

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ ⁻ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何品晶 (467)

典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征

赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里*

(哈尔滨工业大学环境学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 国际持久性有毒物质联合研究中心, 哈尔滨 150090)

摘要: 对羟基苯甲酸酯(parabens)作为防腐剂、防霉剂和杀菌剂等被广泛应用于食品、化妆品和药品中. 近年来的研究表明, 该类化合物能够在地表水体中检出, 对水生生态环境存在潜在的危害. 本研究于 2016 年秋季和冬季, 对哈尔滨某典型城市污水处理厂进水进行了 24 h 连续采集, 对 6 种 parabens 的质量浓度和 4 种常规水质指标进行了分析. 结果表明, parabens 普遍存在于城市污水中, 对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯和对羟基苯甲酸丙酯是主要目标物, 总有机碳、总溶解固体和酸碱度与 parabens 的浓度具有相关性; 城市污水中 parabens 的质量浓度具有明显的日变化趋势, 但是季节差异性不大. 本研究结果为城市污水处理系统中 parabens 的深入研究和污染控制提供了重要理论依据.

关键词: 对羟基苯甲酸酯; 城市污水; 残留特征; 日变化趋势; 季节变化特征

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0195-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703255

Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater

ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, LI Yi-fan, MA Wan-li*

(International Joint Research Center for Persistent Toxic Substances, State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Parabens are widely used in foodstuffs, cosmetics, and pharmaceuticals as preservatives, fungicides, and bactericides. Recent studies showed that these compounds could be detected in surface water and are a potential hazard to the aquatic ecological environment. In this study, 24-hour influent samples were collected from a typical sewage wastewater treatment plant in Harbin in autumn and winter in 2016. The concentrations of six parabens and four normal water quality parameters were analyzed. The results indicated that parabens were frequently detected in the influent, and MeP, EtP, and PrP were the predominant compounds. Significant correlations were found between TOC, TDS, pH, and the concentration of parabens. The concentration of parabens in the influent of the sewage wastewater treatment plant have obvious daily variations rather than seasonal variations. The results provide an important theoretical basis for further research and pollution control of parabens in sewage wastewater treatment system.

Key words: parabens; sewage wastewater; residue characteristic; daily variation; seasonal variation

与其他类型的防腐剂相比,对羟基苯甲酸酯(parabens)具有用量少、成本低、无气味、安全性好等特点,被广泛应用于食品、化妆品和药品中^[1,2].自美国食品药品监督管理局(USFDA)批准 parabens 可以作为食品和化妆品的防腐剂使用,至今已有 50 多年的历史.然而,近年来的研究发现,parabens 的大量使用可能对生态环境和人体健康造成危害,具有类内分泌干扰物的性质,动物体外实验和体内实验均表明该类防腐剂具有雌激素活性^[3,4],长期暴喂食 parabens 的老鼠能够表现出荷尔蒙分泌降低的趋势,并且影响生殖器官的正常发育^[5],所以其使用安全性也逐渐引起了人们的关注.

人类活动会向污水中释放大量的污染物,污水处理过程对于污染物的去除起到重要作用,然而对于难去除和难降解的污染物,污水处理厂的出水成为环境中污染物的重要点源,最终可能引起受纳水体中该类污染物的富集,造成一定的生态风险^[6~8].有研究表明地表水体中 parabens 的残留主要来自于

污水的排放,关于城市污水处理系统中 parabens 的归趋研究,也逐渐引起科学界的关注.加拿大的研究发现,多种 parabens 均能够在城市污水中检测到,其中以对羟基苯甲酸甲酯(MeP)和对羟基苯甲酸丙酯(PrP)质量浓度最高^[9],西班牙污水处理厂中也检测到了相同数量级的污染水平^[10~12],在香港、广州和厦门的污水处理工艺中也检测到了该类物质的高浓度残留^[13~15].但是与其他类型的污染物相比,parabens 在污水处理过程中的残留特征、去除过程和去除规律等的研究还比较薄弱,缺少基础数据.

为了系统分析 parabens 在城市污水中的污染特

收稿日期: 2017-03-29; 修订日期: 2017-07-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671470); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)开放课题项目(ES201601-02)

作者简介: 赵雪(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为新型污染物在污水处理系统中的归趋, E-mail: zhaoxueallison@163.com

* 通信作者, E-mail: ijrc_pts_paper@yahoo.com

征,本研究于2016年10月和2017年01月,分两次对哈尔滨某污水处理厂的进水进行了24h连续采集,探讨了污水中6种 parabens 的浓度水平和污染特征,进一步研究了日变化趋势和季节差异性,以期为城市污水处理系统中 parabens 的深入研究和减量技术的开发提供了重要理论依据。

1 材料与方法

1.1 污水样品的采集与保存

2016年10月和2017年1月,采集了哈尔滨某典型城市污水处理厂的进水,该污水处理厂位于松花江哈尔滨段下游的太平区东大坝外,松花江与阿什河交汇处的河漫滩地上,主要收集哈尔滨市马家沟沿线的居民生活污水和工业废水,其中80%为生活污水,20%为工业废水,服务人口数为115万,污水处理后直接排入松花江。污水厂主要采用A/O

工艺,主要有格栅、沉砂池、初沉池、厌氧池、好氧池和二沉池这6个处理单元。该污水处理厂设计处理水量为 $32.5 \text{ 万} \cdot \text{t} \cdot \text{d}^{-1}$,实际为 $20 \text{ 万} \cdot \text{t} \cdot \text{d}^{-1}$,污泥排量为 $250 \sim 300 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$ 。污水采样方法为:利用自动采样器(Teledyne Isco 3700)对污水厂进水进行连续24 h的采集,每小时采集一个样品(375 mL),共获得48个污水样品。采样现场利用便携式多参数水质测量仪(YSI ProDSS)对污水样品的总有机碳(TOC)、总溶解固体(TDS)、酸碱度(pH)和铵根离子(NH_4^+)等进行现场测定。污水样品在 4°C 的冰箱中保存。

本研究共选择了6种 parabens 作为目标物,分别为:对羟基苯甲酸甲酯(MeP)、对羟基苯甲酸乙酯(EtP)、对羟基苯甲酸丙酯(PrP)、对羟基苯甲酸丁酯(BuP)、对羟基苯甲酸苄酯(BzP)、对羟基苯甲酸庚酯(HepP),分子结构如图1所示。

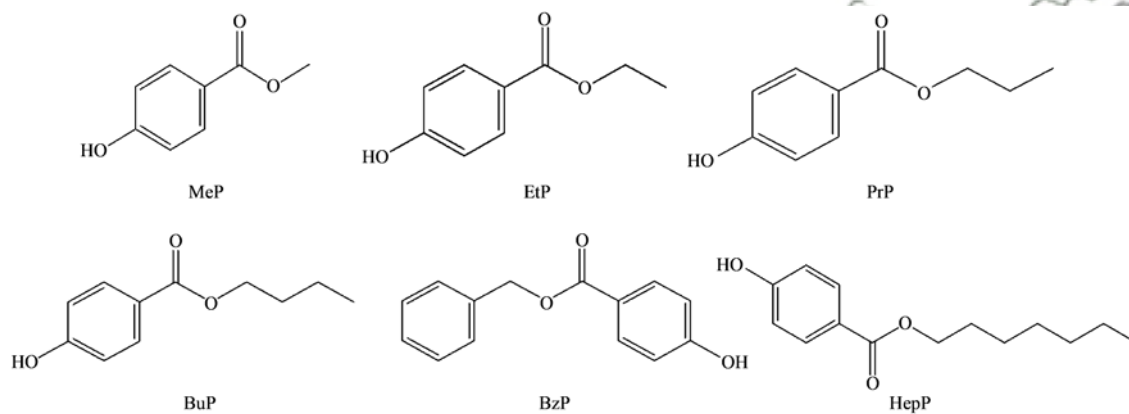


图1 Parabens 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of parabens

1.2 污水样品的处理方法

污水样品的处理采用固相萃取法,详细步骤为:取20 mL污水样品于1 L玻璃瓶中,加纯水稀释到800 mL,加入50 ng ^{13}C 标记的混合代标(^{13}C -MeP、 ^{13}C -EtP、 ^{13}C -PrP和 ^{13}C -BuP),混合均匀。将混合后的水样,通过隔膜泵抽取上样于已经用6 mL二氯甲烷、6 mL甲醇和6 mL纯水活化处理过的HLB固相萃取柱(6 cm^3 , 500 mg, Waters公司),流速控制为 $1 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$,上样结束后真空抽干1 h,再用7 mL甲醇和7 mL二氯甲烷洗脱,洗脱液收集于玻璃试管中,氮吹浓缩至1 mL。再取7 mL甲醇和7 mL二氯甲烷润洗样品瓶,润洗液通过同样的方法进行处理,与第一次的洗脱液混合后,氮吹浓缩至1 mL,转移至棕色样品瓶中,密封、低温保存,待仪器分析。

1.3 parabens 的仪器分析方法

采用液相色谱质谱联用仪进行检测,仪器型号

为安捷伦 LC1290-MS/MS6430。色谱柱型号为 ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 ($100 \times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$),柱温为 30°C ,流动相为甲醇和含0.05%甲酸和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵的超纯水溶液(取 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.3854 g 醋酸铵,500 μL 甲酸溶解在1 L超纯水中),流速为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,梯度洗脱程序如表1所示。进样量为 $5 \mu\text{L}$ 。质谱选择 Dynamic MRM 模式,特征离子和出峰时间分别为:MeP($151 > 92$, 1.21 min)、EtP($165 > 92$, 1.41 min)、PrP($179 > 92$, 1.58 min)、BuP($193 > 92$, 1.83 min)、BzP($227 > 92$, 1.80 min)、HepP($235 > 92$, 2.63 min)、 $^{13}\text{C}_6$ -MeP($157 > 98$, 1.20 min)、 $^{13}\text{C}_6$ -EtP($171 > 98$, 1.40 min)、 $^{13}\text{C}_6$ -PrP($185 > 98$, 1.61 min)和 $^{13}\text{C}_6$ -BuP($199 > 98$, 2.0 min),电喷雾电离(ESI),毛细管电压为 -3500 V ,喷雾器压力为 -40 V ,去溶剂气温度为 300°C 。

表 1 HPLC 梯度洗脱程序¹⁾

Table1 Gradient elution program of HPLC

时间/min	0. 00	0. 50	0. 51	2. 00	2. 01	10. 00	10. 01	11. 00	11. 01	14. 00
流速/mL·min ⁻¹	0. 55	0. 55	0. 55	0. 55	0. 3	0. 3	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
流动相 A/%	15. 0	15. 0	30. 0	30. 0	30. 0	95. 0	95. 0	95. 0	15. 0	15. 0
流动相 B/%	85. 0	85. 0	70. 0	70. 0	70. 0	5. 0	5. 0	5. 0	85. 0	85. 0

1) 流动相 A 为甲醇; 流动相 B 为超纯水(含 0. 05% 甲酸和 5 mmol·L⁻¹ 醋酸铵)

1.4 质量控制和质量保证

在样品处理过程中,同时进行 2 个空白实验和 2 个基质加标实验,处理方法与污水样品的处理方法相同,用以检验方法的回收率和基质干扰效应. 空白样品中 parabens 的检出浓度远低于其在真实样品中的浓度,本文所报道的浓度数据均已扣除空白值. 基质加标样品中 6 种 parabens 的平均回收率为 102% ± 7%,说明基质效应较小. 另外,为了考察样品处理过程中的回收率,所有样品在处理前均加入 4 种 parabens 的代标(¹³C-MeP、¹³C-EtP、¹³C-PrP 和¹³C-BuP),结果表明其回收率平均值为 112% ± 3%,说明该回收率较好,本文所报道的浓度数据均经过了代标回收率校正. 按照信噪比为 10 时的标样浓度作为方法定量限,检测方法中目标物的定量限分布在 0. 01 ~ 0. 02 ng·mL⁻¹之间. Spearman 相关性分析采用 SPSS V22. 0 进行,当 $P < 0. 05$ 时,认为两组数据之间具有显著性的统计学意义,当 $P < 0. 01$ 时,认为两组数据之间具有非常显著性的统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 污水中 parabens 的质量浓度及质量负荷

表 2 为 parabens 在哈尔滨某典型城市污水处理厂进水中的浓度. 从中可以看出,MeP、EtP、PrP 和

BuP 在所有样品中均有检出(检出率为 100%),而 BzP 和 HepP 的检出率较低,分别为 58. 3% 和 18. 8%. 由于 BzP 和 HepP 的检出率较低,所以在后续的分析中没有涉及该目标物. 整体浓度来看,MeP 的质量浓度最高,平均质量浓度为 942 ng·L⁻¹,其次是 PrP(367 ng·L⁻¹)和 EtP(198 ng·L⁻¹). 组成来看,这 3 种 parabens 是该城市污水中的主要目标物,这种组成特征与我国的食物、药品和洗护用品中 parabens 的研究结果相同^[16~18],说明在我国生产和使用的 parabens 中,MeP、EtP 和 PrP 是主要成分,随着人们的使用,最终进入到城市污水中.

污水处理厂中检出率较高的 4 种 parabens 及总 parabens 的质量负荷由 parabens 在进水中的质量浓度、每日处理量和污水处理厂的服务人口数计算得到,结果如图 2 所示. MeP、PrP、EtP 和 BuP 的质量负荷分别为 172、66. 3、35. 3 和 11. 1 mg·(d·1 000 人)⁻¹,总 parabens 的质量负荷达到 284 mg·(d·1 000 人)⁻¹. 本文的研究结果与美国[46. 3 ~ 176 mg·(d·1 000 人)⁻¹]^[19]和印度[4. 1 ~ 140 mg·(d·1 000 人)⁻¹]^[20]的研究结果相似,却远低于丹麦[2 750 mg·(d·1 000 人)⁻¹]^[21]和法国[30 400 mg·(d·1 000 人)⁻¹]^[22]的研究数据. 这与污水处理厂的服务人口数及污水来源有关.

表 2 哈尔滨某典型城市污水中 6 种 parabens 的质量浓度¹⁾/ng·L⁻¹

Table 2 Concentration of six parabens in a typical wastewater treatment plant in Harbin/ng·L⁻¹

物质	MeP	EtP	PrP	BuP	BzP	HepP
样品检出率/%	100	100	100	100	58. 3	18. 8
浓度范围	354 ~ 1440	94. 2 ~ 299	128 ~ 536	9. 44 ~ 184	ND ~ 3. 13	ND ~ 4. 39
几何平均数	942	198	367	46. 0	1. 45	1. 94
中位数	1 070	206	392	37. 7	1. 46	2. 07

1) ND 表示未检出

通过与国内外其他相似的研究结果对比(见表 3),可以看出,MeP、EtP 和 PrP 在所有国家的城市污水中也都是主要的目标物,说明它们的生产和使用在不同国家具有相似性. 从单一目标物的对比可以看出,不同国家的检出质量浓度具有较大的差异. 哈尔滨城市污水中 MeP 的质量浓度要高于中国广州、香港、厦门、美国奥尔巴尼和西班牙巴伦西亚

等地的污水中的检出质量浓度^[19, 23, 24],却远低于美国加利福尼亚、西班牙、英国威尔士、丹麦哥本哈根、德国莱比锡城和法国巴黎等地的污水中的检出质量浓度^[10~12, 22, 25~31]. 与 MeP 相似,其他几种 parabens 也有类似的结果. 综上所述,中国城市污水中 parabens 的检出质量浓度较低,但是在中国食品、化妆品和药品中检测到的 parabens 的质量浓度

整体上要高于美国. Liao 等对中国 13 大类 282 个食品样品进行了检测,发现 99% 的食品中含有 parabens, MeP、EtP 和 PrP 也是主要的目标污染物,食品中 $\sum$ parabens 质量浓度的中位数为 $3.09 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于美国食品中 parabens 的质量浓度 ($0.92 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[16, 32]; 通过对美国和中国药品中 parabens 的质量浓度结果进行对比发现,中国药品中 $\sum$ parabens 的质量浓度比美国高一个数量级^[17, 33]; 而中国化妆品中 parabens 的浓度水平与美国相当^[18].

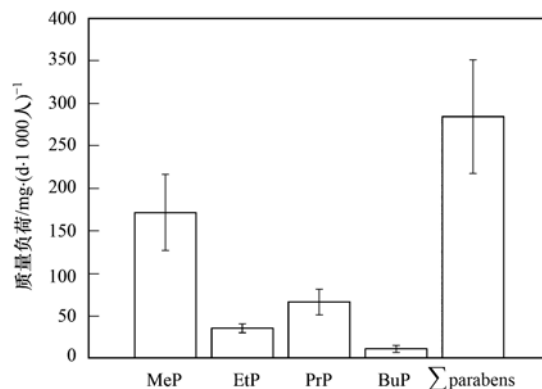


图2 Parabens 在污水处理厂中的质量负荷

Fig. 2 Mass loadings of parabens in the wastewater treatment plant

表3 全球城市污水处理厂进水中 parabens 质量浓度比较¹⁾/ng·L⁻¹

Table 3 Comparison of the concentration of parabens in the influent of global waste water treatment plants/ng·L⁻¹

国家	城市	采样年份	MeP	EtP	PrP	BuP	文献
中国	哈尔滨	2016	942	198	367	46.0	本研究
	广州	2012	372	46.4	69.2	5.0	[23]
	厦门	—	21.0 ~ 446	—	16.2 ~ 762	—	[15]
	香港	2010	840	—	390	50	[14]
美国	加利福尼亚	—	32 300	—	—	—	[25]
	奥尔巴尼	2013	36.8 ~ 97.9	2.75 ~ 4.00	12.9 ~ 20.9	5.80 ~ 7.25	[19]
西班牙	圣地亚哥	2005	1 680	130	520	50	[26]
	加泰罗尼亚	2007 ~ 2008	3 900	440	1 010	—	[27]
	加利西亚	—	1 890	190	830	—	[10]
	塔拉戈纳	—	3 880	770	1 890	—	[11]
	西北城区	2010	4 200	880	1 400	140	[12]
英国	巴伦西亚	2013	334	72	163	15	[24]
	威尔士	—	2 640	1 040	1 390	50	[28]
	—	2007	7 210	1 300	1 840	390	[29]
丹麦	哥本哈根	—	6 900	3 000	3 600	1 700	[30]
		—	16 900	9 900	15 400	5 010	[31]
法国	巴黎	2010	15 500	3 660	3 340	881	[22]

2.2 污水中 parabens 的日变化规律

通过对秋冬两季城市污水处理厂 24 h 的进水进行分析,对 parabens 质量浓度的日变化趋势进行了深入研究,结果如图 3 所示. 从中可以看出,秋冬两季主要目标物和总 parabens 质量浓度的日变化规律均相同,24 h 的质量浓度存在较大的变化,秋冬两季质量浓度最低值都出现在 11:30 ~ 12:30 之间,此时秋冬季 parabens 的总质量浓度分别为 $664 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $819 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 秋冬季质量浓度最高点分别出现在晚间 20:30 ~ 21:30 之间和凌晨 00:30 ~ 01:30 之间,此时 parabens 的质量浓度分别为 $2 030 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 330 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,分别是最低质量浓度的 3.05 倍和 2.84 倍,由此可知秋冬季节进水中 parabens 的最高排放时期有一定的差异,但是秋冬季节的日变

化趋势差异不大. 污水中 parabens 的质量浓度日变化趋势与污水厂覆盖区域人们的日常生活有关,如洗漱活动,但是污水从居民家的排放到污水处理厂需要一定的时间. 从图 3 中可以看出,无论是秋季还是冬季,parabens 质量浓度较低的时间大概有 8 ~ 9 h,正好与人们日常生活中的睡觉时间保持一致,也证明了城市污水中 parabens 的污染主要是人们的日常生活导致的. 本文对 24 h 进水中 parabens 的质量浓度日变化趋势的研究结果为城市污水处理系统研究提供了重要参考,特别是对水样的采集时间的合理设置提供了参考. 因此,在进行城市污水处理厂运行效果的相关研究中,针对进水的采集,最好采集不同时间段的水样进行混合,否则可能由于单次采样带来较大误差,例如可以在 24 h 内,每隔几个

小时进行一次水样采样,然后混合为一个样品,或者根据 24 h 内污染物浓度的日变化趋势,选择浓度的高峰或者低峰为节点,按照污水处理厂各个污水处理单元的水力停留时间进行采样.

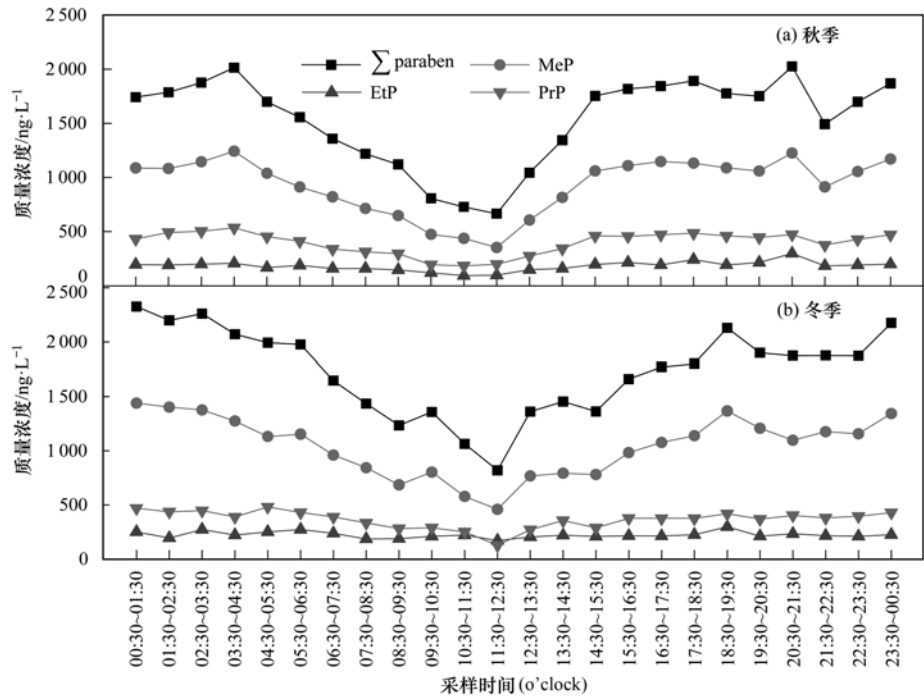


图3 Parabens 在 24 h 连续进水中浓度变化趋势
Fig. 3 Variation in the concentration of parabens in the 24-hour influent samples

2.3 常规水质指标与 parabens 质量浓度的关系

为了研究常规水质指标与 parabens 质量浓度的关系,本研究对污水样品中的 5 种常规水质指标进行检测,它们与 4 种检出率为 100% 的 parabens 的质量浓度的相关性结果见表 4 所示. BuP 与 EtP 没有相关性,MeP、EtP 与 PrP 两两之间均具有极显著相关性($P<0.01$),相关系数在 0.585 到 0.892 之间,说明它们具有相同的来源. 在我国的食物、药品和洗护用品的研究中,也发现了它们之间的显著相关性^[16~18]. TOC 与 EtP 和 BuP 具有显著相关($P<$

0.05),相关系数分别为 0.465 和 0.428; 与 MeP 和 PrP 具有极显著相关($P<0.01$),相关系数分别为 0.744 和 0.707; 整体而言,TOC 与 MeP、EtP、PrP 和 BuP 均具有显著的正相关性,说明随着污水中 MeP、EtP、PrP 和 BuP 的质量浓度增高,TOC 的含量也变大. TDS 与 PrP 具有极显著相关($P<0.01$),相关系数为 0.621,与 MeP 具有显著相关($P<0.05$),相关系数为 0.498. pH 与 MeP 和 PrP 具有极显著相关($P<0.01$),相关系数分别为 -0.582、-0.612 和 0.804,即 pH 与 MeP 和 PrP 成负相关.

表 4 污水中 parabens 的质量浓度与常规水质指标的相关性系数¹⁾
Table 4 Correlation between concentrations of parabens and conventional water index

	MeP	EtP	PrP	BuP	TOC	TDS	pH	NH ₄ ⁺
MeP	1							
EtP	0.585 **	1						
PrP	0.892 **	0.660 **	1					
BuP	0.682 **	0.152	0.599 **	1				
TOC	0.744 **	0.465 *	0.707 **	0.428 *	1			
TDS	0.498 *	0.381	0.621 **	0.298	0.506 *	1		
pH	-0.582 **	-0.314	-0.612 **	-0.331	-0.710 **	-0.740 **	1	
NH ₄ ⁺	0.245	0.252	0.098	-0.272	0.472 *	0.343	-0.426 *	1

1) * 表示显著相关($P<0.05$), ** 表示极显著相关($P<0.01$)

2.4 污水中 parabens 质量浓度的季节变化

图 4 为污水中 parabens 的质量浓度随季节变化

的趋势,由于 BzP 和 HepP 的质量浓度和检出率均较低,所以没有在图中显示. 从中可以看出,秋季和

冬季的城市污水样品中,6种 parabens 的组成特征没有发生明显的变化,MeP、EtP 和 PrP 都是主要的目标物,三者之和的比例分别占总浓度的 98.1% 和 94.0%,但是,不同 parabens 的质量浓度的季节变化趋势具有差异,MeP、EtP 和 BuP 在冬季的平均质量浓度要高于秋季,变化率分别为 11.9%、22.8% 和 311%,说明 MeP 和 EtP 的质量浓度并没有发生明显的变化,而 BuP 的质量浓度发生了明显的季节变化。PrP 的平均质量浓度秋季略高于冬季,但变化并不明显,变化率仅为 8.34%。整体来看,这3种主要 parabens 的季节变化差异性不大,也反映了城市污水中 parabens 的质量浓度稳定性。整体而言,城市污水是 parabens 的一个重要汇,如果常规的污水处理工艺不能够对该类化合物进行有效的去除,其出水可能成为受纳水体的重要污染源,所以在未来的研究中有必要针对城市污水处理系统中 parabens 的去除效果和去除途径进行系统的研究。

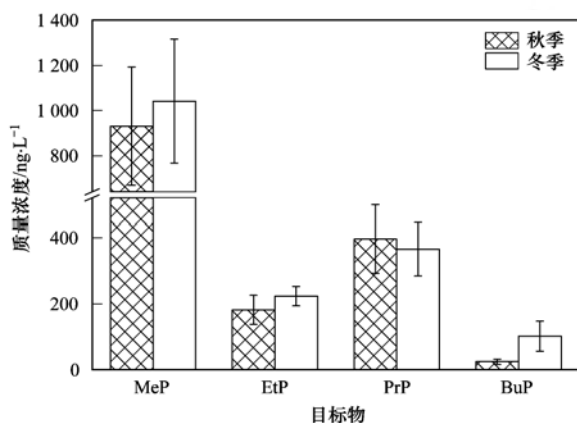


图4 城市污水厂进水中 parabens 浓度的季节变化

Fig. 4 Seasonal variation of the concentrations of parabens in the influent

3 结论

(1) 通过对哈尔滨某典型城市污水中6种 parabens 的检测发现,parabens 的污染较为普遍,MeP、EtP 和 PrP 是主要的目标物,与发达国家相比,其污染程度较轻。

(2) 常规水质参数 TOC、TDS 和 pH 与 parabens 的浓度具有一定的相关性,但其影响具有差异性。

(3) 城市污水中 parabens 的质量浓度具有明显的日变化趋势,因此在污水采样的过程中要考虑对 24 h 的样品进行混合或者按照污水处理单元的水力停留时间进行采样。

(4) 城市污水中 parabens 的质量浓度不具有明显的季节差异,如果常规工艺不能完全去除,污水厂

出水可能成为受纳水体的重要污染源。

参考文献:

- [1] 林忠洋, 马万里, 齐迹, 等. 对羟基苯甲酸酯类防腐剂的人体暴露[J]. 化学进展, 2015, 27(5): 614-622.
Lin Z Y, Ma W L, Qi J, et al. Human exposure to parabens [J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(5): 614-622.
- [2] Soni M G, Carabin I G, Burdock G A. Safety assessment of esters of *p*-hydroxybenzoic acid (parabens) [J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(7): 985-1015.
- [3] Darbre P D, Byford J R, Shaw L E, et al. Oestrogenic activity of isobutylparaben *in vitro* and *in vivo* [J]. Journal of Applied Toxicology, 2002, 22(4): 219-226.
- [4] Lemini C, Jaimez R, Ávila M E, et al. In vivo and in vitro estrogen bioactivities of alkyl parabens [J]. Toxicology and Industrial Health, 2003, 19(2-6): 69-79.
- [5] Oishi S. Effects of butylparaben on the male reproductive system in rats [J]. Toxicology and Industrial Health, 2001, 17(1): 31-39.
- [6] 甘秀梅, 严清, 高旭, 等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1817-1823.
Gan X M, Yan Q, Gao X, et al. Occurrence and fate of typical antibiotics in a wastewater treatment plant in southwest China [J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1817-1823.
- [7] 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 等. 多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1451-1459.
Qiao M, Qi W X, Zhao X, et al. Occurrence and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in typical wastewater treatment plants in Beijing [J]. Environmental Science, 2016, 37(4): 1451-1459.
- [8] 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 等. 典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1506-1512.
Zhang Q Y, Ma X Y, Wang X C, et al. Removal of estrogenic effect by typical domestic wastewater treatment processes [J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1506-1512.
- [9] Lee H B, Peart TE, Svoboda ML. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1094(1-2): 122-129.
- [10] Blanco E, Casais MD C, Mejuto MC, et al. Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and *p*-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 647(1): 104-111.
- [11] Bratkowska D, Marcé R M, Cormack P A G, et al. Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 706(1): 135-142.
- [12] González-Mariño I, Quintana JB, Rodríguez I, et al. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS) [J]. Water Research, 2011, 45(20): 6770-6780.

- [13] Yu Y Y, Huang Q X, Wang Z F, *et al.* Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(4): 871-878.
- [14] Yu K, Li B, Zhang T. Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **738**: 59-68.
- [15] Sun Q, Li M Y, Ma C, *et al.* Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **208**: 371-381.
- [16] Liao C Y, Chen L X, Kannan K. Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure[J]. *Environment international*, 2013, **57-58**: 68-74.
- [17] Ma W L, Zhao X, Lin Z Y, *et al.* A survey of parabens in commercial pharmaceuticals from China and its implications for human exposure[J]. *Environment International*, 2016, **95**: 30-35.
- [18] Guo Y, Wang L, Kannan K. Phthalates and parabens in personal care products from China: concentrations and human exposure [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, **66**(1): 113-119.
- [19] Wang W, Kannan K. Fate of parabens and their metabolites in two wastewater treatment plants in New York State, United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(3): 1174-1181.
- [20] Karthikraj R, Vasu A K, Balakrishna K, *et al.* Occurrence and fate of parabens and their metabolites in five sewage treatment plants in India [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **593-594**: 592-598.
- [21] Eriksson E, Andersen H R, Madsen T S, *et al.* Greywater pollution variability and loadings [J]. *Ecological Engineering*, 2009, **35**(5): 661-669.
- [22] Gasperi J, Geara D, Lorgeoux C, *et al.* First assessment of triclosan, triclocarban and paraben mass loads at a very large regional scale: case of Paris conurbation (France) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 854-861.
- [23] Chen Z F, Ying G G, Lai H J, *et al.* Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **404**(10): 3175-3188.
- [24] Carmona E, Andreu V, Picó Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **484**: 53-63.
- [25] Loraine GA, Pettigrove ME. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 687-695.
- [26] Canosa P, Rodríguez I, Rubí E, *et al.* Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1124**(1-2): 3-10.
- [27] Pedrouzo M, Borrull F, Marcé R M, *et al.* Ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, **1216**(42): 6994-7000.
- [28] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, **391**(4): 1293-1308.
- [29] Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R M, Guwy A J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters [J]. *Water Research*, 2009, **43**(2): 363-380.
- [30] Andersen H R, Lundsbye M, Wedel H V, *et al.* Estrogenic personal care products in a greywater reuse system [J]. *Water Science and Technology*, 2007, **56**(12): 45-49.
- [31] Kusk K O, Krüger T, Long M H, *et al.* Endocrine potency of wastewater: contents of endocrine disrupting chemicals and effects measured by in vivo and in vitro assays [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(2): 413-426.
- [32] Liao C Y, Liu F, Kannan K. Occurrence of and dietary exposure to parabens in foodstuffs from the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(8): 3918-3925.
- [33] Moreta C, Tena M T, Kannan K. Analytical method for the determination and a survey of parabens and their derivatives in pharmaceuticals [J]. *Environmental Research*, 2015, **142**: 452-460.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> (1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> (27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> (38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> (49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> (68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> (77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> (109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> (130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> (137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> (152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> (161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> (170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> (187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> (195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i> (202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> (212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i> (219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (239)
Combined Process of DNB-F-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> (247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> (269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> (276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> (284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> (292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> (310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> (321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> (339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> (355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> (363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> (379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> (389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> (399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> (406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> (422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> (430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> (438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> (450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> (460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> (467)