

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

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

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬晶辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳雨芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析

杨志豪¹, 何明靖^{1,2}, 杨婷¹, 卢俊峰¹, 魏世强^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 本研究在重庆市 5 个不同城市功能区采集了共 66 个土壤样品, 并利用超高效液相色谱飞行时间质谱 (UPLC-Q-TOF-MS) 对土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的含量水平和组成特征进行了探讨. 此外, 通过相关性分析和主成分分析阐述了 PAEs 可能的来源. 结果表明, \sum PAEs 在 5 个不同功能区的含量 (以干重计, 下同) 范围为 93.1 ~ 312 ng·g⁻¹, 处于国内外较低水平. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、邻苯二甲酸正二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 是 3 种主要污染物, 三者的平均含量贡献率范围是 87.4% ~ 92.9%, 而 DEHP 作为丰度最高的 PAEs 单体其平均贡献率达到了 52.4%. 通过相关性分析发现分子质量相近的 PAEs 单体之间更易呈现极显著关系 ($P < 0.01$), 表明这些单体可能具有相似的来源. 主成分分析进一步表明 DEHP、DBP 和 DIBP 具有相似来源而 BBP 和 DnOP 也具有相似来源. 与其他研究相比, 尽管本研究中 PAEs 含量处于较低水平, 但仍需预防其对环境 and 人体的潜在风险.

关键词: 城市功能区; 土壤; 邻苯二甲酸酯; 污染特征; 相关性

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3358-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711092

Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City

YANG Zhi-hao¹, HE Ming-jing^{1,2}, YANG Ting¹, LU Jun-feng¹, 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 Research, Chongqing 400716, China)

Abstract: In total, 66 soil samples were collected from five different urban functional areas in Chongqing, and the concentration levels of phthalate esters (PAEs) were analyzed using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). Meanwhile, the composition and characteristics of PAEs were discussed, along with their possible sources, through correlation analysis and principal component analysis. The results showed that the concentrations of \sum PAEs ranged from 93.1-312 ng·g⁻¹ dry weight, which is at the low end of the worldwide figure. DEHP, DBP, and DIBP were the dominant compounds, contributing 87.4%-92.9% of the total \sum PAEs. DEHP was the most abundant PAE congener, responsible for 52.4% of the total \sum PAEs. Through correlation analysis, it was noted that PAEs with similar molecular weight were more likely to show a significant relationship with each other, which suggested that these PAEs may share a similar source. According to the principal component analysis, DBP, DIBP, and DEHP had a similar source, while BBP and DnOP strongly correlated with each other. Compared to other studies, relatively low PAE concentrations were apparently observed in this study, but the potential human risk via exposure to these compounds should also be considered.

Key words: urban functional areas; soil; phthalate esters; pollution characteristics; correlation

邻苯二甲酸酯 (phthalate esters, PAEs) 又称酞酸酯, 作为添加剂广泛地应用在各种工业产品和生活产品中. 其中分子质量较小的 PAEs 主要应用于化妆品、杀虫剂、粘合剂等产品中; 而含有较长烷基链的 PAEs 则作为增塑剂添加在塑料制品和橡胶制品中^[1]. 在添加过程中, PAEs 并不会与聚合物形成共价键, 只是以氢键或范德华力的形式与高分子聚合物相连接, 随着时间推移, PAEs 很容易从产品中释放到周围环境中去. 目前, PAEs 已经在大气^[2]、水体^[3]、污水淤泥^[4]、河流沉积物^[5]、

灰尘^[6]、土壤^[7]以及动植物体^[8,9]中检出, 表明 PAEs 已在环境中广泛存在. 有研究表明 PAEs 在环境介质中存留时间较长并且是一类具有生物蓄积性和致畸、致癌、致突变的环境激素类污染物^[10], 因此 PAEs 对人体和生态环境都会造成较

收稿日期: 2017-11-10; 修订日期: 2017-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41403078); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项 (cstc2016jcyjA0399)

作者简介: 杨志豪 (1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail: 876499224@qq.com

* 通信作者, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

大风险. 鉴于此,美国国家环保署已将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)这6种PAEs化合物列为优先控制的污染物^[11],而我国也把其中3种PAEs单体(DEP、DBP、DnOP)列为了优先控制的环境污染物^[12].

重庆市是中国陆地面积最大和人口最多的直辖市,近几年来发展迅速,国民生产总值(GDP)增速一直位于城市排名前列. 经济快速发展,无疑会给生态环境带来更大威胁. 尽管近几年有越来越多关于重庆市土壤环境污染的研究,不过大多集中于土壤中重金属迁移转化^[13],对于有机污染物的研究也比较单一^[14],有关PAEs在土壤中的分布特征的研究几乎没有. 笔者之前分析了三峡库区消落带土壤中PAEs的含量水平^[15],发现其含量并不低,认为其主要来源于上游城市污染排放,重庆作为三峡库区上游面积最大的城市,而城市土壤被常常作为城市污染的指示物^[16],因此了解PAEs在城市土壤中的赋存状况和分布特征及其来源显得尤为重要. 有鉴于此,本研究采集了重庆市背景区、商业区、住宅区、城市公园以及工业区这5个不同城市功能区共计66个城市表层土壤,分析了不同功能区土壤中7种PAEs单体的含量水平和组成特征,通过相关分析和主成分分析阐述了城市土壤中PAEs可能的来源,并与其它城市的城市土壤中PAEs含量作了比较.

1 材料与方法

1.1 样品采集

共计66个土壤样品于2017年4~5月采自于重庆5个主城区的5个不同城市功能区,分别是渝中区的商业区、渝北区的城市公园、九龙坡区的工业区、北碚区的背景区以及南岸区的住宅区. 其中背景区7个、商业区20个、住宅区9个、城市公园15个以及工业区15个. 由于北碚区缙云山离重庆市其他中心城区较远且人口密集度较小,生态环境相对较好,因此选择其作为背景区. 具体采样地点见图1.

用清洁的不锈钢铲采集0~10 cm的表层土壤,采用多点混合法将每个采样点(面积约1 m²)的5份子土样混合成为一个最终样品. 用铝箔纸将土壤样品密封带回实验室于-20℃冰箱保存.



图1 采样地点示意

Fig. 1 Location of the sampling sites

1.2 仪器与试剂

仪器: 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并配备 Mass Lynx V4. 1 工作站和 Lock Spray ESI 电喷雾离子源.

试剂: 7种PAEs单体对照品包括邻苯二甲酸二甲酯(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)、邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)均购自美国 AccuStandard; 实验过程用水为超纯水(Milli-Q water); 实验试剂包括甲醇、乙酸乙酯、乙腈、丙酮和正己烷, 纯度均为色谱纯(HPLC).

1.3 样品前处理

土壤样品先用冷冻干燥机干燥,待完全干燥后除去其中的砂石等大颗粒物并进行研磨,研磨后过100目不锈钢筛. 准确称取10 g土样,并加入回收率指示物氘代邻苯二甲酸二乙酯(DEP-d₄),用20 mL的丙酮/正己烷混合溶液(1:1体积比)分两次进行超声萃取,每次萃取10 min^[17,18],合并提取液后旋转蒸发至1 mL并转换为正己烷溶液,将提取液过

多层复合硅胶柱使其纯化并用 70 mL 丙酮/乙酸乙酯(3:7 体积比)洗脱,将洗脱液浓缩转换为 1 mL 甲醇溶液,加入内标氘代邻苯二甲酸二甲酯(DMP- d_6),氮吹定容至 200 μ L。为了避免测量结果出现偏差,实验过程中杜绝一切塑料器皿,所使用的器皿均是玻璃材质,所有玻璃器皿均先在强酸溶液中浸泡过夜并用去离子水洗净并烘干后在马弗炉中,400 $^{\circ}$ C 条件下,焙烧 4 h 后用铝箔纸包裹完好并保存。

1.4 仪器分析

运用 Waters Xevo G2 Q TOF 超高效液相色谱飞行时间质谱仪来对 PAEs 进行分析,ESI 正离子扫描模式用来进行质谱分析,对待测物进行定性和定量分析则用 MSE 模式。PAEs 在 ESI 正离子源方式下将生成 $[M + Na]^+$ 离子峰,而形成的这些母离子用来作为定性和定量分析时的监测离子。PAEs 用 ACQUITY BEH C_{18} (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): 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 \cdot min $^{-1}$,进样体积为 1 μ L,柱温保持 40 $^{\circ}$ C。

1.5 质量控制与质量保证

本研究通过方法空白、空白加标、并在每个样品中加入回收率指示物(DEP- d_4) 等来进行质量控制与质量保证。每 15 个样品做一个方法空白,用于监控实验流程中人为或环境因素带来的污染,在方法空白中仅有 DEHP 和 DIBP 检出,在最后的結果中都经过空白扣除。在空白加标中,所要讨论的 7 种 PAEs (DMP、DEP、BBP、DBP、DIBP、DEHP、DnOP) 单体平均回收率范围是 82.25% ~ 102.54%,相对偏差小于 10%;回收率指示物氘代邻苯二甲酸二乙酯(DEP- d_4) 的回收率范围为 76.39% ~ 95.06%。除 DEHP 和 DIBP 外的其他 5 种 PAEs 单体的定量限范围是 0.1 ~ 0.5 ng \cdot g $^{-1}$,而 DEHP 和 DIBP 的定量限分别为 8.6 ng \cdot g $^{-1}$ 和 6.7 ng \cdot g $^{-1}$,连续进样 5 次,测得相对偏差小于 10%。具体定量限确定步骤参照文献[15]。

1.6 土壤 pH 值及土壤有机质含量的测定

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

土壤有机质含量测定:准确称取(0.2000 \pm 0.0010) g 土样,并采用重铬酸钾容量法来进行测定,具体操作步骤参见(NY/T 1121.6-2006)土壤有机质的测定^[19]。

2 结果与讨论

2.1 PAEs 在城市不同功能区土壤中的含量水平

如表 1 所示,在 5 个不同城市功能区土壤中均检测到了 PAEs,表明 PAEs 已广泛分布在重庆市城市土壤中。 \sum PAEs 平均含量从多到少依次是城市公园 [(312 \pm 36.1) ng \cdot g $^{-1}$] > 商业区 [(308 \pm 90.4) ng \cdot g $^{-1}$] > 工业区 [(300 \pm 38.9) ng \cdot g $^{-1}$] > 住宅区 [(231 \pm 49.1) ng \cdot g $^{-1}$] > 背景区 [(93.1 \pm 25.7) ng \cdot g $^{-1}$]。对于 7 种不同的 PAEs 单体,DEHP 在 5 个城市功能区的平均含量范围是 35.7 ~ 178 ng \cdot g $^{-1}$; DBP 平均含量范围是 25.4 ~ 85.2 ng \cdot g $^{-1}$; DIBP 平均含量范围是 20.3 ~ 41.9 ng \cdot g $^{-1}$; DMP 平均含量范围是 2.3 ~ 5.6 ng \cdot g $^{-1}$; DEP 平均含量范围是 6.4 ~ 23.7 ng \cdot g $^{-1}$; BBP 平均含量范围是 0.1 ~ 2.0 ng \cdot g $^{-1}$; DnOP 平均含量范围是 nd ~ 0.9 ng \cdot g $^{-1}$ 。

如图 2 所示,在城市公园和商业区,由于人类活动较为密集,土壤中 \sum PAEs 的含量相对偏高,而背景区的 \sum PAEs 含量明显低于这两个区域,这可能是由于在人类活动密集的户外区域,塑料制品使用量增大和汽车尾气排放等因素导致了 \sum PAEs 含量增加^[20],有研究也报道了 \sum PAEs 的使用量与人类活动有直接关系^[21]。此外,在工业区土壤中, \sum PAEs 含量也呈现较高态势,这表明工厂在运行生产时也会成为 PAEs 污染源之一^[22]。在城市背景区,无论是 PAEs 总含量还是各单体含量都处在较低水平,说明在这类远离工业生产区和城市活动区的区域,大气的远距离迁移和干湿沉降成为了其土壤中 PAEs 的主要来源^[23], Zeng 等^[24]也发现在公园等地区, \sum PAEs 含量相对较低且其主要来自于大气干湿沉降。对于 DEHP 和 DBP,它们平均含量的最大值区域分别为工业区 [(178 \pm 22.5) ng \cdot g $^{-1}$] 和城市公园 [(85.2 \pm 10.9) ng \cdot g $^{-1}$],这可能由于这 2 种单体的用途不尽相同,有研究表明 DEHP 主要用于工业产品而 DBP 主要用于人类生活产品^[23]。此外,有研究表明土壤有机质会影响土壤中疏水性有机污染物(HOCs)的分布特征和含量

水平^[25],因此本研究分析了其与 \sum PAEs 含量的相关性,结果表明有机碳含量与所有 PAEs 单体并没有统计意义上的相关性 ($P > 0.05$),在此前 Zeng 等^[24]

对广州城市土壤中 PAEs 污染水平的研究也发现了相似的结果,这可能是由于 PAEs 在大气中迁移和混合以及在土壤中复杂沉积过程等因素共同导致的。

表 1 不同功能区城市土壤 PAEs 单体含量水平与检出¹⁾

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

土壤(样品数)	项目	DMP	DEP	BBP	DBP	DnOP	DEHP	DIBP	\sum PAEs
背景区(7)	$R/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	2.7~8.8	0.3~14.3	nd~0.3	nd~27.4	nd~0.9	26.2~48.2	11.3~23.9	48.7~122
	$M/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	5.1 ± 1.8	6.4 ± 5.7	0.1 ± 0.1	25.4 ± 2.3	nd	35.7 ± 6.7	20.3 ± 4.5	93.1 ± 25.7
	检出率/%	100.0	100.0	57.1	57.1	14.3	100.0	100.0	100.0
住宅区(9)	$R/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	1.1~7.2	1.0~36.0	0.1~0.4	30.7~52.7	nd~1.00	82.0~203	25.1~60.5	184~352
	$M/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	2.3 ± 1.8	18.7 ± 12.1	0.2 ± 0.5	39.9 ± 7.5	0.3 ± 0.4	136 ± 30.7	34.2 ± 9.9	231 ± 49.1
	检出率/%	100.0	100.0	88.9	100.0	33.3	100.0	100.0	100.0
工业区(15)	$R/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	1.1~6.9	0.9~33.9	0.1~1.8	40.5~82.5	nd~1.0	136~207	29.8~51.9	240~360
	$M/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	3.8 ± 1.3	16.4 ± 10.9	0.4 ± 0.4	62.8 ± 11.5	0.6 ± 0.4	178 ± 22.5	38.0 ± 12.0	300 ± 38.9
	检出率/%	100.0	100.0	100.0	100.0	73.3	100.0	100.0	100.0
商业区(20)	$R/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	1.3~8.5	6.2~49.8	0.1~1.1	49.8~162	nd~1.7	98.0~352	23.1~101	176~672
	$M/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	3.9 ± 1.5	23.7 ± 11.7	0.4 ± 0.3	70.7 ± 21.9	0.9 ± 0.4	167 ± 48.5	41.2 ± 17.3	308 ± 90.4
	检出率/%	100.0	100.0	100.0	100.0	85.0	100.0	100.0	100.0
城市公园(15)	$R/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	2.5~10.3	2.2~36.8	0.9~4.5	75.4~112	0.9~1.1	138~207	31.6~58.4	258~407
	$M/\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	5.6 ± 2.2	15.8 ± 10.0	2.0 ± 1.0	85.2 ± 10.9	0.9 ± 0.1	161 ± 19.7	41.9 ± 6.3	312 ± 36.1
	检出率/%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

1) nd: 未检测出; R: 范围; M: 平均值 \pm 标准差

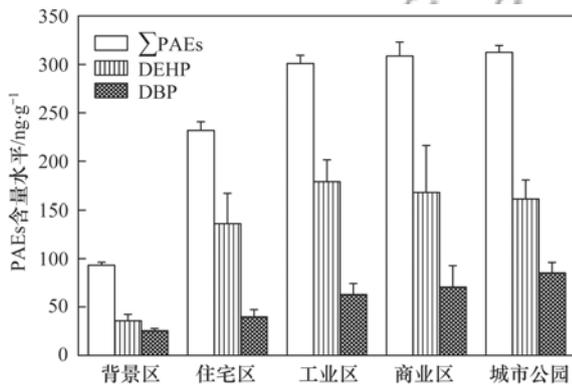


图 2 不同功能区城市土壤 PAEs 含量水平

Fig. 2 Concentrations of phthalate esters in soils of different urban functional areas

2.2 PAEs 在城市不同功能区土壤中的组成特征

在本研究所讨论的 7 种 PAEs 单体中, DMP、DEP、DEHP、DIBP 在所有样品中被检出, 检出率达到了 100%; DBP 和 BBP 的检出率也都在 90% 以上; 而 DnOP 的检出率较低, 仅为 73%. 7 种 PAEs 单体的组成情况如图 3 所示, 在 5 个城市功能区的土壤中, DEHP、DIBP、DBP 这 3 种单体的总含量贡献率范围是 87.4%~92.9%. 其中, DEHP 是贡献率最高的 PAEs 单体, 其含量贡献率范围是 38.3%~59.4%, 平均值为 52.4%; 而 DBP 和 DIBP 的贡献率平均值也分别占到 23.1% 和 15.2%. 在本研究中, DEHP、DBP、DIBP 是 PAEs 的 3 种最主要的

污染物单体. 与本研究结果类似的其他研究中, Zeng 等^[24] 的研究发现 DEHP、DBP、DIBP 在广州城市土壤中的含量贡献率达到了 74.2%~99.8%; Zhao 等^[26] 的研究也发现 DEHP 与 DBP 在天津城市公园土壤中的贡献率范围是 82.73%~96.39%; 并且 DEHP 作为 PAEs 最主要的污染物也在有关研究中得到了证实^[24,26]. 对于城市背景区土壤而言, 在人为活动较少并且无工厂等污染源的条件下, DEHP、DBP、DIBP 依然是 3 种最主要的污染物, 这可能是由于 DEHP、DBP、DIBP 相比其他 PAEs 单体更容易吸附在土壤中并且存留时间更长. Xu 等^[27] 的研究表明, DBP 与 DEHP 在黑土中的半衰

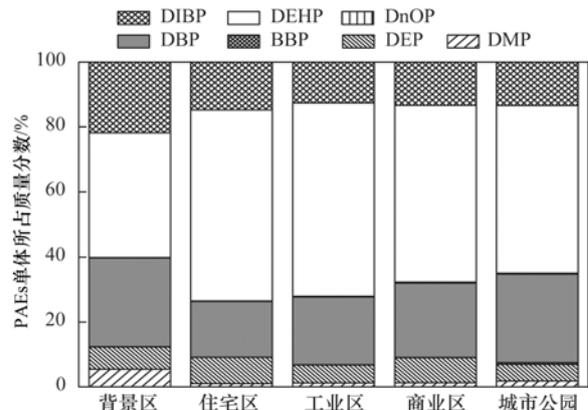


图 3 城市土壤 PAEs 组成

Fig. 3 Profiles of phthalate esters in soils of different urban functional areas

期分别为 (7.9 ± 0.1) d 和 (26.3 ± 0.7) d, 而 Cartwright 等^[28]的研究发现 DEP 在温度为 20℃ 时, 半衰期只有 0.75d. 此外, DEHP 在工业区土壤中贡献率最高, 达到了 59.4%. 据报道, 早在 2002 年, 世界范围内 DEHP 单体用量就已经达到了每年 39.4 万 t^[27] 并且在添加到商业产品的 PAEs 中, DEHP 单体占到了 50%. 这表明用于工业产品的 PAEs 中, DEHP 是用量比较多的一种 PAEs 单体^[23].

2.3 城市不同功能区土壤中 PAEs 的来源分析

为了研究 PAEs 各单体间的相关性和探究其可能的来源, 本研究采用 SPSS 21.0 对 7 种 PAEs 所测单体在土壤中的含量进行相关性分析和主成分分析. 有研究表明 PAEs 不同单体之间的相关性与其

分子质量有关, 分子质量相近的单体之间更易呈现出显著的相关性^[29] ($P < 0.01$), 表明这些单体可能具有相似的来源. 例如, 分子质量较小的 DMP 和 DEP 主要用于香水中以延长香味的保持时间, 而分子质量较大的 DEHP 则多作为增塑剂用于工业产品中^[23]. 如表 2 所示, 对于本研究中的 7 种 PAEs 单体, 分子质量相对适中的 3 种单体 (DBP、DIBP、BBP) 与分子质量最小的 2 种单体 (DMP、DEP) 和分子质量最大的 2 种单体 (DEHP、DnOP) 都能呈现出显著的相关性, 如 DBP 与 DIBP、DIBP 与 DEP 以及 DEHP 与 DBP 等, 说明这些单体具有相似的来源; 但分子质量最大与最小的 4 种单体两两之间却无显著的相关性.

表 2 城市土壤 6 种 PAEs 单体相关关系¹⁾ ($n = 66$)

Table 2 Correlations among phthalate esters in soils of different urban functional areas

	DMP	DEP	BBP	DBP	DnOP	DEHP
DEP	0.08					
BBP	0.42 **	-0.02				
DBP	0.38 **	0.13	0.57 **			
DnOP	-0.08	0.24	0.30 **	0.27 **		
DEHP	0.14	0.34	0.25	0.72 **	0.18	
DIBP	0.33 **	0.41 **	0.32	0.65 **	0.15	0.74 **

1) ** 表示在 0.01 水平 (双侧) 显著相关; n 表示进行相关分析的土壤样品数

为了进一步揭示重庆市城市土壤中 PAEs 可能的来源, 本研究采用主成分分析法来识别污染物来源. 如图 4 所示通过主成分分析, 筛选出了两个总贡献率达到 60.3% 的主成分. 其中, 第一主成分贡献率为 43.3%, 第二主成分贡献率为 17.0%. 在第一主成分中, DBP、DEHP 和 DIBP 这 3 种 PAEs 单体呈现很高的正载荷, 说明它们具有相似来源. 而已有研究表明 DBP 和 DIBP 主要用于化妆品和个人护理产品中, 而 DEHP 主要作为增塑剂使用在产品中以提升产品的柔韧性^[24]. 因此第一主成分主要反映了城市功能区土壤中 PAEs 可能来自于化妆品、个人护理品以及含有增塑剂的工业产品和人类用品. 在第二主成分中, BBP 和 DnOP 呈现较高的正载荷, 已有研究表明这 2 种 PAEs 单体主要用于合成皮革、墨水以及粘合剂中^[30], 由此推断第二主成分主要源于人为活动的日常生活品.

2.4 与其他城市不同类型土壤中 PAEs 含量水平与组成特征比较

本研究同时对比了其他地区不同类型城市土壤 PAEs 的污染特征研究, 发现本研究中的土壤 PAEs 含量 ($93.06 \sim 312.46 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 处于世界范围内较低水平, 与一些欧洲地区包括巴黎的农田土壤 (503

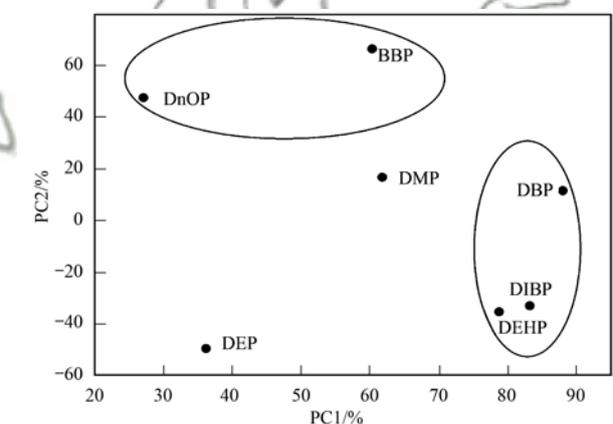


图 4 PAEs 单体主成分分析因子载荷值

Fig. 4 Factor loadings of phthalate ester congeners by principal component analysis

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[31] 和诺维萨德的工业区土壤 ($190 \sim 1000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[21] 以及国内地区如石家庄的农田土壤 ($297 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[32]、天津的城市公园土壤^[26] ($234.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 PAEs 含量相当; 明显低于北京的城区土壤 ($2197 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[33] 和广州的住宅区土壤 ($10535 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[24] 的 PAEs 含量 (表 3). 值得注意的是在我国大部分研究区域土壤中, DEHP、DBP 都是贡献率最高的 2 种 PAEs 单体. 其中在广州市公园和住宅区的土壤中, DEHP 和 DBP 两种单体总贡献率

分别达到了 90.5% 和 98.4%; 在北京城市土壤中, 二者总贡献率达到了 84.3%; 在天津的公园土壤中, 二者的贡献率达到了 88.4%; 而在石家庄的农

田和南京^[34]的菜田土壤中, DEHP 和 DBP 总贡献率偏低一些, 分别为 61.7% 和 76.8%。这也表明 DEHP 与 DBP 是我国用量比较多的 PAEs 单体。

表 3 不同城市土壤 PAEs 含量水平¹⁾/μg·g⁻¹

Table 3 Concentrations of phthalate esters in urban soils of different cities/μg·g⁻¹

地区	土壤类型	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP	∑ PAEs
广州	城市公园	0.089	0.025	0.922	0.024	10.400	0.028	11.488
广州	住宅区	0.072	0.019	1.15	0.025	9.22	0.049	10.535
北京	城市土壤	0.008	0.005	0.463	0.033	1.388	0.012	2.197
天津	城市公园	0.010 4	0.003 7	0.082 7	0.001 0	0.124 9	0.003 6	0.234 8
石家庄	农田	0.024	0.026	0.045	0.029	0.132	0.041	0.297
南京	菜田	0.03	0.03	0.63	0.02	1.09	0.01	2.24
巴黎	农田	0.001 2	0.093 0	0.092 5	0.002 6	0.310 0	0.003 4	0.503
诺维萨德	工业区	0.016	0.007	0.069	0.001	0.256	0.002	0.351

1) 每个数值都是用中位数来表示

3 结论

(1) 重庆市 5 个不同城市功能区 66 个土壤样品中均检测出了 ∑ PAEs, 检出率为 100%, 表明 PAEs 在城市土壤中已普遍存在。背景区的 ∑ PAEs 含量明显偏低说明其主要来源为大气的干湿沉降和远距离迁移, 同时也反映出 ∑ PAEs 含量与人类活动的密集程度有密切联系。

(2) DEHP、DBP 和 DIBP 是城市土壤中 3 种主要的污染物, 其中 DEHP 是最主要的污染物, 这可能是由于这 3 种 PAEs 单体在我国用量较大及其在土壤中赋存时间较长等因素导致的。

(3) 相关性分析和主成分分析表明两两之间显著相关的 DBP、DEHP 和 DIBP 的来源可能与个人护理品、化妆品、增塑剂有关; 而 BBP 和 DnOP 可能来源于合成皮革、墨水和粘合剂中。

(4) 与其他地区土壤中 PAEs 含量相比, 虽然本研究中的重庆市土壤中 PAEs 含量处于较低水平, 但仍需要预防 PAEs 给土壤所带来的潜在风险以及其可能会给人体健康所带来的风险。

参考文献:

[1] Konecki D, Wang R, Moody R P, *et al.* Phthalates in cosmetic and personal care products; concentrations and possible dermal exposure[J]. *Environmental Research*, 2011, **111**(3): 329-336.

[2] Kong S F, Ji Y, Liu L L, *et al.* Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} and the influence of ambient temperature in Tianjin, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **74**: 199-208.

[3] Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, *et al.* Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources—a site study in Italy[J]. *Environment International*, 1997, **23**(3): 337-347.

[4] 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.

[5] Yuan S Y, Liu C, Liao C S, *et al.* Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(10): 1295-1299.

[6] Wang L J, Zhang W J, Tao W D, *et al.* Investigating into composition, distribution, sources and health risk of phthalic acid esters in street dust of Xi'an City, Northwest China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, **39**(4): 865-877.

[7] Kong S F, Ji Y Q, Liu L L, *et al.* Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, **170**: 161-168.

[8] Mo C H, Cai Q Y, Tang S R, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **56**(2): 181-189.

[9] Huang Y F, Pan W C, Tsai Y A, *et al.* Concurrent exposures to nonylphenol, bisphenol A, phthalates, and organophosphate pesticides on birth outcomes: a cohort study in Taipei, Taiwan[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 1126-1135.

[10] Barlow N J, McIntyre B S, Foster P M D. Male reproductive tract lesions at 6, 12, and 18 months of age following in utero exposure to di(*n*-butyl) phthalate[J]. *Toxicologic Pathology*, 2004, **32**(1): 79-90.

[11] USEPA. Toxic and priority pollutants under the clean water act [EB/OL]. <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>. 2014, 12.

[12] 周文敏, 傅德黔, 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.

[13] 赵秀兰, 卢吉文, 陈萍丽, 等. 重庆市城市污泥中的重金属及其农用环境容量[J]. *农业工程学报*, 2008, **24**(11): 188-192.

- Zhao X L, Lu J W, Chen L P, *et al.* Content, speciation of heavy metal in sewage sludge and its environmental capacity for agricultural use in Chongqing [J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, **24**(11): 188-192.
- [14] 师阳, 孙玉川, 梁作兵, 等. 重庆金佛山土壤中 PAHs 含量的海拔梯度分布及来源解析 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1417-1424.
- Shi Y, Sun Y C, Liang Z B, *et al.* Altitudinal gradient distribution and source analysis of PAHs content of topsoil in Jinfo Mountain, Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1417-1424.
- [15] 杨婷, 何明靖, 杨志豪, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(10): 4187-4193.
- Yang T, He M J, Yang Z H, *et al.* Occurrence, distribution and health risk of the phthalate esters in riparian soil of the fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(10): 4187-4193.
- [16] 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.
- [17] Net S, Delmont A, Sempéré R, *et al.* Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **515-516**: 162-180.
- [18] 王肖红, 胡小键, 张海婧, 等. 大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯的超声提取-超高效液相色谱串联质谱测定法 [J]. *环境与健康杂志*, 2015, **32**(1): 49-53.
- Wang X H, Hu X J, Zhang H J, *et al.* Determination of 15 phthalate esters in PM_{2.5} by ultrasonic extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, **32**(1): 49-53.
- [19] NY/T 1121.6-2006, 土壤检测 第 6 部分: 土壤有机质的测定 [S].
- [20] Simoneit B R T, Medeiros P M, Didyk B M. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(18): 6961-6970.
- [21] Škrbić B D, Ji Y Q, 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.
- [22] Wang W X, Zhang Y L, Wang S L, *et al.* Distributions of phthalic esters carried by total suspended particulates in Nanjing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(11): 6789-6798.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Ribes A, Grimalt J O, García C J T, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in mountain soils of the subtropical Atlantic [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, **32**(3): 977-987.
- [26] Zhao J, Ji Y Q, Zhu Z Y, *et al.* PAEs occurrence and sources in road dust and soil in/around parks in May in Tianjin, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **147**: 238-244.
- [27] 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.
- [28] Cartwright C D, Thompson I P, Burns R G. Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, **19**(5): 1253-1261.
- [29] He M J, Yang T, Yang Z H, *et al.* Current state, distribution, and sources of phthalate esters and organophosphate esters in soils of the Three Gorges Reservoir Region, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, doi: 10.1007/s00244-017-0469-7. (in press)
- [30] Gómez-Hens A, Aguilar-Caballeros M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, **22**(11): 847-857.
- [31] Tran B C, Teil M J, Blanchard M, *et al.* Fate of phthalates and BPA in agricultural and non-agricultural soils of the Paris area (France) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(14): 11118-11126.
- [32] Zhang Y, Liang Q, Gao R T, *et al.* Contamination of phthalate esters (PAEs) in typical wastewater-irrigated agricultural soils in Hebei, North China [J]. *PLoS One*, 2015, **10**(9): e0137998.
- [33] Li X H, Ma L L, Liu X F, *et al.* Phthalate ester pollution in urban soil of Beijing, People's Republic of China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **77**(2): 252-259.
- [34] Wang J, Chen G C, Christie P, *et al.* Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **523**: 129-137.

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i> (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i> (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i> (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i> (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i> (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i> (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i> (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qin, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i> (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i> (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i> (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i> (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i> (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i> (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i> (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i> (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i> (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i> (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i> (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i> (3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i> (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i> (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i> (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i> (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i> (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i> (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i> (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i> (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i> (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i> (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i> (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i> (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i> (3460)