积物中均值最高的 PAHs 单体. 16 种 PAHs 可根据含有的苯环数量被划分为 2 ~ 3 环、4 环和 5 ~ 6 环, 分别代表低分子、中分子和高分子

量的 PAHs^[21]. 丰水期长江武汉段干流水体和沉积物主要的 PAHs 单体是 2 ~ 3 环和 4 环, 与前期研究结果相似^[9], 水体以 3 环芳烃为主, 其次是 4 环和 2 环, 占 PAHs 总浓度的比例分别为 43.03% ~ 92.96% (均值 76.98%)、2.97% ~ 55.59% (均值 18.42%)、1.38% ~ 8.17% (均值 4.60%); 沉积物以 3 环芳烃为主, 其次是 4 环和 2 环, 占 PAHs 总浓度的比例分别为 51.53% ~ 90.08% (均值 75.80%)、4.86 ~ 45.83% (均值 18.46%)、2.51 ~ 14.15% (均值 5.74%). 一般认为由于中、高分子量的 PAHs 疏水性更强, 更易于赋存于沉积物中, 导致沉积物中 PAHs 以中、高分子量的 PAHs 为主, 本研究沉积物中高分子量的 PAHs (5 ~ 6 环) 未检出, 相关规律未体现.

表 1 长江武汉段水体及沉积物中 PAHs 含量

Table 1 PAHs concentration in water and sediment from WSYR			
采样点	项目	水体/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	沉积物/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
S1 ~ S15	Min	20.8	46.1
	Max	90.4	424.0
	Mean	40.7	191.8
	Median	35.3	171.3
	SD	19.3	102.9

世界卫生组织拟定的饮用水中 6 种特定 PAHs (Fla、BbF、BkF、BaP、BghiP、InP) 仅有 Fla 被检出, 浓度范围是 0.3 ~ 27.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (均值 4.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 远小于地表水 6 种特定 PAHs 最高可接受水平 200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 长江武汉段干流沉积物中 PAHs 以 2 ~ 3 环和 4 环为主, Ant 为干流沉积物中含量最高的 PAHs 单体, 其浓度范围是 18.7 ~ 160.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值 81.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 图 3 为长江中游武汉段水体和沉积物中 $\sum$ PAHs 的沿程分布特征. 总体而言, 长江中游武汉段水体中 $\sum$ PAHs 自上

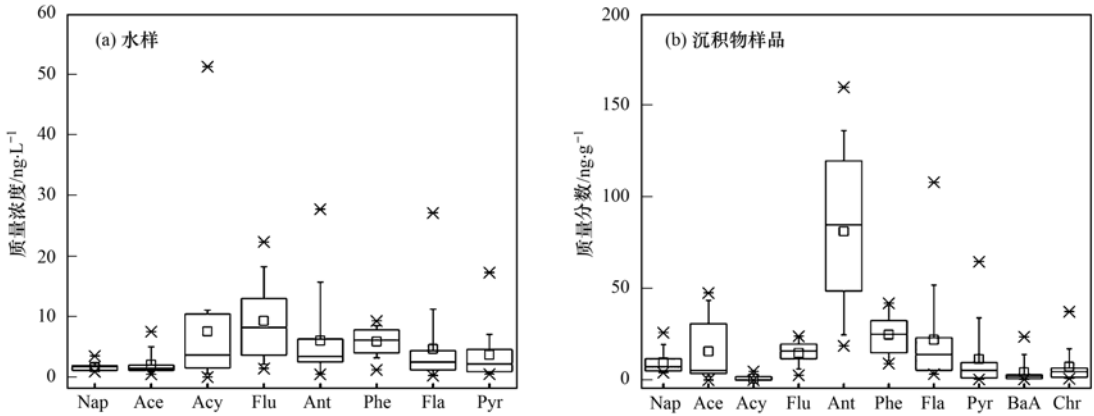


图 2 长江武汉段 8 月 PAHs 单体浓度
Fig. 2 Concentration of PAHs monomers from WSYR in August

游至下游浓度有上升的趋势,而沉积物中 $\sum$ PAHs 自上游至下游浓度有降低的趋势.

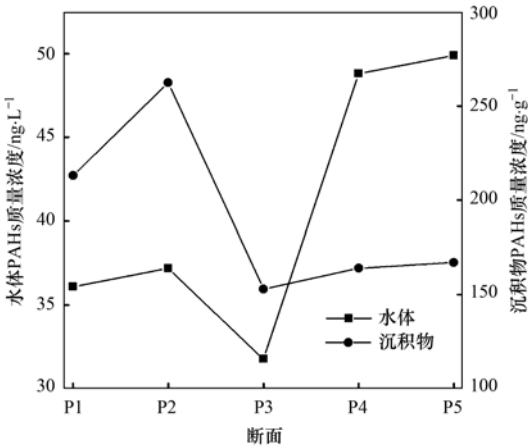


图3 长江武汉段采样断面8月份水体和沉积物中 $\sum$ PAHs 沿程分布

Fig. 3 Distribution of $\sum$ PAHs in water and sediment from WSYR in August

2.1.2 PAEs 含量及分布

由表2显示了2016年长江武汉段丰水期水体和沉积物中 $\sum$ PAEs 浓度的最小值、最大值、平均值、中位值和标准偏差. 水体中6种PAEs,除BBP未检出,其他全部检出;沉积物中6种PAEs,均被全部检出. 15个采样点中均检测到PAEs,说明PAEs在环境中广泛存在. 长江武汉段干流水体中 $\sum$ PAEs 浓度范围为280.9~779.0 ng·L⁻¹ (均值538.6 ng·L⁻¹),高于2005年水体 $\sum$ PAEs 的浓度34~456 ng·L⁻¹ (均值257.8 ng·L⁻¹)^[22],低于2004~2005年长江江苏段的浓度178~1474 ng·L⁻¹ (均值902 ng·L⁻¹)^[23]. 沉积物中 $\sum$ PAEs 含量范围为1346.2~7641.1 ng·g⁻¹ (均值3699.5

ng·g⁻¹),显著低于2005年长江武汉段沉积物中 $\sum$ PAEs 含量(151700~450000 ng·g⁻¹)^[22].

表2 长江武汉段水体及沉积物中 PAEs 含量

Table 2 PAEs concentration in water and sediment from WSYR			
采样点	项目	水体/ng·L ⁻¹	沉积物/ng·g ⁻¹
S1~S15	Min	280.9	1346.2
	Max	779.0	7641.1
	Mean	538.6	3699.5
	Median	552.9	3593.5
	SD	134.7	1712.9

图4显示了2016年长江武汉段丰水期水体和沉积物中PAEs单体的浓度. 水体中DBP和DEHP是主要污染物,浓度范围分别为143.8~539.5 ng·L⁻¹ (均值264.7 ng·L⁻¹)和35.1~347.4 ng·L⁻¹ (均值160.7 ng·L⁻¹). 沉积物中主要污染物DBP和DEHP的含量范围分别为304.8~4009.2 ng·g⁻¹ (均值1666.0 ng·g⁻¹)和611.9~3095.0 ng·g⁻¹ (均值1659.5 ng·g⁻¹). 不论是水体还是沉积物,DBP和DEHP均为浓度最高的PAEs类污染物,与文献报道的2005年长江武汉段研究结果一致^[22]. 图5为长江中游武汉段水体和沉积物中 $\sum$ PAEs 的沿程分布特征. 总体而言,长江中游武汉段水体和沉积物中 $\sum$ PAEs 沿程分布无显著规律,武汉下游(P5)断面水体和沉积物中 $\sum$ PAEs 较其他监测断面高.

2.2 PAHs 和 PAEs 来源解析

PAHs主要通过天然和人为的燃烧过程引入环境,人为PAHs主要是化石燃料燃烧和石油源^[24]. PAEs在许多消费品和建筑材料中被用作增塑剂,每年生产大量PAEs用于生产软质聚氯乙烯(PVC)和其他塑料产品^[25]. PAEs不会与塑料材料化学结

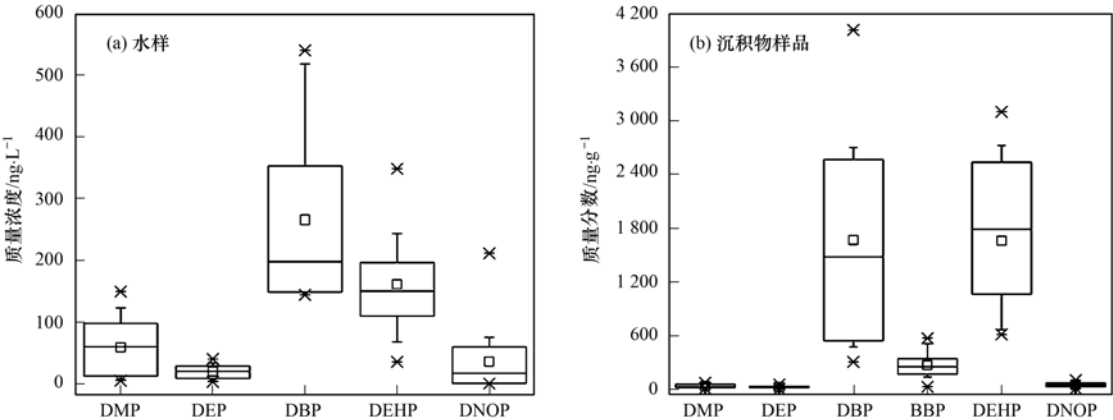


图4 长江武汉段8月份PAEs单体浓度

Fig. 4 Concentration of PAEs monomers from WSYR in August

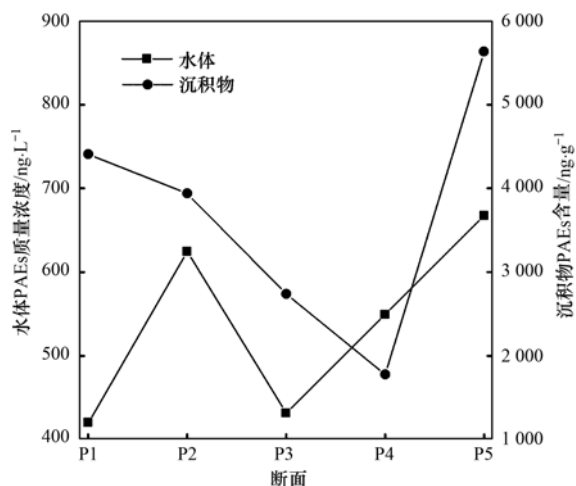


图5 长江武汉段采样断面8月水体和沉积物中 Σ PAEs 沿程分布

Fig. 5 Distribution of Σ PAEs in water and sediment from WSYP in August

合,并且容易浸入环境中^[26].在本研究中,使用比率法和主成分分析来确定 PAHs 和 PAEs 的来源.

2.2.1 比率分析

水和沉积物中 PAHs 的来源对水环境保护及水资源管理具有重要意义.不同来源的 PAHs 有特定的组成特征,其同分异构体比值常用于指示 PAHs 在环境介质中的来源^[24, 27].由于 Ant、Phe、Fla、Pyr 等具有相对稳定的特征, Ant/(Phe + Ant)、Fla/(Fla + Pyr) 和 BaA/(BaA + Chr) 的比值被广泛用于 PAHs 来源分析^[28~31].通常认为, Ant/(Phe + Ant) 比值小于 0.1 时,表示 PAHs 主要来自石油源,大于 0.1 表示主要为燃烧源^[28];当 Fla/(Fla + Pyr) 比值小于 0.4 时,表示其主要来源为石油源,介于

0.4 和 0.5 之间为液态石油类产品(汽油、煤油、原油等)的燃烧,大于 0.5 为煤和草、木柴等生物燃料的燃烧^[29];当 BaA/(BaA + Chr) 比值小于 0.2 时,其主要来源为石油源,大于 0.35 为燃烧源,介于 0.2 和 0.35 之间为混合源^[30, 31].如图 6(a) 可知,长江武汉段水体中 PAHs 主要来自燃烧(包括石油、生物质等);由图 6(b) 得出,长江武汉段沉积物样品中的 PAHs 主要来源于石油源和燃烧(包括石油、生物质和煤燃烧)的混合.

2.2.2 主成分分析

特定 PAHs 化合物的比例可作为 PAHs 来源的间接指标,然而,这一分析并不能分析各因素与污染源贡献度之间的相互关系,因此,采用主成分分析甄别 PAHs 的来源^[32].长江武汉段水体和沉积物中 PAHs 的主成分分析如图 7 所示.主成分的提取以特征根大于 1 为标准.从水样提取了 2 个主成分, PC1 和 PC2 分别占总方差的 48.45% 和 29.22%.对于沉积物样品,提取了 3 个主成分, PC1 和 PC2 分别占总方差的 50.17% 和 28.39%,由于 PC3 相关性较弱(仅占总方差的 8.22%),所以 PC3 没有出现在图 7(b).

如图 7 所示,针对长江武汉段干流水样和沉积物, Fla 和 Pyr 分别是 8 月样品中 PC1 的主要贡献者, Acy 和 Ace 均为 PC2 的主要贡献者. Ace, Acy 是具有 4 个环的中分子量多环芳烃,其中 Ace 主要的来源是石油源^[33, 34], Acy 与化石燃料的不完全燃烧有关^[35]. Ant、Ace、Acy 是具有 3 个环的低分子量多环芳烃,据报道它们与煤和生物质燃烧相关联^[36].因此,长江武汉段水样与沉积物中 PAHs 主

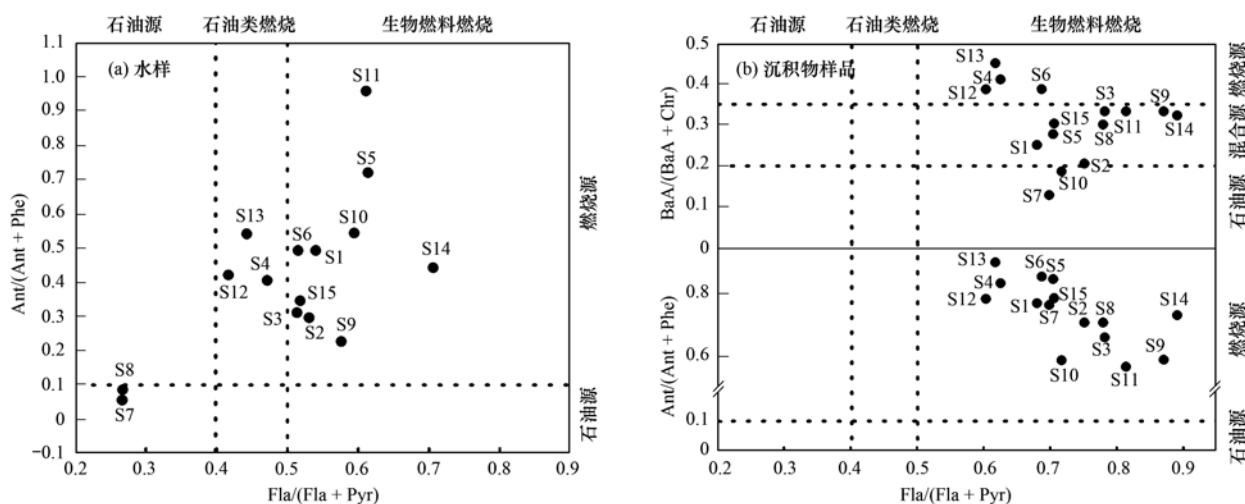


图6 长江武汉段8月水体与沉积物中 PAHs 的比率点

Fig. 6 Ratio plots of PAHs in water and sediment from WSYP in August

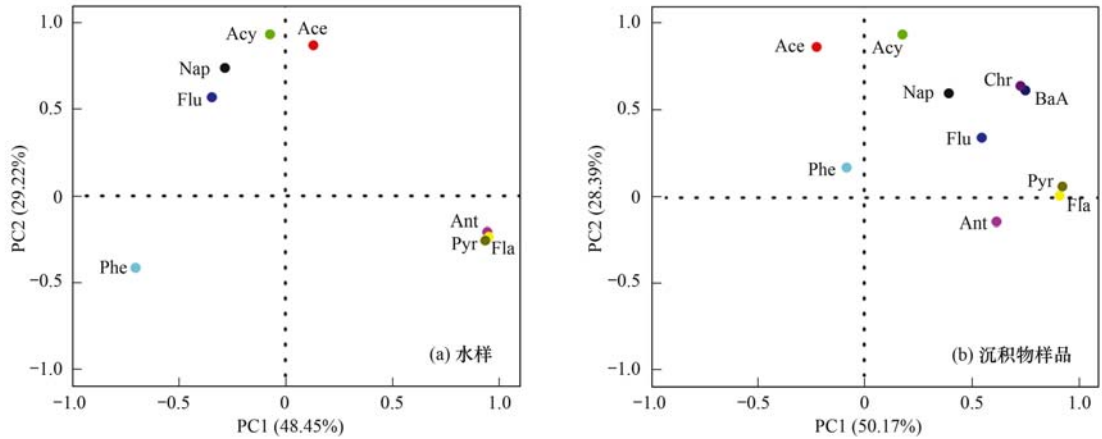


图 7 长江武汉段 8 月水体与沉积物中 PAHs 的主成分

Fig. 7 Rotated principal components of PAHs in water and sediment from WSYR in August

要的来源为煤和生物质等燃烧,以及石油源,这一结果与比率分析的结果是一致的.

同时采用主成分分析法来分析长江武汉段干流水体和沉积物中 PAEs 的来源,结果如图 8 所示.对于 8 月水体和沉积物样品,均提取出 2 个主成分,每个主成分(PC)的特征根均大于 1. 8 月水体样品前两个主成分的方差贡献率分别为 54.45%和 22.46%,沉积物样品分别为 55.72%和 18.51%.

对于水体样品,PC1 中 DMP 和 DEP 载荷最高,PC2 中 DEHP 载荷最高.对于沉积物样品,PC1 中 DBP 载荷最高,PC2 中 DMP 载荷最高. DEHP 主要来源于塑料和重化工工业^[37],同时也是生活垃圾常见的 PAEs 类污染物^[22]. DEP 和 DBP 被广泛应用于化妆品和个人护理品中^[38, 39]. DEP、DBP 和 DMP 也是生活垃圾(例如化妆品、玩具、塑料容器等)中的主要 PAEs 类污染物^[40].可见,长江武汉段干流水体和沉积物中 PAEs 的主要来源于塑料和重化工工业,以及生活垃圾.

2.3 污染水平分析

2.3.1 PAHs 分析

表 3 列举了中国地表水环境质量标准^[41]、美国环保署国家水质标准^[42]、加拿大环境质量准则^[43]中规定的 PAHs 含量限值.本次调查表明,长江武汉段水体中 $\sum$ PAHs 浓度范围为 20.8 ~ 90.4 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其含量均不超过上述标准规定的限值.

表 4 是长江武汉段与国内外其他河流水体和沉积物中 PAHs 污染状况比较.从中可以得出,长江武汉段水体中 PAHs 污染水平低于黄河、通惠河、太子河,其中黄河水体中 PAHs 浓度约为长江武汉段水体 PAHs 浓度的 6 倍,通惠河和太子河水体中 PAHs 比长江武汉段水体 PAHs 浓度高 1 ~ 2 个数量级;与国外河流比较,长江武汉段水体 PAHs 污染水平高于法国塞纳河、美国密西西比河.长江武汉段沉积物中 PAHs 污染水平高于黄河,低于通惠河及长江口,其中长江武汉段沉积物中 PAHs 浓度约为黄河沉积物中 PAHs 浓度的 2.5 倍,通惠河沉积

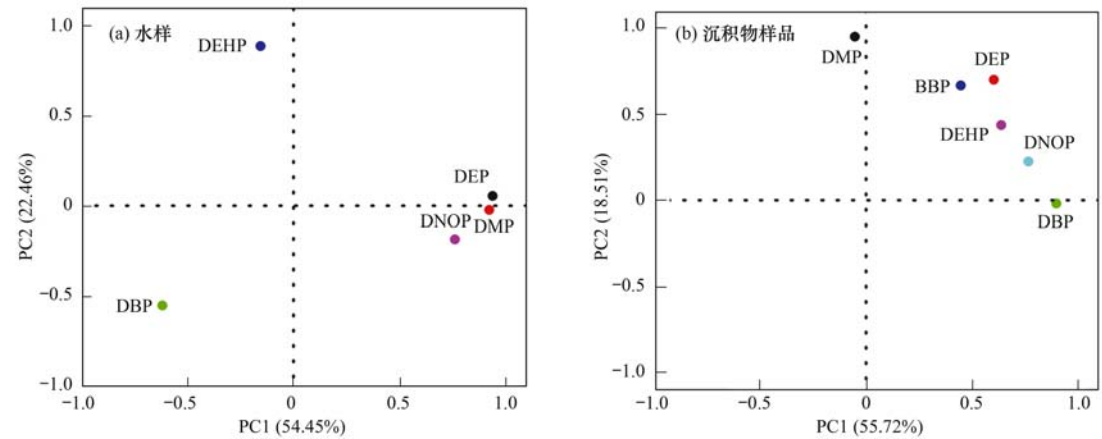


图 8 长江武汉段 8 月水体与沉积物中 PAEs 的主成分

Fig. 8 Rotated principal components of PAEs in water and sediment from WSYR in August

表3 不同国家 PAHs 水质标准¹⁾/ng·L⁻¹
Table 3 Standards for water quality of PAHs
by different countries/ng·L⁻¹

国家	中国 ^[41]	美国 ^[42]	加拿大 ^[43]
Nap	—	—	1.1 × 10 ³
Ace	—	6.7 × 10 ⁵	—
Acy	—	—	5.8 × 10 ³
Flu	—	1.1 × 10 ⁶	3 × 10 ³
Ant	—	8.3 × 10 ⁵	12
Phe	—	—	400
Fla	—	1.3 × 10 ⁵	40
Pyr	—	8.3 × 10 ⁵	25
BaA	—	3.8	18
Chr	—	3.8	—
BbF	—	3.8	—
BkF	—	3.8	—
BaP	2.8	3.8	15
InP	—	3.8	10
DahA	—	3.8	—
BghiP	—	3.8	—
∑ PAHs	—	—	—

1) “—”表示无数据

物中 PAHs 约为长江武汉段沉积物中 PAHs 浓度的 3 倍. 总体而言, 长江武汉段丰水期水体和沉积物中 PAHs 污染水平较低.

2.3.2 PAEs 分析

本次调查得出长江武汉段水体 ∑ PAEs 浓度范围为 280.9 ~ 779.0 ng·L⁻¹. 由表 5 可知, 长江武汉段水体 ∑ PAEs 均低于相关标准(中国地表水环境质量标准^[41]、美国环保署国家水质标准^[42]及加拿大环境质量准则^[43])中规定的限值.

表 6 是长江武汉段与国内外其他河流水体和沉积物中 PAEs 污染状况比较. 可以得出, 长江武汉段水体中 PAEs 污染水平低于长江江苏段、长江三角洲、黄河中下游, 其中长江三角洲中 PAEs 浓度约为长江武汉段水体 PAEs 浓度的 8.5 倍, 长江江苏段水体中 PAEs 约为长江武汉段水体 PAHs 浓度的 1.7 倍. 长江武汉段沉积物中 PAEs 污染水平显著低于台湾河、英国特伦特河. 总体而言, 长江武汉段丰水期水体和沉积物中 PAEs 污染水平也较低.

表4 国内外其他河流水体和沉积物中 PAHs 污染状况¹⁾
Table 4 Total PAHs concentration in water and sediment from various sites in the world

项目	位置	年份	样点数	PAHs 数	PAHs 浓度范围	均值	标准偏差
水体/ng·L ⁻¹	法国塞纳河 ^[44]	1993	16	12	4 ~ 36	20	13
	美国密西西比河 ^[45]	1999	4	18	5.6 ~ 68.5	40.8	32.9
	黄河 ^[29]	2004	13	15	179 ~ 369	248	78
	通惠河 ^[24]	2002	16	16	192.9 ~ 2 651	762.3	777.4
	太子河 ^[21]	2010	19	16	1 802 ~ 5 869	3 235	—
	长江武汉段(本研究)	2016	15	16	20.8 ~ 90.4	40.7	19.3
沉积物/ng·g ⁻¹	墨西哥托斯湾 ^[46]	1995	32	16	7.6 ~ 813	96	—
	黄河 ^[29]	2004	13	15	31 ~ 133	76.7	42.3
	通惠河 ^[24]	2002	16	16	127.1 ~ 927.7	540.4	291.8
	长江口 ^[32]	2009	11	16	316 ~ 792	—	—
	长江武汉段(本研究)	2016	15	16	46.1 ~ 424.0	191.8	102.9

1) “—”表示无数据

表5 不同国家 PAEs 水质标准¹⁾/ng·L⁻¹
Table 5 Standards for water quality of PAEs by different countries/ng·L⁻¹

国家	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	∑ PAEs
中国 ^[41]	—	—	3 × 10 ³	—	8 × 10 ³	—	—
美国 ^[42]	2.7 × 10 ⁸	1.7 × 10 ⁷	2 × 10 ⁶	1.5 × 10 ⁶	1.2 × 10 ³	—	—
加拿大 ^[43]	—	—	1.9 × 10 ⁴	—	1.6 × 10 ⁴	—	—

1) “—”表示无数据

2.4 污染风险评估

2.4.1 PAHs 评估

表 7 列出了水生生物暴露于 PAHs 污染水体的安全标准. 安全标准中的数据指示是水生生物, 尤其是牡蛎等滤食软体动物通过食物链进而能够对人

类健康构成威胁的 PAHs 浓度. 参考国际不同国家的安全标准, 由表 7 可知, 长江武汉段丰水期表层水体中各单体 PAHs 均未超过各国制定的安全标准, 但 ∑ PAHs 均值超过了美国环境质量标准的规定限值.

表 6 国内外其他河流水体和沉积物中 PAEs 污染状况¹⁾

Table 6 Total PAEs concentration in water and sediment from various sites in the world

项目	位置	年份	样点数	PAEs 数	DBP	DEHP	PAEs 浓度范围	PAEs 均值
水体 /ng·L ⁻¹	英国特伦特河 ^[47]	1995 ~ 1996	6	—	—	740 ~ 18 000	—	—
	长江江苏段 ^[23]	2004 ~ 2005	15	6	105 ~ 286	ND ~ 836	178 ~ 1 474	902
	长江三角洲 ^[40]	2010	13	6	ND ~ 7 188	ND ~ 28 403	61 ~ 28 550	4 536
	黄河中下游 ^[48]	2004	12	5	ND ~ 26 000	347 ~ 31 800	—	—
	台湾河 ^[49]	2000	14	8	1 000 ~ 13 500	ND ~ 18 500	—	—
	长江武汉段(本研究)	2016	15	6	143.8 ~ 539.5	35.1 ~ 347.4	280.9 ~ 779.0	538.6
沉积物 /ng·g ⁻¹	英国特伦特河 ^[47]	1995 ~ 1996	6	—	—	840 ~ 31 000	—	—
	台湾河 ^[49]	2000	14	8	300 ~ 30 300	500 ~ 23 900	—	—
	长江武汉段(本研究)	2016	15	6	304.8 ~ 4 009.2	611.9 ~ 3 095.0	1 346.2 ~ 7 641.1	3 699.5

1) “—”表示无数据; ND 表示未检出

表 7 水生生物暴露 PAHs 水体的安全标准¹⁾/μg·L⁻¹Table 7 Safety guidelines for aquatic organisms exposed to PAHs in water/μg·L⁻¹

项目	爱尔兰 最大允许浓度	加拿大治理 标准草案	丹麦水质 评价标准	美国环境 质量标准	本研究质量浓度 (丰水期) × 10 ⁻³
Nap	—	11.0	1.0	—	0.9 ~ 3.5 (均值 1.7)
Phe	2.0	0.8	—	4.6	1.2 ~ 9.3 (均值 5.8)
Ant	—	0.12	0.01	—	0.5 ~ 27.7 (均值 6.0)
Flu	0.5	—	—	—	1.4 ~ 22.3 (均值 9.3)
BaA	0.2	—	—	—	ND
BkF	0.1	—	—	—	ND
BaP	0.1	0.008	—	—	ND
BghiP	0.02	—	—	—	ND
∑ PAHs	—	—	—	0.03	20.8 ~ 90.4 (均值 40.7)

1) “—”表示无数据; ND 表示未检出

沉积物中 PAHs 的生态毒性, 应用最多的是 Long 等的研究方法^[50]. 当环境中 PAHs 的含量低于生物影响范围低值(ERL), 对生物的毒性副作用不明显, 若高于生物影响范围中值(ERM), 对生物会产生毒性副作用. 由表 8 可知, 长江武汉段丰水期干流沉积物中 PAHs 单体平均含量均低于 ERL, 部分样点 PAHs 单体(如 Ace、Flu、Ant 等)的含量超过 ERL. 总之, 长江武汉段沉积物中 PAHs 会对周围生物具有潜在的毒性作用, 但毒性副作用不明显.

2.4.2 PAEs 评估

环境水质基准是制定水体环境质量标准限值的基础, 对于预测、评价控制和治理进入水环境中的污染物质, 维护良好生态环境具有重要意义. 如表 9 所示, 根据毒理学数据和数值计算, 美国环保署制定了 PAEs 人体健康水质基准. 人体健康水质基准代表的是通过饮水和食用水生生物或只通过食用水生生物而对人类不产生有害影响的污染物最大可接受浓度. 参考水质基准, 从中可见长江武汉段丰水期表层水体 DMP、DEP、DBP、BBP 浓度均未超过人体健康水质基准, 但部分样点 DEHP 质量浓度

表 8 长江武汉段沉积物 PAHs 的毒性标准¹⁾/ng·g⁻¹Table 8 Toxicity guidelines of PAHs in sediments from WSYR/ng·g⁻¹

PAHs	ERL	ERM	本研究质量浓度(丰水期)
Nap	160	2 100	4.1 ~ 25.9 (均值 9.7)
Ace	16	500	ND ~ 47.6 (均值 15.7)
Acy	44	640	ND ~ 4.8 (均值 0.8)
Flu	19	540	2.6 ~ 23.9 (均值 14.7)
Ant	85.3	1 100	18.7 ~ 159.9 (均值 81.2)
Phe	240	1 500	9.0 ~ 42.0 (均值 24.8)
Fla	600	5 100	3.3 ~ 108.0 (均值 21.9)
Pyr	665	2 600	0.4 ~ 64.7 (均值 11.5)
BaA	261	1 600	0.4 ~ 23.7 (均值 4.2)
Chr	384	2 800	0.8 ~ 37.4 (均值 7.3)
BbF	—	—	ND
BkF	—	—	ND
BaP	430	1 600	ND
InP	—	—	ND
DahA	63.4	2 600	ND
BghiP	—	—	ND

1) “—”表示无数据; ND 表示未检出

超过了人体健康水质基准(饮水 + 食用水生生物). DEHP 通过食物链被富集于鱼类、贝类等水生生物体内, 进而通过饮水、皮肤接触、食用鱼类或贝类等途径进入人体内, 对人类健康会产生潜在有害影响.

表9 美国环保署 PAEs 人体健康水质基准¹⁾/μg·L⁻¹

Table 9 Human health water quality criteria for PAEs by EPA/μg·L⁻¹

PAEs	人体健康水质基准		本研究质量浓度 (丰水期) × 10 ⁻³
	饮水 + 食用水生生物	食用水生生物	
DMP	2 000	2 000	4.8 ~ 149.2 (均值 58.4)
DEP	600	600	2.6 ~ 39.7 (均值 19.3)
DBP	20	30	143.8 ~ 539.5 (均值 264.8)
BBP	0.10	0.10	ND
DEHP	0.32	0.37	35.1 ~ 347.5 (均值 160.7)
DNOP	—	—	ND ~ 211.3

1) “—”表示无数据

目前有关沉积物中 PAEs 的环境风险评价研究较少, 尚未建立起统一的评价标准. Van Wezel 等^[51]通过大量的体内和体外毒理实验, 建议 DBP 和 DEHP 的生物影响范围低值 (ERL) 分别为 700 ng·g⁻¹ 和 1 000 ng·g⁻¹, 当相对污染系数 (RCF = PAEs/ERL) 结果小于 1, 不存在 PAEs 的内分泌干

扰和生态毒性风险; 结果大于 1, 存在 PAEs 的内分泌干扰和生态毒性风险. 如表 10 所示, 除倒水河汇入口上游 (P4) 断面外, 长江武汉段干流沉积物中 DBP 和 DEHP 相对污染系数均大于 1. 总体而言, 长江武汉段干流沉积物受到 DBP 和 DEHP 的污染, 对人类健康会产生潜在有害影响.

表10 长江武汉段沉积物中有机污染物均值和相对污染系数

Table 10 Mean and relative pollution coefficient of organic pollutants in sediments from WSYR

监测断面	DBP 均值 /ng·g ⁻¹	DBP 相对污染 系数 (RCF)	DEHP 均值 /ng·g ⁻¹	DEHP 相对污染 系数 (RCF)
P1	1 775.6	2.54	2 053.8	2.05
P2	2 356.5	3.37	1 284.0	1.28
P3	903.9	1.29	1 462.4	1.46
P4	610.5	0.87	964.2	0.96
P5	2 683.6	3.83	2 533.2	2.53

3 结论

(1) 长江武汉段水体和沉积物中 $\sum$ PAHs 浓度分别为 20.8 ~ 90.4 ng·L⁻¹ (均值 40.7 ng·L⁻¹) 和 46.1 ~ 424.0 ng·g⁻¹ (均值 191.8 ng·g⁻¹), $\sum$ PAEs 浓度分别为 280.9 ~ 779.0 ng·L⁻¹ (均值 538.6 ng·L⁻¹) 和 1 346.2 ~ 7 641.1 ng·g⁻¹ (均值 3 699.5 ng·g⁻¹).

(2) 长江武汉段水体中 PAHs 以 2 ~ 3 环为主, 沉积物中以 2 ~ 3 环和 4 环为主; 水体和沉积物中浓度较高的 PAHs 单体分别为 Flu 和 Ant, 水体和沉积物中 PAEs 均以 DEHP 和 DBP 为主. 长江武汉段水体两类 POPs (PAHs 和 PAEs) 污染水平低.

(3) 长江武汉段水样与沉积物中 PAHs 主要的来源为煤和生物质燃烧, 以及石油来源; 水体和沉积物中 PAEs 主要来源于塑料和重化工工业, 以及生活垃圾.

(4) 长江武汉段丰水期水体及沉积物中两类典型 POPs (PAHs 和 PAEs) 对人类健康会产生潜在有害影响, 需加强监控.

参考文献:

[1] Skarphéinsdóttir H, Ericson G, Svavarsson J, et al. DNA adducts and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) tissue levels in blue mussels (*Mytilus* spp.) from Nordic coastal sites[J]. Marine Environmental Research, 2007, **64**(4): 479-491.

[2] Engraff M, Solere C, Smith K E C, et al. Aquatic toxicity of PAHs and PAH mixtures at saturation to benthic amphipods: linking toxic effects to chemical activity[J]. Aquatic Toxicology, 2011, **102**(3-4): 142-149.

[3] Manoli E, Samara C, Konstantinou I, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece [J]. Chemosphere, 2000, **41**(12): 1845-1855.

[4] Wang Y, Shen C C, Shen Z Y, et al. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Yangtze Estuary, China[J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2015, **17**(7): 1340-1347.

[5] Zhang L L, Liu J L, Liu H Y, et al. The occurrence and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in urban aquatic environments of China [J]. Ecotoxicology, 2015, **24**(5): 967-984.

[6] Xu Z W, Zhang W M, Lv L, et al. A new approach to catalytic degradation of dimethyl phthalate by a macroporous OH-type strongly basic anion exchange resin[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(8): 3130-3135.

[7] Li B, Liu R X, Gao H J, et al. Spatial distribution and

- ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 409-415.
- [8] 冯承莲, 夏星辉, 周迨, 等. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(11): 1900-1908.
- Feng C L, Xia X H, Zhou Z, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Wuhan section of the Yangtze River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, **27**(11): 1900-1908.
- [9] Feng C L, Xia X H, Shen Z Y, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **133**(1-3): 447-458.
- [10] 王凡, 沙玉娟, 夏星辉, 等. 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1163-1169.
- Wang F, Sha Y J, Xia X H, *et al.* Distribution characteristics of Phthalic acid esters in the Wuhan section of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(5): 1163-1169.
- [11] 张彦鹏, 周爱国, 刘存富, 等. 长江流域武汉段水体中邻苯二甲酸酯含量研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(11): 130-134.
- Zhang Y P, Zhou A G, Liu C F, *et al.* Phthalic acid esters in Wuhan section of Yangtze River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(11): 130-134.
- [12] 唐阵武, 程家丽, 张化永, 等. 长江武汉段水体有机污染的健康风险评价[J]. *水利学报*, 2009, **40**(9): 1064-1069.
- Tang Z W, Cheng J L, Zhang H Y, *et al.* Health risk assessment of organic pollutants in water of Wuhan reach of Yangtze River [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2009, **40**(9): 1064-1069.
- [13] Wang W L, Wu Q Y, Wang C, *et al.* Health risk assessment of phthalate esters (PAEs) in drinking water sources of China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(5): 3620-3630.
- [14] Wu Y L, Wang H X, Li Y Y, *et al.* Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the western Taiwan Strait, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **63**(5-12): 459-463.
- [15] Floehr T, Scholz-Starke B, Xiao H X, *et al.* Yangtze three gorges reservoir, China: a holistic assessment of organic pollution, mutagenic effects of sediments and genotoxic impacts on fish [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **38**: 63-82.
- [16] 王乙震, 张俊, 周绪申, 等. 白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(3): 964-978.
- Wang Y Z, Zhang J, Zhou X S, *et al.* Seasonal pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water of Baiyangdian lake [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(3): 964-978.
- [17] Zeng F, Cui K, Xie Z, *et al.* Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China [J]. *Environment International*, 2008, **34**(3): 372-380.
- [18] 许川, 舒为群, 罗财红, 等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评价[J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(5): 57-60.
- Xu C, Shu W Q, Luo C H, *et al.* Water environmental health risk assessment of PAHs and PAEs in the Three Gorges Reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, **20**(5): 57-60.
- [19] Limam I, Driss M R. Off-line solid-phase extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous matrices [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, **10**(5): 973-982.
- [20] Brown J N, Peake B M. Determination of colloiddally-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fresh water using C₁₈ solid phase extraction disks [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **486**(2): 159-169.
- [21] Song X Y, Hu X J, He M M, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water of Taizi River, Northeast of China [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, **185**(10): 8375-8382.
- [22] Wang F, Xia X H, Sha Y J. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 317-324.
- [23] He H, Hu G J, Sun C, *et al.* Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu section of the Yangtze River, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **18**(4): 638-648.
- [24] Zhang Z L, Huang J, Yu G, *et al.* Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **130**(2): 249-261.
- [25] Guo Y, Kannan K. Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(8): 3788-3794.
- [26] Bauer M J, Herrmann R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes [J]. *Science of the Total Environment*, 1997, **208**(1-2): 49-57.
- [27] Tuncel S G, Topal T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(6): 4213-4221.
- [28] Zhu Y D, Yang Y Y, Liu M X, *et al.* Concentration, distribution, source, and risk assessment of PAHs and heavy metals in surface water from the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2015, **21**(6): 1593-1607.
- [29] Li G C, Xia X H, Yang Z F, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(3): 985-993.
- [30] Baumard P, Budzinski H, Michon Q, *et al.* Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, **47**(1): 77-90.
- [31] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.

- [32] Wang Z C, Liu M, Yang Y. Characterization and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in the Yangtze River Estuary[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **73**(5): 2453-2462.
- [33] Soclo H H, Garrigues P, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, **40**(5): 387-396.
- [34] Xu J, Yu Y, Wang P, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(7): 1408-1414.
- [35] Liu A X, Lang Y H, Xue L D, *et al.* Probabilistic ecological risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Yellow Sea[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **83**(5): 681-687.
- [36] Dong T T T, Lee B K. Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea[J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(9): 1245-1253.
- [37] Simoneit B R T, Medeiros P M, Didyk B M. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(18): 6961-6970.
- [38] Koniecki D, Wang R, Moody R P, *et al.* Phthalates in cosmetic and personal care products: concentrations and possible dermal exposure[J]. *Environmental Research*, 2011, **111**(3): 329-336.
- [39] Romero-Franco M, Hernandez-Ramírez R U, Calafat A M, *et al.* Personal care product use and urinary levels of phthalate metabolites in Mexican women[J]. *Environment International*, 2011, **37**(5): 867-871.
- [40] Zhang L F, Dong L, Ren L J, *et al.* Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the surface water of the Yangtze River Delta, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(2): 335-342.
- [41] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S].
- GB 3838-2002, Environmental quality standards for surface water [S].
- [42] US Environmental Protection Agency. National Recommended Water Quality Criteria[S].
- [43] Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Canadian Environmental Quality Guidelines [S].
- [44] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, *et al.* Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**(11): 857-867.
- [45] Mitra S, Bianchi T S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 273-288.
- [46] Macías-Zamora J V, Mendoza-Vega E, Villaescusa-Celaya J A. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay, B. C., Mexico[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(3): 459-468.
- [47] Long J L A, House W A, Parker A, *et al.* Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **210-211**: 229-253.
- [48] 沙玉娟, 夏星辉, 肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 120-124.
- Sha Y J, Xia X H, Xiao X Q. Distribution characters of phthalic acid ester in the waters middle and lower reaches of the Yellow River[J]. *China Environmental Science*, 2006, **26**(1): 120-124.
- [49] Yuan S Y, Liu C, Liao C S, *et al.* Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(10): 1295-1299.
- [50] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Management*, 1995, **19**(1): 81-97.
- [51] Van Wezel A P, Van Vlaardingen P, Posthumus R, *et al.* Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, **46**(3): 305-321.

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing	LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of PM _{2.5} Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan	YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Panjin	ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, <i>et al.</i> (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City	GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, <i>et al.</i> (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning	JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, <i>et al.</i> (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin	CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, <i>et al.</i> (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China	ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region	LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, <i>et al.</i> (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China	GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, <i>et al.</i> (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China	DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, <i>et al.</i> (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province	ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, <i>et al.</i> (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China	FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m	PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes	KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, <i>et al.</i> (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research	ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, <i>et al.</i> (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season; A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain	LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, <i>et al.</i> (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin	LI Yong-ge, LI Zong-xing, GAO Hao-yang, FENG Qi, <i>et al.</i> (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO ₂ and CH ₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir	PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, <i>et al.</i> (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area	ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, <i>et al.</i> (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir	ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, <i>et al.</i> (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium <i>Chrysosporum ovalisporum</i> ; An In-situ Experiment	WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, <i>et al.</i> (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios	LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jiangnan Plain	HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China	CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, <i>et al.</i> (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling	DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)	YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network	ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, <i>et al.</i> (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater	LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization	YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies	AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, <i>et al.</i> (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion	ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere	LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, <i>et al.</i> (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria	GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, <i>et al.</i> (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate	MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, <i>et al.</i> (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain	YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, <i>et al.</i> (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, <i>et al.</i> (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ¹³ C Pulse-labeling	SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China	YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, <i>et al.</i> (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast	LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River	YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation	ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, <i>et al.</i> (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China	ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, <i>et al.</i> (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical <i>Carya cathayensis</i> Production Area	ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands	HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, <i>et al.</i> (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils	WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil	LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province	LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-hai, <i>et al.</i> (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi	WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, <i>et al.</i> (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province	XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, <i>et al.</i> (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires	FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, <i>et al.</i> (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO ₂ Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level	SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles	YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, <i>et al.</i> (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments	ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, <i>et al.</i> (2991)