

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)
卫星遥感在 NO ₂ 总量控制中的应用	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估	王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析	吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征	施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征	陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)
泉州市大气 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)
2011~2012 年北京大气 PM _{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析	周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)
厦门海沧区 PM _{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析	赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)
道路扬尘 PM _{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险评估	张静, 张衍杰, 方小珍, 李凤华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)
福建九仙山大气 PM ₁₀ 及部分化学组成的季节变化	魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征	李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析	石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性	李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例	卢晓斌, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例	梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征	苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系	罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)
天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性	孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险	于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征	左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析	王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估	董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露	李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价	佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变	刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能	张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氮化和反硝化微生物的影响	李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水	熊晓敏, 吴夏芳, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态	宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响	涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除	刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)
AnMBR-A-MBR 和 A ² -MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比	朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷	周彦卿, 郝庆霞, 刘思远, 王雨沙 (4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升	朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征	闫刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响	王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建	周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例	王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价	陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)
三峡库区典型消落带 CH ₄ 排放的变化特征及影响因素	柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)
地膜覆盖对菜地生态系统 N ₂ O 排放的影响	冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响	向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉	陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化	温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用	吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响	安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)
冬小麦田 O ₃ 气孔与非气孔沉降及风险评估	徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展	周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)
《环境科学》征稿简则 (4261) 《环境科学》征订启事 (4270) 信息 (4186, 4404, 4446)	

邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险

杨婷¹, 何明靖^{1,2*}, 杨志豪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) 分析了三峡库区 8 个消落带河段土壤样品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的浓度水平, 探讨了其组成特征, 通过相关性分析和主成分分析阐明了其可能的来源, 并且采用健康风险模型评价了 PAEs 在消落带土壤中的人群健康风险. 结果表明, $\sum$ PAEs 在三峡库区消落带的含量 (以干重计, 下同) 范围为 322.0 ~ 737.3 ng·g⁻¹, 平均值为 497.2 ng·g⁻¹, 处于文献报道的较低水平; DIBP 是丰度最高的同系物单体, 其次是 DBP 和 DEHP, 三者平均贡献率为 94.5%, 然而 DEHP 并不是主要污染物, 这可能由于在淹水状态下消落带土壤向水体释放 DEHP, 但 DEHP 在土壤微生物中降解也不能完全排除; DMP、DEP、DBP 和 DIBP 两两之间具有极显著正相关性, 同时结合主成分分析, 表明 4 种 PAEs 可能具有相同来源. 人群暴露 6 种 PAEs 的日均摄入量均未超过美国 EPA 规定的参考剂量 (RfD), 并且 6 种 PAEs 单体的致癌风险均远低于美国 EPA 规定的可接受致癌风险值, 但是 DBP 的日均摄入量占总 PAEs 的 60% ~ 84%, 因此, 在三峡库区消落带耕作过程中应预防 DBP 带来的潜在健康风险.

关键词: 三峡库区消落带; 土壤; 邻苯二甲酸酯; 污染特征; 相关性; 健康风险

中图分类号: X131; X52; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4187-07 DOI: 10.13227/j.hjks.201703167

Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir

YANG Ting¹, HE Ming-jing^{1,2*}, YANG Zhi-hao¹, 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: Soil samples were collected in the fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir to analyze the concentrations and distribution of phthalate esters (PAEs) using ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). Meanwhile, the interrelationships among the PAE congeners were analyzed and the potential sources of PAEs in soil were determined by the correlation analysis and principal component analysis. The results showed that the concentrations of $\sum$ PAEs ranged from 322.0-737.3 ng·g⁻¹ dry weight, with a mean value of 497.2 ng·g⁻¹ dry weight, which lies at the low end of the worldwide Figures. DIBP was the most abundant PAEs congener, followed by DBP and DEHP, contributing to 94.5% of the total PAEs. However, DEHP was not the main pollutant in this study compared to other studies, which might be ascribed to the release of DEHP from the flooded soil to the surrounding water but the degradation by microorganisms in the soil cannot be completely ruled out. Significant interrelationships were observed among DMP, DEP, DBP, and DIBP. The principal component analysis showed that DMP, DEP, DBP, and DIBP may have similar sources. In this study, the daily intake dose was lower than the reference dose (RfD) proposed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA), and the carcinogenic risk of six PAE congeners was far below the tolerable values proposed by the USEPA. Nevertheless, the daily intake dose of DBP accounted for 60% to 84% of total PAEs; thus, more attention should be paid to the potential health risks of DBP.

Key words: fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir; soil; phthalate esters; pollution characteristics; correlation; health risk

邻苯二甲酸酯 (phthalate esters, PAEs) 又称酞酸酯, 是一类典型的环境激素类污染物, 通常被作为增塑剂广泛地用于塑料制品、橡胶产品, 也作为农药载体、化妆品、润滑剂和去泡剂的生产原料大量使用, 近些年, 越来越多的 PAEs 被用于纺织品, 杀虫剂和整理剂等^[1~4]. 由于在添加过程中, PAEs 通常与聚合物高分子碳链以氢键或者范德华力连接起来, 并未真正聚合, 因此随着产品使用和处置,

PAEs 可以从产品释放到周围环境, 对生态环境和人类造成较大的风险. 已有的研究已经证实 PAEs 及其代谢产物具有致畸性、致突变和致癌性, 并显

收稿日期: 2017-03-20; 修订日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41403078); 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2016B042, XDJK2017E203); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项 (cstc2016jcyjA0399)

作者简介: 杨婷 (1993 ~), 女, 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: 670802062@qq.com

* 通信作者, E-mail: mjhe@swu.edu.cn

示出较强的雌激素效应^[5,6], 鉴于此, 美国环保署将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)列为优先控制的有毒污染物^[7], 并且在欧洲 PAEs 也被列入受控制污染物名单^[8], 而我国也将其中的 DEP、DBP、DNOP 列入了环境优先控制污染物的黑名单^[9]. 到目前为止, PAEs 已经成为环境中广泛存在的污染物, 迄今已经在大气^[10]、污泥^[11]、河流沉积物^[12]、饮用水^[13]和生物体内检出^[14]. 尽管其在环境中的半衰期仅有数小时到数月, 但由于土壤对 PAEs 具有超强吸附作用, 使得其在环境中残留时间长达数年^[15].

三峡库区是我国重要的淡水资源库, 由于其特殊的调度方式, 使库区周围形成了大面积的消落带, 并且研究表明三峡库区消落带是典型的脆弱生态系统^[16], 水位反复周期变化使得消落带土壤干湿交替, 既能成为三峡库区水体的 PAEs 源, 也可成为水体的 PAEs 汇. 当前对三峡库区消落带土壤的研究多集中在重金属的迁移转化^[17], 而关于 PAEs 的赋存状况的报道还几乎是空白. 在已有的关于三峡库区水体中 PAEs 的研究已经发现, DBP 和 DEHP 的最高浓度已经达到 $9.48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5.42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 具有相当大的健康风险^[18]. 此外, 库区消落带的土地资源具有较高的生产潜力和多种利用功能, 在消落带的成陆期, 当地农民或有关部门会季节性利用消落带进行生产种植, 那么消落带土壤中的 PAEs 是否会对当地环境以及人体构成危害? 因此了解消落带土壤中 PAEs 的赋存状况, 组成特征以及评估其健康风险就显得格外重要和迫切, 对这些问题的回答是阐述消落带土壤中 PAEs 生态环境风险的必要前提. 有鉴于此, 本研究采集了三峡库区丰都、奉节、涪陵、石柱、巫山、万州、云阳和忠县这 8 个河段的消落带土壤, 共计 52 个样品, 分析了 8 种 PAEs 单体的在各个消落带土壤中的浓度水平和组成特征, 通过相关性分析和主成分分析阐明了消落带土壤中 PAEs 可能的来源, 并且运用健康风险评价模型评估了消落带土壤中 PAEs 的人群健康风险.

1 材料与方法

1.1 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.

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)对照品均购自美国 AccuStandard; 甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷和正己烷为 HPLC 级(Honeywell); 实验用水为超纯水(Milli-Q water).

1.2 样品采集与前处理

消落带土壤样品于 2012 年 7 月在三峡库区涪陵(FL)、丰都(FD)、忠县(ZX)、石柱(SZ)、万州(WZ)、云阳(YY)、奉节(FJ)和巫山(WS)这 8 个河段采集, 共计 52 个土壤样品, 具体的采样点位置见图 1, 采样时期正处于消落带落干时节, 故采集的土壤为非淹水状态. 土壤样品用不锈钢铲收集, 采自表层以下 0~10 cm, 样品装入经 420℃ 灼烧 12 h 的铝箔袋中密封. 样品收集后送回实验室置于 -20℃ 冰箱保存.



图 1 采样位置示意

Fig. 1 Location of the sampling sites

将土壤冷冻干燥, 除去砂石等杂物, 研磨后过 100 目不锈钢筛, 准确称取 10 g 样品, 用 200 mL 丙酮/正己烷混合溶剂(1:1, 体积比)于 60℃ 索氏抽提 24 h, 提取液中加入活性铜片除硫. 提取液用旋转蒸发仪浓缩至 1.0 mL, 转换溶剂为正己烷, 再次浓缩至 1 mL, 再经过多层复合硅胶柱纯化, 并用 70 mL 丙酮/乙酸乙酯混合溶剂(3:7, 体积比)进行洗脱, 洗脱液浓缩至 1 mL 左右, 转换溶剂为甲醇, 氮吹定容至 200 μL .

1.3 仪器分析

PAEs 的分析仪器为 Waters Xevo G2 Q TOF 超高效液相色谱仪飞行时间质谱,质谱分析选用 ESI 正离子扫描模式,以 MSE 模式对待测物进行定性和定量分析. PAEs 在 ESI 正离子源方式下,生成 $[M + Na]^+$ 离子峰,将这些母离子作为定性和定量分析时的监测离子. PAEs 用 ACQUITY BEH C₁₈ (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): 0 min:25 A, 75 B; 0~3 min:30 A, 70 B; 3~7 min: 70 A, 30 B; 7~15 min:90 A, 10 B 保持 6 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℃.

1.4 质量控制与质量保证

在进行样品分析的同时,进行方法空白、空白加标及样品平行样等质量保证与控制措施. 在空白加标中 8 种 PAEs 单体(DMP、DEP、BBP、DBP、DIBP、DNOP、DEHP、DNP) 的平均回收率为 82.1%~93.5%,而在土壤基质加标中(抽提过), 8 种 PAEs 的平均回收率范围为 76%~101%, 相对偏差小于 10%;在方法空白中仅有 DBP 和 DIBP 检出,在最后的的结果中均经过空白扣除. 化合物的定量采用多点校正曲线法,每个化合物的校正曲线的相关系数均大于 0.99. 除 DBP 和 DIBP 外,其他 6 种 PAEs 的定量限(the 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,经过逐级稀释使得信噪比为 10 的浓度作为其定量限,6 种 PAEs 单体的 LOQ 范围为 0.4~1.6 ng·g⁻¹;用空白样品中 DBP 和 DIBP 的平均含量的 3 倍标准偏差作为其定量限,其 LOQ 分别为 3.6 ng·g⁻¹和 9.4 ng·g⁻¹,连续进样 5 次,测得相对偏差小于 10%.

1.5 健康风险评价模型

土壤健康风险分析采用 USEPA 推荐的模型对 PAEs 的日均摄入量以及非致癌风险和致癌风险进行评估. PAEs 单体中 DMP、DEP、DBP 和 DNOP 为非致癌物质而 DEHP 和 BBP 为致癌物质,本研究仅评估了通过非饮食途径(土壤摄入、皮肤接触和呼吸)摄入 PAEs,每种途径的公式如下:

$$ADD_{\text{土壤摄入}} = \frac{C_{\text{Soil}} \times IRS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF$$
$$ADD_{\text{皮肤接触}} = \frac{C_{\text{Soil}} \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \times CF$$
$$ADD_{\text{呼吸摄入}} = \frac{C_{\text{Soil}} \times EF \times ED \times I_j}{\times PET \times AT} \times 10^3$$
$$CR = \sum (ADD_i \times CFS)$$
$$HQ = \sum \frac{ADD_i}{RfD_i}$$

式中, ADD_i 表示非饮食途径日均摄入量, mg·(kg·d)⁻¹; C_{soil}表示土壤 PAEs 含量, mg·kg⁻¹; 表 1 列出了暴露评价模型参数取值^[19].

表 1 健康风险评价模型参数取值
Table 1 Parameters of the health risk assessment model

参数	含义	儿童	成人
IRS/mg·d ⁻¹	土壤摄入量	200	100
AF/mg·cm ⁻¹	土壤黏附因子	0.2	0.07
SA/cm ² ·d ⁻¹	暴露皮肤面积	28 000	57 000
ED/a	暴露年限	6	24
BW/kg	体重	15	70
EF/d·a ⁻¹	接触频率	350	350
CF	转换因子	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
PEF/m ³ ·kg ⁻¹	颗粒物排放因子	1.36×10 ⁹	1.36×10 ⁹
I _j /m ³ ·d ⁻¹	呼吸速率	13.5	13.5
ABS	皮肤吸收因子	0.1	0.1
CFS/(mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) ⁻¹	致癌率	BBP(0.0019); DEHP(0.014)	
AT/d	平均寿命	非致癌风险, 365×ED; 致癌风险, 25 550	

2 结果与讨论

2.1 消落带土壤中 PAEs 含量水平

在三峡库区消落带土壤样品中均检测到了 PAEs, 表明了 PAEs 在三峡库区环境中已普遍存

在. 在 8 个消落带河段中, ∑ PAEs 的含量范围为 322.0~737.3 ng·g⁻¹, 平均值为 497.2 ng·g⁻¹, 对于 DBP 和 DIBP, 其在 8 个消落带河段中的平均含量范围分别为 106.4~255.2 ng·g⁻¹和 113.8~

303.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 均值分别为 176.8 和 202.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 位于中上游的万州 (WZ) 采样点 PAEs 污染水平最高 (图 2), 平均含量为 737.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, WZ 点位于人群较为集中的城区河流旁, 在此区域, 人为活动较为集中, 特别是交通密度高, 汽车尾气排放都是造成 PAEs 较高的原因^[20], 此外, 在采样点周围聚集了少量的食品生产厂和包装厂, 而 PAEs 正是这些产业的主要原材料之一, 工厂通过污水排放而将污染物排入河流中从而导致该地区的 PAEs 污染. 位于下游的采样点巫山 (WS) 污染水平较低, 这可能是由于这一河段两岸是农业生产区, 远离了工业生

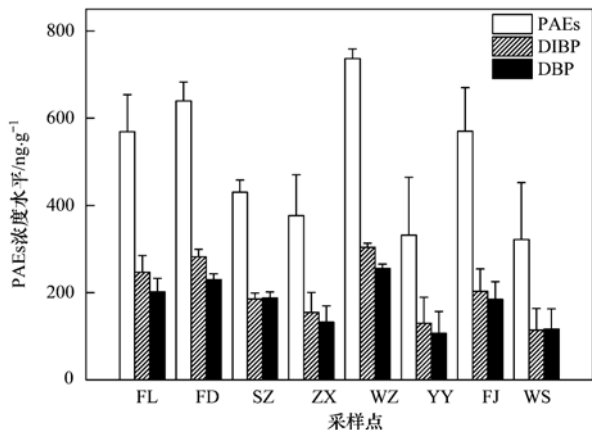


图 2 8 个消落带河段土壤 PAEs 浓度水平

Fig. 2 Concentrations of PAEs in soils of the fluctuating zone

产区和城市生活区, 其 PAEs 的来源主要是靠大气的长距离迁移以及干湿沉降. 与其他地区土壤 PAEs 的污染研究相比, 本研究区域中 PAEs 的浓度与南昌农田土壤、南京地膜覆盖土壤, 以及英国、荷兰和丹麦地区的土壤处于同一数量级^[21~24], 但明显低于广州城市土壤和垃圾填埋区土壤含量^[19,25]. 根据我国《农用地土壤环境质量标准 (征求意见稿)》中规定, PAEs 总量不得超过 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 本研究中 8 个消落带河段土壤中的 PAEs 总量均未超过该标准, 但对于研究土壤中 DBP, 含量范围为 106.4 ~ 255.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均含量为 176.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著高于美国土壤 PAEs 控制含量 (DBP $\leq 0.081 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[7], 可见作为一种脆弱生态系统, 三峡库区消落带 PAEs 的污染风险更应该得到广泛而急迫的关注.

2.2 消落带土壤中 PAEs 组成特征

本研究检测分析了 8 种 PAEs 单体, DBP、DIBP、DEHP 和 DNP 在所有消落带土壤样品中均有检出, 检出率为 100%, 其他主要的单体 DMP、DEP 和 BBP 的检出率范围为 53.8% ~ 59.6%, 而 DNOP

仅在 10 个土壤样品中检出, 检出率为 19.2%. 8 个消落带河段土壤中 PAEs 异构体组成情况如图 3 所示, DIBP 是丰度最高的同系物单体, 其质量贡献率为 35.6% ~ 44.1%, 平均值为 40.4%, 其次是 DBP 和 DEHP, 分别占 $\sum$ PAEs 的 35.7% 和 18.5%, 三者平均贡献率为 94.5%, 表明在本研究中, DIBP、

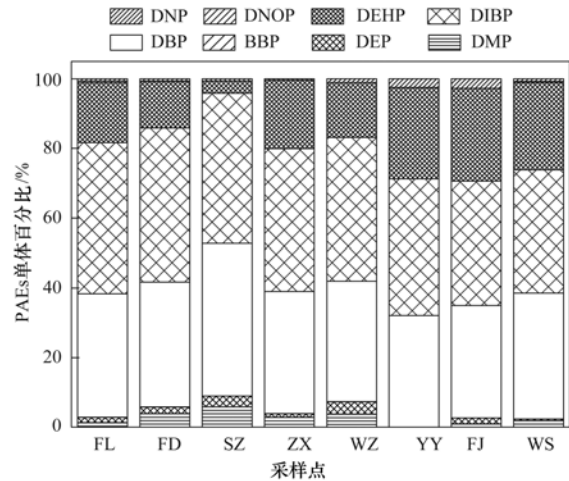


图 3 消落带土壤 PAEs 百分比组成

Fig. 3 Profiles of PAEs in soils of the fluctuating zone

DBP 和 DEHP 是 PAEs 最主要的污染物, 这也与已有报道的结果相一致^[14], 但对于 DEHP 在土壤中的组成与文献有差异. 在塑料回收加工区域土壤的研究中发现 DEHP 是最主要的单体, 占总 PAEs 的 68.8% (质量分数)^[19] 此外在广州城市土壤以及南京农膜土壤中都发现 DEHP 是最主要的 PAEs 单体, 均占到总 PAEs 含量的 80% 以上^[22,25]. 但在其他地区的农业土壤中也有发现 DBP 是最主要的 PAEs 单体, 其平均质量分数为 70%^[14]. 由于消落带土壤处于干湿交替的状态, 环境行为可能与河流沉积物类似, 因此本研究同时也对比了国内外研究中沉积物 PAEs 的组成特征, 发现在北京某水库沉积物中^[26] 以及南非河流沉积物^[27] 和广州河流沉积物中 DIBP 是最主要的单体^[28], 其次是 DBP, 而 DEHP 并不是最主要污染物, 其组成与本研究类似. 在本研究中, 消落带土壤性质与一般农业或者城市土壤不同, 消落带土壤每年有 6 个月时间处于淹水状态, 因此消落带土壤中的 PAEs 单体极有可能向周围水体释放. 已有研究预示了在一定条件下, PAEs 向周围环境如水体和大气释放的可能^[4], 也有研究模拟了不同环境条件对三峡库区消落带土壤中 DBP 向水体释放的影响, 证实了消落带土壤向水体快速释放 DBP^[29], 然而该研究并未模拟

DEHP 的释放情况,但在关于三峡库区消落带水体的 PAEs 污染研究中发现万州、开县和巫山这 3 个河段的 DEHP 是最主要污染物,呈现较高的浓度,所造成的健康风险也最大^[18]. 因此,在淹水状态下消落带土壤向水体释放 DEHP 可能是导致本研究中 DEHP 并不是主要污染物的原因. 此外,DEHP 在土壤微生物中降解也不能完全排除,有研究发现 DEHP 在东北黑土中的降解速率高于在褐潮土的速率,这是由于相较于褐潮土,黑土中微生物群落更多^[4]. 本研究并未同时采集水样以及探讨消落带土壤中微生物对 DEHP 降解的影响,因此对于以上两种因素对消落带土壤 DEHP 迁移转化的影响在今后的研究中应更加深入和全面地探讨.

2.3 消落带土壤中 PAEs 相关性分析

由于 DNOP 的检出率较低,本研究通过 SPSS 14.0 对三峡库区消落带土壤其他 7 种 PAEs 含量进行相关分析,结果如表 2 所示,其中 DMP、DEP、DBP 和 DIBP 两两之间具有较好的相关性,呈显著性正相关,表明 4 种 PAEs 可能具有相同来源. BBP 仅与 DEP 呈现显著性相关性,而 DNP 仅与 DNOP 相关,表明 BBP、DNP 和 DNOP 的来源与其他几种 PAEs 不同. 为了深层次揭示三峡库区消落带土壤 PAEs 组成特征以及其来源的内在联系,本研究利用主成分分析法识别污染物来源. 主成分分析结果如图 4 所示,在消落带土壤中,8 种 PAEs 单体可以由 2 个主成分反映 62.5%,第一主成分的贡献率为 43.5%,其中 DBP、DIBP、DMP 和 DEP 有较高的正载荷,从表 2 消落带土壤中 PAEs 各单体之间的相关关系可知,DMP、DEP、DBP 和 DIBP 两两之间具有极显著正相关,从而判断这 4 种单体具有相似的来源. 已有的研究证实了 DMP 和 DEP 通常用于个人护理品、化妆品、涂料特殊黏合剂和环氧树脂等工业产品中,而 DBP 和 DIBP 主要与增塑剂有关^[20],由此推断,第一主成分主要反映了三峡库区消落带土壤中 PAEs 的主要来源于以上两种途径. 第二主成分的贡献率为 19.0%,DNP 和 DEHP 呈现出较高的正载荷,与其他单体有较大区别,并且 DNP 与 DEHP 也呈现极显著的相关关系,说明它们具有相同的来源和相似的环境行为. DNP 和 DEHP 都广泛存在于塑料制品、室内装饰材料 and 食品里面^[20],由此推测,第二主成分主要来源于当地的人为活动.

2.4 消落带土壤 PAEs 健康风险评价

本研究仅选取了美国 EPA 和欧盟优先控制的 6

表 2 消落带土壤 7 种 PAEs 相关关系¹⁾

Table 2 Correlations of PAEs in soils of the fluctuating zone						
	DMP	DEP	BBP	DBP	DIBP	DEHP
DEP	0.61 **					
BBP	0.08	0.57 **				
DBP	0.76 **	0.43 **	0.31			
DIBP	0.85 **	0.45 **	-0.15	0.75 **		
DEHP	0.33	0.24	-0.07	0.42 **	0.44 **	
DNP	-0.01	0.23	0.21	0.25	0.10	0.54 **

1) ** 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相

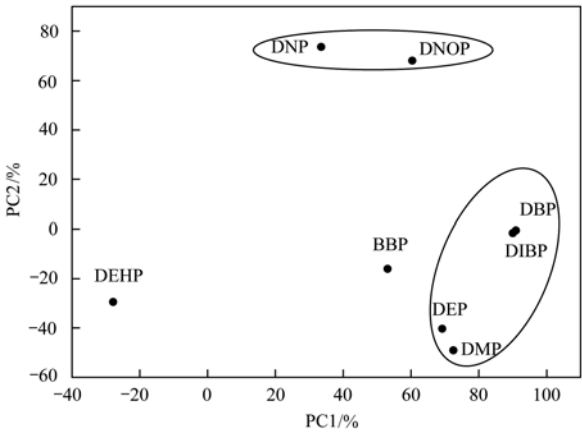


图 4 PAEs 单体主成分分析因子载荷值

Fig. 4 Factor loadings of PAE congeners by PCA

种 PAEs 进行人体健康风险评价,表 3 给出了儿童和成人在不同暴露途径下对土壤中的 PAEs 的日均摄入量,从中可以看到消落带土壤中不同种类 PAEs 人均摄入量从高到低依次为 DBP、DEHP、DMP、DEP、DNOP 和 BBP,暴露剂量均低于美国 EPA 规定的口服参考剂量(RfD),说明人群暴露消落带土壤中的 6 种 PAEs 均未超标. 对于成人,6 种 PAEs 单体主要暴露途径是通过呼吸摄入,其次是皮肤接触,最后是经口摄入;对于儿童,最主要的暴露途径是经口摄入,其次是呼吸和皮肤接触. 经风险评估模型计算,成人和儿童对 DBP、DMP、DEP 和 DNOP 暴露的非致癌风险 HQ 值均小于 1,对于 DEHP 和 BBP 两类可能表现出致癌风险的 PAEs,同时通过计算致癌风险 CR 值,发现 DEHP 和 BBP 在成人和儿童中均小于 1.0×10^{-6} ,均未超过 EPA 推荐的致癌风险接受水平^[30],表明消落带土壤 PAEs 污染对人体不会产生危害. 在本研究中,由于仅考虑了人群在耕作环境时通过土壤介质而产生的健康风险,并未同时考虑食物富集、饮食等途径产生的风险,因此导致本研究所评估的 PAEs 致癌风险低于之前的研究^[30]. 虽然本研究中 6 种评估 PAEs 单体的致癌风险均远低于 1.0×10^{-6} ,但

是 DBP 的日均摄入量占总 PAEs 的 60% ~84% ,此外已有研究证实了一定剂量的 DBP 对生物生殖发育具有明显毒性作用^[31] ,此外 Swan 等^[32] 和 Caldwell 等^[33] 研究表明 DBP 及其代谢产物具有潜

在的基因毒性和致癌风险,孕妇在预产期前后频繁暴露于 PAEs 导致莱氏细胞发育受阻和功能受损,导致新生儿性别变异^[34] . 因此,在三峡库区消落带耕作过程中应预防 DBP 带来的潜在健康风险.

表 3 儿童和成人对 PAEs 的日均摄入量¹⁾/mg·(kg·d)⁻¹

Table 3 ADD values of PAEs for toddlers and adults via different exposure pathways/mg·(kg·d)⁻¹

项目	类型	土壤摄入	皮肤接触	呼吸摄入	总风险	RfD
DMP	儿童	1.96×10^{-7}	5.49×10^{-7}	1.46×10^{-7}	8.91×10^{-7}	10
	成人	2.10×10^{-8}	8.39×10^{-8}	1.46×10^{-7}	2.51×10^{-7}	10
DEP	儿童	1.36×10^{-7}	3.82×10^{-7}	1.01×10^{-7}	6.19×10^{-7}	0.8
	成人	1.46×10^{-8}	5.82×10^{-8}	1.01×10^{-7}	1.74×10^{-7}	0.8
BBP	儿童	2.19×10^{-10}	6.14×10^{-10}	1.63×10^{-10}	9.96×10^{-10}	0.2
	成人	9.39×10^{-11}	3.75×10^{-10}	6.53×10^{-10}	1.12×10^{-9}	0.2
DBP	儿童	2.26×10^{-6}	6.33×10^{-6}	1.68×10^{-6}	1.03×10^{-5}	0.1
	成人	2.42×10^{-7}	9.67×10^{-7}	1.68×10^{-6}	2.89×10^{-6}	0.1
DEHP	儿童	9.73×10^{-8}	3.18×10^{-6}	7.25×10^{-8}	3.35×10^{-6}	0.02
	成人	4.17×10^{-8}	4.85×10^{-7}	2.90×10^{-7}	8.17×10^{-7}	0.02
DNOP	儿童	1.05×10^{-8}	2.94×10^{-8}	7.81×10^{-9}	4.76×10^{-8}	0.04
	成人	1.12×10^{-9}	4.48×10^{-9}	7.81×10^{-9}	1.34×10^{-8}	0.04
PAEs	儿童	2.70×10^{-6}	1.05×10^{-5}	2.01×10^{-6}	1.52×10^{-5}	
	成人	3.21×10^{-7}	1.60×10^{-6}	2.23×10^{-6}	4.15×10^{-6}	

1) RfD 为美国 EPA 规定的口服参考剂量^[35]

3 结论

三峡库区消落带土壤样品中 8 种 PAEs 均有不同程度检出,表明了 PAEs 在三峡库区土壤环境中已普遍存在. 在 8 个消落带河段中, $\sum$ PAEs 的含量范围为 322.0 ~ 737.3 ng·g⁻¹ ,与国内外土壤介质中 PAEs 污染水平比较,本研究消落带土壤中 PAEs 属于较低水平; DIBP 是最主要的 PAEs 单体,其次是 DBP,而 DEHP 仅占 $\sum$ PAEs 的 18.5% ,这可能是由于在淹水状态下消落带土壤向水体释放 DEHP,从而导致本研究中 DEHP 并不是主要污染物的原因. 此外 DEHP 在土壤微生物中降解也不能完全排除;通过相关性分析和主成分分析发现 DMP、DEP、DBP 和 DIBP 具有极显著两两正相关关系,其来源可能与个人护理品、化妆品和增塑剂使用有关;PAEs 健康风险评估结果显示,人群暴露 6 种 PAEs 的日均摄入量均未超过美国 EPA 规定的参考剂量(RfD),并且 6 种 PAEs 单体的致癌风险均远低于美国 EPA 规定的可接受致癌风险值 1.0×10^{-6} ,但是 DBP 的日均摄入量占总 PAEs 的 60% ~ 84% ,因此,在三峡库区消落带耕作过程中应预防 DBP 带来的潜在健康风险.

参考文献:

[1] Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates;

toxicology and exposure[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2007, **210**(5): 623-634.
[2] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, *et al.* The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: a review[J]. Science of the Total Environment, 2008, **389**(2-3): 209-224.
[3] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in the soil-radish (*Raphanus sativus*) system with sewage sludge and compost application[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(6): 1830-1836.
[4] Xu G, Li F S, Wang Q H. Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China[J]. Science of the Total Environment, 2008, **393**(2-3): 333-340.
[5] Langer S, Weschler C J, Fischer A, *et al.* Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers[J]. Atmospheric Environment, 2010, **44**(19): 2294-2301.
[6] Rudel R A, Perovich L J. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air[J]. Atmospheric Environment, 2009, **43**(1): 170-181.
[7] U.S. EPA. Toxic and priority pollutants under the clean water act [EB/OL]. <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>.
[8] Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 Amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and

- childcare articles) [J]. Official Journal of the European Union, 2005, **L344**: 40-43.
- [9] 周文敏, 付德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境科学研究, 1991, **4**(6): 9-12.
- [10] Wang X K, Tao W, Xu Y, *et al.* Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi'an, China [J]. Atmospheric Environment, 2014, **87**: 146-152.
- [11] Darnat C, Teil M J, Chevreuil M, *et al.* Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: case study of Marne Aval station (France) [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(4): 1235-1244.
- [12] Net S, Dumoulin D, El-Osmani R, *et al.* Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France [J]. International Journal of Environmental Research, 2014, **8**(4): 1159-1170.
- [13] Gao D W, Li Z, Wen Z D, *et al.* Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China [J]. Chemosphere, 2013, **95**: 24-32.
- [14] Net S, Sempéré R, Delmont A, *et al.* Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(7): 4019-4035.
- [15] Chou K, Wright R O. Phthalates in food and medical devices [J]. Journal of Medical Toxicology, 2006, **2**(3): 126-135.
- [16] 周永娟, 仇江啸, 王姣, 等. 三峡库区消落带生态环境脆弱性评价[J]. 生态学报, 2010, **30**(24): 6726-6733.
- Zhou Y J, Chou J X, Wang J, *et al.* Assessment of eco-environmental vulnerability of water-level fluctuation belt in Three-Gorges Reservoir area [J]. Acta Ecologica Sinica, 2010, **30**(24): 6726-6733.
- [17] 刘丽琼, 魏世强, 江韬. 三峡库区消落带土壤重金属分布特征及潜在风险评价[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(7): 1204-1211.
- Liu L Q, Wei S Q, Jiang T. Distribution of soil heavy metals from water-level-fluctuating zone in Three-Gorge Reservoir Area and their evaluation of potential ecological risk [J]. China Environmental Science, 2011, **31**(7): 1204-1211.
- [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] 王昱文, 柴森, 曾甯, 等. 典型废旧塑料处置地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险[J]. 环境化学, 2016, **35**(2): 364-372.
- Wang Y W, Chai M, Zeng N, *et al.* Contamination and health risk of phthalate esters in soils from a typical waste plastic recycling area [J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(2): 364-372.
- [20] Škrbić B D, Ji Y, Đurišić-Mladenović N, *et al.* Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **312**: 272-279.
- [21] 熊鹏翔, 龚炯, 邓磊. 南昌市农田土壤和水样中邻苯二甲酸酯污染物的分析[J]. 化学通报, 2008, **71**(8): 636-640.
- Xiong P X, Gong X, Deng L. Analysis of PAE pollutants in farm soil and water samples in Nanchang City [J]. Chemistry, 2008, **71**(8): 636-640.
- [22] Ma T T, Wu L H, Chen L K, *et al.* Phthalate esters contamination in soils and vegetables of plastic film greenhouses of suburb Nanjing, China and the potential human health risk [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(16): 12018-12028.
- [23] Peijnenburg W J G M, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, **63**(2): 204-215.
- [24] Vikelsøe J, Thomsen M, Carlsen L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils [J]. Science of the Total Environment, 2002, **296**(1-3): 105-116.
- [25] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, *et al.* Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 1171-1178.
- [26] Zheng X X, Zhang B T, Teng Y G. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities [J]. Science of the Total Environment, 2014, **476-477**: 107-113.
- [27] Fatoki O S, Bornman M, Ravandhalala L, *et al.* Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, South Africa and potential health effects [J]. Water SA, 2010, **36**(1): 117-125.
- [28] Zeng F, Cui K Y, Xie Z Y, *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.
- [29] 王法, 王强, 木志坚, 等. 三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2453-2458.
- Wang F, Wang Q, Mu Z J, *et al.* Static migration and release of Dibutyl-phthalate in the fluctuating zone of three gorges reservoir [J]. Environmental Science, 2015, **36**(7): 2453-2458.
- [30] Xia X H, Yang L Y, Bu Q W, *et al.* Levels, distribution, and health risk of phthalate esters in urban soils of Beijing, China [J]. Journal of Environmental Quality, 2011, **40**(5): 1643-1651.
- [31] Newbold R. Cellular and molecular effects of developmental exposure to diethylstilbestrol: implications for other environmental estrogens [J]. Environmental Health Perspectives, 1995, **103**(S7): 83-87.
- [32] Swan S H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans [J]. Environmental Research, 2008, **108**(2): 177-184.
- [33] Caldwell J C. DEHP: Genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms—A review [J]. Mutation Research/reviews in Mutation Research, 2012, **751**(2): 82-157.
- [34] Main K M, Mortensen G K, Kaleva M M, *et al.* Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in infants three months of age [J]. Environmental Health Perspectives, 2006, **114**(2): 270-276.
- [35] NMED (New Mexico Environment Department). Technical background document for development of soil screening levels [S].

CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO _x Emission Control	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Quanzhou City	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM _{2.5} in Haicang District, Xiamen City, China	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM _{2.5} Fraction of Road Dust	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM ₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A ² -MBR Processes	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparison of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH ₄ Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)