ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 11 期
2018 年 11 月 15 日

目 次

2010～2015 年我国水泥工业 NO_x 排放清单及排放特征 …… 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煨炕污染物排放清单及其对 $PM_{2.5}$ 浓度贡献 …… 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 …… 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 …… 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 $PM_{2.5}$ 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征 …… 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 …… 温杰,杨佳美,李蒲,郁佳,吴建会,田瑛泽,张进生,史国良,冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单 …… 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险 …… 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 …… 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 …… 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 …… 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 …… 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 …… 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 …… 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岿然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 $\delta^{15}N$ 空间差异及成因分析 …… 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 …… 耿宏志, 邬环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 …… 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 …… 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 …… 李玉凤,刘红玉,刘军志,娄彩荣,王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 …… 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 …… 葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 …… 王丹赫, 张宏华,林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 …… 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H_2O_2 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 …… 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月超, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N_2O 产生途径 …… 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 …… 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行 …… 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试 …… 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 … 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 …… 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N_2O 释放的冲击影响 …… 付昆明, 姜姗, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 … 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 …… 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布 …… 刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 …… 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH …… 姚静波,周杰,王明新,荀志祥,薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 …… 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 …… 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 …… 俞映倞, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响 …… 郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响 …… 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊姆,郑国砥,卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性 …… 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 …… 曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO_2 通量日变化观测及其影响因素分析 …… 罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH_4 排放特征及其影响因素 …… 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO_2 和 N_2O 排放的影响 …… 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 …… 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物(BVOCs)影响的研究进展 …… 冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 …… 杜新强,方敏,冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素 …… 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188, 5216, 5236)

城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征

刘雨童, 李田*, 彭航宇
(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 在我国属于优先控制污染物的邻苯二甲酸酯(PAEs)应用依然广泛, 径流中的 PAEs 对受纳水体的污染值得高度关注. 对上海典型的城市不透水下垫面路面及屋面降雨径流中 6 种优先控制 PAEs 的质量浓度进行监测, 评价城市不透水下垫面径流中 PAEs 的污染特征. 结果表明, 上海市路面及屋面径流中 $\sum_6$PAEs 的 EMC 平均值分别为 170.64 μg·L^{-1} 和 40.92 μg·L^{-1}, 与国外城市相比污染严重, DEHP 为主要 PAEs 污染物. 对不同类型水样中 PAEs 含量差异的显著性分析发现, 不同下垫面径流中低分子量(LMW)PAEs 浓度不存在显著性差异, 路面径流中高分子量(HMW)PAEs 浓度显著高于屋面径流及雨水($P<0.01$), 道路交通是造成下垫面径流 PAEs 污染的重要因素. 路面径流中 PAEs、TSS 及 COD 浓度随降雨历时的变化特征表明, PAEs 的变化趋势与 TSS 及 COD 相同, 初期径流浓度较高, 存在初期冲刷效应. 不透水下垫面径流中 PAEs 浓度及其影响因素的相关分析表明, 屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与降雨强度呈负相关, 与 TSS 呈正相关. 路面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与降雨量、降雨强度呈负相关, 与前期晴天数、TSS、COD 呈正相关. 下垫面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与表面累积的颗粒物含量有关. DEHP、DBP 为我国《地表水环境质量标准》控制污染物, 路面及屋面径流中 DEHP 的浓度超过 8 μg·L^{-1}的标准值分别达到 32、7 倍, 路面径流中 DBP 浓度在多数降雨事件中超过标准值 3 μg·L^{-1}, 屋面径流中 DBP 浓度在多数降雨事件中低于标准值, 下垫面径流直接排放对受纳水体, 特别是饮用水水源地存在威胁.

关键词:路面径流; 屋面径流; 邻苯二甲酸酯(PAEs); 污染特征; 面源污染
中图分类号: X522 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)11-5007-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201803009

Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China

LIU Yu-tong, LI Tian*, PENG Hang-yu
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Phthalic acid esters (PAEs) are still widely applied in China, and their pollution characteristics in urban surface runoff are important to receiving water protection. To evaluate the pollution characteristics of PAEs in urban runoff, six priority PAEs in road and roof runoff were monitored in nine storm events from June to September 2017 in Shanghai, China, and related rainwater samples were collected simultaneously. The average $\sum_6$PAEs in urban road and roof runoff were 170.64 μg·L^{-1} and 40.92 μg·L^{-1}, respectively, much higher than the values reported in Europe and Australia. Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) was the dominating pollutant in both road and roof runoff. Significance analyses indicated there was no significant difference for low molecular weight (LMW) PAEs concentrations between road and roof runoff, whereas high molecular weight (HMW) PAEs concentrations in road runoff were significantly higher than those in roof runoff and rainwater ($P<0.01$), which implied that traffic was an important factor contributing to PAEs pollution in urban runoff. The pollutograph of PAEs, total suspended solids (TSS), and chemical oxygen demand (COD) concentrations vs rainfall duration for road runoff showed the same trend, and the first flush effect of PAEs was generally apparent. The influencing factors of PAEs in urban runoff were investigated. EMCs of PAEs in roof runoff were negatively correlated with rainfall intensity and positively correlated with TSS. EMCs of PAEs in road runoff were negatively correlated with rainfall volume and intensity and positively correlated with antecedent dry period, TSS, and COD. PAEs in surface runoff were significantly correlated with particulate matter. According to the criteria of the National Standard of Surface Water Quality of China, DEHP and DBP have limiting values of 8 μg·L^{-1} and 3 μg·L^{-1}, respectively. The ratios of DEHP concentrations in road and roof runoff to the limiting values are 32 and 7, respectively. DBP concentrations were higher than the limiting value in most rainfall events for road runoff but lower than those for roof runoff. Without reasonable management measures, urban runoff could contaminate receiving water, especially drinking water sources.

Key words: road runoff; roof runoff; phthalic acid esters (PAEs); pollution characteristics; non-point source pollution

收稿日期: 2018-03-02; **修订日期**: 2018-04-17
基金项目: 上海市科委技术专项(16DZ1202106); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07207001)
作者简介: 刘雨童(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为城市面源污染控制, E-mail: annie921_liu@163.com
* 通信作者, E-mail: tianli@tongji.edu.cn

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是一类普遍使用的化学工业产品, 主要作为聚氯乙烯等生产中改性添加剂使用, 增大产品的可塑性[1~3], 同时还用作农药载体、驱虫剂、润滑剂、化妆品等生产原料[4]. 有研究表明, PAEs 具有抗雄性激素作用, 能够影响动物内分泌系统[5,6]. 2009 年 5 月 USEPA 将 DEHP 列入饮用水标准[7], 随后我国、欧盟等地区也将 DEHP、DBP 列入地表水环境质量标准. 随着城市区域不透水下垫面的增加, 降雨径流产生的面源污染日益严重. 道路和屋顶是不透水下垫面的主要组成部分, 路面和屋面径流是城市面源污染的重要来源. 有研究表明下垫面径流中含有 PAEs 污染物[8,9], 是地表水中 PAEs 的重要来源之一[10~12]. 澳大利亚不同道路径流中 PAEs 的测定浓度范围在 9.47 ~ 58.21 μg·L^{-1}之间[13], 瑞典不同区域下垫面径流中 PAEs 的测定浓度范围在 4.67 ~ 100 μg·L^{-1}之间[8], 路面径流中的 PAEs 可能污染受纳水体, 给水生生物及人体带来危害[14~16]. 国内研究人员对广州、天津、西安等城市道路灰尘中 PAEs 的调查表明, 道路灰尘中存在多种 PAEs, DEHP 为主要的污染物, 占总 PAEs 的质量分数为 50% 以上[17~19].

目前, 国内对环境中 PAEs 污染的研究主要集中于城市道路灰尘、河流水质和土壤累积方面[20~22], 对不同下垫面径流中 PAEs 的污染特征的研究鲜见报道, 对相关问题开展调查分析, 对于城市水环境保护具有重要意义. 本文选取上海典型不透水下垫面内环高架道路及沥青平屋顶为考察对象, 采集径流样品进行监测, 研究实际降雨条件下城市下垫面径流中 PAEs 的污染特征, 以期为城市面源污染中 PAEs 的评估及控制提供依据.

1 材料与方法

1.1 采样点

实验共有 3 个采样点, 分别为内环高架道路(A1)、校园(A2, A3)采样点, 采样点位置如图 1 所示. 样点 A1 采集路面径流, A2 采集屋面径流, A3 采集雨水.

样点 A1 位于内环高架道路密云路段转弯处, 径流向弯道内侧汇集排放, 路面径流由落水管排入地面雨水口; 样点 A2 位于同济大学工程中心楼顶, 距离高架道路采样点约 100 m, 屋面径流由外置落水管排出; 样点 A3 位于 A2 相邻屋顶, 放置多个不锈钢水盆, 直接收集自然降雨. 采样点概况如表 1 所示.

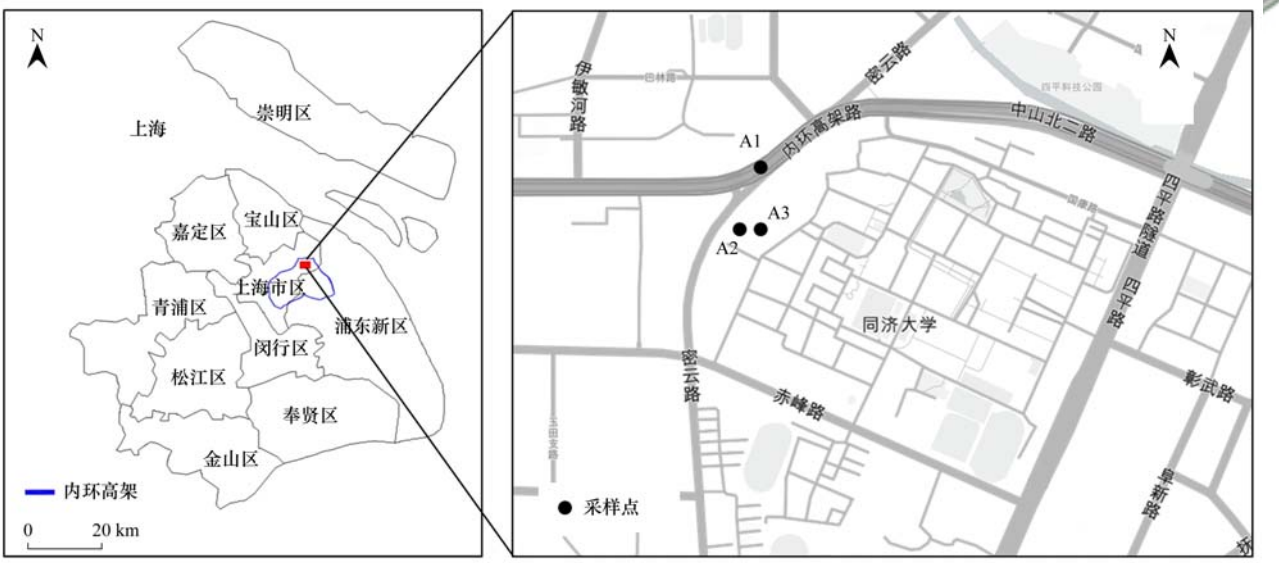


图 1 下垫面径流及雨水采样点位置示意

Fig. 1 Surface runoff and rainwater sampling sites

表 1 径流采样点概述

Table 1 Overview of the sampling sites

采样点	样点描述	采样点个数	下垫面材料	汇流面积/m^2
A1	双向 4 车道, 日均交通量约为30 000辆·d^{-1}, 路面清洁采用道路清扫车, 规定每日清扫一次	1	沥青	400
A2	平屋顶多层建筑, 屋面无上人通道	1	沥青	200
A3	平屋顶多层建筑	1	—	—

1.2 样品采集

使用棕色玻璃瓶采集水样, 所有取样容器在采样之前均用蒸馏水冲洗并烘干. 路面与屋面径流的采集均在相应汇水面的水落管出口. 样品采用人工时间间隔法采集, 在降雨径流产生后, 根据降雨特性, 每隔 3 ~ 30 min 取一次样, 并记录每个样品采集时的时间. 为保证样品的代表性, 每场降雨事件样品采集数量不少于 10 个. 降雨结束后, 按照降雨过程中每个样品采集时刻的降雨量与该场降雨的总降雨量比值, 配制以流量为权重的混合样品 1 L, 作为该场降雨的污染物事件平均浓度(EMC)样品. 根据降雨特性, 监测部分降雨事件的道路径流过程样品, 研究径流中污染物浓度随降雨过程的变化情况.

收集同期雨水样品作为湿沉降对照, 并在屋顶设置翻斗式自记雨量计(SL3-1)记录降雨量变化过程. 降雨结束后, 取不锈钢水盆中的雨水 1 L 作为雨水样品. 待测水样立即送回实验室, 在 4℃ 冰箱中保存并在 24 h 内完成萃取处理.

1.3 测定方法

参考《水质邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定液相色谱法》(HJT 72-2001)中规定的方法对样品进行预处理, 运用高效液相色谱仪(Shimadzu LC-20A, 日本)对水样中 PAEs 含量进行分析测定. 其他水质检测指标包括 TSS、COD, 采用国家标准检测方法: TSS 为重量法, COD 为比色法(HACHDRP2010).

1.4 质量控制

本实验分析过程按方法空白、样品空白、空白加标、样品加标及平行样进行质量控制. 在萃取前加入 6 种 PAEs 标准溶液(美国 o2si 公司, 纯度 > 98%)进行加标回收率测定, 样品加标回收率为 68.5% ~ 101.7%; 空白水样加标回收率为 63.3% ~ 107.9%, 空白实验未检出目标污染物, 满足环境样品中 PAEs 的分析要求. 样品 3 次平行样测定的相对标准偏差均小于 10%, 重现性满足质量控制标准.

1.5 监测降雨事件

2017 年 6 ~ 10 月, 采集到完整的下垫面径流及雨水样品的降雨事件共有 9 场, 其中小雨(< 10.0 mm)1 场, 中雨(10.0 ~ 24.9 mm)6 场, 大雨(25.0 ~ 49.9)2 场, 监测降雨事件的降雨特性见表 2. 降雨径流过程样分析选取 2017 年 9 月 20 日降雨事件, 此次降雨量较大, 降雨呈中间大、两边小的形状, 比较符合上海市降雨特征.

表 2　2017 年监测降雨事件的降雨特征

Table 2　Characteristics of monitored rainfall evens in 2017

日期(月-日)	降雨量 /mm	降雨历时 /h	平均降雨强度 /mm·h^{-1}	前期晴天数 /d
06-05	8.4	4.0	2.1	12.1
06-10	20.3	6.3	3.2	4.0
06-19	12.6	14.0	0.9	6.0
07-05	25.4	5.1	5.1	2.7
07-14	23.4	0.8	28.2	3.8
08-04	19.5	2.8	6.9	4.5
08-21	33.2	3.6	9.2	1.2
08-25	12.8	0.7	17.8	4.1
09-20	22.9	20.1	1.1	1.1
均值	19.8	6.4	7.1	4.3

1.6 数据分析

采用 IBM SPSS 20 进行正态检验, 结果表明所有数据均符合正态分布. 由于数据方差不齐, 故使用 Games-Howell 法对不同水样间水质参数差异的显著性进行分析. 数据间相关性用 Pearson 相关系数表示.

2 结果与讨论

2.1 下垫面径流及雨水中 PAEs 浓度

统计 9 场监测降雨事件的不同下垫面径流及雨水中各种 PAEs 的 EMC 浓度的最小值、最大值及平均值得表 3. 在监测期间, 所有场次降雨事件水样中除了 BBP 外, 其他 5 种 PAEs 均有检测出. 不同下垫面径流中 $\sum_6$PAEs 的 EMC 质量浓度变化范围分别为: 路面径流(85.00 ~ 244.37 μg·L^{-1})、屋面径流(21.50 ~ 78.71 μg·L^{-1}), 就几何均值来看 $\sum_6$PAEs 的 EMC 质量浓度大小依次为: 路面径流(170.64 μg·L^{-1}) > 屋面径流(41.28 μg·L^{-1}). DEHP 为主要 PAEs 污染物, 分别占路面、屋面径流

中 $\sum_6$PAEs 的 74.39%、96.40%. 雨水中同样检测出 PAEs, $\sum_6$PAEs 的 EMC 质量浓度范围在 8.54 ~ 36.73 μg·L^{-1}之间, 均值为 18.69 μg·L^{-1}. 路面、屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度均值分别是雨水的 9、2 倍, 雨水经过城市下垫面产生较为严重的 PAEs 径流污染.

表 3 下垫面径流及雨水中 PAEs 的 EMC 质量浓度[1)]/μg·L^{-1}

Table 3 EMC of PAEs in urban runoff and rainwater samples/μg·L^{-1}

PAEs	路面径流			屋面径流			雨水		
	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值	最小值	最大值	均值
DMP	1.63	12.31	4.98	0.21	10.74	4.30	0.86	10.94	3.88
DEP	0.70	9.48	3.97	0.46	5.00	2.20	0.01	1.79	0.53
BBP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DBP	1.43	11.30	6.16	0.12	3.34	0.97	0.01	2.00	0.95
DEHP	61.03	181.38	126.94	7.30	60.06	30.45	0.77	24.24	10.72
DnOP	12.07	47.53	28.60	0.19	5.39	3.01	0.01	8.63	2.60
$\sum_6$PAEs	85.00	244.37	170.65	21.50	78.71	41.28	8.54	36.73	18.69

1) $\sum_6$PAEs 表示 6 种 EPA 优先控制 PAEs 浓度之和; "—"表示低于检测限

上海城区不透水下垫面径流中 PAEs 浓度与文献报道的国外城市下垫面径流中 PAEs 浓度的对比见表 4. 澳大利亚不同道路径流中 $\sum$PAEs 的测定浓度范围在 9.47 ~ 58.21 μg·L^{-1}之间[13], 其中 $\sum_6$PAEs 浓度范围为 0.03 ~ 9.94 μg·L^{-1}, 瑞典不同区域下垫面径流中 $\sum$PAEs 的测定浓度范围在 4.67 ~ 100 μg·L^{-1}之间[8], 其中 $\sum_6$PAEs 浓度范围为 1.85 ~ 8.37 μg·L^{-1}. 我国环境中存在的 PAEs 主要为 6 种优先控制污染物, Zhang 等[23]和 Li 等[24]分别对我国河流流域中 16 种 PAEs 进行监测, 其中 6 种优先控制 PAEs 普遍存在, 总量可达 $\sum_{16}$PAEs 的 98%. 本实验不同下垫面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度显著高于国外报道结果, 这主要是因为在欧洲等发达国家 6 种优先控制 PAEs 的使用受到限制, 已被更高分子量、低生物毒性的 PAEs 所代替.

表 4 不同地区下垫面径流 PAEs 及 TSS 浓度平均值比较[1)]/μg·L^{-1}

Table 4 Comparison of PAEs and TSS average concentrations in urban surface runoff literature date/μg·L^{-1}

地区	种类	DMP	DEP	BBP	DBP	DEHP	DnOP	$\sum_6$PAEs	DINP	DIDP	$\sum$PAEs	TSS /mg·L^{-1}
中国上海	路面	4.98	3.97	ND	6.16	126.94	28.60	170.65	—	—	170.65	261.32
	屋面	4.30	2.20	ND	0.97	30.45	3.01	41.28	—	—	40.92	38.11
瑞典	区域	0.14 ~ 0.23	0.10 ~ 0.39	ND ~ 0.16	0.11 ~ 0.47	1.50 ~ 5.00	ND ~ 0.17	1.85 ~ 8.37	0.35 ~ 85.00	0.60 ~ 17.00	4.67 ~ 100.0	—
澳大利亚	路面	ND ~ 0.10	0.02 ~ 0.27	ND ~ 0.27	ND ~ 0.27	0.45 ~ 8.50	0.01 ~ 0.53	0.03 ~ 9.94	0.22 ~ 23.00	ND ~ 9.90	9.47 ~ 58.21	18 ~ 430

1) $\sum_6$PAEs 表示 6 种 EPA 优先控制 PAEs 浓度之和; $\sum$PAEs 表示检测到的所有 PAEs 浓度之和; ND 表示低于检测限; "—" 表示无数据记录

2.2 下垫面径流及雨水中 PAEs 的组分差异

图 2 给出下垫面径流及雨水中 PAEs 各组分的含量及其对 $\sum_6$PAEs 的贡献率, 可以看出不同水样中 PAEs 的组成存在差别. DEHP 与 DnOP 为高分子量(HMW)PAEs, DMP、DEP 为低分子量(LMW)PAEs, DBP 介于两者之间. 由图 2(a)可知, 不同水样中 LMW PAEs 浓度相差不大, 浓度差别主要集中在 HMW PAEs 上, HMW PAEs 浓度的均值大小依次为: 路面径流(155.54 μg·L^{-1}) > 屋面径流(42.46 μg·L^{-1}) > 雨水(13.32 μg·L^{-1}). 由图 2(b)可知, 不同水样中 PAEs 各组分的贡献率存在差异, LMW PAEs 占 $\sum_6$PAEs 的质量分数大小依次为: 雨水(23.63%) > 屋面径流(15.76%) > 路面径流(5.25%), HMW PAEs 占 $\sum_6$PAEs 的质量分数大小依次为: 路面径流(91.15%) > 屋面径流(81.13%) > 雨水(71.28%).

图 3 给出路面、屋面径流及雨水中不同类型 PAEs 浓度的显著性分析结果, 路面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度显著高于屋面径流及雨水($P < 0.01$), 屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度显著高于雨水($P < 0.05$), 路面径流 PAEs 污染较屋面径流严重. 不同水样 PAEs 各组分含量具有显著性差别, 表明可能的来源不同.

LMW PAEs 浓度在路面、屋面径流之间不存

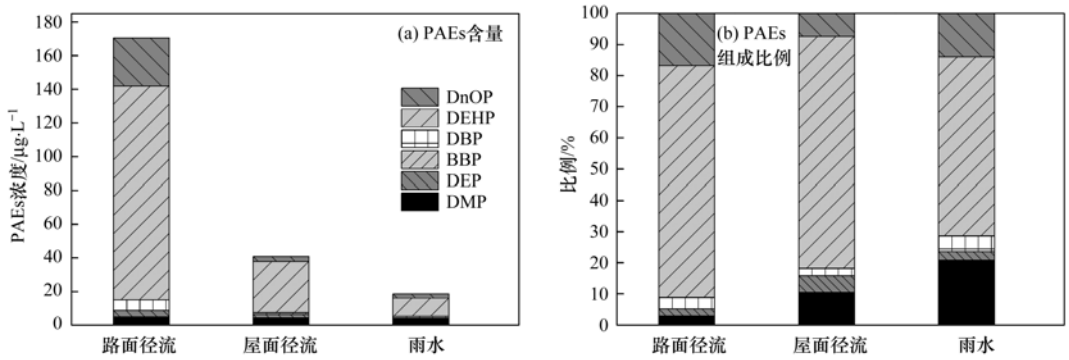
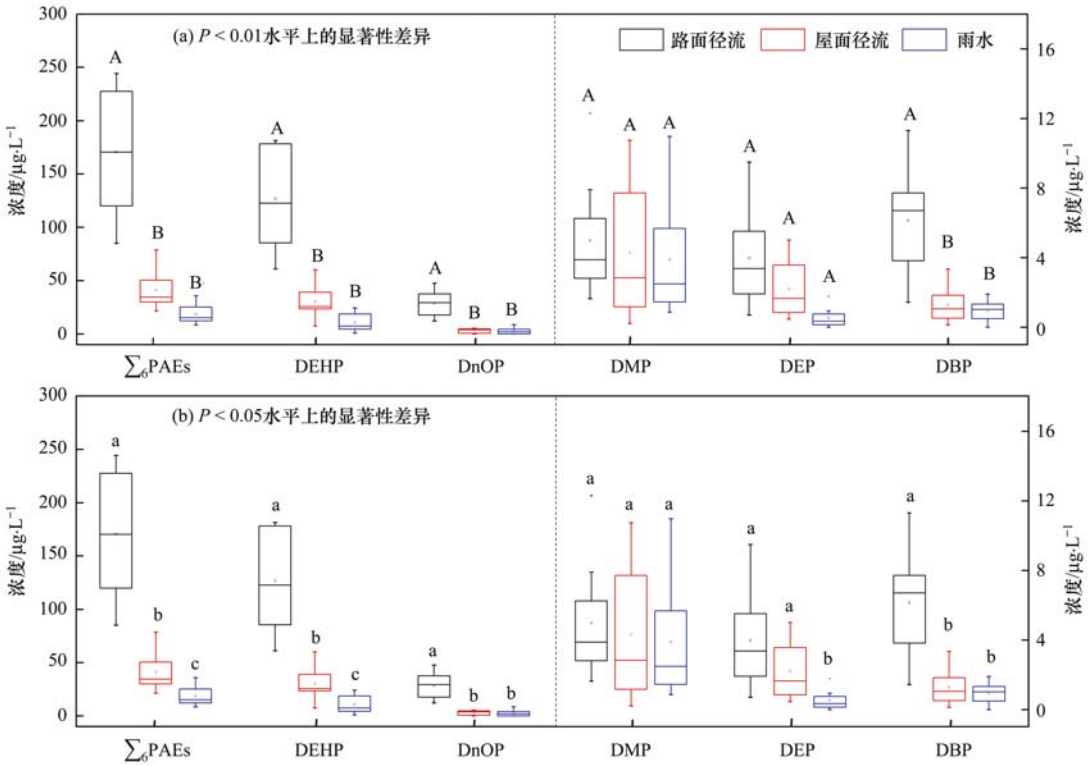


图 2　下垫面径流及雨水中 PAEs 含量及组成比例(质量分数)

Fig. 2　Concentrations and compositions of PAEs in surface runoffs and rainwater



不同水样间大写字母不同表示表示组间差异极显著($P<0.01$)，

小写字母不同表示组间差异显著($P<0.05$)，字母相同表示不存在显著性差异

图 3　不同水样中 PAEs 浓度差异的显著性分析

Fig. 3　Significant analysis of PAEs concentration in different water samples

在差异，DBP 及 HMW PAEs 在路面径流中的浓度显著高于屋面径流($P<0.01$)．在瑞典，不同下垫面径流中 LMW PAEs 浓度变化不大，而在交通密度大的路面径流中 DBP 及 HMW PAEs 浓度显著高于其他类型下垫面，这与本文研究结果有相近之处[25,26]．HMW PAEs 主要作为增塑剂被用于汽车轮胎、表面油漆、道路及屋顶沥青材料中．有研究表明，汽车轮胎磨损、轮胎从停车场携带的沉积物，汽车塑料部件、表面的油漆及汽车燃烧，道路材料等都是道路径流中 PAEs 的来源[27~30]．道路交通是造成下垫面径流 PAEs 污染的重要因素．

2.3　下垫面径流中 PAEs 浓度的影响因素分析

为了评价径流中 PAEs 浓度与主要影响因子之间的关系，对路面及屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与降雨特征、其他径流水质参数之间的相关性进行分析(表5)．结果表明，路面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与降雨量、降雨强度呈负相关，与前期晴天数、TSS、COD 呈正相关．屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与降雨

强度呈负相关，与 TSS 呈正相关. 路面、屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与前期晴天数、COD 的相关系数差异明显，这与路面及屋面径流中 PAEs 的组成及来源不同有关. 下垫面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与表面累积的颗粒物含量有关，降雨期间随着颗粒物被雨水冲刷进入径流中，HMW PAEs 的 lg K_{OC}值 >4，在水中溶解度较低，容易吸附在有机颗粒物的表面[31]. 路面径流中 HMW PAEs 所占质量分数大于屋面径流，所以路面径流中 $\sum_6$PAEs 与 TSS、COD 的相关性更强，受前期晴天数的影响更大.

表 5 下垫面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与影响因素的相关系数[1)]

Table 5 Correlations between surface runoff $\sum_6$PAEs and influencing factors

项目	路面径流	屋面径流
降雨量	-0.362	-0.168
降雨强度	-0.476	-0.507
前期晴天数	0.604	0.141
TSS	0.832**	0.669
COD	0.788**	0.216

1) ** 表示在 0.01(双侧)水平上显著相关

2.4 下垫面径流中 PAEs 的排放特征

选择 2017 年 9 月 27 日降雨事件考察路面径流中 PAEs 的排放规律. 该场降雨雨量较大、历时较长，降雨量的分布比较稳定，降雨中期出现最大雨强，对分析径流污染物的排放规律具有较好的代表性. PAEs、TSS 及 COD 浓度随降雨历时的变化过程如图 4.

TSS、COD 在初期径流中浓度较高，随着冲刷过程持续浓度下降明显，存在明显的初期冲刷效应. PAEs 中除了 DMP、DBP 之外，排放特征都与 TSS、COD 类似，存在明显的初期效应. 这说明 HMW PAEs 的存在形态与输送特征均与 TSS 相近，而 LMW PAEs 有其他来源与径流排放机制. LMW PAEs 的 lg K_{OC}值 <4，易挥发性，在水中溶解度较高[15]. 径流中 LMW PAEs 在累计雨量不是很大的情况下，随着降雨过程的持续，溶解到雨水中的 LMW PAEs 浓度未见下降，故不存在初期冲刷效应.

2.5 下垫面径流中 PAEs 浓度与规范值比较

我国《地表水环境质量标准》规定的 DEHP、DBP 标准值分别为 8 μg·L^{-1}、3 μg·L^{-1}，《欧洲水框架指令》规定的地表水环境质量标准中 DEHP 的限定值为 1.3 μg·L^{-1}，明显低于我国的标准值，这是因为欧洲等地区限制了 DEHP 的使用，城市下垫面径流中 DEHP 浓度通常不超过 8.50 μg·L^{-1}. 对实测下垫面径流中 PAEs 浓度与我国规范限值的比值进行统计(表 6)，得知路面及屋面径流中 DEHP 的浓度分别可以达到水环境标准的 32、7 倍，路面径流中 DBP 在多数降雨事件中超过标准限值，屋面径流中 DBP 在多数降雨事件中低于标准限值. 这一结果表明，城市下垫面径流直接排放会对受纳水体造成污染，对于饮用水水源地的安全存在威胁.

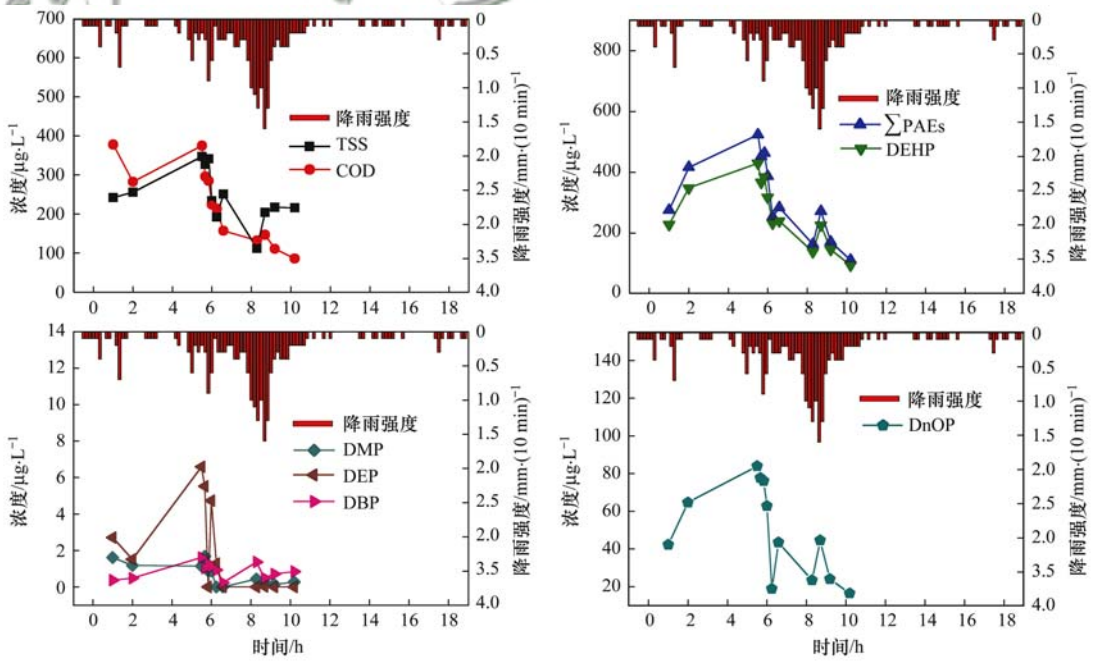


图 4 路面径流污染物浓度随降雨历时的变化

Fig. 4 Variation in pollutants in road runoff with rainfall duration

表 6　下垫面径流中 DEHP、DBP 浓度与标准限值的比值

Table 6　Ratios of DEHP and DBP concentrations to the limiting-values of the drinking water standard

项目	DEHP		DBP	
	路面径流	屋面径流	路面径流	屋面径流
比值范围	7.63 ~ 32.84	0.91 ~ 7.51	0.48 ~ 3.77	0.04 ~ 1.11
均值	17.03	3.81	2.02	0.43

3　结论

（1）上海城市不透水下垫面径流存在明显的 PAEs 污染，路面及屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度分别为 170.64 μg·L^{-1}、40.92 μg·L^{-1}，其中 DEHP 分别占 PAEs 总量的 74.39%、96.40%，与国外的相关报道相比我国的 PAEs 径流污染状况严重，DEHP 与 DBP 大部分降雨情况下超过标准限值.

（2）不同下垫面径流中 LMW PAEs 浓度不存在显著的差异，路面径流中 HMW PAEs 浓度显著高于屋面径流及雨水，道路交通是造成下垫面径流 PAEs 污染的重要因素.

（3）路面径流中 $\sum_6$PAEs 排放存在初期冲刷效应，与降雨量、降雨强度呈负相关，与前期晴天数、TSS 及 COD 浓度呈正相关；屋面径流中 $\sum_6$PAEs 浓度与降雨强度呈负相关，与 TSS 呈正相关.

参考文献：

[1] Du L P, Ma L J, Qiao Y, *et al*. Determination of phthalate esters in teas and tea infusions by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, **197**: 1200-1206.

[2] Hu L, Shan W Y, Zhang Y, *et al*. Liquid phase microextraction based on the solidification of a floating ionic liquid combined with high-performance liquid chromatography for the preconcentration of phthalate esters in environmental waters and in bottled beverages[J]. RSC Advances, 2016, **6**(43): 36223-36230.

[3] Hou X D, Guo Y, Liang X J, *et al*. Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide-based ionic liquids grafted on graphene oxide-coated solid-phase microextraction fiber for extraction and enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in potatoes and phthalate esters in food-wrap[J]. Talanta, 2016, **153**: 392-400.

[4] Lou C Y, Guo D D, Zhang K, *et al*. Simultaneous determination of 11 phthalate esters in bottled beverages by graphene oxide coated hollow fiber membrane extraction coupled with supercritical fluid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, **1007**: 71-79.

[5] 耿梦娇, 昌盛, 刘琰, 等. 滹沱河冲洪积扇深层孔隙水中多环芳烃和酞酸酯的污染水平与饮水健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(12): 3824-3830.
Geng M J, Chang S, Liu Y, *et al*. Pollution status and health risks of drinking water of the polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in the deep shallow pore water of Hutuo River Pluvial Fan[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(12): 3824-3830.

[6] Zhang L L, Liu J L, Liu H Y, *et al*. The occurrence and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in urban aquatic environments of China[J]. Ecotoxicology, 2016, **24**(5): 967-984.

[7] Polidoro B A, Comeros-Raynal M T, Cahill T, *et al*. Land-based sources of marine pollution: pesticides, PAHs and phthalates in coastal stream water, and heavy metals in coastal stream sediments in American Samoa[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, **116**(1-2): 501-507.

[8] Björklund K, Cousins A P, Stromvall A M, *et al*. Phthalates and nonylphenols in urban runoff: occurrence, distribution and area emission factors[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(16): 4665-4672.

[9] Launay M A, Dittmer U, Steinmetz H. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows - Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes[J]. Water Research, 2016, **104**: 82-92.

[10] He W, Qin N, Kong X Z, *et al*. Spatio-temporal distributions and the ecological and health risks of phthalate esters (PAEs) in the surface water of a large, shallow Chinese lake[J]. Science of the Total Environment, 2013, **461-462**: 672-680.

[11] Björklund K. Substance flow analyses of phthalates and nonylphenols in stormwater[J]. Water Science and Technology, 2010, **62**(5): 1154-1160.

[12] Sousa J C G, Ribeiro A R, Barbosa M O, *et al*. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **344**: 146-162.

[13] Clara M, Windhofer G, Hartl W, *et al*. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2010, **78**(9): 1078-1084.

[14] Salaudeen T, Okoh O, Agunbiade F, *et al*. Fate and impact of phthalates in activated sludge treated municipal wastewater on the water bodies in the Eastern Cape, South Africa[J]. Chemosphere, 2018, **203**: 336-344.

[15] Paluselli A, Fauvelle V, Schmidt N, *et al*. Distribution of phthalates in Marseille Bay (NW Mediterranean Sea)[J]. Science of the Total Environment, 2018, **621**: 578-587.

[16] Lee K S, Lim Y H, Kim K N, *et al*. Urinary phthalate metabolites concentrations and symptoms of depression in an elderly population[J]. Science of the Total Environment, 2018, **625**: 1191-1197.

[17] Wang J Z, Ho S S H, Ma S X, *et al*. Characterization of $PM_{2.5}$ in Guangzhou, China: uses of organic markers for supporting source apportionment[J]. Science of the Total Environment, 2016, **550**: 961-971.

[18] 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.

[19] 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.

[20] Wen Z D, Huang X L, Gao D W, *et al*. Phthalate esters in surface water of Songhua River watershed associated with land use types, Northeast China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(8): 7688-7698.

[21] Tang J, An T C, Xiong J K, *et al*. The evolution of pollution profile and health risk assessment for three groups SVOCs pollutants along with Beijiang River, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2017, **39**(6): 1487-1499.

[22] Kong Y L, Shen J M, Chen Z L, *et al*. Profiles and risk assessment of phthalate acid esters (PAEs) in drinking water sources and treatment plants, East China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(30): 23646-23657.

[23] Zhang Z M, Zhang H H, Zhang J, *et al*. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area[J]. Science of the Total Environment, 2018, **619-620**: 93-102.

[24] Li R L, Liang J, Gong Z B, *et al*. Occurrence, spatial distribution, historical trend and ecological risk of phthalate esters in the Jiulong River, Southeast China[J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 388-397.

[25] Kalmykova Y, Björklund K, Stromvall A M, *et al*. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol a and phthalates in landfill leachates and stormwater[J]. Water Research, 2013, **47**(3): 1317-1328.

[26] DiBlasi C J, Li H, Davis A P, *et al*. Removal and fate of polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants in an urban stormwater bioretention facility[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(2): 494-502.

[27] Markiewicz A, Bjorklund K, Eriksson E, *et al*. Emissions of organic pollutants from traffic and roads: Priority pollutants selection and substance flow analysis[J]. Science of the Total Environment, 2017, **580**: 1162-1174.

[28] Gasperi J, Zgheib S, Cladière M, *et al*. Priority pollutants in urban stormwater: part 2-case of combined sewers[J]. Water Research, 2012, **46**(20): 6693-6703.

[29] Canepari S, Castellano P, Astolfi M L, *et al*. Release of particles, organic compounds, and metals from crumb rubber used in synthetic turf under chemical and physical stress[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(2): 1448-1459.

[30] Chi C C, Xia M, Zhou C, *et al*. Determination of 15 phthalate esters in air by gas-phase and particle-phase simultaneous sampling[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, **55**: 137-145.

[31] Wu Y X, Eichler C M A, Cao J P, *et al*. Particle/gas partitioning of phthalates to organic and inorganic airborne particles in the indoor environment[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(6): 3583-3590.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 11

Nov. 15, 2018

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO_x from Cement Industry ····· JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, *et al.* (4841)

Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to $PM_{2.5}$ Pollution in Lanzhou City ····· GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, *et al.* (4849)

Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing ····· DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, *et al.* (4858)

Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou ····· ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, *et al.* (4866)

Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in $PM_{2.5}$ from Heze City in Winter ····· MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, *et al.* (4876)

Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China ····· WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, *et al.* (4885)

VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing ····· HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, *et al.* (4892)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai ····· SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, *et al.* (4901)

Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process ····· YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, *et al.* (4909)

Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu ··· SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, *et al.* (4915)

Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers ····· HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, *et al.* (4925)

Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms ····· PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, *et al.* (4938)

Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level ····· CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, *et al.* (4946)

Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay ····· BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, *et al.* (4956)

Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}N$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin ····· TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, *et al.* (4964)

Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan ····· GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, *et al.* (4972)

Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin ····· ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, *et al.* (4981)

Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area ····· XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, *et al.* (4991)

Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds ····· LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, *et al.* (4999)

Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China ····· LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)

Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions ····· GE De, ZHANG Shou-hong (5015)

Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite ····· WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, *et al.* (5024)

Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions ····· BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, *et al.* (5036)

Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System ····· ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, *et al.* (5043)

N_2O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology ····· YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, *et al.* (5051)

Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification ····· AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, *et al.* (5058)

Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage ····· YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, *et al.* (5065)

Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant ····· LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, *et al.* (5074)

Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics ····· TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (5081)

Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant ····· ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, *et al.* (5090)

Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N_2O Release of Granular Sludge CANON Reactor ····· FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, *et al.* (5101)

Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis ····· FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, *et al.* (5108)

Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing ····· WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, *et al.* (5116)

Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China ····· LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, *et al.* (5127)

Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (5135)

Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO_2 ····· YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, *et al.* (5142)

Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou ····· SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, *et al.* (5151)

Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil ····· WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, *et al.* (5163)

Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency ····· YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, *et al.* (5170)

Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice ····· GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)

Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers ····· CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, *et al.* (5189)

Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties ····· LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, *et al.* (5198)

Intercropping *Arundo donax* with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil ····· ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, *et al.* (5207)

Daily Variation of CO_2 Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir ····· LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)

CH_4 Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake ····· SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, *et al.* (5227)

Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland ····· SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, *et al.* (5237)

Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field ··· LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, *et al.* (5246)

Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review ····· FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)

Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods ····· DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)

Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment ····· ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)