ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 11 期
2018 年 11 月 15 日

目 次

2010～2015 年我国水泥工业 NO_x 排放清单及排放特征 …… 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煨炕污染物排放清单及其对 $PM_{2.5}$ 浓度贡献 …… 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 …… 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 …… 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 $PM_{2.5}$ 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征 …… 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 …… 温杰,杨佳美,李蒲,郁佳,吴建会,田瑛泽,张进生,史国良,冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单 …… 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险 …… 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 …… 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 …… 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 …… 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 …… 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 …… 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 …… 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岿然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 $\delta^{15}N$ 空间差异及成因分析 …… 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 …… 耿宏志, 邬环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 …… 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 …… 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 …… 李玉凤,刘红玉,刘军志,娄彩荣,王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 …… 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 …… 葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 …… 王丹赫, 张宏华,林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 …… 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H_2O_2 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 …… 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月超, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N_2O 产生途径 …… 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 …… 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行 …… 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试 …… 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 … 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 …… 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N_2O 释放的冲击影响 …… 付昆明, 姜姗, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 … 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 …… 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布 …… 刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 …… 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH …… 姚静波,周杰,王明新,荀志祥,薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 …… 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 …… 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 …… 俞映倞, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响 …… 郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响 …… 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊姆,郑国砥,卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性 …… 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 …… 曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO_2 通量日变化观测及其影响因素分析 …… 罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH_4 排放特征及其影响因素 …… 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO_2 和 N_2O 排放的影响 …… 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 …… 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物(BVOCs)影响的研究进展 …… 冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 …… 杜新强,方敏,冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素 …… 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188, 5216, 5236)

有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源

杨志豪[1], 何明靖[1,2], 杨婷[1], 卢俊峰[1], 魏世强[1,2*]
(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 本研究利用超高效液相色谱飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)检测分析了重庆市 4 个不同功能区城市表层土壤中 12 种有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)含量水平, 探讨了其组成特征, 通过相关性分析讨论了土壤有机质(soil organic matter, SOM)与 $\sum$OPEs 及各单体含量之间的关系, 利用主成分分析阐述了 OPEs 可能的来源. 结果表明, $\sum$OPEs 含量(以干重计, 下同)范围为 10.7 ~ 108 ng·g^{-1}, 平均值为 46.4 ng·g^{-1}, 处于国内外较低水平; 不同功能区土壤中 $\sum$OPEs 平均含量大小依次为:工业区(55.6 ng·g^{-1}), 住宅区(55.5 ng·g^{-1}), 商业区(41.8 ng·g^{-1}), 城市公园(34.1 ng·g^{-1}). 磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)和 2-乙基已基二苯基磷酸酯(EHDPP)是主要 OPEs 污染物单体, TCPP 在工业区土壤贡献率最高达到了 31.5%, 而 EHDPP 在商业区和城市公园贡献率最高分别为 23.4% 和 24.7%. 相关性分析表明 SOM 含量和 $\sum$OPEs 含量呈显著相关($P < 0.05$), 和单体磷酸三甲苯酯(TCP)含量呈极显著相关($P < 0.01$), 表明 SOM 是影响 OPEs 分布的因素之一. 主成分分析表明城市土壤 OPEs 来源并不单一, 污水灌溉、路面径流、室内源污染及污泥再利用等都可能成为土壤 OPEs 潜在来源途径.

关键词:城市功能区; 土壤; 有机磷酸酯; 土壤有机质; 污染特征; 主成分分析
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)11-5135-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201803191

Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City

YANG Zhi-hao[1], HE Ming-jing[1,2], YANG Ting[1], LU Jun-feng[1], WEI Shi-qiang[1,2*]
(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) in surface soil of four different functional areas in Chongqing were identified and quantified using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). The composition and characteristics of OPEs were discussed along with the relationships between soil organic matter (SOM) and OPEs through correlation analysis, and possible sources of OPEs were simultaneously investigated through principal component analysis (PCA). The results showed that the concentrations of $\sum$OPEs ranged from 10.7 to 108 ng·g^{-1} dry weight, with a mean concentration of 46.4 ng·g^{-1}, which was at the low-level end of the global figure. The average concentration was 55.6 ng·g^{-1} in the industrial area, 55.5 ng·g^{-1} in the residential area, 41.8 ng·g^{-1} in the commercial area, and 34.1 ng·g^{-1} in the city park. Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP) and 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP) were dominant compounds, contributing up to 31.5% in the industrial area for TCPP and 23.4% and 24.7% in the commercial area and city park, respectively, for EHDPP. Significant relationships between concentrations of SOM and $\sum$OPEs ($P < 0.05$) and tricresyl phosphate (TCP) ($P < 0.01$), respectively, indicated that SOM was a factor affecting the concentration and distribution of the OPEs. The PCA suggested that there were multiple sources of OPEs in urban soil. Sewage irrigation, road runoff, indoor source pollution, and sludge reuse could be potential sources of soil OPEs.

Key words: urban functional areas; soil; organophosphate esters; soil organic matter (SOM); pollution characteristics; principal component analysis

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)作为一类新型阻燃剂和增塑剂广泛地应用在工业及生活产品中. 其中非卤化的 OPEs 大多作为增塑剂添加在产品中, 而含有卤素取代基的 OPEs 则几乎作为阻燃剂应用在各类电子产品中, 尤其随着多溴联苯醚类(PBDEs)被禁止生产使用后, 作为替代品的

收稿日期: 2018-03-28; **修订日期**: 2018-04-19
基金项目: 国家自然科学基金项目(41771347, 41403078); 中央高校基本业务费专项(XDJK2017E203); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项(cstc2016jcyjA0399)
作者简介: 杨志豪(1992 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail:876499224@qq.com
* 通信作者, E-mail:sqwei@swu.edu.cn

有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OFRs)在世界范围内使用量显著增大, 2011 年便达到了500 000 t, 在我国 OPEs 的产量更是达到了100 000 t, 并且仍在以每年 15% 的速率增长[1]. 由于 OPEs 以物理方式添加到产品中, 因此其很容易通过挥发、溶解等作用释放到周围环境中去[2]. 目前, 已在水体[3]、大气[4]、沉积物[5]、室内灰尘[6]检测出 OPEs. 此外, 在动物体内[7]及人类乳汁[8]中也检测到了 OPEs, 表明 OPEs 可能具有生物积累特征, 并且有研究证实有机磷酸酯具有强烈的生物毒性, 例如磷酸三丁酯(TBP)和磷酸三苯酯(TPP)会对生物体产生神经毒性, 磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)和磷酸三(1,3-二氯-1-丙基)酯(TDCP)则被列为可疑致癌物[9]. 鉴于此, OPEs 的一系列环境地球化学行为及其潜在的生物效应引起了越来越多学者关注[10].

城市土壤作为城市污染的指示物之一, 常常作为 OPEs 这类高疏水性有机污染物的载体[11]. 而 OPEs 可能通过污水灌溉[12]、干湿沉降[13]等方式进入土壤, 对城市环境造成严重的威胁, 因此, 对于了解 OPEs 在城市土壤中的污染特征显得尤为重要. 重庆市是我国传统工业城市和人口密度较高的直辖市, 近几年来快速的城市化发展对周边自然环境造成了较大的环境污染. 本课题组最近对重庆下游三峡库区消落带土壤的研究中发现了较高浓度的 OPEs[14], 表明城市污染排放是其主要来源. 因此, 对 OPEs 在重庆市土壤中污染特征研究就显得尤为迫切. 有鉴于此, 本研究采集了重庆市商业区、住宅区、城市公园以及工业区这 4 个不同城市功能区共计 56 个表层土壤, 分析了不同功能区土壤中 12 种 OPEs 单体的含量水平和组成特征, 通过相关性分析讨论了土壤有机质 (SOM)与 $\sum$OPEs 及各单体含量之间的关系, 并利用主成分分析阐述了城市土壤中 OPEs 可能的来源.

1 材料与方法

1.1 样品采集

城市土壤样品于 2017 年 4 ~ 5 月采自于重庆主城区的 4 个不同城市功能区, 分别是渝中区的商业区、渝北区的城市公园、九龙坡区的工业区以及南岸区的住宅区, 共计 56 个, 其中商业区 14 个、住宅区 12 个、城市公园 15 个以及工业区 15 个. 具体采样地点示意见图 1.

用清洁的不锈钢铲采集 0 ~ 10 cm 的表层土壤, 采用多点混合法将每个采样点(面积约 1 m^2)的 5 份子样品混合成为一个最终样品. 用经 400℃灼烧 12 h 铝箔纸将土壤样品密封带回实验室于 -20℃冰箱保存.

图 1 采样地点示意

Fig. 1 Location of the sampling sites

1.2 仪器与试剂

美国 Waters ACQUITY 超高效液相色谱系统, Xevo G2 Q Tof 飞行时间质谱检测器, 配备 LockSpray ESI 电喷雾离子源, MassLynx V4. 1 工作站.

磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三丙酯(TPrP)、磷酸三丁酯(TBP)、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯(TBEP)、磷酸三(2-乙基己基)酯(TEHP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)、磷酸三(1,3-二氯-1-丙基)酯(TDCP)、磷酸三苯酯(TPP)、磷酸三甲苯酯(TCP)和 2-乙基己基二苯基磷酸酯(EHDPP)对照品均购自美国 Accu Standard; 氘带同位素回收率指示物 TBP-d^{27} 和内标 TPhP-d^{15}购自 Toronto Research Chemicals(加拿大); 甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯和正己烷为 HPLC 级(Honeywell); 甲酸购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 实验过程用水为超纯水(Milli-Q water).

1.3 样品前处理

土壤样品经冷冻干燥机完全干燥后除去其中砂

石等大颗粒物质并进行研磨，研磨后过 100 目不锈钢筛. 准确称取 10 g 土样，并加入 40 μL 回收率指示物 TBP-d^{27}（1 μg·mL^{-1}），用 20 mL 的丙酮/正已烷混合溶液（1∶1 体积比）超声萃取 20 min 并在 4 000 r·min^{-1}转速下离心 4min，提取上清液后旋转蒸发至 1 mL 并转换为正已烷溶液，过多层复合硅胶，其中填料至上而下依次是氧化铝（6 g，3% 蒸馏水去活）、中性硅胶（6 g，3% 蒸馏水去活）、无水硫酸钠（2 g），使其纯化并用 70 mL 丙酮/乙酸乙酯（3∶7 体积比）洗脱，将洗脱液浓缩转换为 1 mL 甲醇溶液，加入 40 μL 内标 TPhP-d^{15}（1 μg·mL^{-1}），氮吹定容至 200 μL. 为了避免测量结果出现偏差，实验过程中杜绝一切塑料器皿，所使用的器皿均是玻璃材质，所有玻璃器皿均先在强酸溶液中浸泡过夜并用去离子水洗净并烘干后在马弗炉中，400℃ 条件下，焙烧 4 h 后用铝箔纸包裹完好并保存.

1.4　仪器分析

运用 Waters Xevo G2 Q TOF 超高效液相色谱飞行时间质谱仪对 OPEs 进行分析，ESI 正离子扫描模式用来进行质谱分析，对待测物进行定性和定量分析则用 MSE 模式. OPEs 在 ESI 正离子源方式下将生成$[M+H]^+$离子峰，而形成的这些母离子用来作为定性和定量分析时的监测离子. OPEs 用 ACQUITY BEH C_{18}（100 mm × 2.1 mm i. d.，1.7 μm，Waters Corp，USA）色谱柱进行分离，采用的流动相为 A（乙腈），B（0.1% 甲酸水溶液），流动相梯度洗脱条件（体积比）为，0 min∶40A，60 B；0.5 min∶40 A，60 B；3 min∶50 A，50 B；4.5 min∶55 A，45 B；8.5 min：70 A，30 B；9 min：100 A 保持 5 min 后结束梯度洗脱，后运行时间 5 min；流速为 0.2 mL·min^{-1}，进样体积为 1 μL，柱温保持 40℃.

1.5　质量控制与质量保证

通过方法空白、基质加标、空白加标、并在每个样品中加入回收率指示物（TBP-d^{27}）等来进行质量控制与质量保证. 每 15 个样品做一个方法空白，用于监控实验流程中人为或环境因素带来的污染. 在方法空白中，均未检出目标物；在土壤基质（抽提过）加标中，12 种 OPEs 单体（TMP、TEP、TPrP、TBP、TBEP、TEHP、TCEP、TCPP、TDCP、TPP、TCP、EHDPP）的平均回收率（3 次实验）范围为 71.4% ~106%，相对标准偏差小于 5%；在空白加标中，平均回收率（3 次实验）范围为 96.1% ~112%，相对标准偏差小于 5%；回收率指示物（TBP-d^{27}）的回收率范围为 80.3% ~113%，所有样品均未进行回收率校正. OPEs 定量限（limits of quantification，LOQ）被定义为 10 倍信噪比，取混合标准曲线第一点溶液进样，经逐级稀释使得信噪比为 10 的含量作为其定量限. 12 种 OPEs 定量限范围为 0.04 ~3.5 ng·g^{-1}.

1.6　土壤 pH 值及土壤有机质含量的测定

土壤 pH 值测定：准确称取 10.0 g 土溶于 25 mL 超纯水中，剧烈振荡 5 min 后静置 1 h，最后用校正好的 pH 计测定.

土壤有机质含量测定：准确称取（0.200 0 ± 0.001 0）g 土样，并采用重铬酸钾容量法来进行测定，具体操作步骤参见 NY/T1121.6-2006 土壤有机质的测定[15].

2　结果与讨论

2.1　OPEs 含量水平及空间分布

12 种 OPEs 单体在重庆市土壤中含量水平及检出情况如表 1 所示. 4 个不同城市功能区土壤中均检测出 OPEs，表明其广泛分布在城市土壤中. 12 种 OPEs 平均含量（$\sum$OPEs）从多到少的区域依次是工业区[（55.6 ± 22.9）ng·g^{-1}] ≈ 住宅区[（55.5 ± 19.9）ng·g^{-1}] > 商业区[（41.8 ± 18.5）ng·g^{-1}] > 公园[（34.1 ± 17.2）ng·g^{-1}]. 56 个土壤样品中，$\sum$OPEs 含量最大值（108 ng·g^{-1}）出现在九龙工业区的电子园区土壤中，最小值（10.7 ng·g^{-1}）则出现在离市区较远的中央公园土壤中. 总体而言，56 个样品 $\sum$OPEs 含量较高值集中在人为活动较为密集的城市商业区和住宅区土壤中而较低值则集中于城郊的公园土壤中，说明 $\sum$OPEs 含量和人类活动密切相关. Cui 等[16]的研究发现在广州城市商业区绿化带土壤中 $\sum$OPEs 含量偏高，Algeria 等[17]的研究表明交通密集的区域，土壤中 $\sum$OPEs 含量也相对较高. 在人为活动密集区域，OPEs 来源也较为广泛，生活用品、汽车尾气及道路灰尘都可能成为土壤 OPEs 的“源”；此外，工业区土壤 $\sum$OPEs 含量范围为 21.5 ~108 ng·g^{-1}，在电子园区内采集的 4 个土壤样品 $\sum$OPEs 含量较其他园区的 11 个样品偏高，表明点源污染会影响 OPEs 含量水平，这可能是由于在工业生产中，OPEs 作为添加剂广泛用于各类电子元件，有研究表明 OPEs 作为有机磷阻燃剂大量应用在电子产品

中[18]. 与本研究相似, Cui 等[16]的研究发现在广州天河区最大的电子产品交易商区土壤中, OPEs 含量整体偏高. Matsukami 等[19]的研究表明在越南电子垃圾回收区土壤 OPEs 含量也偏高; 离市区较远的中央公园内, $\sum$OPEs 含量范围为 10.7 ~ 70.5 ng·g^{-1}, 大部分样品 OPEs 含量偏低, 由于人类活动密集程度较低, 因此 OPEs 可能来源于大气的远距离迁移和干湿沉降或是污水灌溉[16~19].

截止目前, 关于 OPEs 在土壤中的研究仍比较有限, 本研究中 OPEs 含量略低于土耳其工业城市布尔萨(37 ~ 468 ng·g^{-1})和广州城市土壤(250 ng·g^{-1})以及越南电子垃圾回收区(4 ~ 620 ng·g^{-1}),与河北某个农田土壤(80 ng·g^{-1})[20]处于一个数量级. 尽管人为活动、工厂排放、污水灌溉等点源污染会影响土壤 OPEs 含量, 但在 Kurt-Karakus 等[17]的研究发现布尔萨背景区土壤 OPEs 含量在无点源污染的情况下甚至高于其他人为活动频繁的区域, 表明除了点源污染外, 大气远距离迁移和干湿沉降可能也是影响土壤 OPEs 含量重要因素之一. 对比国内外研究, 尽管重庆市城市土壤 OPEs 含量水平处于较低水平, 但随着 PBDEs 禁用, 作为替代品的 OPEs 在工业和生活中的使用量也必然有所增加, 因此仍需加强对土壤 OPEs 潜在环境威胁的控制.

表 1 不同功能区城市土壤 OPEs 单体含量水平与检出[1)]

Table 1 Concentrations and detected ratios of OPEs in soils of different urban functional areas

项目	住宅区(12)			工业区(15)			商业区(14)			公园(15)		
	范围 /ng·g^{-1}	M/ng·g^{-1}	检出率 /%	范围 /ng·g^{-1}	M/ng·g^{-1}	检出率 /%	范围 /ng·g^{-1}	M/ng·g^{-1}	检出率 /%	范围 /ng·g^{-1}	M/ng·g^{-1}	检出率 /%
TMP	3.93 ~ 5.03	4.43 ± 0.32	100	2.03 ~ 7.04	4.34 ± 1.81	100	0.69 ~ 4.48	3.06 ± 1.09	100	1.16 ~ 3.77	2.48 ± 0.87	100
TEP	nd ~ 9.17	5.92 ± 2.22	41.7	nd ~ 5.57	3.05 ± 1.47	40.0	nd ~ 7.84	2.14 ± 2.07	21.4	nd ~ 3.54	0.77 ± 0.48	33.3
TPRP	0.47 ~ 14.9	6.29 ± 3.91	100	nd ~ 9.71	5.33 ± 1.99	93.3	0.37 ~ 5.72	2.71 ± 1.61	100	0.42 ~ 5.58	3.04 ± 1.42	100
TBP	1.40 ~ 20.2	6.68 ± 4.70	100	1.42 ~ 4.88	2.91 ± 1.09	100	nd ~ 6.92	3.69 ± 1.31	92.9	2.13 ~ 8.19	4.37 ± 1.56	100
TBEP	nd ~ 3.65	1.79 ± 0.96	25.0	nd ~ 1.54	0.94 ± 0.34	33.3	nd ~ 3.11	1.14 ± 0.85	42.8	nd ~ 1.29	0.54 ± 0.32	26.7
TEHP	nd ~ 2.06	0.54 ± 0.36	83.3	0.36 ~ 0.98	0.61 ± 0.18	100	0.19 ~ 7.68	2.70 ± 2.41	100	nd ~ 0.58	0.28 ± 0.18	80
TCEP	0.29 ~ 1.63	0.94 ± 0.43	100	0.51 ~ 5.43	2.18 ± 1.33	100	nd ~ 1.17	0.60 ± 0.40	92.9	nd ~ 0.51	0.29 ± 0.12	93.3
TCPP	2.24 ~ 16.3	7.34 ± 4.22	100	4.86 ~ 38.2	17.6 ± 10.7	100	0.75 ~ 25.8	9.08 ± 7.14	100	1.75 ~ 21.4	7.82 ± 6.44	100
TDCP	0.39 ~ 3.04	1.31 ± 0.80	100	0.38 ± 2.37	0.86 ± 0.51	100	nd ~ 4.59	1.99 ± 1.18	85.7	0.74 ~ 12.9	2.74 ± 2.03	100
TPP	2.36 ~ 55.8	9.92 ± 6.72	100	4.31 ~ 29.3	10.7 ± 6.46	100	0.68 ~ 5.68	3.25 ± 1.36	100	0.85 ~ 3.71	2.02 ± 0.79	100
TCP	1.36 ~ 6.18	3.63 ± 1.57	100	1.37 ~ 7.76	3.44 ± 1.46	100	0.49 ~ 3.05	1.85 ± 0.80	100	0.81 ~ 5.48	1.87 ± 1.15	100
EHDPP	nd ~ 19.1	8.06 ± 5.80	91.7	1.19 ~ 9.96	3.89 ± 2.68	100	1.13 ~ 18.1	9.86 ± 5.73	100	nd ~ 33.6	8.60 ± 5.83	93.3
$\sum$OPEs	25.8 ~ 98.3	55.5 ± 19.9	100	21.5 ~ 108	55.6 ± 22.9	100	17.7 ~ 69.1	41.8 ± 18.5	100	10.7 ~ 70.5	34.1 ± 17.2	100

1) nd: 未检测出; M: 平均值 ± 标准差(ng·g^{-1})

2.2 OPEs 组成特征

OPEs 在各个功能区土壤组成特征如图 2 所示, 每个功能区土壤 OPEs 组成特征不尽相同. 在公园 15 个土壤样品中, TCPP、EHDPP 是 2 种丰度最高的单体, 两者的贡献率分别为 22.5%、24.7%, 检出率分别为 100%、93.3%. 此外, TBP 在公园土壤中贡献率也较高, 达到了 12.6%, 检出率为 100%; 与公园样品类似, 在商业区 14 个土壤样品中, TCPP 和 EHDPP 依然是丰度最高的 OPEs 污染物单体, 贡献率分别为 21.6%、23.4%, 检出率分别都为 100%; 对于工业区而言, TCPP 是最主要单体, 贡献率为 31.5%, 检出率为 100%. 其次是 TPP, 检出贡献率为 19.3%, 检出率为 100%; 而在住宅区土壤样品中, OPEs 单体组成特征较为均匀, 丰度从高到低的 5 种单体分别为 TPP、EHDPP、TCPP、TBP 和 TPRP, 贡献率分别为 17.5%、14.2%、12.9%、11.7%、11.1%. 检出率分别为 100%、91.7%、100%、100%、100%.

尽管 OPEs 组成特征不尽相同, 但 TCPP 和 EHDPP 在每个功能区土壤中都是主要 OPEs 单体, 表明这两种 OPEs 单体在重庆市应用较为广泛. 由于 TCEP 具有强烈致癌和致突变作用, 已逐步被 TCPP 取代使用[21], TCPP 主要作为阻燃剂添加到聚氨酯泡沫(PUF)材料内以提高材料的阻燃性能, 而聚氨酯泡沫作为工业原料广泛地应用在建筑材料、家具及汽车座椅等领域[22]. 此外, Liang 等[23]的研究表明含氯 OPEs 比无氯 OPEs 单体更难被生物降解. 由此推测这两点可能是导致 TCPP 在重庆市工业区土壤中丰度最高并在其他功能区土壤中贡献较高的主要原因. 有研究表明 EHDPP[24]作为增塑剂应用于食品包装袋中, 因此在商业区和公园这类开放的人类活动区域, 塑料制品使用量增大可能

是导致 EHDPP 丰度较高的原因之一.

截止目前，世界范围内关于 OPEs 在城市土壤组成特征的研究仍较缺乏，在现有研究中，Cui 等[16]发现在广州城市土壤中，TBEP 是丰度最高的 OPEs 单体，达到了 42.8%，其次是 TCP，贡献率为 17.2%；Wan 等[20]的研究发现，在河北城市废弃塑料处理区土壤中，TBEP 也是丰度最高的单体；在越南城市电子垃圾回收区土壤中，TCP、EHDPP、TPP 为丰度较高的 3 种 OPEs 单体[19]；而与本研究相似，在土耳其传统工业城市布尔萨的城市土壤中[17]，TCPP 是丰度最高单体. 由此可见，不同城市土壤中 OPEs 组成特征不尽相同，这可能是由不同城市的工业作业、人类活动、大气环境及生物降解等因素共同导致的.

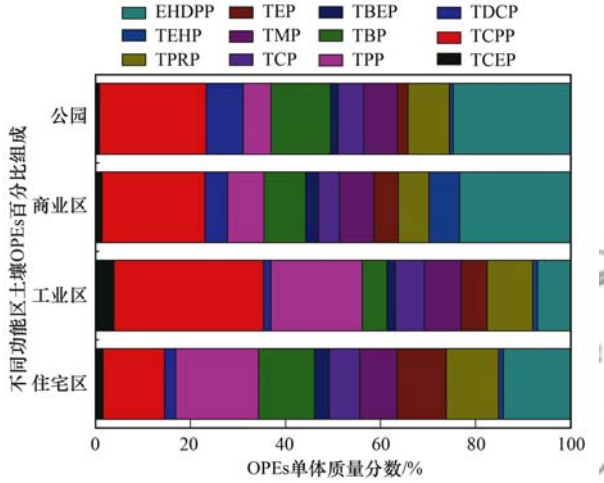

图 2　城市土壤 OPEs 百分比组成

Fig. 2　Profiles of OPEs in soils of different urban functional areas

2.3　土壤有机质与 OPEs 相关性分析

有研究表明土壤有机质(soil organic matter，SOM)会影响疏水性有机污染物在土壤中的分布特征及含量水平[25]，Cui 等[16]的研究认为 SOM 会影响 OPEs 在土壤中的迁移、吸附、转化等过程. 因此本研究通过相关性分析以探讨 SOM 含量对 OPEs 组成特征的影响. 本研究中 56 个土壤样品 SOM 所占质量分数为：1.07% ~4.83%，平均值为 2.52%. 如图 3、4 所示，相关性分析结果表明 SOM 除与 TCP 呈极显著相关($P<0.01$)及 $\sum$OPEs 呈显著相关($P<0.05$)外，与其他单体无显著性差异，说明 SOM 会对 OPEs 组成及含量有一定影响. Cristale 等[26]的研究发现土壤有机质含量会影响土壤对 OPEs 的吸附，并且有机碳吸附系数($\lg K_{oc}$)和辛醇水分配系数($\lg K_{ow}$)都较高的 OPEs 单体更容易被土壤吸附. TCP($\lg K_{oc}=4.35$，$\lg K_{ow}=4.35$)是有机碳吸附系数和辛醇水分配系数较高单体，因此更易被土壤中有机质吸附. 但 SOM 与 TCP 的决定系数($R^2=0.11$)并不高表明 SOM 含量只是影响 OPEs 在土壤中的组成特征的因素之一. 除此之外，点源污染、土地应用类型不同和污水灌溉频率等因素都会影响 OPEs 土壤组成特征[27].

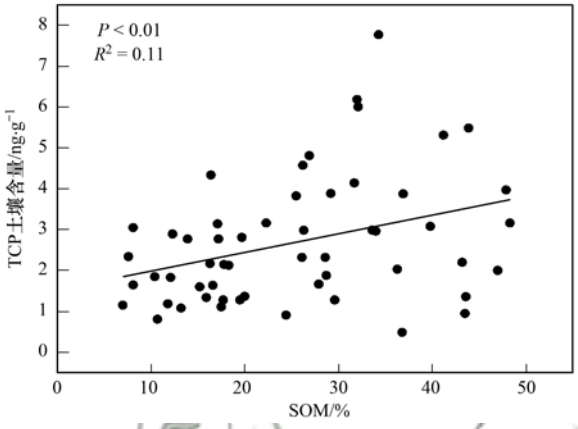

图 3　土壤有机质质量分数和 TCP 含量关系

Fig. 3　Relationship between SOM mass fraction and TCP concentrations in surface soil

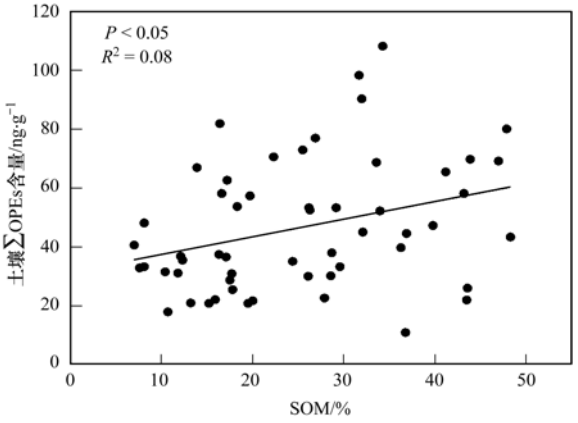

图 4　土壤有机质质量分数和 $\sum$OPEs 含量关系

Fig. 4　Relationship between SOM mass fraction and $\sum$OPEs concentrations in surface soil

2.4　OPEs 来源分析

为了研究 OPEs 各单体间的相关性和探究其可能来源，本文采用 SPSS21.0 对 OPEs 所测单体在土壤中含量进行相关性分析和主成分分析. 由于 TEP 和 TBEP 检出率较低，因此主成分分析仅选择其他 10 种 OPEs. 如图 5、6 所示，主成分分析筛选出 3 个总贡献率为 62.55% 的主成分，其中第一主成分(PC1)为 32.39%；第二主成分(PC2) 为 17.69%；第三主成分(PC3)为 12.20%. 在 PC1 中，TCP、

TPRP、TPP、TMP 和 TCPP 这 5 种单体呈现较高正载荷(载荷值 ≥ 0.64),相关性分析表明 TCP、TPRP、TPP 这 3 种单体两两之间呈极显著相关(P <0.01),表明这 3 种单体可能有相似来源,有研究证实 TCP 和 TPP 主要作为增塑剂用于聚氯乙烯(PVC)材料和合成橡胶中[28],此外,有研究发现在污水处理厂的出水中,TCPP 和 TPP 是 2 种主要 OPEs 单体[12,23]. 因此 PC1 中 OPEs 可能源自建筑材料和污水灌溉以及路面径流. 在 PC2 中,EHDPP 和 TDCP 具有较高正载荷(载荷值≥0.71),TDCP 主要作为阻燃剂应用于电子产品中,而 EHDPP 主要与增塑剂使用有关,在室内灰尘中,TDCP 和 EHDPP 是贡献率较高的 OPEs 单体[29],因此 PC2 中 OPEs 可能源自室内污染源排放. 在 PC3 中,仅 TEHP 具有较高载荷值(载荷值 =0.63),Gao 等[12]的研究表明 TEHP 是污泥中的主要 OPEs 单体,因此 PC3 中的 TEHP 可能源于污泥的再利用.

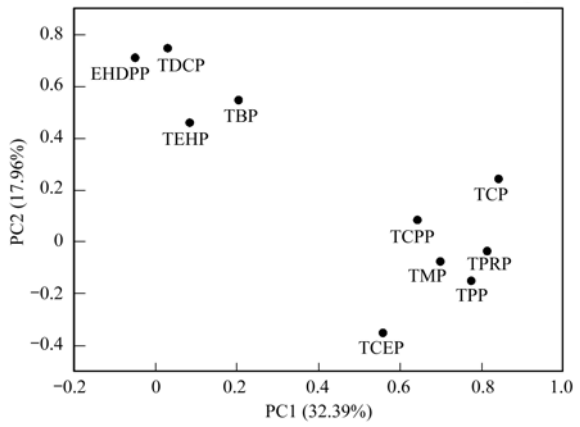

图 5 OPEs 单体主成分分析因子载荷值

Fig. 5 Factor loadings of OPEs congeners by PCA

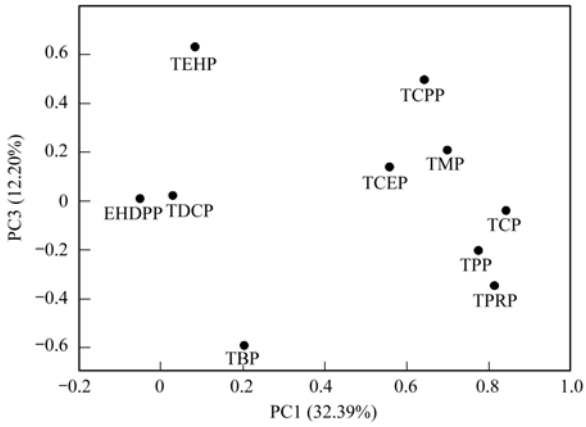

图 6 OPEs 单体主成分分析因子载荷值

Fig. 6 Factor loadings of OPEs congeners by PCA

3 结论

(1)在 56 个不同城市功能区表层土壤中均检测出 OPEs,表明 OPEs 已普遍存在于城市土壤,人类活动是影响 OPEs 含量和分布的主要因素. 此外,大气远距离迁移及干湿沉降也是影响因素之一.

(2)TCPP 和 EHDPP 是主要 OPEs 污染物单体,TCPP 在工业区土壤丰度最高的主要原因是其作为阻燃剂广泛应用于各类工业产品及其在土壤中难降解的性质导致其在土壤中赋存时间较长;EHDPP 主要作为增塑剂应用于食品包装袋中,而塑料制品大量使用可能是其在商业区和城市公园丰度最高的主要原因.

(3)相关性分析表明土壤有机质(SOM)会对 OPEs 含量及组成产生一定影响但并不是主要影响因素,点源污染、土地应用类型不同和污水灌溉频率等因素都会影响 OPEs 土壤组成特征.

(4)主成分分析表明土壤中 OPEs 来源并不单一,建筑材料、污水灌溉、路面径流、室内源污染及污泥再利用等都可能成为土壤 OPEs 来源途径.

参考文献:

[1] Wang R M, Tang J H, Xie Z Y, *et al*. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China [J]. Environmental Pollution, 2015, **198**: 172-178.

[2] Van Der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere, 2012, **88**(10): 1119-1153.

[3] Shi Y L, Gao L H, Li W H, *et al*. Occurrence, distribution and seasonal variation of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban surface water in Beijing, China [J]. Environmental Pollution, 2016, **209**: 1-10.

[4] Li J, Tang J H, Mi W Y, *et al*. Spatial distribution and seasonal variation of organophosphate esters in air above the Bohai and Yellow Seas, China[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **52**(1): 89-97.

[5] Ma Y X, Xie Z Y, Lohmann R, *et al*. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(7): 3809-3815.

[6] Vykoukalová M, Venier M, Vojta Š, *et al*. Organophosphate esters flame retardants in the indoor environment [J]. Environment International, 2017, **106**: 97-104.

[7] Wang G W, Shi H H, Du Z K, *et al*. Bioaccumulation mechanism of organophosphate esters in adult zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Environmental Pollution, 2017, **229**: 177-187.

[8] Liu L Y, He K, Hites R A, *et al*. Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(6): 3065-3073.

[9] Hou R, Xu Y P, Wang Z J. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research[J]. Chemosphere, 2016, **153**: 78-90.

[10] Greaves A K, Letcher R J. A review of organophosphate esters in the environment from biological effects to distribution and fate

[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, **98**(1): 2-7.

[11] Ribes A, Grimalt J O, García C J T, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons in mountain soils of the subtropical Atlantic[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, **32**(3): 977-987.

[12] Gao L H, Shi Y L, Li W H, *et al*. Occurrence and distribution of organophosphate triesters and diesters in sludge from sewage treatment plants of Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, **544**: 143-149.

[13] Luo P, Bao L J, Guo Y, *et al*. Size-dependent atmospheric deposition and inhalation exposure of particle-bound organophosphate flame retardants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **301**: 504-511.

[14] 何明靖, 杨婷, 杨志豪, 等. 有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5256-5261.
He M J, Yang T, Yang Z H, *et al*. Occurrence of organophosphate esters in soils of the Three Gorges Reservoir[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5256-5261.

[15] NY/T 1121.6-2006, 土壤检测 第6部分: 土壤有机质的测定[S].

[16] Cui K Y, Wen J X, Zeng F, *et al*. Occurrence and distribution of organophosphate esters in urban soils of the subtropical city, Guangzhou, China[J]. Chemosphere, 2017, **175**: 514-520.

[17] Kurt-Karakus P, Algeria H, Birgul A, *et al*. Organophosphate ester (OPEs) flame retardants and plasticizers in air and soil from a highly industrialized city in Turkey[J]. Science of the Total Environment, 2018, **625**: 555-565.

[18] Langer S, Fredricsson M, Weschler C J, *et al*. Organophosphate esters in dust samples collected from Danish homes and daycare centers[J]. Chemosphere, 2016, **154**: 559-566.

[19] Matsukami H, Tue N M, Suzuki G, *et al*. Flame retardant emission from e-waste recycling operation in northern Vietnam: environmental occurrence of emerging organophosphorus esters used as alternatives for PBDEs[J]. Science of the Total Environment, 2015, **514**: 492-499.

[20] Wan W N, Zhang S Z, Huang H L, *et al*. Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China[J]. Environmental Pollution, 2016, **214**: 349-353.

[21] Leisewitz A, Kruse H, Schramm E. Substituting environmentally relevant flame retardants: Assessment fundamentals[R]. Berlin: Umweltbundesamt, 2001. 11-15.

[22] Truong J W, Diamond M L, Helm P A, *et al*. Isomers of tris (chloropropyl) phosphate (TCPP) in technical mixtures and environmental samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, **409**(30): 6989-6997.

[23] Liang K, Liu J F. Understanding the distribution, degradation and fate of organophosphate esters in an advanced municipal sewage treatment plant based on mass flow and mass balance analysis[J]. Science of the Total Environment, 2016, **544**: 262-270.

[24] US Food and Drug Administration-Total Diet Study Market Baskets 1991-3 through 2003-4[EB/OL]. http://www.fda.gov/downloads/Food/FoodSafety/FoodContaminantsAdulteration/TotalDietStudy/UCM184304.pdf, 2014-06-30/2016.

[25] Huang Y M, Chen L G, Feng Y B, *et al*. Short-chain chlorinated paraffins in the soils of two different Chinese cities: Occurrence, homologue patterns and vertical migration[J]. Science of the Total Environment, 2016, **557-558**: 644-651.

[26] Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust[J]. Journal of Chromatography A, 2013, **1305**: 267-275.

[27] Cheng Z N, Wang Y, Wang S R, *et al*. The influence of land use on the concentration and vertical distribution of PBDEs in soils of an e-waste recycling region of South China[J]. Environmental Pollution, 2014, **191**: 126-131.

[28] Chen Y, Fang J Z, Ren L, *et al*. Urinary metabolites of organophosphate esters in children in South China: Concentrations, profiles and estimated daily intake[J]. Environmental Pollution, 2018, **235**: 358-364.

[29] Wei G L, Li D Q, Zhuo M N, *et al*. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. Environmental Pollution, 2015, **196**: 29-46.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 11

Nov. 15, 2018

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO_x from Cement Industry ····· JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, *et al.* (4841)

Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to $PM_{2.5}$ Pollution in Lanzhou City ····· GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, *et al.* (4849)

Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing ····· DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, *et al.* (4858)

Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou ····· ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, *et al.* (4866)

Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in $PM_{2.5}$ from Heze City in Winter ····· MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, *et al.* (4876)

Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China ····· WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, *et al.* (4885)

VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing ····· HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, *et al.* (4892)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai ····· SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, *et al.* (4901)

Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process ····· YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, *et al.* (4909)

Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu ··· SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, *et al.* (4915)

Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers ····· HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, *et al.* (4925)

Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms ····· PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, *et al.* (4938)

Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level ····· CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, *et al.* (4946)

Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay ····· BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, *et al.* (4956)

Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}N$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin ····· TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, *et al.* (4964)

Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan ····· GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, *et al.* (4972)

Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin ····· ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, *et al.* (4981)

Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area ····· XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, *et al.* (4991)

Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds ····· LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, *et al.* (4999)

Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China ····· LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)

Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions ····· GE De, ZHANG Shou-hong (5015)

Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite ····· WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, *et al.* (5024)

Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions ····· BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, *et al.* (5036)

Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System ····· ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, *et al.* (5043)

N_2O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology ····· YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, *et al.* (5051)

Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification ····· AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, *et al.* (5058)

Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage ····· YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, *et al.* (5065)

Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant ····· LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, *et al.* (5074)

Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics ····· TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (5081)

Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant ····· ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (5090)

Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N_2O Release of Granular Sludge CANON Reactor ····· FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, *et al.* (5101)

Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis ····· FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, *et al.* (5108)

Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing ····· WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, *et al.* (5116)

Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China ····· LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, *et al.* (5127)

Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (5135)

Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO_2 ····· YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, *et al.* (5142)

Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou ····· SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, *et al.* (5151)

Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil ····· WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, *et al.* (5163)

Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency ····· YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, *et al.* (5170)

Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice ····· GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)

Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers ····· CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, *et al.* (5189)

Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties ····· LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, *et al.* (5198)

Intercropping *Arundo donax* with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil ····· ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, *et al.* (5207)

Daily Variation of CO_2 Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir ····· LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)

CH_4 Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake ····· SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, *et al.* (5227)

Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland ····· SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, *et al.* (5237)

Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field ··· LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, *et al.* (5246)

Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review ····· FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)

Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods ····· DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)

Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment ····· ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)