

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

5种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素

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: 本研究通过模拟5种典型有机磷酸酯(OPEs)在水-土壤界面吸附过程, 建立了3种土壤对OPEs的等温吸附方程, 并探讨了不同的温度和溶解性有机碳(DOC)浓度对吸附过程的影响。结果表明, 5种OPEs单体均能在吸附进行12 h后达到吸附平衡; 5种单体均能较好地符合 Freundlich 吸附等温方程, 决定系数 R^2 范围为0.963~0.995; 相关性分析表明, 结构相似单体的平衡分配系数(K_d)值具有显著相关性($P < 0.05$), 说明表明除了理化性质, 分子结构也是影响 K_d 值的因素之一。温度和DOC对吸附影响的研究表明, 温度对本研究中的5种单体的 K_d 值影响较为显著, 随着温度升高, K_d 值均呈现出下降的趋势; 磷酸三(2-丁氧基乙基)酯(TBEP)和磷酸三(1,3-二氯-1-丙基)酯(TDCP)的 K_d 值是受DOC影响最为显著的两类单体, 均表现出先迅速降低然后再升高的趋势, 而其他几种OPEs单体的 K_d 值随着DOC的增大并未表现出明显的增高或减少的趋势。

关键词: 有机磷酸酯(OPEs); 水-土壤界面; 吸附特征; 温度; 溶解性有机碳

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4604-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201903215

Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System

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, the absorption behavior of five organophosphate esters (OPEs) congeners was monitored in a water-soil system, and three absorption isotherm equations were modeled. Furthermore, the factors influencing the absorption process including temperature and dissolved organic carbon (DOC) were also investigated. The results showed that an equilibrium state was reached after 12 hours of absorption for these five OPEs congeners, which could be appropriately modeled by the Freundlich isotherm equations with R^2 values ranging from 0.963 to 0.995. Significant correlations were observed among the K_d (partitioning coefficient) values and similar chemical structures of OPEs. The K_d values decreased with increasing temperature, indicating the significant role played by temperature. TBEP and TDCP were highly impacted by the DOC content, and for the other OPEs congeners, no clear tendency in K_d values was found with increasing of DOC content.

Key words: organophosphate esters (OPEs); water-soil system; absorption characterization; temperature; dissolved carbon

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是目前应用最广泛的一类有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)而大量使用在建筑材料、塑料制品、电子设备以及家具材料中^[1]。近年来,随着多溴联苯醚(PBDEs)被列入持久性有机污染物(POPs)名单^[2], OPEs作为PBDEs的主要替代品,其产量在世界范围内逐年提高^[3],由于其主要是以物理方式添加到产品中,因此随着时间推移,其很容易通过挥发、溶解等作用释放到各种环境介质中,到目前为止, OPEs已经在大气^[4,5]、水体^[6,7]、沉积物^[8,9]、生物^[10]以及人体^[11,12]中大量检出。关于OPEs对生物体的毒性和危害的认识也正逐渐深入,有研究表明,多种OPEs具有神经毒性、生殖毒性、致癌性和基因毒性^[13,14],一些代表性的OPEs如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)已经达到了欧盟对于化学物质的毒性筛

选标准。OPEs会在环境中长久存在,如TCEP和磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)已经达到了欧盟法规中化学物质持久或者非常持久的筛选标准^[15]。

土壤是生态系统的重要组成部分,是众多无机和有机污染物在环境中迁移转化的载体、归宿和蓄积库^[16]。各种污染物通过大气沉降、废水排放进入土壤,然后通过雨水冲刷进入水体,因此OPEs在水-土壤界面迁移过程就显得尤为重要,然而目前对该环境行为的研究确是空白^[1,3]。此外,水-土壤体系中广泛存在的DOC对于OPEs的迁移可能有着十分重要的影响,由于OPEs是一类具有不同取代

收稿日期: 2019-03-25; 修订日期: 2019-05-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800600-03); 国家自然科学基金项目(41403078); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项(cstc2018jcyjA0977)

作者简介: 何明靖(1985~),男,博士,副教授,主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail: mjhe@swu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

基的化合物,不同单体在水-土壤界面的环境行为是否有差异?有鉴于此,本研究通过模拟几种典型 OPEs 在水-土壤界面吸附过程,建立了 3 种土壤对 OPEs 的等温吸附方程,并探讨了不同的温度和溶解性有机碳(DOC)浓度对吸附过程的影响,有助于准确评价 OPEs 的生态风险,以期为环境质量标准的制定提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters 超高效液相色谱飞行时间质谱(Xevo G2),配备 LockSpray ESI 电喷雾离子源,Masslynx V4.1 工作站。

磷酸三正丁酯(TNBP)、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯(TBEP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)和磷酸三(1,3-二氯-1-丙基)酯(TDCP)购自 Sigma-Aldrich;水溶性腐殖酸购于 Acros Organics 公司;叠氮化钠和硝酸钾为分析纯级;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 土壤采集及处理

土壤采集自西南大学紫色土实验基地,采用多点混合采集 0~10 cm 表层土壤,并用灼烧过的锡箔纸包裹完好后封存于编好号的自封袋中。

土壤经自然风干后,去除其中砂石等大颗粒物,并经钵捣碎后研磨过 100 目孔径筛。

1.3 土壤基本理化性质测定

吸附实验土壤基本理化性质如表 1 所示。

表 1 实验土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil used in the study

项目	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	土壤性质
参数值	6.36	27.95	27.41	紫色土

1.4 等温吸附实验方法

用超纯水将 100 mg·L⁻¹ OPEs 混合标准溶液依次配制成浓度为 1 000、800、600、400、200、100、80 和 50 μg·L⁻¹ 的 OPEs 溶液,并加入少量硝酸钾,使硝酸钾浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 以保持溶液中一定离子强度,同时加入少许叠氮化钠,使其浓度为 100 mg·L⁻¹ 以抑制微生物生长。

用电子天平准确称取 1.0 g 研磨并过 100 目筛的土壤置于 50 mL 离心管中,并分别加入上述浓度溶液各 20 mL,避光置于摇床上,在转速 200 r·min⁻¹,恒温 25℃ 的条件下振荡至吸附平衡,重复 3 次。在实验过程中,考虑到 OPEs 可能存在光

解作用,因此要在避光条件下振荡;同时为防止 OPEs 挥发,吸附实验要在严格密闭的容器下进行。

通过不添加吸附剂土壤,只添加吸附质目标污染物的 OPEs 空白实验表明,吸附平衡后 OPEs 各单体的回收率在 95.7%~104.9%,说明吸附过程中,离心管材料及 OPEs 的挥发对吸附的影响可忽略不计。同时通过不添加吸附质 OPEs,只添加吸附剂土壤的空白实验表明,虽然土壤本底中会有 OPEs 溶出,但含量极低,对实验结果无影响。

1.5 不同影响因素吸附实验方法

1.5.1 温度

用电子天平准确称取 1.0 g 研磨并过 100 目筛的土壤置于 50 mL 离心管中,加入浓度为 50 μg·L⁻¹ OPEs 混合标准溶液 20 mL,并加入少量硝酸钾,避光置于摇床上,在转速 200 r·min⁻¹,温度分别为 298、303、308 和 313 K 的条件下振荡至吸附平衡,平行 3 次。在实验过程中,考虑到 OPEs 可能存在光解作用,因此要在避光条件下振荡;同时为防止 OPEs 挥发,吸附实验要在严格密闭的容器下进行。

1.5.2 DOC

用电子天平准确称取 1.0 g 研磨并过 100 目筛的土壤置于 50 mL 离心管中,加入浓度为 50 μg·L⁻¹ OPEs 混合标准溶液 20 mL,同时加入一定质量的水溶性腐殖酸使得 DOC 浓度(不考虑土壤所含 DOC)分别为 0、40.0、80.0、120.0、160.0 和 200.0 mg·L⁻¹,并加入少量硝酸钾,避光置于摇床上,在转速 200 r·min⁻¹、温度为 25℃ 条件下振荡至吸附平衡,平行 3 次。

1.6 水样前处理

实验完成后的样品经 4 000 r·min⁻¹ 下离心,10 min 后转移上清液,同时加入 5 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1 体积比)进行萃取,待有机相和水相完全分层后,用移液管提取上层有机相过 0.45 μm 膜后于圆底烧瓶中,每次萃取 10 min,重复 3 次。合并提取液后旋转蒸发至 1 mL 并转化为正己烷溶液,氮吹定容至 1 mL 甲醇溶液待测。

1.7 仪器分析

分析仪器为 Waters Xevo 超高效液相色谱仪飞行时间质谱,利用 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)为 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 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样体积为 $1\text{ }\mu\text{L}$, 柱温保持 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.8 土壤对 OPEs 吸附平衡时间确定

土壤对 OPEs 吸附量计算公式如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \tag{1}$$

式中, q_e 是土壤吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), c_0 为 OPEs 各单体初始浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时水相中 OPEs 各单体浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为水溶液体积 (L), m 为土壤质量 (g).

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 取 1.0 g 土样于 50 mL 离心管中, 加入 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OPEs 混合标准溶液 20 mL 并加入少量硝酸钾, 分别于 0.5 、 1 、 2 、 3 、 4 、 6 、 8 、 12 、 18 和 24 h 取样, 并测定水样中各单体 OPEs 浓度, 如图 1 所示, 在吸附过程初始阶段 ($0.5\sim 2\text{ h}$), 5 种 OPEs 单体都呈现出较快的吸附速率, 随着时间推移, 到吸附中期阶段 ($3\sim 8\text{ h}$) 吸附速率逐渐降低, 反应在 12 h 后, 吸附速率与解吸速率几乎相等, 达到吸附平衡, 因此可以确定吸附平衡时间为 12 h .

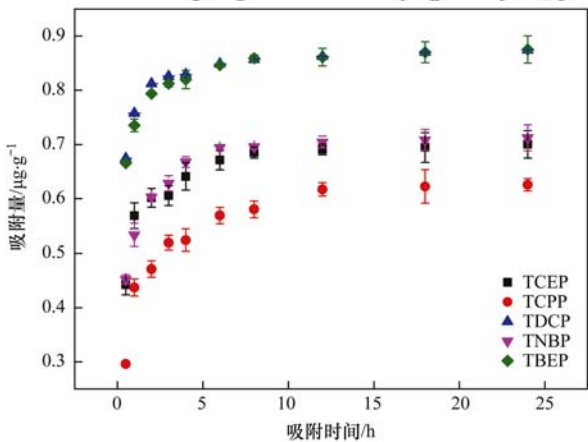


图 1 OPEs 吸附平衡时间

Fig. 1 Adsorption equilibrium time of the OPEs

2 结果与讨论

2.1 土壤对 OPEs 的等温吸附方程

5 种 OPEs 单体达到平衡时的吸附量如图 1 所

示, 土壤对 TBEP 和 TDCP 的吸附量接近, 但显著地高于其他 3 种单体 ($P<0.05$, t 检验), 而土壤对 TCP 的吸附量最低, 表明相同环境条件下的同一吸附过程中, 土壤对不同 OPEs 单体的吸附量会有所差异, 而吸附质理化性质的差异可能是影响吸附过程的一个重要因素. 有研究表明^[17], 疏水性有机污染物 (HOCs) 在水-土/沉积物两相的分配过程中, 如果其在水中溶解度 (S) 越低, 辛醇水分配系数 ($\lg K_{ow}$) 越大, 土壤有机碳标准化分配系数越高 ($\lg K_{oc}$), 则更容易被土壤/沉积物吸附. 在本研究中, TBEP 具有较低溶解度 ($1.2\times 10^3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以及较高的 $\lg K_{ow}$ (3.65) 和 $\lg K_{oc}$ (4.38), 因此在 5 种单体中, 吸附量最高; TCP 的溶解度较高 ($1.6\times 10^3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 同时其 $\lg K_{ow}$ (2.59) 和 $\lg K_{oc}$ (2.71) 也相对较低, 因此其更倾向于分配在水相中, 使得其在所研究的单体中, 吸附量也最低; 对于 TDCP 来说, 尽管其 $\lg K_{ow}$ (3.8) 和 $\lg K_{oc}$ (2.35) 相对并不高, 但其溶解度极低 ($1.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 因此不易在水相中分配, 而更倾向于土壤中, 所以其吸附量较高, 几乎和 TBEP 相同^[3].

在不同初始浓度下对 OPEs 吸附等温线进行测试, 并通过以下 3 种方程进行拟合.

线性方程:

$$q_e = K_d C_e \tag{2}$$

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \tag{3}$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_f C_e^n \tag{4}$$

式中, K_d 为吸附平衡分配系数 ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$), Q 为吸附剂表面完全被单分子层吸附质覆盖时的吸附容量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), b 是 Langmuir 常数, 与吸附焓有关; K_f 为 Freundlich 方程常数, n 为与吸附强度相关的参数.

各单体的吸附方程拟合参数如表 2 所示, 拟合曲线如图 2 所示.

表 2 3 种等温吸附方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters of three adsorption isotherms

项目	线性方程		Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_d	R^2	K_f	n	R^2	Q	b	R^2
	$/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$		$/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{mg}\cdot\text{L})^{-n}$			$/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		
TCEP	0.053	0.954	3.939	1.455	0.977	8.06×10^4	5.69×10^{-7}	0.921
TCP	0.031	0.900	4.656	2.100	0.989	9.95×10^4	2.66×10^{-7}	0.859
TDCP	0.195	0.947	0.035	1.368	0.963	4.83×10^4	3.52×10^{-6}	0.959
TNBP	0.036	0.946	0.002	1.546	0.980	4.06×10^4	8.17×10^{-7}	0.937
TBEP	0.062	0.995	0.099	0.919	0.995	105.11	7.01×10^{-1}	0.995

Langmuir 吸附等温方程是基于吸附剂表面同质, 且为单分子层吸附; Freundlich 吸附等温式是

基于吸附剂表面具有不同吸附点位及吸附能而总结出的经验式. 从表 2 各参数拟合值可知, 5 种 OPEs

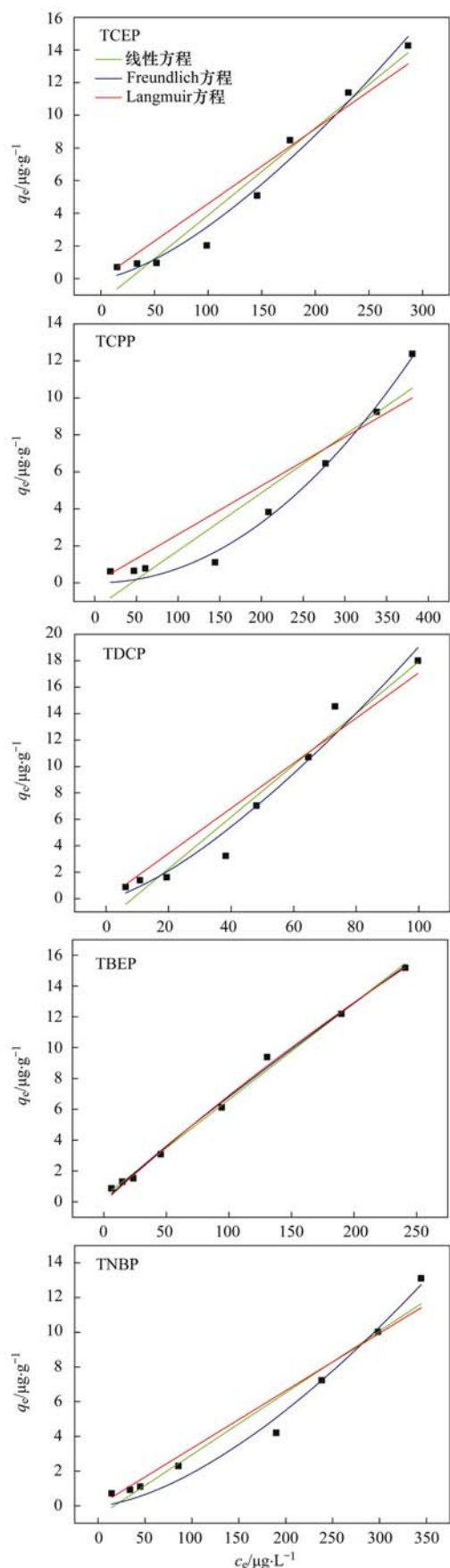


图2 3种等温吸附方程对5种OPEs单体拟合
Fig. 2 Modelling of five OPEs congeners using three absorption isotherm equations

单体均更好地符合 Freundlich 吸附等温方程, 决定系数 R^2 范围为 0.963 ~ 0.995, 说明这 5 种单体均为非线性吸附, Freundlich 等温吸附方程中, n 值通常用来表示吸附质浓度对吸附剂吸附能力的影响, n 值越大表明吸附质浓度对吸附剂吸附能力的影响越大, 当 $n > 1$ 时, 吸附反应为优惠吸附; $n = 1$ 时, 吸附为线性吸附; $n < 1$ 时, 吸附反应为非优惠吸附. 对于 3 种氯代 OPEs (TCEP、TCPP 和 TDCP) 的 n 值分别为 1.455、2.100 和 1.368, 表明实验土壤对它们的吸附均为优惠吸附, 本实验结果与 Cristale 等^[18] 的研究相一致. 本研究中, TBEP 均能很好地符合 3 种吸附等温式 ($R^2 = 0.995$), 在 Freundlich 模型中, 当 $n < 1$, 表明为非优惠吸附, 这说明 TBEP 被快速吸附, 优先占领高吸附点位, 且受体系中其他吸附质竞争作用的影响较小.

有研究表明^[19], 吸附等温线类型及其线性程度在一定情况下与主要吸附机制相一致. 一般来说, 在吸附过程中, 吸附质会优先竞争吸附剂上吸附力较高的点位, 这时分配作用占主导地位, 主要表现为线性吸附, 当吸附剂上吸附力高点位被填满时, 剩下的便是吸附力较小的点位, 这时便表现为非线性吸附. 如图 3 所示为本研究中 5 种 OPEs 单体基于 Freundlich 等温吸附方程的线性拟合 (将 Freundlich 方程两边同时取对数变形为: $\lg(q_e) = n \lg(c_e) + \lg(K_f)$).

从图 3 中可知, 吸附等温线线性拟合的决定系数 R^2 范围为 0.808 ~ 0.973, 均小于 0.99, 表明这 5 种单体均为非线性吸附. 尽管 5 种单体均为非线性吸附, 但 R^2 的差异表明这 5 种单体在吸附过程中对吸附剂高吸附点位的竞争也有所不同. TBEP 的 $R^2 = 0.973$, 为 5 种单体的最高值, 表明其在吸附过程中, 率先占据吸附剂高吸附力点位, 即主要为分配作用, 其 Freundlich 等温吸附方程中的 $n = 0.92$ (略小于 1), 也表明其趋近于线性吸附; TCPP 的 R^2 最小仅为 0.808, 表明其对高吸附点位竞争较弱, 在与其他单体共存下的吸附过程中, 由于吸附剂上高吸附点位被其他单体占据, TCPP 主要被较低吸附点位吸附, 因此主要表现为非线性吸附. 此外由一些研究者提出的多端元反应模型认为土壤/沉积物是高度不均一的吸附剂^[20~23], 且土壤有机质存在“硬碳”和“软碳”两种形态, 他们认为土壤/沉积物对有机物的吸附是由一系列线性的和非线性的吸附反应组合而成, 如果每一项微观的吸附都是线性的, 总的吸附也应该是线性的; 相反, 如果其中有一项或几项吸附是非线性的话, 那么, 整个吸附等温线将是非线性的. 而有机物在“软碳”上的吸

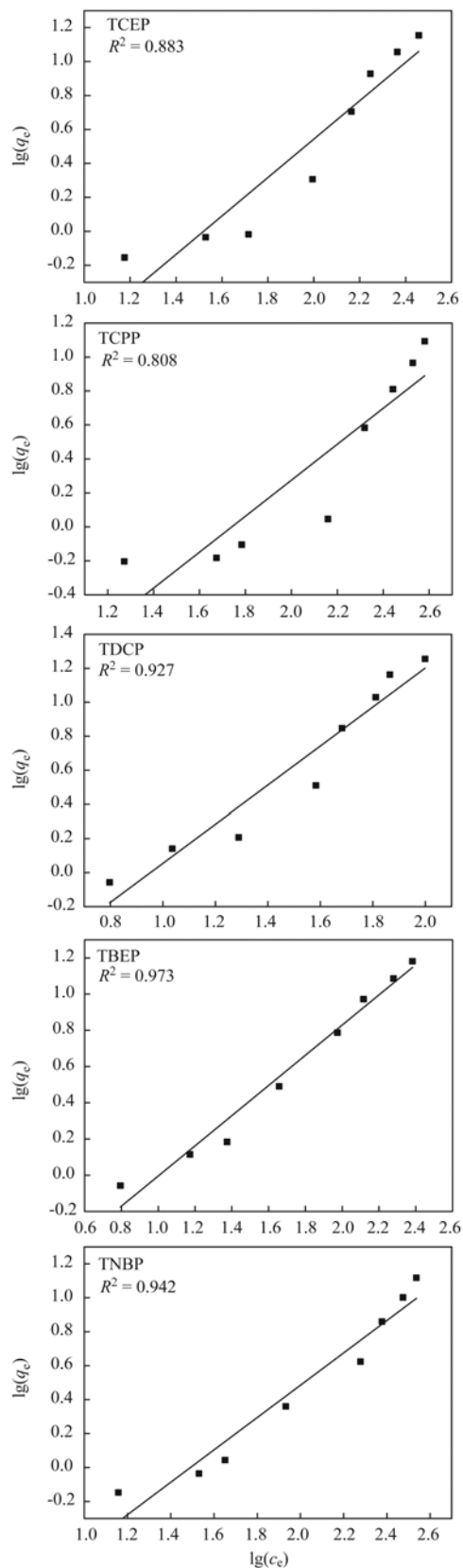


图3 Freundlich 等温吸附方程对 5 种 OPEs 的线性拟合
Fig. 3 Fitting of five OPEs congeners using
Freundlich isotherm equations

附为线性的分配作用,在“硬碳”上的吸附既有线性分配作用又有非线性作用.在本研究中,TBEP 由于具有较高 $\lg K_{ow}$ 和 $\lg K_{oc}$,表明其更易被土壤有机

质吸附,且主要受“软碳”吸附作用影响,因此其等温吸附方程表现更趋于线性吸附;对于 $\lg K_{ow}$ 和 $\lg K_{oc}$ 都较低的 TCEP,有机质对其吸附力较弱,且主要受“硬碳”吸附影响使其表现为较明显的非线性吸附,加之其竞争高吸附力点位能力较弱,因此其等温吸附方程呈现出较显著的非线性吸附^[24,25]

2.2 不同 OPEs 单体平衡分配系数(K_d)相关性分析

本研究对不同初始浓度下各 OPEs 的平衡分配系数 K_d 值作了相关性分析,结果如表 3 所示,3 种氯代 OPEs 单体(TCEP、TCPP 和 TDCP)两两之间具有显著相关性,表明这 3 种单体在水-土壤体系的分配过程具有相似性;TNBP 与 TBEP 之间也呈现显著相关性($r=0.750$, $P<0.05$),同样表明这 2 种单体吸附特征有高关联性.3 种氯代类 OPEs 单体与 2 种烷烃类 OPEs 单体间 K_d 的显著相关性,表明除了 OPEs 各单体的理化性质外,相似分子结构也是影响 K_d 值的因素之一^[3].

表 3 5 种 OPEs 单体平衡分配系数 K_d 值相关性分析

	TCEP	TCPP	TDCP	TNBP
TCPP	0.915 **			
TDCP	0.918 **	0.778 *		
TNBP	0.644	0.815 *	0.378	
TBEP	0.224	0.396	-0.052	0.750 *

2.3 温度对吸附过程的影响

本实验分别考察了在温度为 298、303、308 和 313K 时,实验土壤对 5 种 OPEs 单体的吸附性能影响,结果如图 4 所示,温度对本研究中的 5 种单体的 K_d 值影响较为显著,随着温度升高, K_d 值均呈现出下降的趋势,这是因为吸附反应是一个放热过程,温度升高会降低土壤对 OPEs 的吸附作用,从而使 K_d 值下降.5 种 OPEs 单体的 K_d 最大值都出现在实验所探究温度值的较低点,单体 TBEP 和

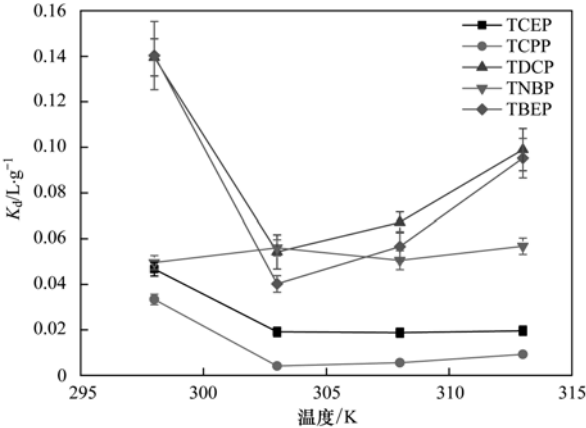


图 4 不同温度下 5 种 OPEs 单体 K_d 变化趋势

Fig. 4 Tendency of the K_d for five OPEs congeners
at different temperatures

TDCEP 的变化趋势较为相似, 总体来说, 这两种单体 K_d 值伴随温度的升高出现先迅速降低后缓慢升高; 而 2 种氯代 OPEs 单体 TCEP 与 TCPP 的 K_d 值随温度的变化趋势相似, 伴随温度的升高, K_d 值先下降, 当下降一定程度时, 它们 K_d 值趋于稳定, 受温度变化的影响较小; 而 TNBP 的 K_d 值随着温度的升高并未呈现出显著的变化, 表明温度的变化对土壤吸附 TNBP 的过程影响不大。

2.4 溶解性有机碳(DOC)对吸附过程的影响

为了探究 DOC 对 OPEs 在水-土壤体系中所扮演角色, 本实验探讨了不同 DOC 浓度(0、40.0、80.0、120.0、160.0 和 200.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对 5 种 OPEs 吸附的影响。结果如图 5 所示, 添加外源 DOC 对土壤吸附各 OPEs 单体的影响不尽相同, 这可能与 OPEs 各单体的性质有关^[18]。TBEP 和 TDCEP 的 K_d 值是受 DOC 影响最为显著的两类单体, 均表现出先迅速降低然后再升高的趋势, 而其他 3 种 OPEs 单体的 K_d 值随着 DOC 的增大并未表现出明显的增高或减少的趋势。当前大量研究表明 DOC 对疏水性有机物(HOCs)的吸附有着重要影响^[17,19], 在水-土壤/沉积物分配体系中, HOCs 实际上会在液相中的水相及 DOC 相和固相的土壤这三相中达到分配平衡。水中的 DOC 会与土壤/沉积物竞争 HOCs, 使得 HOCs 在液相中的浓度增加, 从而导致 HOCs 在土壤/沉积物中的吸附量降低, 因此 K_d 值也随之相应减小。而本研究中所发现的趋势并不符合以上特征, 表明 DOC 在土壤吸附 OPEs 中所扮演的角色可能还很复杂, 当前对于这一行为的研究还很缺乏, 其中的机制还不清楚, 因此还需开展更深入的研究去探明这一关键过程的控制因素。

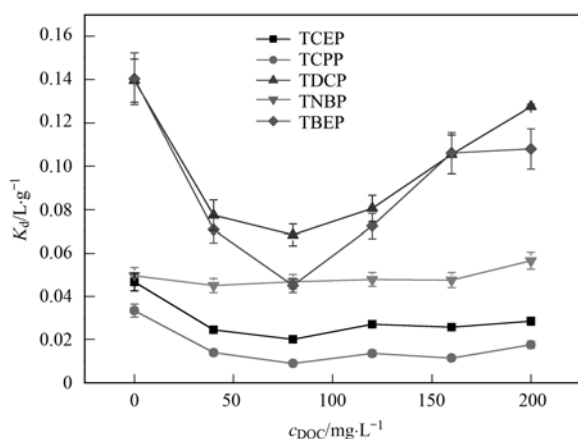


图 5 不同 DOC 浓度下 5 种 OPEs 单体 K_d 变化趋势

Fig. 5 Tendency of K_d for five OPEs congeners with different levels of DOC

3 结论

(1) 5 种单体均能在 12 h 达到吸附平衡并且其

等温吸附线也较为相似, 在进行 3 种等温方程的拟合中发现它们都更符合 Freundlich 方程(决定系数 R^2 范围为 0.963 ~ 0.995), 表明这 5 种单体均为非线性吸附。

(2) 3 种氯代 OPEs(TCEP、TCPP 和 TDCEP)的 $n > 1$ 表明实验土壤对它们为优惠吸附; 而 TBEP 的 $n < 1$, 表明为非优惠吸附。

(3) 通过不同 OPEs 单体分配系数 K_d 相关性分析表明, 3 种氯代类 OPEs 单体与 2 种烷烃类 OPEs 单体间 K_d 显著相关, 说明除了 OPEs 各单体的理化性质外, 相似分子结构也是影响 K_d 值的因素之一。

(4) 温度对本研究中的 5 种单体的 K_d 值影响较为显著, 温度升高会降低土壤对 OPEs 的吸附作用。

(5) TBEP 和 TDCEP 的 K_d 值是受 DOC 影响最为显著的两类单体, 而其他 3 种 OPEs 单体的 K_d 值随着 DOC 的增大并未表现出明显的增高或减少的趋势, 表明 DOC 在土壤吸附 OPEs 中所扮演的角色可能还很复杂, 因此还需开展更深入的研究去探明这一关键环境行为的控制因素。

参考文献:

- [1] Pantelaki I, Voutsas D. Organophosphate flame retardants (OPFRs): a review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment[J]. Science of the Total Environment, 2019, **649**: 247-263.
- [2] Zheng X B, Xu F C, Luo X J, et al. Phosphate flame retardants and novel brominated flame retardants in home-produced eggs from an e-waste recycling region in China[J]. Chemosphere, 2016, **150**: 545-550.
- [3] Wei G L, Li D Q, Zhuo M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure[J]. Environmental Pollution, 2015, **196**: 29-46.
- [4] 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.
- [5] Mizouchi S, Ichiba M, Takigami H, et al. Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses[J]. Chemosphere, 2015, **123**: 17-25.
- [6] Zeng X Y, He L X, Cao S X, et al. Occurrence and distribution of organophosphate flame retardants/plasticizers in wastewater treatment plant sludges from the Pearl River delta, China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, **33** (8): 1720-1725.
- [7] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters[J]. Science of the Total Environment, 2004, **332** (1-3): 155-166.
- [8] 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.
- [9] Peverly A A, O'Sullivan C, Liu L Y, *et al.* Chicago's Sanitary and Ship Canal sediment: polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants, and organophosphate esters [J]. *Chemosphere*, 2015, **134**: 380-386.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(10): 1119-1153.
- [14] Meeker J D, Cooper E M, Stapleton H M, *et al.* Urinary metabolites of organophosphate flame retardants: temporal variability and correlations with house dust concentrations [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, **121**(5): 580-585.
- [15] Zhao F R, Wan Y, Zhao H Q, *et al.* Levels of blood organophosphorus flame retardants and association with changes in human sphingolipid homeostasis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(16): 8896-8903.
- [16] 王文兴, 童莉, 海热提. 土壤污染物来源及前沿问题[J]. *生态环境*, 2005, **14**(1): 1-5.
- Wang W X, Tong L, Hairet. The sources and forward problems of soil pollutants [J]. *Ecology and Environment*, 2005, **14**(1): 1-5.
- [17] 王伟. 疏水性有机污染物在水-土/沉积物体系中的环境行为与归趋[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [18] Cristale J, Álvarez-Martín A, Rodríguez-Cruz S, *et al.* Sorption and desorption of organophosphate esters with different hydrophobicity by soils [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(36): 27870-27878.
- [19] 李竺. 多环芳烃在黄浦江水体的分布特征及吸附机理研究 [D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [20] Weber W J, McGinley P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments [J]. *Environmental science & technology*, 1992, **26**(10): 1955-1962.
- [21] Weber W J, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(3): 881-888.
- [22] Young T M, Weber Jr W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(1): 92-97.
- [23] McGinley P M, Katz L E, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, **27**(8): 1524-1531.
- [24] Pang L, Liu J F, Yin Y G, *et al.* Evaluating the sorption of organophosphate esters to different sourced humic acids and its effects on the toxicity to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, **32**(12): 2755-2761.
- [25] Pang L, Yang P J, Yang H Q, *et al.* Application of Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) core-shell magnetic microspheres for evaluating the sorption of organophosphate esters to dissolved organic matter (DOM) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **626**: 42-47.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul·Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)