

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



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)
兰州市煅烧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, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ 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, 邹环, 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 ₂ O 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, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 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 ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 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, 苟志祥, 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	俞映惊, 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, 郭俊梅, 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 ₂ O 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)	

韩江流域土壤中有机氯农药的特征分布

刘佳^{1,2}, 丁洋², 祁士华^{2*}, 瞿程凯³

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 3. 西北大学城市与环境学院, 西安 710127)

摘要: 本文选取韩江流域作为研究对象, 于 2013 年 4 月, 沿韩江干流采集土壤样品 17 个, 利用气相色谱(GC-ECD)检测 13 种有机氯农药的含量. 并以此为依据, 进一步分析土壤中该污染物的分布组成特征和污染来源, 根据美国环境保护署(U. S. EPA)的计算标准, 对当地居民做出健康风险影响评价. 结果表明, 13 种有机氯农药的含量区间为 $2.97 \sim 1\,275.79 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 检出率为 75% ~ 100%. 其中 HCHs 和 DDTs 的含量变化趋于一致, 即上游 < 中游 < 下游, 在国内外均属于较低水平. 另外, 根据比值法推断, 该区域的 HCHs 主要来源于工业 HCH 的输入, 且近期仍有 DDTs 的输入, 主要为工业 DDT 和三氯杀螨醇的混合输入. DDTs 与总有机碳有较显著的相关性. 致癌风险值($10^{-12} \sim 10^{-8}$)和非致癌风险值($10^{-6} \sim 10^{-3}$)均低于阈值(10^{-6} 和 1), 因而表明该流域土壤对当地居民无危害.

关键词: 韩江流域; 有机氯农药; 土壤; 来源分析; 健康风险评价

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5127-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201802080

Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China

LIU Jia^{1,2}, DING Yang², QI Shi-hua^{2*}, QU Cheng-kai³

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Seventeen soil samples were collected along the main stream of the Hanjiang River in April 2013. Thirteen types of organochlorine pesticides (OCPs) were detected in the samples by gas chromatography with a ^{63}Ni electron capture detector. The purpose of this study was to investigate the distribution, composition, and source of OCPs and assess the potential health risks for local residents. The 13 types of OCPs were all detected in this region, ranging from $2.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $1\,275.79 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, and the detection rates were 75% - 100%. The contribution trends of both hexachlorocyclohexanes (HCHs) and dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) were upstream < midstream < downstream. Based on the ratio method, the HCHs were mainly from technical HCH input. Furthermore, there was DDT input recently, which contained industrial DDT and dicofol. The DDTs concentrations significantly correlated with total organic carbon. The values of cancer and non-cancer risks (10^{-12} - 10^{-8} and 10^{-6} - 10^{-3}) were both lower than the corresponding thresholds (10^{-6} and 1), which indicated that the soils in the Hanjiang River Basin had no harmful effects on local residents.

Key words: Hanjiang River basin; organochlorine pesticide (OCPs); soil samples; source analysis; health risk assessment

有机氯农药(organochlorine pesticide, OCPs)是一类典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs). 因其使用量巨大, 难降解, 易被生物体富集, 进而引起全球性关注, 已于 2004 年被斯德哥尔摩公约所禁止. 我国作为农业大国, OCPs 的使用量也是巨大的, 主要以六六六(hexachlorocyclohexanes, HCHs)和滴滴涕(dichlorodiphenyltrichloroethanes, DDTs)为主. 据统计, 从 1952 ~ 1983 年间, 约有 450 万 t 工业 HCH 和 27 万 t DDT 被生产^[1, 2]. 我国从 20 世纪 80 年代开始逐步禁用 OCPs, 但其在土壤中仍广泛存在^[3-6].

韩江由梅江和汀江汇合, 流经龙岩市上杭、永

定等县, 汇入三河坝后合并成韩江. 作为广东省第二大江以及潮汕地区主要饮用水水源地, 韩江干流全长 470 km, 流域面积达 3 万 km^2 . 基于前期对于福建省全境内 OCPs 的普查结果, 发现永定、上杭县土壤中 OCPs 含量出现较多异常点. 而土壤中有机质含量较高, 常作为 OCPs 富集的重要蓄积场所^[7]. 由于雨水冲刷, 淋溶等作用会使得土壤中的 OCPs 进入水体, 进而污染水体环境. 此外, 由于土壤与大气进行物质交换, 又致使一部分 OCPs 挥发进入大气, 造成

收稿日期: 2018-02-09; 修订日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473095)

作者简介: 刘佳(1988 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liujia_jessie@163.com

* 通信作者, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

二次污染. 目前针对韩江流域水体、悬浮颗粒物和沉积物中的 OCPs 已做过调查和研究^[8], 即下游地区沉积物中的 DDTs 存在生态毒理风险. 因此, 土壤中 OCPs 的含量可能受到沉积物的交换影响, 进而威胁生态环境安全. 基于此, 本文选取韩江流域土壤中 OCPs 进行研究, 从 OCPs 的残留水平和组成特征, 探讨其分布、来源和人体健康风险, 以期为韩江流域 OCPs 的防治提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

依照韩江干流的走向, 如图 1, 利用 GPS 定点, 从上游至下游布设采样点 17 个, 编号依次为 H1 ~ H17, 于 2013 年 4 月采集表层(0 ~ 10 cm)土壤样品 17 个. 其中 H2 位于三河坝, 为韩江上中游的分界线; H11 位于广济桥, 为中游和下游的分界点.

土壤样品用不锈钢铁铲采集, 装于洁净、密封的塑料袋中, 放置冰箱于 -20℃ 保存. 采样时, 将密封袋中的空气尽量排尽, 以减少由于空气氧化带来的影响.

1.2 实验试剂

有机试剂包括二氯甲烷、正己烷、丙酮, 均为

农残级, 购买自美国 Tedia 公司. 有机氯农药混合标准品、回收率指示物和内标定量物, 均购自美国 AccuStandard 公司. 其中混合标准品包含 12 种化合物, 即 HCHs (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH)、DDTs (p, p' -DDD、 p, p' -DDE、 p, p' -DDT、 o, p' -DDT)、六氯苯(HCB)、狄氏剂(Dieldrin)、硫丹 1 (α -Endosulfan)、硫丹 2 (β -Endosulfan) 和硫丹硫酸盐(endosulfan sulfate). 四氯间二甲苯(TCmX)和十氯联苯(PCB 209)为回收率指示物, 内标定量物为五氯硝基苯(PCNB). 层析专用的硅胶和氧化铝粒径均为 100 ~ 200 目, 购买自上海沪试公司. 硅胶和氧化铝在使用前需经二氯甲烷抽提 48 h, 晾干后并置于烘箱中分别在 180℃ 和 240℃ 烘制 12h. 待冷却至室温, 加入 3% 的去离子水(去活化), 混合均匀, 置于干燥器中备用. 除水专用的无水硫酸钠为分析纯, 购买自中国国药集团. 使用前将其置于在 450℃ 的马弗炉中焙烧 4 h, 待温度降至室温, 取出放于干燥器中, 备用. 将铜片剪成面积约为 1 ~ 3 mm² 的碎片, 待用.

本实验中所使用的玻璃仪器主要包含鸡心瓶、层析柱、平底烧瓶、分液漏斗、量筒、滴管等. 该玻璃器皿在使用前均用重铬酸钾与浓硫酸的混合液浸泡氧化 4 h 以上, 然后用清水冲洗, 蒸馏水润洗, 置于烘箱中烘干, 备用.

1.3 样品预处理

将采集的土壤样品在室温条件下晾干. 研磨后, 过 100 目筛, 放于干燥器中待用.

样品萃取: 称取 10 g 样品, 用滤纸(二氯甲烷抽提过)包裹置于索氏抽提器中, 随后加入 20 ng 混合回收率指示物(TCmX + PCB209)和适量铜片(去硫), 倒入二氯甲烷 120 ~ 140 mL, 置于水浴锅中抽提, 控温 45℃. 24 h 后, 取出萃取液加入适量无水硫酸钠(去水), 而后置于旋转蒸发仪(控温 38℃)上浓缩至 5 mL 左右, 加入 5 mL 正己烷, 继续浓缩至 5 mL. 该操作重复一次. 将浓缩好的溶液流经硅胶和氧化铝(体积比 1:2)填充的层析柱中, 并用 30 mL 二氯甲烷和正己烷(体积比 2:3)的混合液洗脱. 收集洗脱液, 用柔和的高纯氮气吹至 0.2 mL, 加入 20 ng 内标物质(PCNB), 置于 4℃ 冰箱中待上机检测.

总有机碳(total organic carbon, TOC)测定: 称取 0.2 g 的样品于样品舟中, 加入 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸酸化至无气泡产生为止. 将酸化好的样品置于烘箱中 105℃, 烘至 4 ~ 5 h, 上机分析.

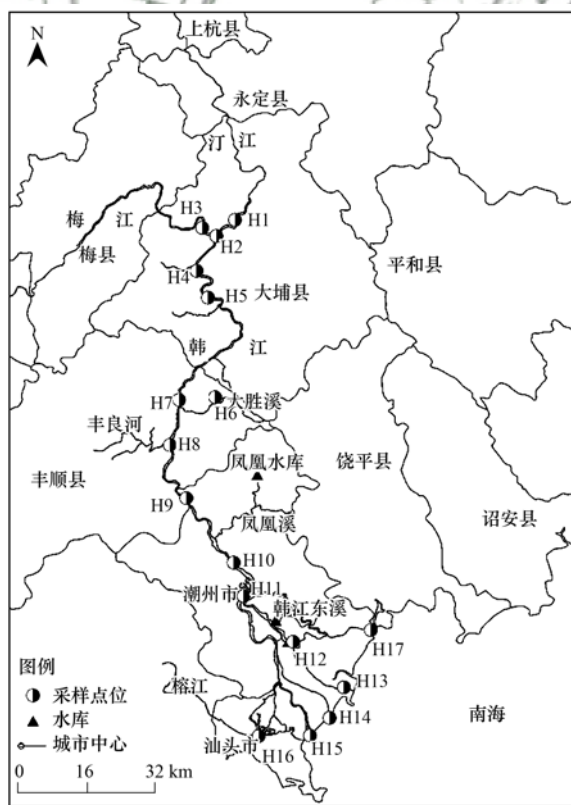


图 1 韩江流域采样点位示意

Fig. 1 Soil sampling sites in the Hanjiang River Basin

1.4 气相色谱仪分析

样品定量分析使用配置⁶³Ni-ECD(电子捕获检测器)的气相色谱仪(Agilent 7890A)。色谱柱选用HP-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。进样口温度设定为290℃,检测器温度为300℃;以高纯氮气作为载气。

升温程序:初始温度100℃停留1 min,而后分别以4、2、8℃·min⁻¹的速率升至200、230和280℃,在280℃时保持15 min。待测样品不分流进样2 μL。

1.5 质量保证和质量控制(QA/QC)

所有样品加入回收率指示物TCmX和PCB209,以监测实验过程中的损失。TCmX和PCB209的回收率范围依次为70%~90%和80%~102%。所有样品都经过回收率校正。每批样品(16个)加入一个平行样和空白样。多数化合物的相对偏差小于10%,符合要求,总的数据质量可靠。所有空白样品中均未检出所要测定的目标物质。

2 结果与讨论

2.1 OCPs 含量及分布特征

韩江流域沿岸土壤中13种OCPs目标物均有检出,其中α-HCH、γ-HCH、*p,p'*-DDE、硫丹1和HCB的检出率均为100%(表1)。值得注意的是,在采样点位H11中DDTs的含量值为1 268 ng·g⁻¹,远高于其他点位2~3个数量级。H11号点位于潮

州市区广济桥附近的绿化带。根据上海城市土壤中OCPs的农药残留分析,尽管城镇土壤受到OCPs的直接污染较少,但公园和绿化带内土壤可能因为受到农药杀虫剂的使用,也存在局部的点源污染^[9]。由于H11号点位DDTs的含量异常对该流域OCPs的变化影响极大,所以在分析时去掉该点位。经计算,OCPs的含量区间为2.97~40.54 ng·g⁻¹,平均值为10.57 ng·g⁻¹。从OCPs的组成来看,平均含量最高的是DDTs(包括*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT和*p,p'*-DDT)占OCPs总量的66.8%。其次是HCHs(包括α-、β-、γ-和δ-HCH),占总量的14.3%。此外,考虑到OCPs含量的标准偏差达9.79,表明该流域土壤中OCPs的分布不均匀。除去DDTs类农药的标准偏差大于1外,其余9种OCPs的标准偏差均小于1,表明剩余的9种OCPs在土壤中的分布较为均匀。

此外,由于H2和H11号采样点均位于韩江上中游和中下游的分界点,因而在计算不同流域区间土壤中HCHs和DDTs的平均含量时,分别除去H2和H11号点位。经计算,如图2所示,上游、中游和下游的土壤中HCHs和DDTs分别为(ng·g⁻¹):0.91和1.33、1.39和2.25、1.82和12.87。HCHs和DDTs的平均含量均呈增大趋势,即上游<中游<下游。造成该趋势的原因可能与人类活动密切相关,即中、下游地区为城市,工业经济人口密度较大。

表1 韩江土壤中OCPs含量统计/ng·g⁻¹

化合物	最小值	最大值	平均值	标准偏差	检出率/%
α-HCH	0.19	2.34	0.75	0.64	100.00
β-HCH	n. d. ¹⁾	0.32	0.18	0.06	87.50
γ-HCH	0.19	1.12	0.39	0.24	100.00
δ-HCH	n. d.	0.50	0.29	0.15	75.00
<i>p,p'</i> -DDE	0.17	12.64	1.64	3.12	100.00
<i>p,p'</i> -DDD	n. d.	4.64	0.67	1.18	93.75
<i>o,p'</i> -DDT	n. d.	4.13	1.18	0.97	87.50
<i>p,p'</i> -DDT	n. d.	23.78	4.01	6.49	93.75
硫丹1	0.22	0.75	0.32	0.13	100.00
硫丹2	n. d.	0.67	0.22	0.15	93.75
硫丹硫酸盐	n. d.	0.96	0.61	0.27	87.5
HCB	0.24	2.64	0.74	0.59	100.00
Dieldrin	n. d.	0.94	0.24	0.25	87.50
∑HCH	0.68	3.59	1.51	0.87	100.00
∑DDT	0.88	36.55	7.06	9.31	100.00
∑硫丹	0.23	0.90	0.53	0.19	100.00
∑OCP	2.97	40.54	10.57	9.79	100.00

1) n. d. 表示未检出

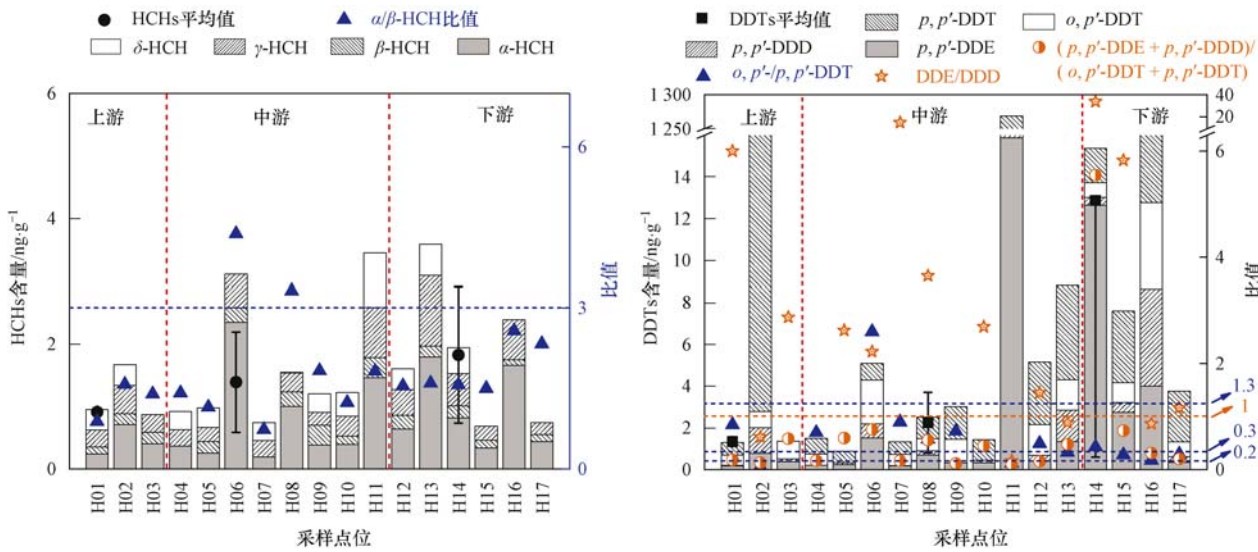


图2 土壤中 HCHs 和 DDTs 含量分布及其组成特征

Fig. 2 HCH and DDT concentration distributions and compositions in soil samples

参照国内外土壤中 HCHs 和 DDTs 的含量与韩江流域结果进行对比, 如表 2 所示. 韩江流域土壤中 HCHs 含量略高于意大利 Campanian 平原、尼泊尔 Kathmandu 和北京附近的潮河, 低于巴基斯坦的 Indus 流域、黄河流域、长江三角洲、珠江三角洲地区, 以及福建省境内的晋江流域、泉州湾、兴化湾、三都澳湾和戴云山地区. 而 DDTs 含量则是高于尼泊尔 Kathmandu, 低于意大利 Campanian 平原、巴基斯坦的 Indus 流域、黄河流域、长江三角洲、晋江流域、泉州湾、兴化湾、三都澳湾、戴云山和珠江三角洲地区.

2.2 HCH 和 DDT 来源解析

从 HCHs 含量比值上看(图 2), 所占的比值排

列依次为: α -HCH $>$ γ -HCH $>$ δ -HCH $>$ β -HCH, 该趋势与洪泽湖地区土壤中的排列顺序一致^[4]. 我国近几十年来曾经大量使用工业 HCH, 后因其环境危害太大而被禁止. 20 世纪 90 年代, 林丹作为工业 HCH 的替代物被广泛应用于农业^[2]. 工业 HCH 主要包含 4 种同分异构体, 组成如下: α -HCH 为 60% ~ 70%, β -HCH 为 5% ~ 12%, γ -HCH 为 10% ~ 12%, δ -HCH 为 6% ~ 10%^[18]. 因此, 常用 α -HCH 和 γ -HCH 的比值来定性判断 HCHs 的来源. 当比值介于 3 ~ 7 时, 认为主要来源于工业 HCH, 可能源自大气的长距离传输; 当比值低于 3 时, 可认为主要来源于林丹的输入^[19]. 如图 2 所示, α -HCH/ γ -HCH 比值介于 0.88 ~ 4.38. 其中 H6 和 H8 的比值

表 2 与其他地区土壤中 HCHs 和 DDTs 含量对比¹⁾/ng·g⁻¹

Table 2 Comparison of HCHs and DDTs concentration in other basins around the world/ng·g⁻¹

采样地点	$\sum$ HCH	$\sum$ DDT	文献
Campanian 平原, 意大利	0.03 ~ 17.30(1.38)	0.08 ~ 1 231(107)	[10]
Kathmandu, 尼泊尔	n. d. ~ 1.28(0.16)	0.01 ~ 6.48(0.67) ²⁾	[11]
Indus Basin, 巴基斯坦	3.6 ~ 36.6(15.41)	28 ~ 410(142.26) ²⁾	[12]
黄河	0.51 ~ 208.48(9.66)	n. d. ~ 109.16(8.39)	[13]
潮河, 北京附近	0.12 ~ 6.02(1.31)	0.18 ~ 15.72	[6]
长江三角洲	0.37 ~ 30.3(2.46)	0.13 ~ 3 515(56.2) ²⁾	[14]
晋江流域	0.41 ~ 6.78(2.44)	1.77 ~ 25.03(11.36)	[3]
泉州湾	0.46 ~ 7.90(1.81)	1.53 ~ 53.26(9.72)	[3]
兴化湾, 福建省	2.02 ~ 4.03(2.88)	1.24 ~ 33.14(15.41)	[15]
三都澳湾, 福建省	1.32 ~ 3.18(2.15)	0.08 ~ 52.61(13.25)	[15]
戴云山, 福建省	0.78 ~ 90.71(5.03)	0.1 ~ 240.38(14.94)	[16]
珠江三角洲	n. d. ~ 41.62(1.87)	n. d. ~ 383.41(12.3)	[17]
韩江流域, 广东省	0.68 ~ 3.59(1.51)	0.88 ~ 36.55(7.06)	本研究

1) n. d. 表示未检出, 括号内表示平均值; 2) 这 3 篇文献中 $\sum$ DDT = p,p' -DDT + p,p' -DDD + p,p' -DDE + o,p' -DDT + o,p' -DDD + o,p' -DDE; 其余文献中 $\sum$ DDT = p,p' -DDD + p,p' -DDE + p,p' -DDT + o,p' -DDT

分别为 4.38 和 3.32, 大于 3, 表明 HCHs 主要来源于工业 HCH 的输入. 其余各点位的比值均小于 3, 表明 HCHs 主要来源于林丹的输入.

工业 DDT 中 p,p' -DDT 所占的比例为 60% ~ 85%, o,p' -DDT 为 15% ~ 20%^[20]. 考虑到 p,p' -DDE 和 p,p' -DDD 是 DDT 的主要代谢产物, 因而常用 p,p' -(DDE + DDD)/DDT 的比值来判定环境中 DDTs 的来源. 当比值大于 1 时, DDT 主要来源于旧污染源的输入, 为长期风化的结果; 反之, 当比值小于 1 时, 说明近期有 DDT 的输入^[21]. 如图 2 所示, 经计算, 除去 H14 号点位比值大于 1 外, 其余点位比值均小于 1, 表明该流域近期仍有 DDT 的输入. 而在我国, 工业 DDT 于 1983 年被禁止, 但仍有部分用于出口和作为合成三氯杀螨醇 (Dicofol) 的原料^[21]. 三氯杀螨醇作为工业 DDT 的替代品, 包含有 11.4% 的 o,p' -DDT 和 1.7% 的 p,p' -DDT^[22]. 我国于 2014 年 5 月才停止三氯杀螨醇. 而在 1988 ~ 2012 年间, 我国三氯杀螨醇的使用量达 1.95 万 t, 占全球使用量的 69.1%, 其中南方地区又以广东省和广西区为主^[21, 23]. 由于 o,p' -DDT 在环境中相较于 p,p' -DDT 来说不稳定^[24], 更易降解, 因而三氯杀螨醇残留中 o,p' -DDT 比例应低于工业 DDT 残留. 一般说来, 当 o,p' -DDT/ p,p' -DDT 的比值介于 0.2 ~ 0.3 之间时, 认为是污染源来自于工业 DDT, 当比值大于 1.3 时, 认为三氯杀螨醇为其来源^[22]. H3、H5 和 H10 因未检出 p,p' -DDT 或 o,p' -DDT, 故而不参与计算. H6 号点的比值为 2.60, 说明 DDT 的来源是三氯杀螨醇, H15、H17 点位的比值介于 0.2 ~ 0.3, 表明 DDT 的来源为工业 DDT, 剩余点位 DDT 来源于工业 DDT 和三氯杀螨醇的混合输入. 就 p,p' -DDT 而言, 在需氧环境

中, 降解产物为 p,p' -DDE, 而在厌氧环境中, 降解产物为 p,p' -DDD^[25]. 故而当 DDE/DDD < 1 时, 则认为主要发生了厌氧反应, 反之则为好氧反应. 除去 H4 和 H9 (未测出 p,p' -DDD) 不参与计算外, H2、H11、H13 和 H16 号点位的比值小于 1, 表明在这些点位主要是伴随着厌氧反应, 剩余点位则以好氧反应为主.

2.3 土壤中 OCPs 主成分分析

基于比值法对于 HCHs 和 DDTs 来源的解析, 进一步采用主成分分析法对于目标污染物的来源进行分析. 对表层土样 OCPs 组成进行了特征提取、信息集中和降维后, KMO 值为 0.606 且绝大部分信息提取量都在 80% 以上, 因子分析的效果较为理想. 采取主成分提取法和最大方差旋转法进行因子分析, 共获得 4 个主成分, 累积因子贡献率达 87.15%. 如图 3, 4 个主成分的方差贡献率分别为 40.32%、23.63%、12.29% 和 10.91%. 其中 δ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT、 p,p' -DDT 和硫丹硫酸盐在主成分 1 (PC1) 上的载荷较强, 载荷因子分别为 0.77、0.80、0.95、0.95、0.96 和 0.78. 由于 p,p' -DDE、 p,p' -DDD 为 p,p' -DDT 的降解产物^[25]. 而硫丹硫酸盐也为硫丹在环境中检测到的主要降解产物^[26]. 基于此, PC1 表示这些物质可能来自相同的污染源以及随之发生的降解.

硫丹 1、HCB 和 Dieldrin 在 PC2 上的因子载荷较高, 分别为 0.86、0.81 和 0.89, 表明这些物质可能存在相同的来源. α -HCH 和 γ -HCH 在 PC3 上的因子载荷为 0.72 和 0.93. 由于 α -HCH 和 γ -HCH 的亨利系数较高, 易于存在于空气中做长距离的迁移, 随颗粒物的沉降进入土壤^[18], 因而 α -HCH 和

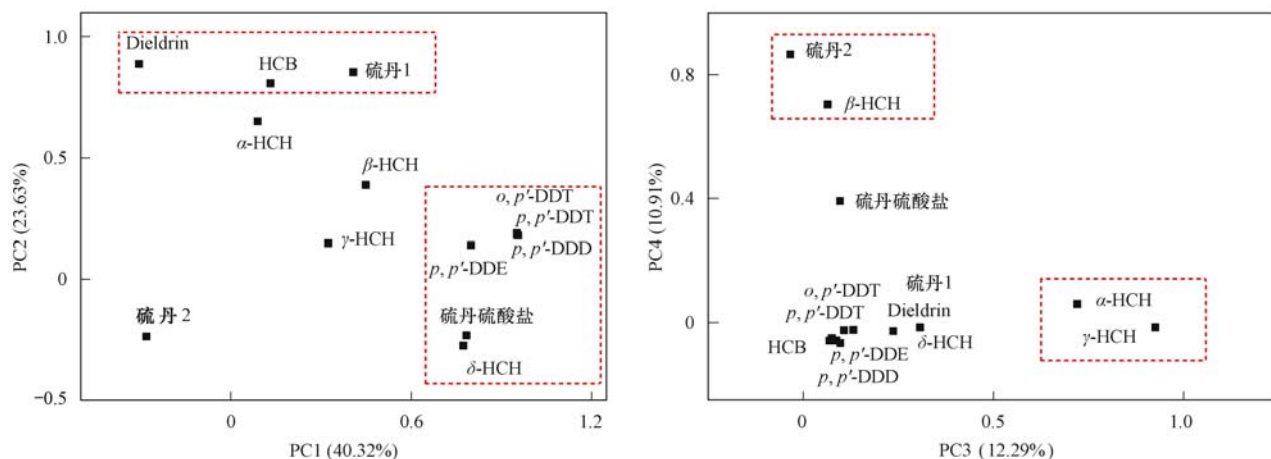


图3 土壤中 OCPs 的因子载荷

Fig. 3 Plots of factor loading for individual OCPs in soil samples

γ -HCH 可能是由于大气沉降进入表层土壤, PC3 与化合物的挥发性有关. β -HCH 和硫丹 2 在 PC4 上的因子载荷分别为 0.69 和 0.87. 硫丹 2 较之硫丹 1 难分解^[26], 同时 β -HCH 的化学性质较为稳定, PC4 为环境中性质较为稳定、易于在土壤中残留的一类化合物.

2.4 土壤中 OCPs 与 TOC 的联系

OCPs 具有较高的亲脂疏水性, 因而易于吸附于土壤有机质中. 此外较高的有机质含量也为微生物提供足够的碳源, 从而促进微生物对 OCPs 的降解. 因而, 土壤中 TOC 的变化可以影响 OCPs 的行

为. 本研究中 TOC 变化值介于 0.11% ~ 3.23%. 考虑到本次实验的数据不符合正态分布, 因而采用斯皮尔曼非参数检验(Spearman's non-parametric test)对土壤中 OCPs 和 TOC 进行相关性分析, 结果如表 3 所示. HCHs 分别与 DDTs 以及硫丹呈现出较显著的相关性, 分别为 0.635 ($P < 0.01$) 和 0.484 ($P < 0.05$). 此外, TOC 与 DDTs 具有较强的正相关性, 即 0.654 ($P < 0.01$), 而与其余 9 种 OCPs 均未表现出相关性. 较之其余 9 种 OCPs 而言, DDTs 具有较高的辛醇水分配比 ($\lg K_{ow}$ 为 6.0 ~ 6.95)^[27], 更易吸附于土壤中, 因而较易在土壤中达至平衡状态.

表 3 土壤中 OCPs 与 TOC 的相关性¹⁾

Table 3 Spearman's correlation between OCPs and TOC

	$\sum$ HCH	$\sum$ DDT	$\sum$ 硫丹	硫丹硫酸盐	HCB	Dieldrin	TOC
$\sum$ HCH	1.000						
$\sum$ DDT	0.635 **	1.000					
$\sum$ 硫丹	0.484 *	0.383	1.000				
硫丹硫酸盐	0.256	0.232	0.294	1.000			
HCB	0.362	0.217	0.100	0.308	1.000		
Dieldrin	-0.017	0.050	0.245	-0.450	0.046	1.000	
TOC	0.410	0.654 **	0.092	-0.168	0.357	0.446	1.000

1) * 表示在 $P < 0.01$ 时, 显著相关, * 表示在 $P < 0.05$ 时, 显著相关

2.5 土壤中 OCPs 的致癌和非致癌风险评价

参照美国环保署(U. S. Environment Protection Agency, U. S. EPA)于 1997 年公布的暴露因素准则(exposure factor handbook), 污染物进入人体的途径主要分为 3 种: 摄取(ingestion)、皮肤接触(dermal contact)和吸入(inhalation)^[28]. 那么依照公式可计算平均每天摄入量(average daily dose, ADD), 累积致癌风险(incremental lifetime cancer risks, ILCRs)和危险指数(hazard index, HI), 进一步评价该流域土壤对人体的致癌风险评估. 公式如下^[28]:

$$ADD_{ing} = \frac{CS \cdot IR_s \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad (1)$$

$$ADD_{der} = \frac{CS \cdot SA \cdot AF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \cdot CF \quad (2)$$

$$ADD_{inh} = \frac{CS \cdot IR_A \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot PEF} \quad (3)$$

式中, CS 表示土壤中污染物的含量, $mg \cdot kg^{-1}$; IR_s 表示土壤摄取速率, $mg \cdot d^{-1}$; EF 表示暴露频率, $d \cdot a^{-1}$; ED 表示暴露时间, a; CF 表示转化因子, $kg \cdot mg^{-1}$; BW 为平均体重, kg; AT 为预期寿命, d; CF 为转化系数, $kg \cdot mg^{-1}$; SA 为皮肤有土壤的接触面积, $cm^2 \cdot d^{-1}$; AF 表示土壤对皮肤的黏性系数,

$mg \cdot cm^{-2}$; ABS 表示吸附系数, 无量纲; IR_A 为吸入速率, $m^3 \cdot d^{-1}$; PEF 为颗粒物释放系数, $m^3 \cdot kg^{-1}$.

$$HI = \sum HQ_i = \sum \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (4)$$

$$ILCR_s = \sum ADD_i \cdot SF_i \quad (5)$$

式中, HQ 表示非致癌风险评价危险商值(hazard quotient, HQ); RfD 为参考剂量 [$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$]; SF_i 为致癌系数; i 表示 3 种不同的摄入途径, 具体参数见表 4.

根据 USEPA 的评价标准, 当 ILCRs 小于 10^{-6} 时, 为可接受的水平, 没有潜在致癌风险; HQ 值以 1 为基准, 小于 1 则说明对人体无害^[28].

经计算, 如图 4 所示, 该区域各人群的 ILCRs 均小于 10^{-6} , 均介于 $10^{-12} \sim 10^{-8}$, HI 低于阈值 1, 介于 $10^{-6} \sim 10^{-3}$. 说明韩江流域土壤对人体不存在致癌风险. 但值得注意的是, 儿童的 ILCRs 和 HI 值均高于成人, 说明儿童对污染物的抵抗力较弱, 属于较为敏感的人群. 儿童由于体重较轻, 单位体重摄入量略高. 此外由于他们易于在地面活动, 更易于接触到污染的土壤^[30]. 同时由于处于生长发育期, 器官、神经和免疫系统可能对于致癌物更为敏感^[31].

表 4 风险评价指标参数^[28, 29]

Table 4 Parameters of cancer and non-cancer risk assessments

项目	单位	参数
BW	kg	15(儿童), 60(成人)
IR _S	mg·d ⁻¹	200(儿童), 100(成人)
EF	d·a ⁻¹	350
ED	a	6(儿童), 24(成人)
AT	d	ED×365(非致癌); 25 500(致癌)
CF	kg·mg ⁻¹	10 ⁻⁶
SA	cm ² ·d ⁻¹	2 800(儿童), 5700(成人)
AF	mg·cm ⁻²	0.2(儿童), 0.07(成人)
ABS	—	0.1(<i>p,p'</i> -DDD, Dieldrin), 0.03 (DDT), 0.04 (γ-HCH)
IR _A	m ³ ·d ⁻¹	7.6(儿童), 20(成人)
PEF	m ³ ·kg ⁻¹	1.36×10 ⁹
SF _O	kg·d·mg ⁻¹	0.24(<i>p,p'</i> -DDD), 0.34(<i>p,p'</i> -DDE, DDT), 1.1 (γ-HCH), 1.6 (HCB), 16 (Dieldrin)
SF _{ABS}	kg·d·mg ⁻¹	SF _O ×ABS _{GI}
ABS _{GI}	—	1
IUR ¹⁾	m ³ ·μg ⁻¹	6.9×10 ⁻⁵ (<i>p,p'</i> -DDD), 9.7×10 ⁻⁵ (<i>p,p'</i> -DDD, DDT), 3.1×10 ⁻⁴ (γ-HCH), 4.6×10 ⁻⁴ (HCB), 4.6×10 ⁻³ (Dieldrin)
RfD _O	mg·(kg·d) ⁻¹	3.0×10 ⁻⁵ (<i>p,p'</i> -DDD), 3.0×10 ⁻⁴ (<i>p,p'</i> -DDE, γ-HCH), 5.0×10 ⁻⁴ (DDT), 8.0×10 ⁻⁴ (HCB), 5.0×10 ⁻⁵ (Dieldrin), 6.0×10 ⁻³ (硫丹),
RfD _{ABS}	mg·(kg·d) ⁻¹	RfD _O ×ABS _{GI}
RfD _I	mg·m ⁻³	—

1) IUR 参考 USEPA 的计算准则, $IUR = SF_i \times (20 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}) / (70 \text{ kg})$

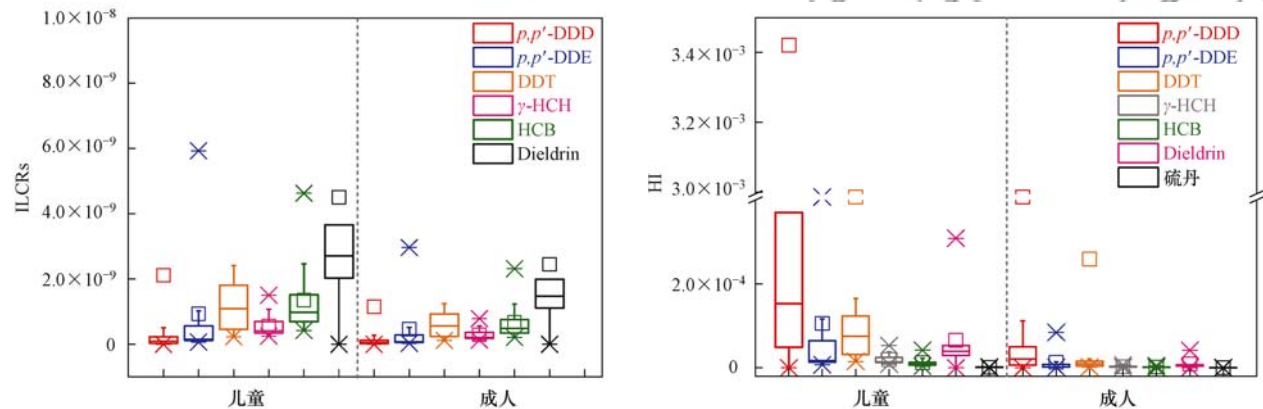


图 4 OCPs 致癌风险和非致癌风险评价

Fig. 4 Cancer and non-cancer risks of individual OCPs

3 结论

(1) 土壤中 OCPs 的含量为 2.97 ~ 40.54 ng·g⁻¹, 平均值为 10.57 ng·g⁻¹. 考虑到 OCPs 含量的标准偏差为 9.79, 表明该流域土壤中 OCPs 的分布不均匀, 造成该现象的主要因素为 DDTs 的分布不均匀. 相较于其他地区, 韩江流域土壤中 HCHs 和 DDTs 的含量处于中等水平.

(2) 根据比值法分析, 该区域 HCHs 主要来源于工业 HCH 的输入, 而近期仍有 DDTs 的输入, 主要为工业 DDT 和三氯杀螨醇的混合输入. 此外, DDTs 还与 TOC 有较显著的相关性.

(3) 韩江流域土壤中致癌风险累积值和非致癌

风险值均低于标准值 10⁻⁶ 和 1, 说明该流域土壤对于人体无害. 但是考虑到儿童为敏感人群, 受到的影响更为突出, 需引起注意.

致谢: 感谢李丰、刘红霞、黄焕芳、张莉、李绘、江晓宇、张泽洲等在采样和实验方面提供的帮助.

参考文献:

[1] Li Y F, Cai D J, Singh A. Historical DDT use trends in China and usage data gridding with 1/4 by 1/6 longitude/latitude resolution[J]. Advances in Environmental Research, 1999, 2 (4): 497-506.

[2] Li Y F, Cai D J, Shan Z J, et al. Gridded usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and lindane for China with 1/6° latitude by 1/4° longitude resolution [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 41 (3): 261-266.

- [3] Yang D, Qi S H, Zhang J Q, *et al.* Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **89**: 59-65.
- [4] Gao J, Zhou H F, Pan G Q, *et al.* Factors influencing the persistence of organochlorine pesticides in surface soil from the region around the Hongze Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 7-13.
- [5] Yu H Y, Li F B, Yu W M, *et al.* Assessment of organochlorine pesticide contamination in relation to soil properties in the Pearl River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **447**: 160-168.
- [6] Yu Y, Li Y X, Shen Z Y, *et al.* Occurrence and possible sources of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) along the Chao River, China [J]. *Chemosphere*, 2014, **114**: 136-143.
- [7] Tao S, Liu W X, Li Y, *et al.* Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China [J]. *Environmental science & technology*, 2008, **42**(22): 8395-8400.
- [8] Liu J, Qi S H, Yao J, *et al.* Contamination characteristics of organochlorine pesticides in multimatrix sampling of the Hanjiang River Basin, southeast China [J]. *Chemosphere*, 2016, **163**: 35-43.
- [9] 蒋煜峰, 王学彤, 孙阳昭, 等. 上海市城区土壤中有机氯农药残留研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(2): 409-414.
- Jiang Y F, Wang X T, Sun Y Z, *et al.* Residues of organochlorine Pesticides in urban soil of Shanghai [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(2): 409-414.
- [10] Qu C K, Albanese S, Chen W, *et al.* The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of the Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **216**: 500-511.
- [11] Pokhrel B, Gong P, Wang X P, *et al.* Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal [J]. *Chemosphere*, 2018, **200**: 532-541.
- [12] Sultana J, Syed J H, Mahmood A, *et al.* Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basin, Pakistan: sources, air-soil exchange fluxes and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **497-498**: 113-122.
- [13] Li J, Li F D, Liu Q. Sources, concentrations and risk factors of organochlorine pesticides in soil, water and sediment in the Yellow River estuary [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, **100**(1): 516-522.
- [14] Sun J T, Pan L L, Zhan Y, *et al.* Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **544**: 670-676.
- [15] Zhang J Q, Xing X L, Qi S H, *et al.* Organochlorine pesticides (OCPs) in soils of the coastal areas along Sanduao Bay and Xinghua Bay, southeast China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, **125**: 153-158.
- [16] 瞿程凯, 祁士华, 张莉, 等. 福建戴云山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4427-4433.
- Qu C K, Qi S H, Zhang L, *et al.* Distribution characteristics of organochlorine pesticides in soil from Daiyun Mountain range in Fujian, China [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(11): 4427-4433.
- [17] 窦磊, 杨国义. 珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 2954-2963.
- Dou L, Yang G Y. Distribution characteristics and risk assessment of organochlorine pesticides in surface soil of Pearl River Delta Economic Zone [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(8): 2954-2963.
- [18] Willett K L, Ulrich E M, Hites R A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(15): 2197-2207.
- [19] Toan V D, Thao V D, Walder J, *et al.* Residue, temporal trend and half-life time of selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils from Bacninh, Vietnam [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, **82**(4): 516-521.
- [20] Metcalf R L. Century of DDT [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1973, **21**(4): 511-519.
- [21] Zhang C, Liu L, Ma Y, *et al.* Using isomeric and metabolic ratios of DDT to identify the sources and fate of DDT in Chinese agricultural topsoil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(4): 1990-1996.
- [22] Qiu X H, Zhu T, Yao B, *et al.* Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4385-4390.
- [23] Li L, Liu J G, Hu J X. Global inventory, long-range transport and environmental distribution of dicofol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(1): 212-222.
- [24] Martijn A, Bakker H, Schreuder R H. Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1993, **51**(2): 178-184.
- [25] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **114**(2): 207-213.
- [26] Weber J, Halsall C J, Muir D, *et al.* Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(15): 2966-2984.
- [27] Shen L, Wania F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005, **50**(3): 742-768.
- [28] U. S. EPA. Exposure Factors Handbook 2011 Edition (Final Report) [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2011.
- [29] Qu C K, Albanese S, Lima A, *et al.* Residues of hexachlorobenzene and chlorinated cyclodiene pesticides in the soils of the Campanian Plain, southern Italy [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**(2): 1497-1506.
- [30] U. S. EPA. Child-Specific Exposure Factors Handbook (2008, Final Report) [R]. Washington: U. S. Environmental Protection Agency, 2008.
- [31] Maertens R M, Yang X F, Zhu J P, *et al.* Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust I: polycyclic aromatic hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(5): 1747-1753.

CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}\text{N}$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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)