

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

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(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌	(5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红	(5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉	(5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧	(5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东	(5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明	(5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲	(5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊	(5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波	(5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志	(5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平	(5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波	(5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标	(5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁	(5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄	(5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭	(5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天	(5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓	(5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博	(5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明	(5473)
大兴安岭南麓河湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心功, 刘玉荣, 李晶, 周志峰	(5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强	(5487)
典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏	(5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊	(5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐	(5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因子分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅	(5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫	(5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军	(5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学	(5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博	(5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清	(5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐	(5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军	(5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅	(5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹	(5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润	(5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳	(5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发	(5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源	(5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝	(5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强	(5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧	(5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正	(5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水	(5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠	(5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲	(5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠	(5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田	(5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年)总目录		(5740)
《环境科学》征订启事(5343)		
《环境科学》征稿简则(5439)		
信息(5595, 5619, 5638)		

模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯淹水释放特征

杨婷¹, 何明靖^{1,2}, 杨志豪¹, 魏世强^{1,2*}

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

摘要: 本研究以三峡库区消落带典型土壤作为研究对象, 通过室内模拟实验, 探讨了有机磷酸酯 (OPEs) 的含量、环境温度、土壤有机质含量、微生物因素的变化对土壤中常见 OPEs 单体迁移释放的影响。结果表明, 土壤中 OPEs 含量越低, 其迁移释放量越低; 有机质含量升高, 土壤向上覆水释放的 OPEs 减少, 预示土壤添加有机质后对 OPEs 的释放产生了一定的抑制作用, 有机质对 OPEs 的吸附起主要作用, 但当有机质含量 (以干重计) 高于 $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 对 OPEs 释放的抑制作用并未显著增强; 在环境温度为 27°C 时, 三类 OPEs 的平均释放量为 $1\,077.3 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 高于 7°C 的释放量, 说明高温对 OPEs 的释放起促进作用。微生物对其作用并不明显。氯类的 OPEs 包括磷酸三(2-氯乙基)酯 (TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯 (TCPP) 和磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯 (TDCP) 为最主要的释放单体, 主要原因可能是氯类 OPEs 的辛醇水分分配系数 (K_{ow} 值) 和有机碳分配系数 (K_{oc} 值) 比烷烃类和芳烃类 OPEs 低, 更易溶于水, 不易被土壤中的有机质吸附, 因此氯类 OPEs 更易从土壤中迁移释放到上覆水中, 成为三峡库区上覆水中主要的 OPEs 单体。

关键词: 三峡库区; 消落带土壤; 有机磷酸酯 (OPEs); 淹水释放

中图分类号: X131.2; X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5487-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804052

Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding

YANG Ting¹, HE Ming-jing^{1,2}, YANG Zhi-hao¹, WEI Shi-qiang^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: In this study, we investigated the effects of organophosphate ester (OPE) concentrations, temperature, soil organic matter, and microorganisms on the migration and release of several common OPEs from fluctuation zone soil in the Three Gorges Reservoir (TGR) to the overlying water by simulation experiments in the lab. The results indicate that the release of OPEs is determined based on their concentrations in the soil. The release of OPEs from soil to the overlying water decreases with increasing organic matter content, which indicates that the presence of organic matter could inhibit the migration of OPEs. However, the inhibition of the release of OPEs of organic matter is not significantly enhanced when the organic content (dry weight) is greater than $30 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The average migration amount of OPEs is $1\,077.3 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ at 27°C , which was higher than that at 7°C , indicating that high temperature promotes the release of OPEs. The effect of microorganisms is not notable. Chlorine-based OPEs including Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), Tris (1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP), and Tris (1,3-Dichloro-2-Propyl) phosphate (TDCP) are the main monomers in the overlying water, mainly because both the Octanol-Water Partition Coefficient (K_{ow}) and Organic Carbon Partition Coefficient (K_{oc}) of chlorine-based OPEs are lower than that of alkane-based OPEs and aromatic-based OPEs. Thus, chlorine-based OPEs are more easily dissolved in water and are not easily adsorbed by organic matter in the soil. Therefore, chlorine-based OPEs are more likely to migrate from the soil and to be released into the overlying water than other OPEs and become the main OPE monomers in the overlying water of the TGR.

Key words: Three Gorges Reservoir; fluctuation zone soil; organophosphate esters (OPEs); migration and release

有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 是一类由不同烃类取代基取代磷酸分子上的氢所形成的磷酸酯类化合物^[1], 按其取代基可以将其分为氯类、烷烃类和芳烃类 OPEs。随着多溴联苯醚 (PBDEs) 等溴代阻燃剂在全球范围逐步禁用^[2,3], 作为替代品的 OPEs 被大量生产和消费, 并广泛应用于化工产业、电子产品、家居饰品以及建筑材料中^[4,5]。2013 年 OPEs 总产量为 62 万 t 占全球阻燃剂总量的 30%^[6], 2015 年产量达到 68 万 t^[7,8]。有研究表明多种 OPEs 具有神经毒性、基因毒性及致

癌性^[9,10]。由于 OPEs 不是通过化学键结合到物质中, 因此极易通过挥发、磨损和溶解等途径释放至环境中, 并进行长距离的大气运输^[11], 目前已在空气中^[12]、水^[13]、沉积物^[14]、土壤^[15]、鱼类^[16]、指甲^[17]和尿液^[18]等检测到 OPEs, 有鉴于此, 其在环

收稿日期: 2018-04-08; 修订日期: 2018-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41403078, 41771347)

作者简介: 杨婷 (1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail: 670802062@qq.com

* 通信作者, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

境中的迁移行为应值得重点关注。

消落带是一类特殊的湿地生态系统^[19, 20], 其生态环境敏感脆弱, 易受到人类活动的影响。三峡水库是三峡水电站建立后蓄水形成的人工湖泊, 属于特大型年调节性水库。水库采用“冬蓄夏泄”的水位调度方式, 由于这种特殊的调度方式, 使库区周围大量土壤和农田被淹没, 逐渐形成了大面积的水库消落带。有研究表明, 三峡库区消落带是典型的脆弱生态系统^[21]。消落带土壤既可能成为库区水体 OPEs 的源, 也可能成为水体 OPEs 的汇^[22]。笔者之前的研究表明 OPEs 在三峡库区消落带土壤环境中已经普遍存在^[23], 随着消落带周期性淹水, OPEs 很有可能从土壤中释放进入水体, 对三峡库区水生环境造成严重威胁, 因此对 OPEs 在土壤-水体界面迁移释放行为的研究就显得格外重要。当前对 OPEs 的研究主要集中在大气^[24, 25]、土壤沉积物^[15, 26]和水环境^[26, 27]中的浓度分布特征, 而对于 OPEs 在土-水界面的迁移释放行为还少见报道。通常条件下影响有机污染物在土-水界面的迁移释放行为的主要因素包括有机污染物含量、有机质含量、温度、微生物等方面^[28, 29], 这些因素是否也会影响 OPEs 在消落带土壤与水体之间的迁移释放行为? 有鉴于此, 本文以库区典型消落带土壤为研究对象, 模拟三峡库区淹水期消落带土壤中氯类、烷烃类和芳烃类这三类 OPEs 的释放特征, 探讨了土壤中 OPEs 含量、有机质含量、环境温度和微生物因素对 OPEs 在水-土界面迁移释放的影响, 以期为阐明库区消落带土壤 OPEs 的水环境生态风险提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 Waters ACQUITY 超高效液相色谱系统, Xevo G2 Q Tof 飞行时间质谱检测器, 配备 LockSpray ESI 电喷雾离子源, MassLynx V4.1 工作站; 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂 RE52 99)。

氯类 OPEs: 磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCP); 烷烃类 OPEs: 磷酸三丁酯(TBP)、三丁氧基乙基磷酸酯(TBEP); 芳烃类 OPEs: 磷酸三苯酯(TPhP); 对照品均购自美国 AccuStandard; 甲醇、二氯甲烷和正己烷为 HPLC 级(Honeywell); 氘带同位素回收率指示物 TBP-d²⁷ 和内标 TPhP-d¹⁵ 购自 Toronto Research Chemicals(加拿

大); 甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯和正己烷为 HPLC 级(Honeywell); 甲酸购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 实验用水为超纯水(Milli-Q water)。

1.2 土样的采集与制备

消落带土壤于 2012 年 7 月在三峡库区开县采集, 采样时期正处于消落带落干期, 故采集的消落带土壤为非淹水状态, 采自表层以下 0~10 cm, 样品装入经 420℃ 灼烧 12 h 的铝箔袋中密封, 土样风干、研磨过 2 mm 筛, 密封于铝箔袋后置于 -20℃ 冰箱保存备用, 其基本性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of test soil				
项目	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	土壤性质
参数	8.3	10.3	6.2	紫色潮土

1.3 水样前处理

取 15 mL 模拟实验的淹水水样, 加入 100 μL 回收率指示物 TBP-d²⁷, 用 5 mL 的正己烷/二氯甲烷混合溶液(1:1, 体积比)进行液液萃取, 每次萃取 5 min, 重复 3 次。合并提取液后旋转蒸发至 1 mL, 转换溶剂为正己烷, 浓缩至 1 mL, 再经过多层复合硅胶柱纯化, 并用 70 mL 丙酮/乙酸乙酯混合溶剂(3:7, 体积比)进行洗脱, 洗脱液浓缩至 1 mL 左右, 转换溶剂为甲醇, 进样之前加入 100 μL 内标 TPhP-d¹⁵并氮吹定容至 1 mL。

1.4 仪器分析

OPEs 的分析仪器为 Waters Xevo G2 Q TOF 超高效液相色谱仪飞行时间质谱, 质谱分析选用 ESI 正离子扫描模式, 以 MSE 模式对待测物进行定性和定量分析。OPEs 在 ESI 正离子源方式下, 生成 $[M+H]^+$ 离子峰, 将这些母离子作为定性和定量分析时的监测离子。OPEs 用 ACQUITY BEH C₁₈ (100 mm × 2.1 mm i. d., 1.7 μm, Waters Corp, USA) 色谱柱进行分离。采用的流动相为 A(乙腈), B(0.1% 甲酸水溶液), 流动相梯度洗脱条件(体积比), 0 min:40 A, 60 B; 0.5 min:40 A, 60 B; 3 min:50 A, 50 B; 4.5 min:55 A, 45 B; 8.5 min:70 A, 30 B; 9 min:100 A 保持 5 min 后结束梯度洗脱, 后运行时间 5 min; 流速为 0.2 mL·min⁻¹, 进样体积为 1 μL, 柱温保持 40℃。

1.5 质量控制与质量保证

在进行样品分析的同时, 进行方法空白、空白加标及样品平行样等质量保证与控制措施。在空白加标中 6 种 OPEs 单体(TCEP、TCPP、TDCP、TBP、

TPhP、TBEP)的平均回收率为 82.4% ~ 95.4%, 相对偏差小于 10%; 回收率指示物 TBP-d²⁷在空白加标中的平均回收率为 82.5% ~ 102.3%; 3 个样品平行样的相对标准偏差为 12.6%; 在空白样品中, 均未检出目标物. 化合物的定量采用多点校正曲线法, 每个化合物的校正曲线的相关系数均大于 0.99. OPEs 的定量限(limits of quantification, LOQ)被定义为 10 倍信噪比, 取混合标准曲线第一点溶液进样, 经过逐级稀释使得信噪比为 10 的浓度作为其定量限, 6 种 OPEs 单体的 LOQ 范围为 0.04 ~ 3.5 ng·g⁻¹.

1.6 模拟三峡水库淹水时期消落带土壤中 OPEs 的迁移释放

称取已添加 OPEs 并陈化 30 d 后的土壤 200 g, 平铺于高 18 cm、直径 10 cm 体积 1 L 的广口玻璃瓶内, 缓慢加入模拟江水 700 mL. 模拟江水参照张金洋的研究进行配置^[30], 模拟江水性质: 离子含量 0.004 mol·kg⁻¹, pH 8.05, 电导率 45.8 μS·cm⁻¹, 溶解氧 6.29 mg·L⁻¹. 在设置实验条件下, 分别于淹水 1、4、7、10、14、18、22、26 和 30 d, 在距土-水界面 3 cm 处取水样 50 mL 保存并测定水样中 OPEs 含量. 采样方法为破坏性采样, 采样后弃去样品.

消落带土壤淹水过程中 OPEs 迁移释放的影响因素有:

(1)土壤有机质含量的影响 为研究土壤中有机质含量变化对 OPEs 向上覆水的迁移释放情况的影响, 本实验在 OPEs 含量为 50 mg·kg⁻¹的土壤中加入腐殖酸调节土壤中有机质含量(以干重计,下同), 使其分别为空白对照(CK)、10、20、30 和 40 g·kg⁻¹. 探讨土壤有机质含量对 OPEs 迁移释放的影响.

(2)土壤中 OPEs 含量的影响 在制备好的无污染土壤中添加 6 种外源 OPEs, 使其含量分别为 5、10、50 和 100 mg·kg⁻¹, 探讨土壤中 OPEs 含量对其迁移释放的影响.

(3)环境温度的影响 由于三峡水库一般都是在当年的 11 月开始蓄水到次年 4、5 月开始放水, 蓄水期长达 6 个月, 期间环境温度变化较大, 最低温度 7℃, 最高温度 27℃. 因此将 2 组处理相同且 OPEs 含量为 50 mg·kg⁻¹的土壤分别放置于 7℃ 和 27℃ 的培养箱中, 以模拟库区环境最大温度变化情况下对 OPEs 迁移释放的影响.

(4)微生物活性影响 本实验设置了 2 组处理相同且 OPEs 含量均为 50 mg·kg⁻¹, 灭菌组中的土

壤和上覆水均添加 0.05% NaN₃, 使微生物失活; 对照组(CK)不做处理, 以考察微生物对 OPEs 迁移释放的影响.

2 结果与讨论

2.1 土壤有机质含量对土壤中 OPEs 向上覆水迁移释放的影响

图 1 为土壤有机质对氯类、烷烃类和芳烃类 OPEs 向上覆水迁移释放的影响. 从中可以看出淹水期, 上覆水中 OPEs 浓度变化趋势相似, 随着土壤有机质含量增加, 上覆水中 OPEs 浓度减少. CK 组 OPEs 向上覆水中释放量为 1163.7 ng·mL⁻¹, 当土壤中添加外源有机质含量为 10、20、30 和 40 g·kg⁻¹时, 土壤中 OPEs 释放量分别为 1017.1、917.8、827 和 794.2 ng·mL⁻¹, 明显低于 CK 组, 其降低比例分别为 12.6% (10 g·kg⁻¹)、21.1% (20 g·kg⁻¹)、28.9% (30 g·kg⁻¹)和 31.8% (40 g·kg⁻¹), 表明土壤添加有机质后对 OPEs 释放有一定的抑制作用, 这与杨志丹等^[31]对邻苯二甲酸二丁酯的研究结果类似, 且当有机质含量高于 30 g·kg⁻¹时, 对 OPEs 释放的抑制作用并未显著增强.

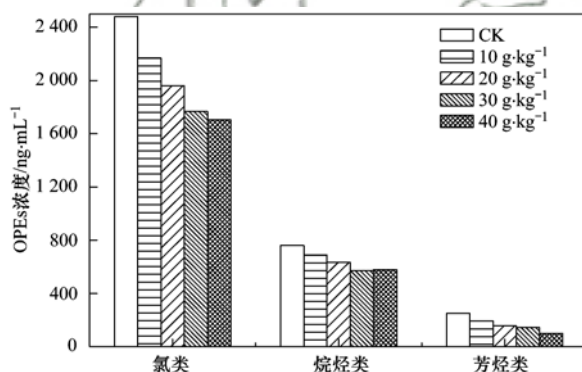


图 1 土壤有机质含量对土壤中 OPEs 向上覆水迁移释放的影响

Fig. 1 Effect of soil organic matter on OPEs migration from soil to the overlying water

由于有机质在自然环境中广泛存在, 对持久性有机污染物和金属离子有较强的吸附能力^[32, 33]. 在有机质质量分数小于 0.1% 的土壤中, 黏粒和黏土矿物对有机物的吸附起主要作用; 而有机质大于 0.1% 的土壤中, 则是有机质起主要吸附作用. 在本实验中使用的开县消落带土壤的有机质含量为 10.3 g·kg⁻¹, 其有机质质量分数大于 0.1%, 故在本实验中, 起主要吸附作用的是有机质, 质量分数较高的有机质对土壤中 OPEs 迁移释放存在一定抑制作用, 这与张楚^[34]的研究结果相同.

从图 1 中可以看出,三类 OPEs 的释放情况:氯类>烷烃类>芳烃类. 烷烃类 OPEs 和芳烃类 OPEs 在上覆水中的浓度远低于氯类 OPEs,说明前二者不易从土壤释放到水体中,反而更容易在土壤中积累,这可能是由于烷烃类 OPEs 和芳烃类 OPEs 有相对较高的有机碳分配系数(K_{oc} 值),使得这二者更易被土壤中的有机质吸附(见表 2)^[35],与氯类 OPEs 相比不易从土壤中迁移释放出来,因此释放量均低于氯类 OPEs,同时也解释了当土壤中有机质含量升高时,土壤向上覆水中释放的 OPEs 减少,证明土壤中有机的确对 OPEs 在土-水系统中的迁移释放有着不可忽视的影响^[36]. 在整个淹水过程

中,氯类 OPEs 总贡献率均超过 82%,大于其他两类 OPEs,表明整个模拟淹水实验中氯类的 TCPP、TCEP 和 TDCP 为最主要释放单体,氯类 OPEs 更易从土壤中迁移释放到水体中,主要原因可能是氯类 OPEs 具有较低的辛醇水分配系数(K_{ow} 值),更易溶解于水体中(见表 2). 笔者之前发现在三峡库区消落带土壤中 TDCP 的检出率为 30.7%,TCPP 为 100%,TCEP 为 92.3%,证明氯类 OPEs 在三峡库区消落带土壤中普遍存在^[23],而氯类 OPEs 具有与有机磷农药或者溴代阻燃剂相当或者更强的神经毒性,对生态环境和人体健康会造成更大的风险,因此其在环境中的行为更值得深究.

表 2 常见 OPEs 的有机碳分配系数和辛醇水分配系数

Table 2 The lg K_{oc} and lg K_{ow} of several OPEs						
物质	TCPP	TCEP	TDCP	TBEP	TBP	TPhP
lg K_{oc}	2.2	2.5	2.4	4.4	3.3	3.7
lg K_{ow}	2.6	1.4	3.7	3.8	4.0	4.6

2.2 土壤中 OPEs 含量对其向上覆水迁移释放的影响

图 2 分别表示氯类、烷烃类和芳烃类三类 OPEs 污染土壤在 4 组不同处理下,淹水期间 OPEs 向上覆水迁移释放的情况. 从中可以看出,在淹水期间,4 组不同处理下上覆水中 OPEs 浓度随着淹水时间呈现较好且有规律的释放趋势. 三类 OPEs 在前 4 d 快速释放到上覆水中,此后持续向上覆水释放. 观察图 2(a)和 2(b),其中污染程度较低的两组 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 均在第 7 d 左右达最大释放量,但此后出现下跌的趋势,这是因为释放出来的 OPEs 造成土壤表面某些点位空出,因此淹水后期水体中的 OPEs 有向土壤中迁移的趋势^[31];而污染程度较高的 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 组,上覆水中 OPEs 浓度随时间而升高,在第 22 d 左右趋于稳定. 芳烃类 OPEs 含量为 5、10 和 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 3 组在第 10 d 释放量均达峰值,但在第 10~18 d 也出现回落趋势,第 18 d 左右逐渐趋于平稳;值得注意的是, $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 组呈现出随时间逐渐升高的趋势,并在第 18 d 左右趋于稳定. 在 4 组不同处理下,3 类 OPEs 在淹水第 7 d 均有显著差异($P<0.05$),且表现为 OPEs 含量越高,上覆水中浓度越大. 3 类 OPEs 在淹水期间呈现出在初始阶段释放速度较快,而后放缓的特征,这与其他有机污染物的释放规律基本一致^[37],这可能是由于土壤中吸附点位具有不同的能量,土壤中添加的外源 OPEs 会优先占据高能量的吸附点位,土壤中 OPEs

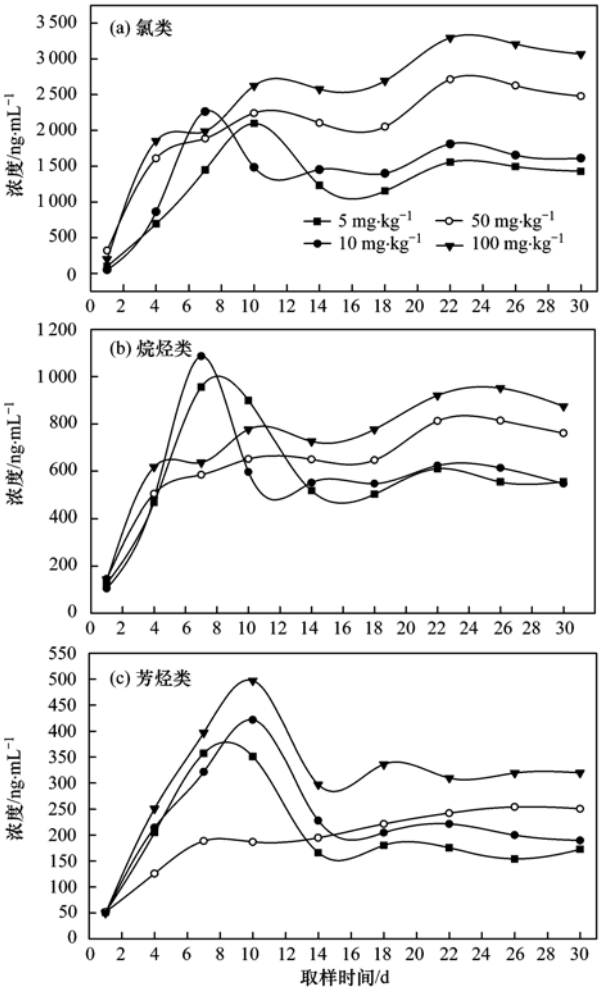


图 2 土壤 OPEs 含量对其向上覆水迁移释放的影响
Fig. 2 Effect of the soil OPEs concentration on OPEs migration from soil to the overlying water

初始负载量越低, 结合在高能量点位上的 OPEs 比例越高, 在淹水过程中, 这部分 OPEs 会较难迁移至上覆水中, 因此土壤中 OPEs 含量越低, 迁移释放量也越低^[38].

2.3 环境温度对土壤中 OPEs 向上覆水迁移释放的影响

三峡库区蓄水期长达 6 个月, 蓄水期间环境温度变化较大, 最低温度 7℃, 最高温度 27℃. 因此本实验模拟蓄水期环境温度最低和最高情况下, 研究库区消落带土壤中 OPEs 的迁移释放情况. 图 3 为环境温度对土壤中 OPEs 向上覆水释放的影响, 总体上, 温度对三类 OPEs 释放情况存在一定的影响, 三类 OPEs 呈现类似的释放趋势, 总体上在第 10 d 达到最大的释放量, 在 10 ~ 18 d 出现小范围波动, 22 d 后趋于稳定, 释放量总体表现为 27℃ > 7℃. 在 27℃ 环境下, 三类 OPEs 的平均释放量为 1 077.3 ng·mL⁻¹, 高于 7℃ 环境下的释放量 938 ng·mL⁻¹, 说明温度升高对 OPEs 的释放起促进作用, 在高温环境下, 土壤中 OPEs 释放量越大.

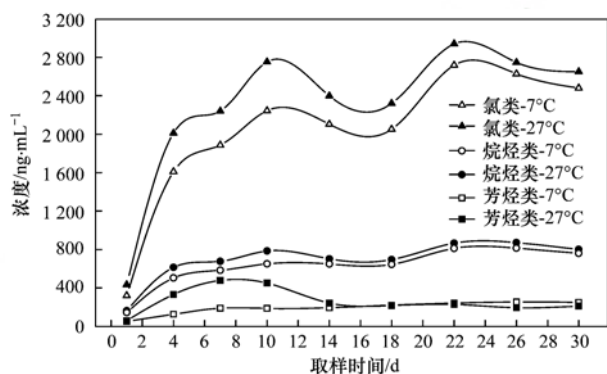


图 3 环境温度对土壤中 OPEs 向上覆水迁移释放的影响

Fig. 3 Effect of the ambient temperature on OPEs migration from soil to the overlying water

其中温度变化对氯类 OPEs 的迁移释放影响尤为明显, 27℃ 与 7℃ 的释放量存在明显的差异 ($P < 0.05$), 表明在库区蓄水期温度较高的春季, 消落带土壤中的氯类 OPEs 更易释放到水体中, 因此在这期间应该加强对氯类 OPEs 的防控.

温度可以通过改变有机物的水溶性和表面吸附活性, 进而影响疏水性有机污染物在沉积物上的吸附特性^[39]. 吸附通常是一个放热过程, 随着温度的升高, 土壤/沉积物吸附能力降低^[40]. 极性有机化合物在土壤/沉积物上的吸附不仅包括物理作用, 而且包括共价键和氢键等化学作用, 而温度对化学作用的影响较大, 因为化学反应通常需要一定的活化能, 温度升高能增大溶质分子的平均能量, 促进

化学反应的进行; 另一方面, OPEs 的溶解度受温度的影响较大, 温度越高溶解度越大, 而同时溶解度的增大又会使吸附减小^[39]. 综上所述使得高温环境下消落带土壤中 OPEs 向上覆水中的释放量大于低温环境.

2.4 微生物活性对土壤中 OPEs 向上覆水迁移释放的影响

微生物能够在一定程度上降低有机污染物浓度. 此外, Wan 等^[41]的研究也证实了 TBEP 可以在微生物作用下发生一定程度的降解. 因此, 本实验研究了在不同土壤微生物活性下, 土壤三类 OPEs 的释放情况. 如图 4 所示, 总体上, 上覆水中 OPEs 浓度随淹水时间而增加. CK 组中 OPEs 向上覆水的释放量略低于灭菌组, 但两者相比不存在明显的差异 ($P > 0.05$), 灭菌组 OPEs 最终释放量比 CK 组高 3.5% (氯类)、1.9% (烷烃类) 和 2% (芳烃类), 目前的实验结果显示微生物的影响不明显, 不能明确地判断微生物对 OPEs 释放的影响, 原因可能是 CK 组中虽然保留了原本存在的微生物, 但由于土壤本身在采集后经过晾干和研磨等过程, 土壤在低温环境下保存, 使得大量的微生物失活, 保存下来的微生物量不多^[31]; 另外, 虽然土壤中存在微生物, 但是这些微生物没有经过驯化处理, 没有产生专一降解 OPEs 的菌种, 因此它对 OPEs 的降解作用很弱^[42].

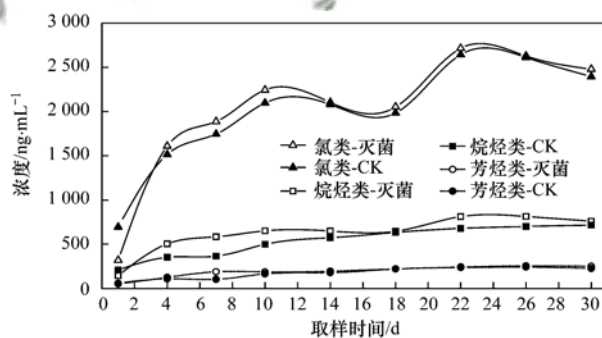


图 4 生物活性对土壤中 OPEs 向上覆水迁移释放的影响

Fig. 4 Effect of the biological activity on the OPEs migration from soil to the overlying water

3 结论

(1) 有机质含量升高, 土壤中向上覆水中释放的 OPEs 减少, 表明土壤添加外源有机质后对 OPEs 释放产生了一定的抑制作用, 其中有机质对 OPEs 的吸附起主要作用. 但当有机质含量高于 30 g·kg⁻¹ 时, 对 OPEs 释放的抑制作用并未显著增强.

(2) 土壤中 OPEs 初始负载量越低, 结合在高

能量点位上的 OPEs 比例越高,在淹水过程中,这部分 OPEs 会较难迁移至其他的介质中,因此土壤中 OPEs 含量越低, OPEs 迁移释放量也越低。

(3)在环境为 27℃ 时,三类 OPEs 的平均释放量为 $1\,077.3\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,高于 7℃ 的释放量,说明库区高温环境对 OPEs 的释放起促进作用。

(4)氯类的 TCPP、TCEP 和 TDCP 为最主要的释放单体,氯类 OPEs 更易从土壤中迁移释放到上覆水中,成为主要的 OPEs 污染物。主要原因可能是氯类 OPEs 的 K_{ow} 值和 K_{oc} 值比烷烃类和芳烃类 OPEs 低,更易溶于水体,不易被土壤中的有机质吸附,因此氯类 OPEs 更易从土壤中迁移释放到上覆水中,成为三峡库区上覆水中主要的 OPEs 单体类型。

参考文献:

- [1] 鹿建霞,季雯,马盛韬,等.气相色谱/质谱法检测灰尘、土壤和沉积物中有机磷酸酯[J].分析化学,2014,42(6): 859-865.
Lu J X, Ji W, Ma S T, *et al.* Analysis of organophosphate esters in dust, soil and sediment samples using gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(6): 859-865.
- [2] 黄玉妹,陈来国,许振成,等.家庭尘土中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平初步研究[J].环境科学,2010,31(1): 168-172.
Huang Y M, Chen L G, Xu Z C, *et al.* Preliminary study of PBDE levels in house dust and human exposure to PBDEs via dust ingestion[J]. Environmental Science, 2010, 31(1): 168-172.
- [3] 吴辉,金军,王英,等.典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成成分[J].环境科学,2014,35(4): 1230-1237.
Wu H, Jin J, Wang Y, *et al.* Comparative study of the level and distribution of polybrominated diphenyl ethers and new brominated flame retardants in the atmosphere of typical urban [J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1230-1237.
- [4] Chen D, Letcher R J, Chu S G. Determination of non-halogenated, chlorinated and brominated organophosphate flame retardants in herring gull eggs based on liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1220: 169-174.
- [5] Solbu K, Thorud S, Hersson M, *et al.* Determination of airborne trialkyl and triaryl organophosphates originating from hydraulic fluids by gas chromatography-mass spectrometry: development of methodology for combined aerosol and vapor sampling [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1161(1-2): 275-283.
- [6] Sührling R, Diamond M L, Scheringer M, *et al.* Organophosphate esters in Canadian arctic air: occurrence, levels and trends[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7409-7415.
- [7] 欧育湘.我国有机磷阻燃剂产业的分析与展望[J].化工进展,2011,30(1):210-215.
Ou Y X. Developments of organic phosphorus flame retardant industry in China [J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2011, 30(1): 210-215.
- [8] Van Der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere, 2012, 88(10): 1119-1153.
- [9] Dishaw L V, Powers C M, Ryde I T, *et al.* Is the PentaBDE replacement, tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? studies in PC12 cells [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, 256(3): 281-289.
- [10] Liu X S, Ji K, Choi K. Endocrine disruption potentials of organophosphate flame retardants and related mechanisms in H295R and MVLN cell lines and in zebrafish [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 114-115: 173-181.
- [11] Reemtsma T, Quintana J B, Rodil R, *et al.* Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2008, 27(9): 727-737.
- [12] Castro-Jiménez J, Berrojalbiz N, Pizarro M, *et al.* Organophosphate ester (OPE) flame retardants and plasticizers in the open Mediterranean and Black Seas atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(6): 3203-3209.
- [13] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(19): 7423-7429.
- [14] Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1305: 267-275.
- [15] 印红玲,李世平,叶芝祥,等.成都市土壤中有机磷阻燃剂的污染特征及来源分析[J].环境科学学报,2016,36(2): 606-613.
Yin H L, Li S P, Ye Z X, *et al.* Pollution characteristics and sources of OPEs in the soil of Chengdu city[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2): 606-613.
- [16] Kim J W, Isobe T, Chang K H, *et al.* Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12): 3653-3659.
- [17] Liu L Y, He K, Hites R A, *et al.* Hair and nails as noninvasive biomarkers of human exposure to brominated and organophosphate flame retardants [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(6): 3065-3073.
- [18] Cequier E, Sakhi A K, Marcé R M, *et al.* Human exposure pathways to organophosphate triesters-a biomonitoring study of mother-child pairs[J]. Environment International, 2015, 75: 159-165.
- [19] 谢德体,范小华.三峡库区消落带生态系统演变与调控[M].北京:科学出版社,2010.
- [20] 王学雷,蔡述明,任宪友,等.三峡库区湿地生态建设与保护利用[J].长江流域资源与环境,2004,13(2): 149-152.
Wang X L, Cai S M, Ren X Y, *et al.* Ecological construction and protection in the wetland region of Three-Gorge Reservoir area[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2004, 13(2): 149-152.
- [21] 周永娟,仇江啸,王姣,等.三峡库区消落带生态环境脆弱性评价[J].生态学报,2010,30(24): 6726-6733.

- Zhou Y J, Qiu J X, Wang J, *et al.* Assessment of eco-environmental vulnerability of water-level fluctuation belt in Three-Gorges Reservoir area[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, **30**(24): 6726-6733.
- [22] 袁辉, 黄川, 崔志强, 等. 三峡库区消落带与水环境响应关系预测[J]. *重庆大学学报(自然科学版)*, 2007, **30**(9): 134-138.
- Yuan H, Huang C, Cui Z Q, *et al.* Forecast of the relation between the water quality and the wet-dry zone of the Three Gorges Area [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 2007, **30**(9): 134-138.
- [23] 何明靖, 杨婷, 杨志豪, 等. 有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5256-5261.
- He M J, Yang T, Yang Z H, *et al.* Occurrence of organophosphate esters in soils of the Three Gorges Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5256-5261.
- [24] 印红玲, 李世平, 叶芝祥, 等. 成都市大气 PM_{2.5} 中有机磷阻燃剂的污染水平及来源[J]. *环境科学*, 2015, **36**(10): 3566-3572.
- Yin H L, Li S P, Ye Z X, *et al.* Pollution level and sources of organic phosphorus esters in airborne PM_{2.5} in Chengdu city[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(10): 3566-3572.
- [25] Carlsson H, Nilsson U, Becker G, *et al.* Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: ? analytical methodology and occurrence [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(10): 2931-2936.
- [26] 严小菊. 典型有机磷酸酯阻燃剂在太湖水体和底泥中存在水平和分布特征[D]. 南京: 南京大学, 2013.
- Yan X J. Occurrence and distribution of typical organophosphorus ester flame retardants in the surface water and sediment in Taihu Lake[D]. Nanjing: Nanjing University, 2013.
- [27] Cristale J, Katsoyiannis A, Sweetman A J, *et al.* Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK)[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **179**: 194-200.
- [28] 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊. 1,2,4,5-四氯苯在沉积物中的解吸动力学[J]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 743-747.
- Shu Y H, Huang X R, Jia X S, *et al.* Desorption kinetics of 1, 2, 4, 5-tetrachlorobenzene in sediments [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(3): 743-747.
- [29] 徐进, 张奇, 王世和, 等. 湖滨湿地地质-水界面磷释放特性研究[J]. *中国给水排水*, 2007, **23**(1): 43-47.
- Xu J, Zhang Q, Wang S H, *et al.* Study on phosphorus release from water-substrate interface of constructed wetland in riparian zone[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, **23**(1): 43-47.
- [30] 张金洋. 三峡水库消落区土壤汞释放特征研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2005.
- Zhang J Y. Study on release characteristic of mercury from soil in water level fluctuation zone of Three Gorges Reservoir [D]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2005.
- [31] 杨志丹. 三峡库区消落带邻苯二甲酸二丁酯迁移释放的静态模拟[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- Yang Z D. The static simulation of dibutyl-phthalate migration and release in the fluctuating zone of Three Gorges Reservoir [D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [32] Van Den Hopp M A G T, Porasso R D, Benegas J C. Complexation of heavy metals by humic acids: analysis of voltammetric data by polyelectrolyte theory [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **203**(1-3): 105-116.
- [33] Paciolla M D, Kolla S, Jansen S A. The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, **7**(1): 169-178.
- [34] 张楚. 黄壤和紫色土对优先控制邻苯二甲酸酯吸附特性的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- Zhang C. The study of preferential adsorption to phthalic acid esters on yellow and purple soil [D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [35] 高小中, 许宜平, 王子健. 有机磷酸酯阻燃剂的环境暴露与迁移转化研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2015, **10**(2): 56-68.
- Gao X Z, Xu Y P, Wang Z J. Progress in environment exposure, transport and transform of organophosphorus flame retardants [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, **10**(2): 56-68.
- [36] 蒋真玉. 重庆主城区两江表层沉积物中腐殖酸特性及其对荧蒽的吸附影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- Jiang Z Y. Characteristics of humic acids in river surface sediments in the Yangtze River and Jialing River of Chongqing and its adsorption effect to fluoranthene [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [37] 丁辉, 王胜强, 孙津生, 等. 海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律[J]. *环境科学*, 2006, **27**(3): 533-537.
- Ding H, Wang S Q, Sun J S, *et al.* HCB residue and desorption kinetics of HCB in sediments from Haihe River main branch [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(3): 533-537.
- [38] 王法, 王强, 木志坚, 等. 三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2453-2458.
- Wang F, Wang Q, Mu Z J, *et al.* Static migration and release of dibutyl-phthalate in the fluctuating zone of Three Gorges Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(7): 2453-2458.
- [39] 李金花. 共存污染物对三种有机物在土壤/沉积物上吸附行为影响的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- Li J H. Study on the effect of coexisting contaminants on sorption of three organic contaminants in soils/sediments [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008.
- [40] 戴国华, 刘新会. 影响沉积物-水界面持久性有机污染物迁移行为的因素研究[J]. *环境化学*, 2011, **30**(1): 224-30.
- Dai G H, Liu X H. Factors affecting the migration of persistent organic pollutants across the sediment-water interface of aquatic environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(1): 224-230.
- [41] Wan W N, Zhang S Z, Huang H L, *et al.* Occurrence and distribution of organophosphorus esters in soils and wheat plants in a plastic waste treatment area in China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **214**: 349-353.
- [42] 宋娇艳, 木志坚, 王强, 等. 环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 143-150.
- Song J Y, Mu Z J, Wang Q, *et al.* Effect of external condition on the static migration and release of dibutyl-phthalate in the soil of the fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir to the overlying water [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 143-150.

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)