

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

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(卷终)

京津冀区域 PM_{2.5} 污染相互输送特征 王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)

顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应 许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)

基于多源数据的 PM_{2.5} 浓度时空分布预测与制图 肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)

华东区域 PM_{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估 郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)

南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征 张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)

菏泽市 PM_{2.5} 碳组分季节变化特征 刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)

辽宁典型城市道路扬尘 PM₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析 张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)

天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征 姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)

高原城市昆明公路隧道大气中 PM_{2.5} 理化特征分析 王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)

2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析 段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)

不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响 楼狄明, 张子骏, 刘继跃, 谭丕强, 胡志远 (4983)

ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响 董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)

我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量 程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)

新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征 杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)

三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价 卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)

三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征 程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)

太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程 李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)

典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例 连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)

缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征 马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)

基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法 熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)

北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)

深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征 凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)

供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析 刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)

低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)

臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨 刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)

碱化过一硫酸盐降解水中环丙沙星 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)

MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯 王九妹, 关泽宇, 王金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)

常温下加装脱硫装置的 MCAnMBR 处理高硫酸盐有机废水试验 徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)

载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收 成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)

不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能 马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)

ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化 吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)

海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性 周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)

游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验 孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)

西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构 康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)

厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征 汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)

SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化 岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)

活性污泥中硝化螺菌 (*Nitrospira*) 的富集及其动力学参数 姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)

pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响 张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)

接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响 张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)

活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比 孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)

长期暴露下纳米 TiO₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响 李慧婷, 崔福义 (5229)

长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征 赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)

不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异 张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)

有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征 何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)

上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价 郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)

大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析 宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)

工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应 杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)

上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险 周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)

基施硅肥对土壤镉生物有效性及水稻镉累积效应的影响 高子翔, 周航, 杨文毅, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)

水稻对气态单质汞的吸收与挥发 尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)

麦田 O₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算 赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)

缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果 侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)

生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N₂O 排放的影响 石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)

成都平原不同类型沟渠 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放通量特征及其影响因素 冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)

河流 CO₂ 与 CH₄ 排放研究进展 王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)

《环境科学》第 38 卷(2017 年)总目录 (5367)

《环境科学》征稿简则(4950) 《环境科学》征订启事(5031) 信息(4923, 5105, 5161)

有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征

何明靖^{1,2}, 杨婷¹, 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: 本研究首次检测分析了三峡库区农田和消落带河段土壤样品中 12 种有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)单体的含量水平, 探讨了其组成特征, 通过相关性和主成分分析阐明了其可能的来源. 结果表明, \sum_{12} OPEs 在三峡库区农田和消落带土壤中的含量(以干重计, 下同)范围分别为 52.1 ~ 680 ng·g⁻¹ 和 156 ~ 1 428 ng·g⁻¹, 均值分别为 272 ng·g⁻¹ 和 498 ng·g⁻¹, 处于国内外研究的中等水平; OPEs 在农田和消落带土壤中表现出不同的空间分布模式; 在各个采样点中, OPEs 在消落带土壤中的含量显著高于农田土壤中的含量; TCP 和 EHDPP 是最主要的 OPEs 单体, 两者贡献率超过 90%, 这可能与工业产品中 OPEs 不同的单体组成有一定关系, 此外 TBEP 在土壤微生物中降解也不能完全排除; 相关性分析结果显示 OPEs 在农田和消落带土壤中存在显著相关性($P < 0.05$), 表明农田和消落带土壤中 OPEs 具有一部分相似的来源; 主成分分析结果显示三峡库区农田土壤中 OPEs 主要来自建筑装潢材料以及室内源排放, 而消落带土壤中 OPEs 可能是建筑材料以及交通源排放的复合来源.

关键词: 三峡库区; 土壤; 有机磷酸酯; 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(2017)12-5256-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201705057

Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir

HE Ming-jing^{1,2}, YANG Ting¹, 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: Organophosphate esters (OPEs) were first identified and quantified in farmland and riparian soil in the Three Gorges Reservoir (TGR) of western China. The mean concentrations of OPEs were 272 ng·g⁻¹ dry weight (dw) in farmland soil and 498 ng·g⁻¹ dw in riparian soil. These values lie at the middle of the range of worldwide values. Hydrodynamic conditions might be important factors contributing to the slightly different spatial distribution of the OPEs. The concentrations of the OPEs in riparian soil exceed those in farmland soil, which could partly be ascribed to the operation of the Three Gorges Dam (TGD). Of particular note is the elevated contribution of TCP, followed by EHDPP, accounting for more than 90% of the total OPEs, and the degradation of TBEP by microorganisms in the soil could be related to the low occurrence of TBEP. Significant correlation between the OPE concentrations in farmland and riparian soil were obtained, indicating that the OPEs in farmland and riparian soil originated from the same source. A principal component analysis (PCA) showed that the OPEs in farmland soil might come largely from construction and decoration materials, and the OPEs in riparian soil may be derived from a combination of construction materials and vehicular traffic emissions.

Key words: Three Gorges Reservoir; soil; organophosphate ester; occurrences; principal component analysis

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是目前应用最广泛的一类有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs),作为阻燃剂和增塑剂大量使用在建筑材料、塑料制品、电子设备以及家具材料中^[1].近年来,随着多溴联苯醚(PBDEs)中的五溴和八溴被列入持久性有机污染物(POPs)名单^[2],北美和欧洲等发达国家陆续禁止生产和使用这一类阻燃剂,致使作为PBDEs的主要替代品,OPEs的产量在世界范围内逐年提高^[3].OPEs主要以物理添加进入产品中,因此很容易通过磨损释放到周围环境^[1],到目前为止,OPEs已经在大气^[4,5]、水体^[3,6,7]、沉积物^[8,9]、生物^[10]、以及人体^[11,12]中均有广泛检出,已经成为

环境中一类普遍存在的污染物.已有的研究已经证实有机磷酸酯具有强烈的生物效应,其中TCEP[tris(2-chloroethyl)phosphate]对生物具有致癌性^[13],因此欧盟早于1995年就将TCEP列入第二批高度关注物质^[14].

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,使库区周围形成了垂直落差30m的消落带区域,水位反复周期变化使得消落带土壤

收稿日期: 2017-05-08; 修订日期: 2017-06-12

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, XDJK2017D203); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项(cstc2016jcyjA0399)

作者简介: 何明靖(1985~),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail: mjhe@swu.edu.cn

干湿交替, 在夏季水位较低, 消落带土壤处于落干状态, 污染物主要通过大气沉降进入消落带土壤; 而在冬季水位较高, 来自上游人为排放的污染物通过河流传输进入消落带土壤, 并且可能在河流的冲刷作用以及水动力条件下土壤外部搅动下进入下游区域, 造成潜在的环境生态风险^[15], 研究表明三峡库区消落带是典型的脆弱生态系统^[16], 因此对污染物在三峡库区消落带土壤中的环境行为研究就显得格外重要和迫切. 当前对三峡库区土壤的研究多集中在重金属的迁移转化^[15], 也有少量关于 PBDEs 和 PCBs 等有机污染物的报道^[17,18]. 而关于 OPEs 在三峡库区的赋存状况的研究还是空白. 因此了解三峡库区土壤中 OPEs 的赋存状况, 组成特征以及探讨其来源对控制 OPEs 的生态环境风险具有重要的意义. 鉴于此, 本研究采集了三峡库区涪陵、丰都、忠县、万州、云阳、奉节和巫山这 7 个河段的农田和消落带土壤, 共计 58 个样品, 分析了 12 种 OPEs 单体的在各个农田和消落带土壤中的含量水平和组成特征, 通过相关性分析和主成分分析阐明了农田和消落带土壤中 OPEs 可能的来源.

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.

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(TPhP)、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 AccuStandard; 氘带同位素回收率 TBP-d²⁷ 和内标 TPhP-d¹⁵ 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; 实验用水为超纯水(Milli-Q water).

1.2 样品采集与前处理

三峡库区农田($n = 32$)和消落带土壤($n = 26$)样品于 2012 年 7 月在三峡库区涪陵、丰都、忠县、万州、云阳、奉节和巫山这 7 个河段采集, 采样点

位置见图 1, 采样时期正处于消落带落干时节, 故采集的消落带土壤为非淹水状态; 农田土壤采自距离对应消落带河段旁 500 ~ 1 000 m, 为非耕种土壤. 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.

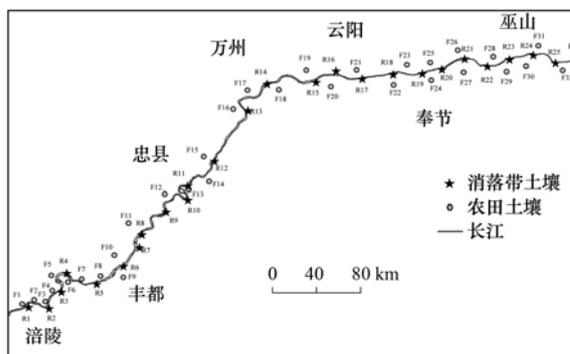


图 1 采样位置示意

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, 加入 40 μ L 回收率指示物 TBP-d²⁷ ($1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 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. 提取液用旋转蒸发器浓缩至 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, 进样之前加入 40 μ L 内标 TPhP-d¹⁵ 并氮吹定容至 200 μ L.

1.3 仪器分析

OPEs 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. OPEs 在 ESI 正离子源方式下, 生成 $[M + H]^+$ 离子峰, 将这些母离子作为定性和定量分析时的监测离子. OPEs 用 ACQUITY BEH C₁₈ (100 mm \times 2.1 mm i. d., 1.7 μ m, 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:40 A, 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:70A, 30B; 9 min:100A 保持 5 min 后结束梯度洗脱, 后运行时间 5 min; 流速为 0.2 mL \cdot min⁻¹, 进样体积为 1 μ L, 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、基质加标及样品平行样等质量保证与控制措施. 在空白加标中 12 种 OPEs 单体 (TMP、TEP、TPtP、TBP、TBEP、TEHP、TCEP、TCPP、TDCP、TCP、TPhP、EHDPP) 的回收率范围为 61.1% ~ 103%, 而在土壤基质加标中(抽提过), 12 种 OPEs 的平均回收率范围为 70.4% ~ 115%; 回收率指示物 TBP-d²⁷ 在空白和土壤样品中的平均回收率为 86.8% ± 6.5% 和 75.1% ± 13.1%, 所有样品均未进行回收率折算. 3 个样品平行样的相对标准偏差为 14.9%; 在空白样品中, 均未检出目标物. OPEs 的定量限 (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, 经过逐级稀释使得信噪比为 10 的含量作为其定量限, 12 种 OPEs 单体的 LOQ 范围为 0.04 ~ 3.5 ng·g⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 OPEs 的含量水平与空间分布

12 种 OPEs 在三峡库区农田和消落带土壤中的含量及检出情况如表 1 所示. 在农田土壤和消落带土壤中, \sum_{12} OPEs 的含量范围分别为 52.1 ~ 680 ng·g⁻¹ 和 156 ~ 1428 ng·g⁻¹, 均值分别为 272 ng·g⁻¹ 和 498 ng·g⁻¹. TCPP、TBP、TMPP 和 EHDPP 在消落带土壤中全部检出, 在农田土壤中也有较高的检出率, 表明 OPEs 在三峡库区环境中已普遍存在. 在 7 个消落带采样点中, OPEs 在农田和消落带土壤中表现出不同的空间分布模式 (图 2). 在农田土壤中, 万州采样点的 OPEs 污染水平最高, 均值为 546 ng·g⁻¹, 万州采样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, 已有研究证实了密集的人为活动是造

成土壤 OPEs 较高的因素之一^[19]. 对于其他几个采样点, OPEs 的含量均未呈现出明显的空间分布趋势, 这可能是由于这些采样点位于三峡库区农业带, 人为活动较少, 因此土壤中 OPEs 主要通过大气干湿沉降输入. 而在消落带土壤中, OPEs 呈现出不规则的空间分布模式, 涪陵采样点的 OPEs 污染水平最高, 均值为 921 ng·g⁻¹, 其次是万州采样点, 均值为 634 ng·g⁻¹, 这可能是由于消落带土壤独特的环境行为造成. 消落带土壤处于干湿交替状态, 在淹水状态下, 来自上游的 OPEs 通过河流传输进入消落带土壤, 在土壤中富集, 并且由于河流的冲刷作用, 将上游的消落带土壤冲积至下游, 造成 OPEs 的重新分布, 导致了本研究中消落带土壤 OPEs 的不规则空间分布; 在落干状态下, 污染物主要通过大气干湿沉降进入消落带土壤. 而在本研究中, 消落带土壤采自落干状态, 因此 OPEs 来源更为复杂, 既有来自河流传输, 也有通过大气干湿沉降进入. 本研究同时计算了农田土壤与消落带土壤中 OPEs 的比值 (图 2), 发现比值均小于 1, 说明消落带土壤中 OPEs 的含量显著高于农田土壤中 OPEs 的含量, 表明消落带土壤中 OPEs 主要来自上游的人为活动排放. 涪陵紧邻重庆主城, 位于其下游, 来自城市排放的污水通过河流运动进入消落带土壤可能是导致其较高的原因. 值得注意的是巫山采样点也表现出较高的含量, 巫山处于长江下游, 可能是由于淹水状态下河流的冲刷作用以及水动力条件下土壤外部搅动和 OPEs 在淹水土壤中重新释放所致. 鉴于此, 在三峡库区消落带河段, OPEs 通过河流传输进入下游区域的生态风险应得到广泛的关注与重视.

表 1 三峡库区农田和消落带土壤中 OPEs 含量 (以干重计)/ng·g⁻¹
Table 1 Concentrations of OPEs in farmland and riparian soil in the TGR(dw)/ng·g⁻¹

OPEs	农田土壤 (n=32)				消落带土壤 (n=26)			
	范围	均值 ± 标准偏差	中值	检出率/%	范围	均值 ± 标准偏差	中值	检出率/%
TMP	ND ¹⁾ ~ 0.38	0.08 ± 0.02	0.03	56.3	ND ~ 0.403	0.12 ± 0.02	0.09	92.3
TEP	ND ~ 1.11	0.16 ± 0.04	0.08	56.3	ND ~ 0.565	0.11 ± 0.03	0.01	50
TPtP	ND ~ 12.3	1.28 ± 0.41	0.419	87.5	ND ~ 4.61	1.48 ± 0.28	1.08	96.1
TCEP	ND ~ 3.80	1.24 ± 0.21	1.12	75	ND ~ 16.1	2.33 ± 0.59	2.03	92.3
TCPP	ND ~ 19.7	6.89 ± 0.89	5.19	93.8	2.74 ~ 130	13.3 ± 4.8	7.20	100
TDCP	ND ~ 7.53	0.26 ± 0.24	0.05	9.37	ND ~ 3.45	0.24 ± 0.14	0.05	30.7
TBP	ND ~ 24.4	3.53 ± 0.84	2.44	96.8	0.520 ~ 112	9.16 ± 4.53	2.82	100
TPhP	ND ~ 1.96	0.23 ± 0.09	0.05	18.8	ND ~ 5.54	0.76 ± 0.28	0.05	30.7
TBEP	ND ~ 0.556	0.06 ± 0.03	0.05	15.6	ND ~ 1.79	0.27 ± 0.10	0.08	30.7
TCP	49.9 ~ 398	196 ± 20	170	100	98.9 ~ 1371	408 ± 71	249	100
EHDPP	ND ~ 247	49.2 ± 8.3	35.4	96.9	15.9 ~ 126	57.2 ± 6.4	48.2	100
TEHP	ND ~ 41.6	7.49 ± 1.60	4.42	78.1	ND ~ 19.4	6.12 ± 1.05	4.48	88.5

1) ND 表示未检出

到目前为止, 关于 OPEs 在土壤中的研究还非常有限, 本研究中 OPEs 的含量与塑料回收土壤 ($398 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[20], 广州城市土壤 ($250 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[19] 以及越南电子垃圾回收区土壤 ($4 \sim 620 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[21] 处于一个数量级, 显著高于中国某农田土壤 ($80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[20], Mihajlovic 等^[22] 在德国奥斯纳布吕克大学校园土壤中检测到 TCEP 和 TCPP, 其含量范围分别为 $5.07 \sim 23.48 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $6.16 \sim 19.82 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 稍高于本研究, 但本研究中, TCPP 的含量高于 TCEP, 这可能是由于 TCEP 的致癌性, 其在工业上的使用已逐步被 TCPP 所取代^[13]. 通过对比国内外研究, 可以预见三峡库区消落带土壤中 OPEs 的含量并不低, 随着 PBDEs 的逐步禁用, 作为 PBDEs 的替代品, OPEs 在工业和日常生活中的使用量也必然有所增加, 而作为一种脆弱生态系统, 三峡库区 OPEs 的污染风险更应该得到广泛而急迫的关注.

2.2 OPEs 的组成特征

12 种 OPEs 的组成特征如图 3 所示, 本研究中农田和消落带土壤具有相似的 OPEs 组成, TCP 是丰度最高的单体, 其在农田和消落带土壤中的质量浓度平均贡献率分别为 73.6% 和 77.8%, 其次是 EHDPP, 分别占 \sum OPEs 的 17.9% 和 14.0%, TCP 和 EHDPP 两者平均贡献率均超过 90%, 表明在三峡库区消落带河段中, TCP 和 EHDPP 是 OPEs 最主要的污染单体, 这与文献报道的土壤 OPEs 组成有

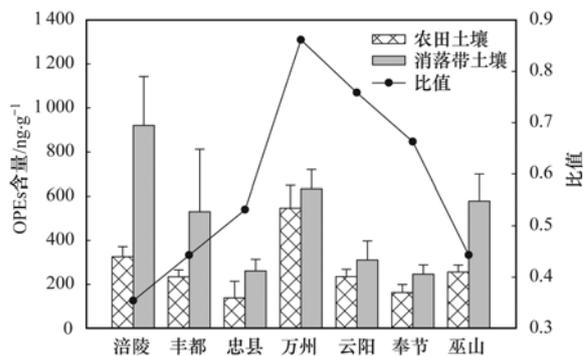


图 2 OPEs 在三峡库区农田和消落带土壤中空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of OPEs in farmland soil and riparian soil in the TGR

一定差异. Cui 等^[19] 在广州城市土壤中研究发现 TBEP 是最主要的 OPEs 单体, 也有研究指出在农田土壤中 TBEP 也占有较高的丰度^[20]. 然而在越南电子垃圾回收区域土壤中同样发现 OPEs 组成以 TCP 和 EHDPP 为主, 与本研究结果相似^[21], 综上, 不同地区土壤中 OPEs 的组成可能不尽相同, 这可能与工业产品中 OPEs 的单体组成有一定关系, 不过目前我国还未有关于 OPEs 产量以及添加情况的数据, 对于 OPEs 还应该开展更加深入和广泛的研究. 此外, 有研究也证实了 TBEP 可以在微生物作用下发生降解^[20], 这也可能是导致本研究中 TBEP 含量较低的一个因素. 值得注意的是除了 TBEP 以外, TCP 和 EHDPP 在广州城市土壤以及中国某农田土壤中均占有较高的丰度, 表明这两种 OPEs 单体广

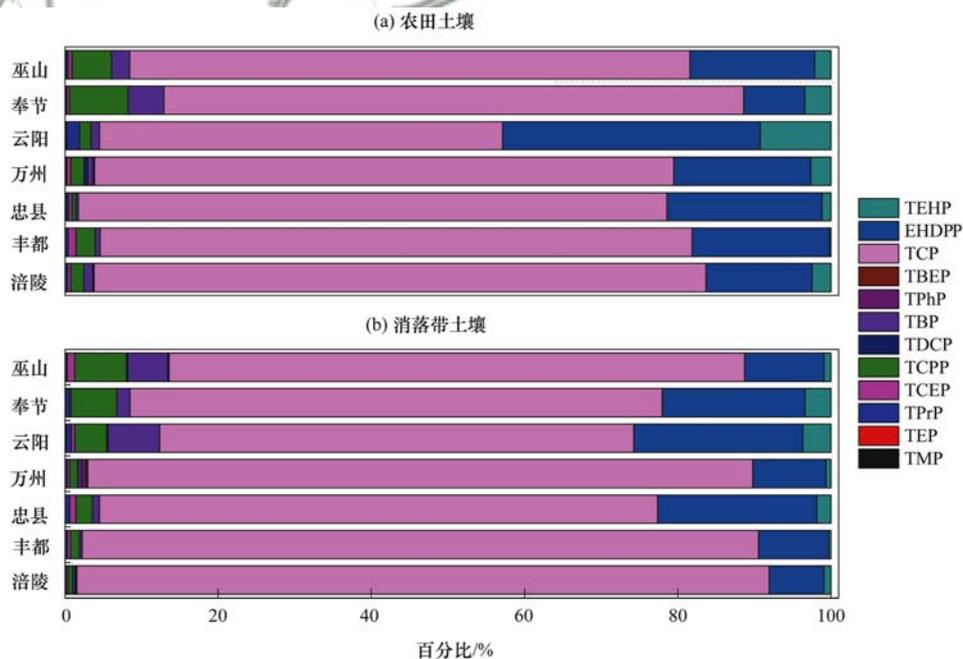


图 3 农田和消落带土壤 OPEs 百分比组成

Fig. 3 Profiles of OPEs in farmland soil and riparian soil in the TGR

泛存在于非点源污染土壤以及点源污染土壤如越南电子垃圾回收区,因此对这两种 OPEs 单体在环境中的迁移转化的研究具有一定的难度. 对于 TCEP、TDCP 和 TCPP 这 3 种含氯 OPEs, 其在本研究中的农田和消落带土壤中所占的比例都不高(图 3), 这也与广州和成都城市土壤以及中国某塑料回收地土壤中的分布相似^[19,20], 而这 3 种含氯 OPEs 主要用于阻燃剂添加到产品中^[22], 这可能表明目前 OPEs 用于阻燃剂的量还并不多. 此外, 也有研究报道 TCEP 和 TCPP 可以在土壤中垂直迁移, 进而从表层土壤进入深层土壤^[22,23], 而本研究土壤均采自表层(0~10 cm), 这可能也是导致 TCEP 和 TCPP 所占比例较低的原因.

2.3 OPEs 的来源与主成分分析

为了阐明三峡库区农田和消落带土壤中 OPEs 可能的来源, 本研究对农田和消落带土壤中 \sum OPEs 含量进行相关性分析, 结果显示 OPEs 在农田和消落带土壤中存在显著相关性($P < 0.05$), 表明农田和消落带土壤中 OPEs 具有相似的来源. 本研究区域内并无明显的点源污染, 农田土壤中 OPEs 主要来自大气干湿沉降, 而本研究中消落带土壤采自落干状态, 因此大气干湿沉降也是消落带土壤中 OPEs 的一部分来源; 此外由于相关性分析中决定系数为 0.64, 说明除了一部分来自大气干湿沉降外, 消落带土壤中的 OPEs 还可能有其他来源途径. 在消落带土壤处于淹水状态时, 河流输送是 OPEs 主要来源, 因此本研究中消落带土壤 OPEs 既有大气来源, 同时又有河流输送进入. 为了进一步揭示三峡库区土壤 OPEs 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, 由于 TBEP、TPhP 和 TDCP 检出率较低, 主成分分析仅选择其它 9 种 OPEs 单体, 结果如图 4 所示, 在农田土壤中, 9 种 OPEs 单体可以由 2 个主成分反映 60.5%, 第一主成分的贡献率为 32.7%, 其中 TEHP、TMP、EHDPP 和 TPrP 有较高的正载荷. 已有的研究证实了 TEHP 通常用于纤维和塑料加工行业^[24], 因此第一主成分可能主要源自建筑装潢材料以及室内源排放. 第二主成分的贡献率为 27.8%, TCPP、TCEP 和 TCP 呈现出较高的正载荷, TCEP 和 TCPP 主要与阻燃剂的使用有关^[1], 而有研究证实 TCP 是污泥中的主要成分^[25], 因此第二主成分与以上两种来源有关. 在消落带土壤中, OPEs 可以由 2 个主成分反映 73.3%, 第一组分贡

献率为 42.8%, 与农田土壤中 OPEs 第一主成分相似, 稍有不同的是 TEP 在消落带土壤中有较高的正载荷, TEP 是汽车尾气排放的主要成分^[2,26], 因此第一主成分与建筑材料以及室外交通源排放有关. 在第二主成分中, TCEP、TCPP 和 TBP 均有较高的正载荷, 贡献率为 30.5%, 有研究也指出 TBP 同样是交通源排放的主要成分^[3], 因此对于消落带土壤, 其 OPEs 可能是建筑材料以及交通源排放的复合来源, 主要通过上游人为活动排放进入河流, 经过河流传输最终进入消落带土壤.

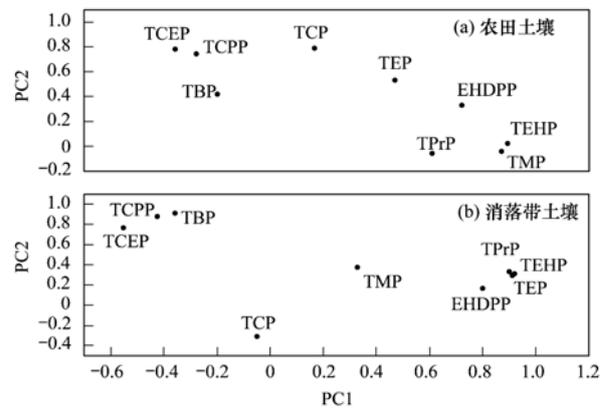


图 4 OPEs 主成分分析因子载荷值
Fig. 4 Factor loadings of OPEs by PCA

3 结论

三峡库区农田和消落带土壤中 12 种 OPEs 均有不同程度检出, 表明了 OPEs 在三峡库区土壤中普遍存在; OPEs 在农田和消落带土壤中表现出不同的空间分布模式, 这可能是由于在淹水状态下河流的冲刷作用以及水动力条件下土壤外部搅动和 OPEs 在淹水土壤中重新释放导致了消落带土壤 OPEs 的不规则空间分布; 在各个采样点中, OPEs 在消落带土壤中的含量显著高于农田土壤中的含量, 表明来自上游的人为活动排放的污水通过河流运动进入消落带土壤可能是导致其较高的原因; 本研究中农田和消落带土壤均是以 TCP 和 EHDPP 为主, 这可能与工业产品中 OPEs 不同的单体组成有一定关系; 相关性分析结果表明农田和消落带土壤中 OPEs 具有相似的来源; 通过主成分分析显示三峡库区农田土壤中 OPEs 主要来自建筑装潢材料以及室内源排放, 而消落带土壤中 OPEs 可能是建筑材料以及交通源排放的复合来源, 通过河流传输最终进入消落带土壤, 因此污染物通过河流传输进入三峡库区下游区域可能成为潜在的生态风险, 应值得广泛的关注与重视.

参考文献:

- [1] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. *Chemosphere*, 2003, **53** (9): 1137-1146.
- [2] 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.
- [3] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (19): 7423-7429.
- [4] Castro-Jiménez J, Berrojalbiz N, Pizarro M, *et al.* Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (6): 3203-3209.
- [5] Mizouchi S, Ichiba M, Takigani H, *et al.* Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses [J]. *Chemosphere*, 2015, **123**: 17-25.
- [6] Zeng X Y, He L X, Cao S X, *et al.* Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River delta, China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, **33** (8): 1720-1725.
- [7] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in surface waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **332**(1-3):155-166.
- [8] 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.
- [9] Pevery A A, O'Sullivan C, Liu L Y. *et al.* Chicago's Sanitary and Ship Canal sediment: polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants, and organophosphate esters [J]. *Chemosphere*, 2015, **134**: 380-386.
- [10] Kim J W, Isobe T, Chang K H, *et al.* Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(12):3653-3659.
- [11] Cequier E, Sakhi A K, Marcé R M, *et al.* Human exposure pathways to organophosphate triesters—a biomonitoring study of mother-child pairs [J]. *Environment International*, 2015, **75**: 159-165.
- [12] 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.
- [13] Stachel B, Jantzen E, Knoth W, *et al.* The Elbe flood in August 2002—organic contaminants in sediment samples taken after the flood event [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2005, **40**(2): 265-287.
- [14] EEC Directive, European Commission. Regulation (EC) No. 2268/95, 27 September 1995, concerning the second list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No. 793/3 [EB/OL]. European Chemicals Bureau, 1995. 18-19. <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- [15] Bing H J, Zhou J, Wu Y H, *et al.* Current state, sources, and potential risk of heavy metals in sediments of Three Gorges Reservoir, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **214**: 485-496.
- [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] Wang J X, Bi Y H, Pfister G, *et al.* Determination of PAH, PCB, and OCP in water from the Three Gorges Reservoir accumulated by semipermeable membrane devices (SPMD) [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(8): 1119-1127.
- [18] Ge J, Yun X Y, Liu M X, *et al.* Distribution, potential source and ecotoxicological risk of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the surface water of the Three Gorges Dam region of the Yangtze River, China [J]. *Ecotoxicology*, 2014, **23**(6): 978-987.
- [19] 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.
- [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] 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.
- [22] Mihajlovi I, Fries E. Atmospheric deposition of chlorinated organophosphate flame retardants (OFR) onto soils [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **56**:177-183.
- [23] Bacaloni A, Cucci F, Guarino C, *et al.* Occurrence of organophosphorus flame retardant and plasticizers in three volcanic lakes of central Italy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(6):1898-1903.
- [24] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(2): 606-613.
Yin H L, Li S P, Ye Z X, *et al.* Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(2): 606-613.
- [25] 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.
- [26] Van Der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(10): 1119-1153.

CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)