

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于δ ¹⁵ N和δ ¹⁸ O的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合 As(Ⅲ) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

基于环境风险排序的流域优先污染物筛选

李奇锋^{1,2}, 吕永龙^{1,2*}, 王佩¹, 张悦清^{1,2}

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在流域生态环境治理中, 确定治理水体的优先污染物是首先要考虑的问题. 环境风险排序方法可利用污染物的毒性值与该污染的暴露浓度值的比值, 快速对流域污染物进行风险排序, 确定优先污染物. 本文以有多年氟化工生产排放历史的大凌河为研究区域, 分季节采集 18 个样点的水体表层样品, 分析全氟辛基磺酸 (PFOS)、全氟辛酸 (PFOA) 以及 8 种常见重金属, 并搜集有关当地物种生态毒性的文献资料, 确定其优先污染物. 结果发现, 2011 ~ 2016 年间, 大凌河水体 PFOS 和 PFOA 的中位值浓度分别在 $0.77 \sim 3.57 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $82.93 \sim 344 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 参照英国水环境对人体健康的潜在风险值发现其均低于标准限值. 重金属和有机氯农药的浓度均低于国家 IV 级标准, 但 Hg 和 As 的最高浓度高于 III 级标准. 大凌河环境风险值范围为 $1.42 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-2}$, 环境风险排序结果为 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > p,p'\text{-DDE} > p,p'\text{-DDT} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{PFOA} > \gamma\text{-HCH} > \text{Cr} > \text{Ni} > \alpha\text{-HCH} > \text{PFOS}$. PFOS 和 PFOA 的环境风险排序较为靠后, 说明不是该地区需要优先控制的污染物, 但长期风险累积不可忽视. Cu 是未来大凌河生态环境治理的优先污染物, 应重点控制包括造纸厂在内的主要工业企业的生产排放行为.

关键词: 风险排序; 大凌河; 优先污染物; 全氟和多氟烷基化合物; 重金属; 有机氯农药

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4472-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802135

Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology

LI Qi-feng^{1,2}, LÜ Yong-long^{1,2*}, WANG Pei¹, ZHANG Yue-qing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The present study focuses on the risk rankings of different contaminants from Daling River in Liaoning Province, China, for categorizing the environmental risk levels in the river. Eighteen surface water samples were collected from Daling River, which has been polluted by the surrounding fluorine industries for years. Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and heavy metals were analyzed, and relevant eco-toxicity data obtained from literatures were considered. The median concentrations of PFOS and PFOA were observed as $0.77 \sim 3.57 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $82.93 \sim 344 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, which were lower than the standard limits of the United Kingdom. The concentrations of heavy metals and organochlorine pesticides (OCPs) were found to be lower than level IV of the Chinese national environmental quality standards for surface water. The maximum concentrations of mercury (Hg) and arsenic (As) were higher than the standard level III. The environmental risks ranged from 1.42×10^{-6} to 2.3×10^{-2} . The order of the risks by potential environmental contaminants was $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > p,p'\text{-DDE} > p,p'\text{-DDT} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{PFOA} > \gamma\text{-HCH} > \text{Cr} > \text{Ni} > \alpha\text{-HCH} > \text{PFOS}$. The present findings revealed that the environmental risks of PFOS and PFOA were relatively low and these were not taken as priority contaminants, but the accumulation risks could not be overlooked for a long time. Among the contaminants, copper (Cu) was the priority contaminant of Daling River. Hence, necessary measures are recommended to reduce the potential effects of contaminants on the environment.

Key words: risk ranking; Daling River; priority contaminant; per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs); heavy metal; organochlorine pesticides (OCPs)

过去几十年的高强度开发, 致使我国生态环境问题在一些工业化程度高的区域呈现出复合型污染特征, 治理难度大, 治理所需周期长且投入成本高^[1]. 例如, 河流生态系统是化工企业和城市生活污水处理厂污水排放的重要传输通道, 纳入了包括重金属、有机氯农药、全氟和多氟烷基化合物 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)、药物及个人护理品 (pharmaceutical and personal care products, PPCPs) 等在内的众多污染物^[2~4]. 在治理投入有限的情况下, 从诸多污染物中遴选出一些污染物进行

优先治理, 是一种科学的环境治理和生态恢复对策^[5].

近年来, 国内外学者构建了多种基于计分排序的优先污染物筛选方法, 其中应用较为广泛的有欧

收稿日期: 2018-02-26; 修订日期: 2018-04-13

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0505704); 国家自然科学基金项目 (41420104004, 71761147001, 41701583); 天津市科技支撑计划项目 (16YFXTSF00380)

作者简介: 李奇锋 (1989 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为流域污染物的环境效应与生态风险, E-mail: liqifeng0812@126.com

* 通信作者, E-mail: yllu@rcees.ac.cn

盟水框架指令优先污染物筛选方法, 美国根据污染物的出现频率、毒性和人群暴露潜势为指标, 计算总得分进行排序等^[6,7]。但是这类方法实施起来较为困难, 不能快速在环境管理中实施应用, 特别是出现环境应急事故时进行风险评估。基于化学品生态毒理数据的环境风险排序方法, 笔者近年来与英国生态与水文学中心 Andrew C. Johnson 教授团队合作进行水环境污染排序, 快速筛选水体中的优先控制污染物^[8]。该方法已经成功运用于中国环渤海、长江以及珠江等流域的水体污染物评价分析, 科学地判定了各大流域的环境风险水平以及优先污染物^[2~4,9]。

本研究以大凌河流域为例, 拟通过分析水体样品, 收集大凌河污染数据, 系统研究辽宁大凌河的污染现状, 利用环境风险排序方法对水体污染物进行风险排序, 甄别大凌河流域的优先控制污染物 (即环境风险最大的污染物), 判定大凌河河口的风险水平, 以期为未来大凌河流域生态环境治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大凌河^[10]是辽宁省西部最大的河流, 全长 397 km, 年径流量为 $12.7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 于辽东湾汇入渤海。本研究位于大凌河中下游区域 (图 1), 全长 103 km, 细河是其最大支流, 年径流量为 $3.52 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。细河位于辽宁省阜新市境内, 是阜新市的主要排污河流。阜新市是我国重要的氟化工产业基地, 拥有两个氟化工园区, 每年各类氟化工品总产量达 14 000 t。氟化工园区排放的污水已经给细河乃至大凌河造成潜在生态风险, 是渤海 PFASs 的主要来源地之一。阜新历史上有较大规模的全氟辛基磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 和全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 的生产与使用, 同时该地区还有造纸厂废水等排放。王萃等^[11,12]对大凌河地区重金属、有机氯农药做了系统研究, 发现该地区历史上有化肥农药较大量的使用, 残留了大量的重金属、有机氯农药等。因此, 本研究重点选择大凌河水体 PFOS、PFOA 以及重金属、有机氯农药的污染与环境风险状况。

1.2 样品的采集与分析

样品采集的点位如图 1 所示, 1~7 点位于细河, 8~14 点位于大凌河下游, 15~18 位于大凌河上游。采样时间为 2015~2016 年, 分别采集 1 L 和

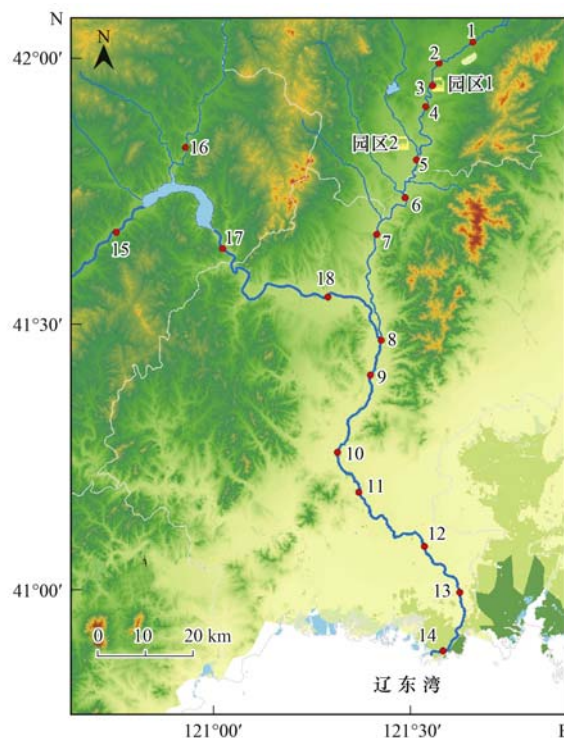


图 1 研究区概况及采样布点示意

Fig. 1 Study area and sampling sites

10 mL 表层水样。采集装置为 PP 级进口采样瓶, 样品冷藏保存。

PFOS、PFOA 提取前处理过程: 取 400 mL 上清液, 加 10 ng 内标, 利用经过活化的 OASIS-WAX 小柱 (依次用 4 mL 0.1% 的氨水甲醇溶液, 4 mL 甲醇和 4 mL 超纯水活化) 进行净化富集。过柱完成后, 立刻用 4 mL $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸铵缓冲溶液 ($\text{pH} = 4$) 冲洗。晾干小柱, 再依次用 4 mL 甲醇、4 mL 0.1% 的氨水甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液。整个过程流速为 $1 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$ 。将收集的洗脱液用高纯氮气吹至 1 mL 以下, 用甲醇定量至 1 mL, 用 $0.2 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜过滤后, 保存于 1.5 mL 棕色样品瓶, 冷藏于 -20°C 冰箱中, 待上机。每 6 个样品加入 1 个空白样, 1 个空白加标样进行质量控制。

重金属提取: 利用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤样品, 分为两部分。一部分加入 HNO_3 酸化, 用于测定除 Hg 以外的重金属。一部分加浓硫酸酸化, 加入重铬酸钾, 样品呈较为持久的橙色, 密封保存, 用于测定 Hg。

1.3 PFASs 及重金属的测定

PFOS 与 PFOA 是利用高效液相色谱串联质谱仪 (HPLC-MS/MS) 分析, 仪器型号为安捷伦 1290 色谱系统串联安捷伦 6460 三重四级杆质谱系统。色谱条件^[13,14]: 色谱柱 Agilent ZORBAX Eclipse

Plus C18 (2.1 × 100 mm, 1.8 μm), 流动相为 2 mmol·L⁻¹ 醋酸铵溶液 (A) 和 100% 乙腈 (B), 梯度洗脱 (0 ~ 8 min, 20% B; 8 ~ 10 min, 90% B), 流速为 0.3 mL·min⁻¹; 柱温为 40℃; 进样量 5.0 μL. 质谱条件: 电喷雾电离源负离子扫描 (ESI⁻); 多反应监测 (MRM) 模式; 毛细管电压为 3 500 V negative, Delta EMV (-) 为 400 V; 气源温度为 350℃, 流速为 9 L·min⁻¹. PFOS 与 PFOA 的回收率为 70% ~ 130%, 满足质量控制要求.

重金属的测定: 样品中铜 (Cu)、镍 (Ni)、镉 (Cd)、锌 (Zn)、铬 (Cr)、铅 (Pb) 和砷 (As) 7 种重金属采用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 技术测定, 汞 (Hg) 采用原子荧光技术进行测定^[15]. 各金属元素的回收率保持在 80% ~ 120% 之间, 满足质量控制要求.

1.4 文献数据的收集

为尽可能全面评价大凌河的水环境现状, 利用

中国知网、Google Scholar、Web of Science 数据库以及大凌河流域相关政府环境保护部门自 2011 年以来的监测和研究数据, 最终获取到重金属、有机氯农药和 PFASs 的相关研究资料与数据^[10~14, 16, 17].

1.5 风险排序方法

风险排序方法的原理是利用污染物的毒性值与该污染的暴露浓度值进行比较^[8, 18], 其方程式为:

$$R_m = \frac{M_w}{M_e} \tag{1}$$

式中, R_m 为污染物的中位值比较的相对风险值, M_w 为污染物所在水环境的浓度中位值, M_e 为污染物在水环境生物毒性值的中位值浓度. 在对中国的环渤海、长江、珠江等主要流域研究时, 笔者对中国水环境本地物种的环境毒性数据进行了筛选, 确定了中国水体环境各污染物的毒性中位值 (表 1)^[2~4, 9]. 在本研究中, 大凌河发现的主要污染物有重金属、PFASs 和有机氯农药.

表 1 大凌河主要污染物的毒性中位值/μg·L⁻¹

Table 1 Median eco-toxicity concentrations of major contaminants in Daling River/μg·L⁻¹

污染物	毒性中位值	污染物	毒性中位值	污染物	毒性中位值
Cd	85	Cr	2 900	Cu	130
Ni	4 540	Pb	1 430	Zn	1 215
Hg	240	As	2 150	PFOA	2 000
PFOS	1 600	α-HCH	925	γ-HCH	110
p,p'-DDT	9.05	p,p'-DDE	3.27		

2 结果与讨论

2.1 大凌河水体中 PFOS 和 PFOA 的暴露水平

表 2 是大凌河 2011 ~ 2016 年 PFOS 和 PFOA 浓度的统计值. PFOS 和 PFOA 的中位值分别为 0.77 ~ 3.57 ng·L⁻¹ 和 82.93 ~ 344 ng·L⁻¹ 之间. PFOS 的最大浓度为 2015 年的 100 ng·L⁻¹, 其余年份的最大浓度均低于 20 ng·L⁻¹. PFOA 的最大浓度为 2013 年的 1950 ng·L⁻¹. PFOA 的最高浓度值位于氟化工厂周边采样点, 而 PFOS 的浓度较为均匀. 前期调研发现, 自 2011 年以来, 在该流域入驻企业的主要生产产品中包括 PFBA、PFBS 钾盐、C4 磺酰氟 (PFBSF)、PFOA 及其钾盐等. 与中国的其他流域相比, 大凌河的 PFOS 中值浓度和最大值浓度均低于小清河、太湖和黄浦江等区域^[19~21]. 大凌河 PFOA 的中值浓度与小清河、黄浦江等流域相当, 高于太湖的浓度. 大凌河 PFOA 最高浓度高于太湖和黄浦江, 低于小清河. 这表明, 大凌河流域 PFOS 的排放得到了有效限制, 已经不是其主要污染物,

而 PFOA 仍然为该区域的主要排放污染物之一.

因我国尚未制定 PFOS 和 PFOA 的排放浓度限值, 考虑到与英国的水环境风险进行对比, 故采用英国水环境对人体健康的潜在风险值^[10]: PFOS 为 1 000 ng·L⁻¹, PFOA 为 5 000 ng·L⁻¹. 据此标准, 大凌河在采样期间 PFOS 和 PFOA 的最高浓度均低于标准限值, 表明大凌河 PFOS 和 PFOA 的污染尚处于较低风险水平.

2.2 大凌河水体中重金属和其他污染物的暴露水平

大凌河的重金属和其他污染物的浓度水平如表 3 所示. 大凌河地表水中 8 种重金属 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Hg、As 和 4 种有机氯农药 α-HCH、γ-HCH、p,p'-DDT、p,p'-DDE 的浓度 (μg·L⁻¹) 范围 (中位值) 分别为: ND ~ 4 (0.03)、ND ~ 12 (0.1)、ND ~ 692 (3)、ND ~ 10 (0.1)、0.2 ~ 6.5 (0.5)、0.03 ~ 126 (10.1)、0.002 ~ 0.4 (0.02)、1.6 ~ 67.8 (3.9)、ND ~ 0.12 (0.004)、ND ~ 0.118 (0.005)、ND ~ 0.02 (0.005) 和 ND ~ 0.023 (0.003). 从整体上看, 大凌河的重金属和有机氯农药浓度处于较低

表 2 大凌河(2011~2016 年)和其他研究区域 PFOS 和 PFOA 的浓度统计/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Statistics of PFOS and PFOA concentrations between 2011 and 2016 in Daling River and other regions/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

研究区域	采样年份	样品量	PFOS 浓度			PFOA 浓度			文献
			最小值	中位值	最大值	最小值	中位值	最大值	
大凌河	2011	19	0.05	2.5	12.6	0.09	102	348	[13]
	2012	19	0.16	0.77	2.27	0.58	113	675	[14]
	2013	19	0.06	2.43	11.4	0.61	344	1950	[14]
	2014	19	0.47	1.52	6.95	2.17	156	772	[14]
	2015	19	ND ¹⁾	3.571	100	0.968	82.93	367.2	本研究
	2016	19	0.347	2.847	11.174	0.20	100.28	147.69	本研究
小清河	2013	26	0.68	6.485	22	15.3	96.15	967610	[19]
太湖	2014	31	10.6	21.7	72.7	17.1	28.1	38.2	[20]
黄浦江	2012~2014	121	ND	39.6	286.0	1	98.1	402.7	[21]
参考标准			1000			5000			[10]

1)ND 表示未检出,下同

水平。大凌河重金属的主要污染来源于造纸厂排污,有机氯农药主要来源于历史上工业使用和新近林丹、三氯杀螨醇的使用^[11,12]。大凌河地表水主要用于工业和部分养殖业。因此本研究采用国家地表水Ⅲ级标准(可用于饮用水源及渔业养殖)和Ⅳ级标准(主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区)进行评价。从表3可以看出,水体中重金属及有机氯农药的最大浓度和中位浓度均低于Ⅳ级标准,符合一般工业用水的标准。但 Hg 和 As 的最大浓度值(Hg: $0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, As: $67.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)高于Ⅲ级限值(Hg: $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, As: $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),因此不能作为饮用水源地和渔业养殖,未来应对其产业结构进行

调整。

与其他相似产业结构的区域相比,大凌河地表水环境质量状况与其他河流相当。与河北洋河水环境重金属浓度相比,大凌河流域 Zn 和 As 的中位值高于洋河,其余均低于洋河的浓度水平^[15]。与博尔塔拉河流域地表水重金属浓度相比,大凌河流域的相关重金属浓度均低于博尔塔拉河^[22]。与辽宁条子河水中有机氯农药浓度水平相比,大凌河 HCHs 的浓度低于辽宁条子河的平均水平(平均值为: $0.01\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[23]。与辽河中下游地表水有机氯农药相比,大凌河 HCHs 和 DDTs 的浓度均低于辽河中下游的平均浓度(HCHs 平均值为 $0.013\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, DDTs 的平均值为: $0.004\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[24]。

表 3 大凌河表层河水重金属和其他污染物浓度统计/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Concentrations of heavy metals and other contaminants in the surface water of Daling River/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

污染物	样品量	最小值	中位值	最大值	参考标准 ^[25]	文献
Cd	35	ND**	0.03	4	5	本研究
Cr	35	ND	0.1	12	50	
Cu	35	ND	3	692	1000	
Ni	35	ND	0.1	10	20	
Pb	35	0.2	0.5	6.5	50	
Zn	35	0.03	10.1	126	2000	
Hg	35	0.002	0.02	0.4	1	
As	35	1.6	3.9	67.8	100	
α -HCH	41	ND	0.004	0.12	5	
γ -HCH	41	ND	0.005	0.118	5	
p,p' -DDT	67	ND	0.005	0.02	1	[11]
p,p' -DDE	67	ND	0.003	0.023	1	

2.3 大凌河环境污染物的风险排序

基于大凌河表层水的污染物浓度中值,大凌河的相关污染物环境风险排序结果如图2所示。大凌河的相对风险值范围为 $1.42\times 10^{-6}\sim 2.3\times 10^{-2}$,环境风险指数水平由高到低的排序为: Cu>Zn>As

> p,p' -DDE> p,p' -DDT>Cd>Pb>Hg>PFOA> γ -HCH>Cr>Ni> α -HCH>PFOS。重金属 Cu、Zn 和 As 是大凌河水体环境风险相对较高的污染物,排名前三位,相对风险值分别为: 0.023、0.008 和 0.0018。Cd、Pb、Hg、Cr 和 Ni 的环境风险指数较

低, 相对风险值分别为: 3.53×10^{-4} 、 3.50×10^{-4} 、 8.33×10^{-5} 、 3.45×10^{-5} 和 2.20×10^{-5} 。在有机污染物中, 相对环境风险值较高的是 p,p' -DDE、 p,p' -DDT, 风险值分别为 6.60×10^{-4} 和 5.23×10^{-4} , 排名第四和第五。PFOA、 γ -HCH、 α -HCH、PFOS 的环境风险较低, 风险值分别为 5.00×10^{-5} 、 4.80×10^{-5} 、 4.00×10^{-6} 和 1.42×10^{-6} 。这表明, PFOA 和 PFOS 在当地的危险较低, 但作为氟化工企业, 其带来的长期累积风险也不可忽视。

整体来看, 大凌河流域的优先控制污染物为 Cu。在其他研究中, Cu 也是风险最高的污染物, 体现了较为一致的风险特征^[4,9]。与其他研究相比, 大凌河的最高环境风险值(2.3×10^{-2}) 低于环渤海的平均水平(3.6×10^{-2}), 但高于英国水体的平均值(7.83×10^{-3})。PFOA、PFOS 的环境风险与环渤海的整体水平较为接近^[3]。

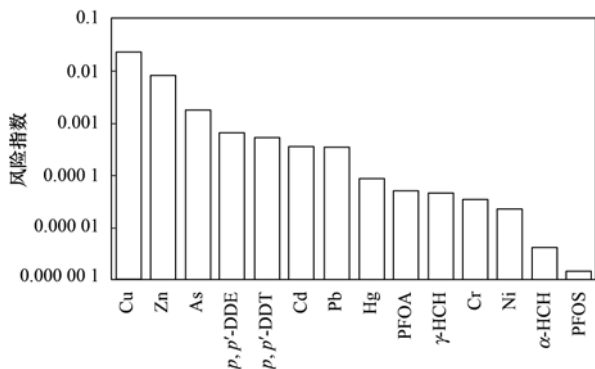


图2 大凌河地表水主要污染物的环境风险指数排序

Fig. 2 Risk ranking of major contaminants in the surface water of Daling River

基于对大凌河 PFASs 多年的持续采样研究, 笔者进一步分析了 2011 ~ 2016 年期间的年度环境风险变迁(图3)。前期研究发现, 大凌河 PFOS 和 PFOA 主要来源于位于细河的氟化工园区, 分别占

大凌河 PFOS 和 PFOA 来源的 44.57% 和 95.44%^[10]。由此可以看出, 大凌河水体 PFOS 和 PFOA 的环境风险由氟化工园区主导。在 2011 ~ 2016 年间, 因停止 PFOS 生产活动, 其环境风险较为稳定, 而 PFOA 因生产活动和河流水量变化产生的环境风险变化较大。细河 PFOS 和 PFOA 的环境风险指数范围在 5.31×10^{-7} ~ 5.76×10^{-6} 和 6.82×10^{-5} ~ 3.2×10^{-4} 之间, 大凌河 PFOS 和 PFOA 的环境风险指数范围在 9.26×10^{-7} ~ 1.32×10^{-6} 和 7.74×10^{-6} ~ 1.59×10^{-4} 之间。

2.4 大凌河河口环境污染物的风险排序

河口位于河流与海洋的交汇口, 因存在河流因素和海洋因素的强弱交替作用, 营养物质丰富, 是生物量较为丰富的水体生态系统^[26]。河口也是人口稠密、工业活动密集的区域, 其水体环境质量, 对生物体和人体健康有重要影响^[27]。在研究大凌河环境优先控制污染物时, 有必要讨论河口污染物的环境风险变化情况。

大凌河河口环境污染物的主要数据来源于大凌河河口环境监测断面(2014 ~ 2016 年)和前期大凌河 PFASs 排放研究。大凌河河口断面主要监测了 Hg、Pb、Cu、Zn、As、Cd 和 Cr 等 7 种重金属。因此, 对大凌河河口的环境风险指数计算中, 主要计算了这 7 种重金属、PFOS 和 PFOA, 结果如图 4 所示。

2014 ~ 2016 年间, 大凌河河口各类污染物的环境风险指数在 8.27×10^{-7} ~ 6.42×10^{-2} 之间。环境风险指数较高的污染物为 Cu 和 Zn, 其中 2014 年度 Zn 的浓度暴露是最主要的环境风险来源, 风险指数为 6.24×10^{-2} , 2015 年和 2016 年, 重金属 Cu 污染的浓度暴露是最主要的环境风险来源, 风险指数分别为 6.42×10^{-2} 和 5.57×10^{-2} 。PFOS 和 PFOA

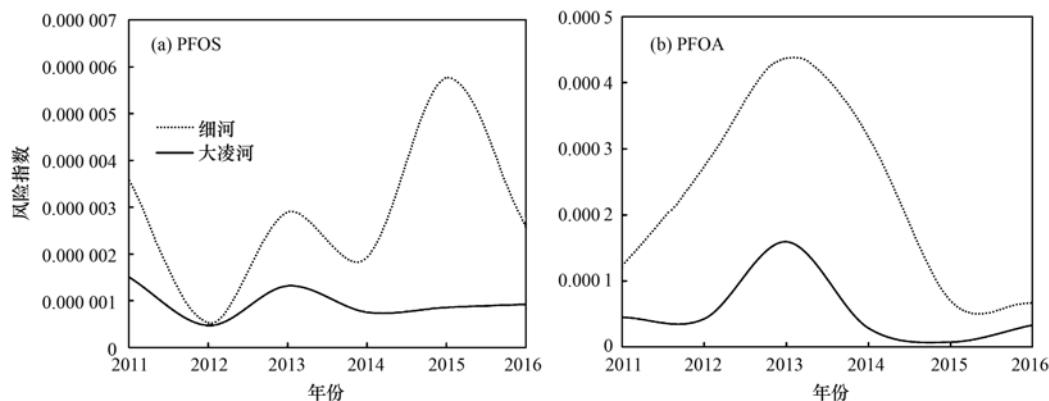


图3 大凌河 2011 ~ 2016 年 PFOS 与 PFOA 环境风险指数变迁

Fig. 3 Environmental risk ratio variation of PFOS and PFOA in Daling River from 2011 to 2016

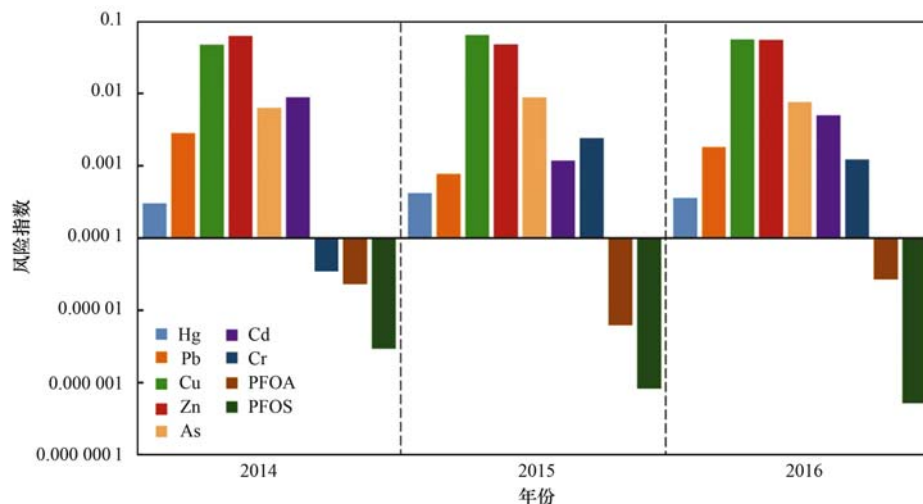


图4 2014~2016年大凌河河口环境风险指数变迁

Fig. 4 Environmental risk ratio variation in the estuary of Daling River from 2014 to 2016

的环境风险指数均低于7种重金属,数量级均低于 10^{-4} 。因此,大凌河河口的优先控制污染物也为Cu,未来大凌河应重点治理排放重金属的包括造纸厂在内的工业企业。

3 结论

(1) 阜新氟化工产业的排放是大凌河PFASs的主要来源,该区域履行POPs公约,停止了PFOS的生产与使用,但有较大规模的PFOA生产与使用。2011~2016年期间,水体中PFOS和PFOA的中位值分别为 $0.77 \sim 3.57 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $82.93 \sim 344 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,低于PFASs的相关水体标准。

(2) 大凌河地表水中8种重金属Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Hg、As和4种有机氯农药 α -HCH、 γ -HCH、 p,p' -DDT、 p,p' -DDE的浓度值均低于国家水体Ⅳ级标准限值,但Hg和As的最大浓度值高于Ⅲ级限值,不能作为饮用水源和渔业养殖用水。

(3) 大凌河的环境风险值范围为 $1.42 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-2}$,环境风险指数水平由高到低的排序为: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > p,p'\text{-DDE} > p,p'\text{-DDT} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{PFOA} > \gamma\text{-HCH} > \text{Cr} > \text{Ni} > \alpha\text{-HCH} > \text{PFOS}$,其优先控制污染物依次为Cu、Zn和As。PFOS和PFOA的环境风险排序较为靠后,不是该地区的优先控制污染物,但长期风险累积不可忽视。2011~2016年期间,大凌河的PFOS和PFOA的环境风险主要来自位于其支流的细河岸边的氟化工排放。

(4) 2014~2016年间,大凌河河口各类污染物的环境风险指数在 $8.27 \times 10^{-7} \sim 6.42 \times 10^{-2}$ 之间,优先控制污染物为Cu。因此,Cu是未来大凌河生

态环境治理的优先污染物,应重点治理包括造纸厂在内的主要工业企业的生产排放行为。

参考文献:

- [1] 吕永龙,苑晶晶,李奇锋,等. 陆源人类活动对近海生态系统的影响[J]. 生态学报, 2016, 36(5): 1183-1191.
Lü Y L, Yuan J J, Li Q F, *et al.* Impacts of land-based human activities on coastal and offshore marine ecosystems [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36(5): 1183-1191.
- [2] Zhang M, Shi Y J, Lu Y L, *et al.* The relative risk and its distribution of endocrine disrupting chemicals, pharmaceuticals and personal care products to freshwater organisms in the Bohai Rim, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 590-591: 633-642.
- [3] Zhang Y Q, Johnson A C, Su C, *et al.* Which persistent organic pollutants in the rivers of the Bohai Region of China represent the greatest risk to the local ecosystem? [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 11-18.
- [4] Su C, Lu Y L, Johnson A C, *et al.* Which metal represents the greatest risk to freshwater ecosystem in Bohai Region of China? [J]. *Ecosystem Health and Sustainability*, 2017, 3(2): e01260.
- [5] 卜庆伟,王东红,王子健. 基于风险分析的流域优先有机污染物筛查: 方法构建[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(1): 61-69.
Bu Q W, Wang D H, Wang Z J. A risk-based screening approach for priority organic contaminants at the watershed scale: Method development [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(1): 61-69.
- [6] 刘臣辉,付玲玲,申雨桐,等. 欧盟水框架指令优先污染物筛选方法的应用[J]. 环境工程, 2015, 33(10): 126-129.
Liu C H, Fu L L, Shen Y T, *et al.* The application of a prioritization exercise for the European water framework directive [J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(10): 126-129.
- [7] 杨彦,李定龙,赵洁,等. 基于健康风险的区域水环境优先控制污染物筛选方法[P]. 中国专利: CN102867116A, 2013-01-09.
- [8] Donnachie R L, Johnson A C, Moeckel C, *et al.* Using risk-ranking of metals to identify which poses the greatest threat to

- freshwater organisms in the UK [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **194**: 17-23.
- [9] Johnson A C, Jürgens M D, Su C, *et al.* Which commonly monitored chemical contaminant in the Bohai region and the Yangtze and Pearl rivers of China poses the greatest threat to aquatic wildlife? [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, **37**(4): 1115-1121.
- [10] Li Q F, Wang T Y, Zhu Z Y, *et al.* Using hydrodynamic model to predict PFOS and PFOA transport in the Daling River and its tributary, a heavily polluted river into the Bohai Sea, China [J]. *Chemosphere*, 2017, **167**: 344-352.
- [11] 王萃, 刘宪杰, 郭建国, 等. 辽宁省大凌河口水体中有机氯农药的污染特征 [J]. *海洋环境科学*, 2013, **32**(3): 410-413.
- Wang L, Liu X J, Guo J G, *et al.* Pollution characteristics of organochlorine pesticides in surface water from Dalinghe river estuary, Liaoning Province [J]. *Marine Environmental Science*, 2013, **32**(3): 410-413.
- [12] 王萃, 孙野青, 贾宏亮, 等. 辽宁省大凌河口沉积物重金属污染及生态风险评价 [J]. *海洋环境科学*, 2013, **32**(1): 28-32.
- Wang L, Sun Y Q, Jia H L, *et al.* Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in surface sediment from Daling River Estuary, Liaoning Province [J]. *Marine Environmental Science*, 2013, **32**(1): 28-32.
- [13] Zhu Z Y, Wang T Y, Meng J, *et al.* Perfluoroalkyl substances in the Daling River with concentrated fluorine industries in China: seasonal variation, mass flow, and risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(13): 10009-10018.
- [14] 王佩. 环渤海地区全氟烷基酸排放与迁移的生态学过程研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2015.
- [15] 谭冰, 王铁宇, 朱朝云, 等. 洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 719-726.
- Tan B, Wang T Y, Zhu Z Y, *et al.* Risk assessment and countermeasures of heavy metals pollution in Wanquan segment of Yanghe River [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 719-726.
- [16] Meng J, Wang T Y, Wang P, *et al.* Perfluoroalkyl substances in daling river adjacent to fluorine industrial parks: Implication from industrial emission [J]. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2015, **94**(1): 34-40.
- [17] 阜新市环境监测公报 [EB/OL]. <http://hbj.fuxin.gov.cn/hbj/zwgk/ztbd/jcbg/list.html>.
- [18] Donnachie R L, Johnson A C, Sumpter J P. A rational approach to selecting and ranking some pharmaceuticals of concern for the aquatic environment and their relative importance compared with other chemicals [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(4): 1021-1027.
- [19] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Shifts in production of perfluoroalkyl acids affect emissions and concentrations in the environment of the Xiaoqing River Basin, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **307**: 55-63.
- [20] Ma X X, Shan G Q, Chen M, *et al.* Riverine inputs and source tracing of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Taihu Lake, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, **612**: 18-25.
- [21] Sun Z Y, Zhang C J, Yan H, *et al.* Spatiotemporal distribution and potential sources of perfluoroalkyl acids in Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2017, **174**: 127-135.
- [22] 张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清. 博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2422-2429.
- Zhang Z Y, Jilili Abuduwalli, Jiang F Q. Pollution and potential ecology risk evaluation of heavy metals in river water, top sediments on bed and soils along banks of Bortala River, Northwest China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2422-2429.
- [23] 苏禹龙, 徐晓萌, 郭志勇, 等. 条子河中多环芳烃和有机氯农药的时空分布及来源解析 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2014, **52**(3): 611-622.
- Su Y L, Xu X M, Guo Z Y, *et al.* Temporospatial distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in Tiaozi River [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2014, **52**(3): 611-622.
- [24] 张秀芳, 董晓丽. 辽河中下游水体中有机氯农药的残留调查 [J]. *大连轻工业学院学报*, 2002, **21**(2): 102-104.
- Zhang X F, Dong X L. Organic chlorinated pesticides in middle and lower reaches of Liaohe [J]. *Journal of Dalian Institute of Light Industry*, 2002, **21**(2): 102-104.
- [25] 徐美娟, 鲍波, 陈春燕, 等. 宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 729-737.
- Xu M J, Bao B, Chen C Y, *et al.* Assessment of heavy metal pollution and human health risk of surface waters in the city of Ningbo, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 729-737.
- [26] 牛明香, 王俊. 河口生态系统健康评价研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2014, **33**(7): 1977-1982.
- Niu M X, Wang J. Review on estuary ecosystem health assessment [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33**(7): 1977-1982.
- [27] 刘静, 刘录三, 郑丙辉. 入海河口区水环境管理问题与对策 [J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(5): 645-653.
- Liu J, Liu L S, Zheng B H. Problems and countermeasures of water environmental management in estuaries [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(5): 645-653.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox <i>Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)