Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例

胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2021年1月
第42卷 第1期
Vol.42 No.1

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第42卷 第1期
2021年1月15日

目 次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 …… 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆(1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析 …… 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨(9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 $PM_{2.5}$ 污染特征及溯源 …… 苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝囡, 齐静文(19)
沈阳市冬季大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征及来源解析 …… 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀(30)
保定地区 $PM_{2.5}$ 中重金属元素的污染特征及健康风险评价 …… 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐(38)
基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析:以南京市观测为例 …… 胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翱, 陈文泰, 卢兴东(45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源 …… 高璟赟, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁(55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 …… 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽(65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物VOCs的来源解析 …… 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂(75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区 …… 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林(88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势 …… 赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳(97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析 …… 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城(106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比 …… 岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国(114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟 …… 张冰, 张芊芊, 应光国(127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估 …… 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨(136)
东北小兴凯湖沉积物POPs污染特征及生态风险评价 …… 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮(147)
河南省地表水源中PPCPs分布及生态风险评价 …… 周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫(159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评价 …… 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波(166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评价 …… 刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛(175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 …… 李军, 赵一, 邹胜章, 蓝芙宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼(184)
三峡库区城镇化影响下河流DOM光谱特征季节变化 …… 陈昭宇, 李思悦(195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 …… 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花(204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 …… 张红娜, 崔娜, 申红妙(211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制 …… 闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜(221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素 …… 郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进(234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应 …… 郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆(242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量 …… 邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳(251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响 …… 陈垚, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪(263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 …… 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然(274)
填料对潮汐流人工湿地中CANON作用强化的影响 …… 刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励(283)
FeMnNi-LDHs对水中As(Ⅲ)的吸附性能与机制 …… 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂(293)
硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制 …… 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌(305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征 …… 颉亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远(315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替 …… 李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送(323)
天然富硒土地划定的富硒阈值 …… 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃(333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测 …… 高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩(343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟 …… 戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平(353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险 …… 林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌(359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交籼稻籽粒Cd累积及产量的影响 …… 杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵(368)
三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态和糙米镉砷累积的调控效应 …… 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒(378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响 …… 郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星(386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物镉抗性的影响 …… 郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷(394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性 …… 张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希(403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征 …… 钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉(411)
生物炭对土壤酶活和细菌群落的影响及其作用机制 …… 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺(422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响 …… 张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良(433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应 …… 史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太(443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物生物量碳氮的影响 …… 何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华(450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响 …… 孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔(459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响 …… 杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明(467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响 …… 俞映倞, 王梦凡, 杨桢, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红(477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累 …… 赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇(485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟 …… 阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞(492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析 …… 孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超(501)
《环境科学》征订启事(8) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(233, 352, 421)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第42卷第1期 2021年1月
Vol.42, No.1 Jan., 2021

东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评价

李慧[1,2,3,4], 李捷[1,2,3,4], 宋鹏[4], 程云轩[1,2,3], 焦立新[1,2,3*], 杨亚铮[1,2,3,4]
(1. 中国环境科学研究院湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室,北京 100012; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护饮用水水源地保护重点实验室, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012; 4. 河南科技大学农学院, 洛阳 471000)

摘要: 采用 GC-MS 分析了小兴凯湖表层沉积物多环芳烃(PAHs)、有机氯农药(OCPs)和邻-苯二甲酸酯(PAEs)的污染特征,探讨了污染物的主要来源及生物毒性风险. 结果表明:①小兴凯湖沉积物中 PAHs 含量范围在 82.1 ~ 534.6 ng·g^{-1}之间,西北湖区含量较高. 沉积物中 OCPs 和 PAEs 含量范围分别在 4.8 ~ 50.4 ng·g^{-1}和 33.3 ~ 401.6 ng·g^{-1}之间,东南湖区含量较高; ②沉积物中 PAHs 以 3 ~ 5 环化合物为主(占 85% 以上),主要为燃烧源,其中煤和薪柴燃烧贡献 47%,汽油和柴油燃烧贡献 39%,石油产品泄漏贡献 14%. OCPs 以六氯环己烷(HCH)为主(占 78%),主要来源于新的林丹的使用和少量工业 HCHs 的输入. PAEs 以邻-苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻-苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)为主(占 94%),生活垃圾和工农业生产为其主要来源; ③小兴凯湖沉积物中 PAHs、OCPs 和 PAEs 在东北地区处于低水平污染,相比于国内其他地区的湖泊河流,总体处于低污染水平,目前无生态风险,但部分点位 OCPs 具有中度生态风险.

关键词:持久性有机污染物(POPs); 小兴凯湖; 污染特征; 源解析; 生态风险
中图分类号: X524; X820.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2021)01-0147-12 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.202005131

Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China

LI Hui[1,2,3,4], LI Jie[1,2,3,4], SONG Peng[4], CHENG Yun-xuan[1,2,3], JIAO Li-xin[1,2,3*], YANG Ya-zheng[1,2,3,4]
(1. National Engineering Laboratory of Lake Water Pollution Control and Ecological Restoration Technology, Chinese Resarch Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Protection for Drinking Water Sources, Chinese Resarch Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. National Key Laboratory of Environmental Protection Lake Pollution Control, Chinese Resarch Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. College of Agriculture, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

Abstract: The pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides (OCPs), and phthalate esters (PAEs) in the surface sediments of Xiaoxingkai Lake were analyzed by GC-MS, and the main sources and biological toxicity risks of the pollutants were discussed. The results show that: ① The content of PAHs in the sediments of xiaoxingkai lake ranged from 82.1 to 534.6 ng·g^{-1}, and the concentration of PAHs in the northwestern port of the lake was higher. The content of OCPs and PAEs in the sediments ranged from 4.8 to 50.4 ng·g^{-1} and 33.3 to 401.6 ng·g^{-1}, respectively. The concentration was higher in the southeastern lakes. ② PAHs in the sediments were dominated by 3-5-ring compounds (accounting for more than 85%), which were mainly combustion sources, among which the combustion of coal and firewood contributed 47%, the combustion of gasoline and diesel contributed 39%, and the oil product leakage contributed 14%. The OCPs were mainly HCHs (78%) from the use of new lindane and the input of a small amount of industrial HCHs. The PAEs were mainly dibutyl phthalate (DBP) and diethyl phthalate (2-ethyl hexyl) ester (DEHP; 94%), which were mainly derived from household garbage and common human articles. ③ Compared with other lakes in China, PAHs and PAEs in the sediments of Xiaoxingkai Lake are at a low pollution level, and there is no ecological risk at present, but some OCPs at some points present a moderate ecological risk.

Key words: persistent organic pollutants (POPs); Xiaoxingkai Lake; pollution characteristics; source analysis; ecological risk

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)是一类有机污染物,存在形式有天然和人工合成,它具有高毒性、半挥发性、生物累积性和持久残留性,易通过环境介质(水、大气和生物等)进行长距离迁移,对人体健康和环境存在严重的危害性[1]. 其中多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一种挥发性碳氢化合物,产生于有机物(如:煤、石油和有机高分子化合物等)不完全燃烧时; 有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)为有机化合物,用于防治虫害、植物病等,其成分中包含有机氯元素; 邻-苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)是一类重要的有机化合物,又叫酞酸酯,为邻-苯二甲酸形成酯的统称[2]. 它们在水环境中广泛分布,易经过食物链产生明显的生

收稿日期: 2020-05-13; **修订日期**: 2020-07-09
基金项目: 国家科技基础性工作专项(2015FY110900-005)
作者简介: 李慧(1996 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为湖泊水环境,E-mail:lihui10@126.com
* 通信作者,E-mail:jiaolx@craes.org.cn

物富集作用,对生物体和人体内分泌系统进行干预,阻碍免疫功能并引发生殖发育变异,对生命繁衍具有较大的影响,威胁生物多样性并对整个生态系统造成损害[3].

兴凯湖地处中俄边境,黑龙江省东南部,鸡西市东部,距密山市 35 km,地处北纬 45°20′,东经 132°40′.其分为小兴凯湖和大兴凯湖两部分,小兴凯湖位居北侧属于中国内湖.形状狭长,东西长 35 km,南北宽 4.5 km,总面积 176 km^2,最深处 4 ~ 5 m,平均湖深 1.8 m.

随着小兴凯湖的迅速发展,周边农业、旅游业和养殖业也迅速增多,人类活动对水环境带来了较大影响.小兴凯湖所在的密山市是全国 100 个产煤大县之一,县内有多个煤矿,同时有煤炭、石墨和钾长石等 10 多种高品位矿产资源,这一资源优势对湖内沉积物 POPs 有着重要的影响作用.使小兴凯湖水体生态环境遭到进一步破坏,水体沉积物受到毒害性有机污染物 PAHs 和 OCPs 等日益污染.持久性有机污染物的危害性使它在沉积物中的存在状况和生态风险水平成为了环境领域关注的热点.近年来国内有关沉积物中有机污染物的研究越来越多[4~6],而针对小兴凯湖沉积物中有机污染物的分析研究尚未见报道.本文的研究对象为小兴凯湖表层沉积物中持久性有机污染物,对 PAHs、OCPs 和 PAEs 这 3 种典型有机污染物的分布及组成特征进行分析,对 3 种污染物的来源和风险水平进行探讨,最后对湖区生态环境风险进行评价,以期为小兴凯湖的水环境保护和管理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2017 年 7 月 8 日在小兴凯湖进行表层沉积物样品的采集,选取小兴凯湖有代表性的区域共 15 个采样点,采样点定位使用 GPS 系统,15 个点位分布如图 1,采样工具选用抓斗式采样器,采集 0 ~ 10 cm 表层沉积物,重量约 1 kg,将样品装进金属盒子,进行密封和冷藏,运回实验室后进行后续的处理工作.

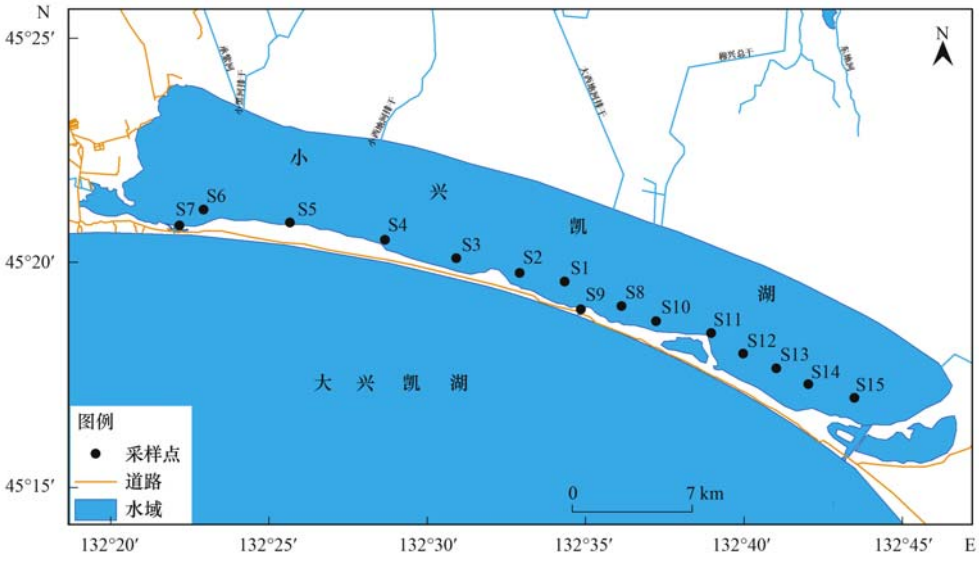

图 1 小兴凯湖 15 个采样点的位置分布

Fig. 1 Location distribution of fifteen sampling sites in Xiaoxingkai Lake

1.2 样品的处理及分析

1.2.1 仪器与试剂

主要仪器:加速溶剂萃取仪(ASE300,DIONEX,USA);固相萃取仪(NAI-FXCQY-12A,上海那艾精密仪器有限公司);12 管水浴氮吹仪(SE-812,帅恩科技有限公司);真空冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司);气相色谱-质谱联用仪(Aglient 7890A-5975C,USA);旋转蒸发仪(R-215,BUCHI Labortechnik);马弗炉(TM-0610P,北京盈安美诚科学仪器有限公司).

主要试剂:PAHs 混合标准溶液、OCPs 混合标准溶液和 PAEs 混合标准溶液购于 o2si 公司(USA);分析纯的浓硫酸、氢氧化钠、硝酸银和无水硫酸钠以及用于玻璃仪器洗涤的试剂甲醇、二氯甲烷和丙酮购于北京化工厂;农残级的二氯甲烷、正己烷、丙酮和甲醇购于 J. T. Baker 公司(USA),壬烷购自 Sigma 公司(USA);柱层层析硅胶(100 ~ 200 目)购自青岛海洋化工厂;碱性氧化铝(100 ~ 200 目)购自国药集团化学试剂有限公司;弗罗里硅土(60 ~ 100 目)购自 Riedel-deHaën 公司(Germany);固相萃取 SPE 小柱 ENVI-18(6 mL)购自 Supelco 公司(USA);GPC 填料购自 bio-rad 公司(USA).

1.2.2　样品前处理及分析条件

冷冻干燥沉积物样品约48 h,研磨过筛后,避光保存在棕色瓶中. PAHs、OCPs 和 PAEs 采用加速溶剂萃取法,分别对沉积物中的有机污染物进行提取. 正己烷和二氯甲烷混合溶液(体积比为 1∶1)为 PAHs 和 OCPs 的萃取溶剂,ASE 提取条件:温度设置为 100℃,压力为 216.7 kPa, 5 min 静态时间, 90 s 氮气吹扫,进行 3 次静态萃取,淋洗体积为 60% 池体积; 丙酮与正己烷的混合溶剂(体积比为 1∶1)为 PAEs 的萃取溶剂,萃取仪载气压力为 0.8 MPa,温度 100℃, 5 min 预加热平衡和静态萃取,萃取池压力为 8.3 ~ 13.7 MPa, 60 s 氮气吹扫,溶剂淋洗体积为 60% 池体积,进行 2 次静态萃取.

PAHs 采用凝胶色谱柱与活化硅胶柱联合净化: ①取 2 g 样品于萃取池中,加入 10 ng 内标 2-FB 静置 2 h 后进行 ASE 萃取,萃取液浓缩至 2 mL 后等待上样. ②在内径 1 cm,长 30 cm 的带有旋塞的玻璃柱中依次加入玻璃棉, 6 g 活化硅胶和 1 cm 厚的无水硫酸钠,用 30 mL 正己烷预淋洗后上样,之后再用 25 mL 2∶3的正己烷/二氯甲烷混合液进行淋洗,收集淋洗液后浓缩至 2 mL 后过 GPC 柱. ③GPC 柱内径为 2.5 cm,填料高 20 cm,流动相为体积比为 1∶1 正己烷/二氯甲烷混合液. 先用 100 mL 流动相进行预淋洗后上样,之后用 60 mL 流动相冲洗杂质,并弃去该集分,最后用 70 mL 流动相洗脱并收集该集分,浓缩至 0.5 mL 待 GC-MS 检测.

OCPs 采用失活硅胶柱和凝胶色谱柱联合净化: ①取 2 g 样品于萃取池中,加入 10 ng 内标 TCMX 静置 2 h 后进行 ASE 萃取,萃取液浓缩至 2 mL 后等待上样. ②内径 1 cm,长 30 cm 的带有旋塞的玻璃柱中依次加入玻璃棉, 6 g 5% 失活硅胶和 1 cm 厚的无水硫酸钠,用 30 mL 正己烷预淋洗后上样,之后再分别用 33 mL 正己烷和 20 mL 二氯甲烷进行洗脱,收集洗脱液并浓缩至 2 mL. ③参照 PAHs 的 GPC 净化方法对 OCPs 进行净化,最后浓缩至 20 μL 待 GC-MS 检测.

PAEs 采用硅胶小柱串联 PSA 小柱净化. 取 2 g 样品,加 1 g 硅藻土作分散剂,使萃取液氮吹浓缩达 2 mL 进行铜粉脱硫,然后进一步净化萃取液,先加入 2 g 无水硫酸钠脱水到串联好的小柱中,再向柱子中加入 20 mL 正己烷,进行活化和上样,后进行 3 次洗脱用丙酮和正己烷混合溶剂(体积比为 1∶1),将采集的洗脱液氮吹浓缩达 1 mL 待 GC-MS 检测.

沉积物中的 PAHs 主要检测 16 种常见的 PAHs,OCPs 主要检测 4 种 HCHs 和 4 种 DDTs 共 8 种 OCPs 同系物,PAEs 主要检测 6 种常见的 PAEs 同系物,具体如表 1 所示.

表 1　小兴凯湖表层沉积物中 PAHs、OCPs 和 PAEs 检测的同系物

Table 1　Same lineage detected by PAHs, OCPs, and PAEs in the surface sediments of Xiaoxingkai Lake

化合物	所测得的同类物质
PAHs	萘(Nap)、二氢苊(Ace)、苊烯(Acy)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、䓛(Chry)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)和苯并[ghi]苝(BghiP)
OCPs	α-六氯环己烷(α-HCH)、β-六氯环己烷(β-HCH)、γ-六氯环己烷(γ-HCH)、δ-六氯环己烷(δ-HCH)、*p*,*p*′-滴滴滴(*p*,*p*′-DDD)、*p*,*p*′-滴滴伊(*p*,*p*′-DDE)、*o*,*p*′-滴滴涕(*o*,*p*′-DDT)和*p*,*p*′-滴滴涕(*p*,*p*′-DDT)
PAEs	邻-苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻-苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻-苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻-苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻-苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)和邻-苯二甲酸二正辛酯(DNOP)

1.3　质量保证与控制(QA/QC)

对 PAHs 和 OCPs 进行质量控制和保证,采用精密度、方法空白和回收率实验. 为避免实验分析中存在误差,实验过程中,一组为 10 个样品,每组样品增加 1 个方法空白,相对标准偏差(RSD) < 20% (n = 6). PAHs 和 OCPs 的加标回收率分别为 68.1% ~ 97.2% 和 72.3% ~ 102.1%. 方法检出限分别为 0.1 ~ 0.4 ng·g^{-1}和 0.7 ~ 6.2 ng·g^{-1}. 对 PAHs 的每个检测样品都添加回收率指示物氘代芘,其回收率为 73.6% ~ 108.4%. PAHs 含量以干重计, 16 种 PAHs 的检出限为 0.11 ~ 0.73 ng·g^{-1}. 有少数的 Nap 在方法空白中被检出(0.2 ng·g^{-1}),最后结果经回收率校正和空白扣除.

对 PAEs 进行质量保证与控制,采用样品平行样、内标法定量、空白加标和方法空白. 每组为 10 个样品,分别设置一个空白加标、基质加标、方法空白和溶剂空白. 每个样品都设有替代标准物,来测方法回收率,回收率介于 63.8% ~ 113.5%,相对标准偏差(RSD, n = 6)均在 20% 以内,可用于实际样品中 PAEs 的测定. 样品均进行 3 次上机测试, 3 次的平行平均值作为最终结果. 方法空白样品仅检出 DEHP,其含量较低,在最后结果中扣除. 定量限为 2.6 ~ 9.2 ng·g^{-1},检出限为 0.1(BBP) ~ 3.0(DBP) ng·g^{-1},空白加标回收率为 73.4% ~ 117.2%,基质加

标回收率 76.5%~119.3%.

1.4 统计分析方法

本研究采用比值法和主成分分析法来分析其来源,并采用沉积物质量基准法(SQGs)对其进行风险评价.

判断沉积物质量的方法为沉积物质量基准法(SQGs)[7]. 在大量实验的基础上,Long 等[8]提出了效应区间低值(effects range low,ERL)和效应区间中值(effects range median,ERM)用于确定河口、海洋沉积物中有机污染物的潜在生态风险. 对生物具有不明显的毒副作用,污染物含量小于 ERL; 偶尔存在负面生态效应,含量在 ERL 与 ERM 之间; 对生物具有毒副作用,可能会存在一定的负面生态效应,污染物含量大于 ERM[9].

2 结果与讨论

2.1 沉积物 PAHs、OCPs 和 PAEs 污染特征

小兴凯湖 15 个采样点表层沉积物中 $\sum$PAHs、$\sum$OCPs 和 $\sum$PAEs 含量的空间分布特征如图 2 所示. 沉积物中 PAHs 含量范围在 82.1~534.6 ng·g^{-1}之间,平均值为 219.2 ng·g^{-1}. 由图 2 可见,S7 和 S9 点位的 $\sum$PAHs 含量较高,S5 和 S8 点位的 $\sum$PAHs 含量较低. 随着小兴凯湖旅游业的发展,湖区周边人类活动较多,S7 点位位于新开流景区和湖湾渔港景区附近,S9 点位 200 m 处有一处宾馆和两处餐厅,且两处距离 119 县道较近,大量游船和车辆的尾气排放均能导致 PAHs 的污染,同时捕鱼使用的机动船只燃油泄漏是加重污染的原因之一. 小兴凯湖附近的煤矿产业对湖区沉积物中的 PAHs 具有一定的影响.

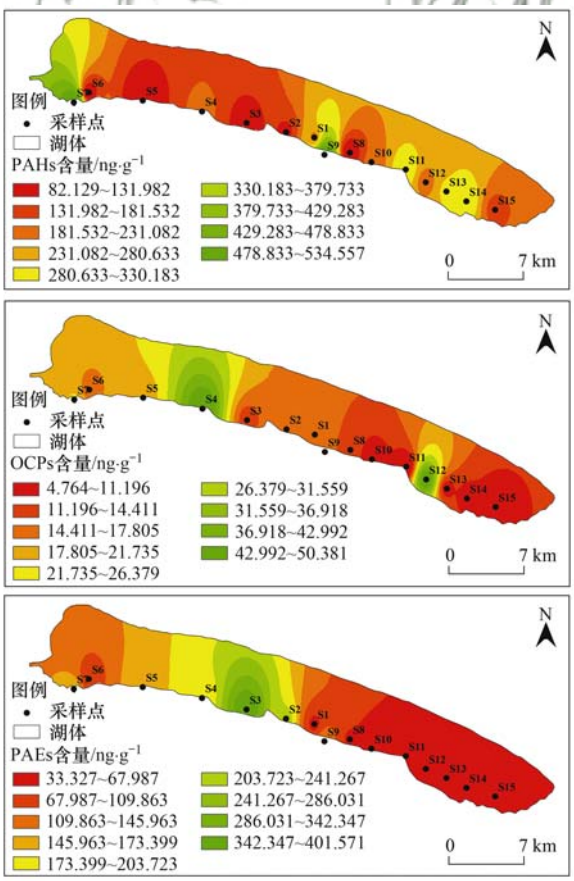

图 2 小兴凯湖 3 类污染物的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of three pollutants in Xiaoxingkai Lake

OCPs 在环境中具有生物积累性和持久性,其主要作为杀虫剂被广泛使用,引起了人们的较多关注[10]. 小兴凯湖沉积物中 OCPs 含量范围在 4.8~50.4 ng·g^{-1}之间,平均值为 17.9 ng·g^{-1}. S4 和 S12 点位的 $\sum$OCPs 含量较高,S10 和 S11 点位的 $\sum$OCPs 含量较低. S4 和 S12 点位主要为 HCHs 的污染,这可能与该点位附近的农林业种植有关. 研究表明工业 HCH 是一种广谱性杀虫剂,可用于防治水稻、蔬菜和果树等多种害虫,其中新林丹可用于拌种、配制毒谷和毒饵,防治蝗蝻、蝼蛄和金针虫等地下害虫和飞蝗,在推荐浓度下对作物无药害[11].

沉积物各点位 $\sum$PAEs 数据如图 2 所示,小兴凯湖西部湖区的 PAEs 含量普遍高于东部湖区. 其中 S3 点位沉积物中 $\sum$PAEs 含量最高,为 401.6 ng·g^{-1},其次为 S2 点位,含量为 215.8 ng·g^{-1},S3 和 S2 点位的 $\sum$PAEs 含量中 DBP 和 DEHP 的含量均高于其他污染物的含量. 相比之下,S1、S10、S11、S12、S13、S14 和 S15 点位的 $\sum$PAEs 含量较低,其中 S14 点位的 $\sum$PAEs 最低,为 33.3 ng·g^{-1}. PAEs 是一类重要的有机化合物,被广泛用于塑料工业,S3 点位位于老战口屯村附近,村民的生活垃圾和生活日常品等塑料制品以及煤化工、农业等都是 PAEs 潜在的污染来源[12].

由表 2 可见,小兴凯湖沉积物中 PAHs 含量范围在 82.1~534.6 ng·g^{-1}之间,平均值为 219.2 ng·g^{-1},在东北地区的湖泊中属于低污染水平,与国内各地区的湖泊水库相比仍属于低污染水平. 在东北地区的湖泊中,小兴凯湖沉积物 PAHs 含量的平均值略高于松花湖(172.9 ng·g^{-1}),但明显低于查干湖(586.5 ng·g^{-1})、呼伦湖(596.5 ng·g^{-1})和药泉湖(507.6 ng·g^{-1})沉积物 PAHs 含量的平均值; 与其他地区相比,小兴凯湖沉积物 PAHs 含量的平均值略高于西南地区的阿哈水库(119.9 ng·g^{-1})和华中地区的大通湖(185.0 ng·g^{-1}),略低于华东地

区的淀山湖(373.4 ng·g^{-1})、西南地区的松华坝水库(274.2 ng·g^{-1})和长江流域的鄱阳湖(394.7 ng·g^{-1}),但明显低于华北地区的衡水湖(875.5 ng·g^{-1})、长江流域的巢湖(899.0 ng·g^{-1})和西南地区的滇池(4 748.0 ng·g^{-1})等其他湖泊河流沉积物 PAHs 含量的平均值.

表 2　国内各地区湖泊、河流沉积物中 PAHs 对比[1)]/ng·g^{-1}

Table 2　Comparison of PAHs in lake and river sediments in different regions of China/ng·g^{-1}

地区	湖泊	年份	PAHs 种类	∑PAHs 含量	平均值	文献
华北地区	本研究(东北)	2017	16	82.1 ~ 534.6	219.2	本研究
	松花湖(东北)	2017	16	23.1 ~ 554.8	172.9	[12]
	查干湖(东北)	2017	16	305.9 ~ 1 214.4	586.5	[13]
	呼伦湖(东北)	2017	16	282.9 ~ 1 056.9	596.5	[13]
	药泉湖(东北)	2014	16	239.9 ~ 710.7	507.6	[14]
	白洋淀	2016	16	163.2 ~ 861.4	—	[9]
	衡水湖	2018	16	394.9 ~ 1 785.4	875.5	[15]
华东地区	骆马湖	2012	16	189.1 ~ 725.9	443.0	[16]
	淀山湖	2015	16	54.6 ~ 1 331.2	373.4	[17]
	东平湖	2013	13	49.4 ~ 133.7	—	[18]
长江流域	太湖	2011	16	262.0 ~ 1 087.0	492.0	[19]
	巢湖	2010	14	116.0 ~ 2 832.2	899.0	[20]
	鄱阳湖	2015	14	327.9 ~ 445.1	394.7	[21]
西南地区	滇池	2011	16	1 492.0 ~ 11 070.0	4748.0	[22]
	松华坝水库	2014	16	155.9 ~ 471.3	274.2	[23]
	百花湖	2010	16	714.8 ~ 1 167.1	862.9	[24]
	阿哈水库	2012	15	107.6 ~ 142.1	119.9	[25]
	红枫湖	2008	16	273.6 ~ 944.3	493.6	[26]
华中地区	大通湖	2008	9	82.0 ~ 310.0	185.0	[27]
	大冶湖	2015	16	35.9 ~ 2 032.7	940.6	[28]

1)"—"表示缺数据

小兴凯湖沉积物中 OCPs 含量范围在 4.8 ~ 50.4 ng·g^{-1}之间,平均值为 17.9 ng·g^{-1},与东北地区和国内其他地区的湖泊水库河流相比属于低污染水平. 由表 3 可见,小兴凯湖沉积物 OCPs 中 HCHs 含量略高于东北地区的辽河、华北地区的官厅水库和玉渊潭、长江流域的太湖和华东地区的千岛湖以及华南地区的北江,但远低于华北地区的衡水湖、长江流域的鄱阳湖和华东地区的扬州城区表层沉积物中的 HCHs 含量; DDTs 含量高于长江流域的太湖,和东北地区的辽河、华北地区的玉渊潭等湖泊河流含量范围接近,但低于华南地区的北江、华北地区的衡水湖等湖泊河流.

表 3　国内各地区湖泊、河流沉积物中 OCPs 对比[1)]/ng·g^{-1}

Table 3　Comparison of OCPs in lake and river sediments in different regions of China/ng·g^{-1}

地区	湖泊	年份	OCPs 总含量	HCHs 含量	DDTs 含量	文献
华北地区	本研究(东北)	2017	4.8 ~ 50.4	0.3 ~ 19.1	nd ~ 7.8	本研究
	辽河(东北)	2009	0.2 ~ 7.4	0.2 ~ 1.1	0.0 ~ 7.0	[29]
	白洋淀	2016	0.9 ~ 2.4	—	—	[9]
	官厅水库	2008	8.5 ~ 24.4	1.1 ~ 7.7	2.9 ~ 10.5	[30]
	玉渊潭	2007	35.0 ~ 94.4	4.2 ~ 7.5	8.1	[31]
	衡水湖	2018	31.5 ~ 40.4	187.0	204.2	[15]
长江流域	鄱阳湖	2011	40.4 ~ 174.1	16.5 ~ 153.6	1.0 ~ 33.4	[32]
	升金湖	2016	nd ~ 6.9	—	nd ~ 5.8	[33]
	太湖	2009	0.0 ~ 1.0	0.0 ~ 0.9	0.0 ~ 0.3	[29]
华东地区	淀山湖	2015	9.3 ~ 51.1	—	—	[17]
	扬州城区	2017	83.6 ~ 9 419.2	6.1 ~ 469.0	6.8 ~ 9244.9	[34]
	青岛海域	2007	2.7 ~ 31.9	2.7 ~ 19.9	nd ~ 15.6	[35]
	千岛湖	2012	0.4 ~ 12.7	nd ~ 1.1	0.2 ~ 12.5	[10]
华南地区	北江	2010	2.7 ~ 62.4	nd ~ 1.7	1.8 ~ 60.3	[36]

1)"—"表示缺数据; nd,表示未检出

沉积物中 PAEs 含量范围在 33.3 ~ 401.6 ng·g^{-1}之间,平均值为 114.0 ng·g^{-1}. 从表 4 可见,沉积物 PAEs 中 DMP、BBP、DEHP 和 DNOP 含量范围普遍小于表中其他河流湖泊,DEP 含量范围略大于松花江和巢湖,DBP 仅大于九龙江. 小兴凯湖沉积物 PAEs 含量与东北地区和国内其他地区的湖泊水库河流相比总体上处于低污染水平. 因此,小兴凯湖沉积物中 PAHs、OCPs 和 PAEs 的污染水平在东北地区处于低水平污染,与国内其他地区的湖泊河流相比,总体处于低污染水平.

表 4 国内各地区湖泊、河流沉积物中 PAEs 对比[1)] /ng·g^{-1}

Table 4 Comparison of PAEs in lake and river sediments in different regions of China/ng·g^{-1}

地区	湖泊	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	文献
东北	本研究	nd ~ 3.1	nd ~ 49.8	14.7 ~ 300.1	nd ~ 2.9	nd ~ 6.9	4.8 ~ 93.4	本研究
	松花湖	nd ~ 248.1	nd ~ 166.2	12.0 ~ 496.4	nd ~ 268.2	7.7 ~ 334.0	nd ~ 549.4	[12]
华东	松花江(哈尔滨)	25.2 ~ 87.8	26.7 ~ 38.2	58.1 ~ 881.2	nd ~ 96.3	227.1 ~ 566.5	nd ~ 377.4	[37]
	九龙江	nd ~ 4.0	nd ~ 6.0	3.0 ~ 230.0	—	33.0 ~ 1 280.0	—	[38]
	东海海域	13.4 ~ 742.0	49.4 ~ 355.0	55.6 ~ 4 349.5	—	—	0.1 ~ 90.1	[39]
	太湖运河	44.0 ~ 71.0	64.0 ~ 244.0	1 640.0 ~ 2 450.0	5.0 ~ 24.0	320.0 ~ 4 970.0	8.0 ~ 11.0	[40]
长江	青岛海域	1.7 ~ 95.4	nd	nd ~ 2 744.3	nd	nd ~ 3 209.8	nd	[41]
	巢湖	6.0 ~ 1 336.0	1.0 ~ 42.0	80.0 ~ 2 627.0	0.4 ~ 286.0	31.0 ~ 1 820.0	0.2 ~ 29.0	[42]
华南	太湖	950.0 ~ 3 500.0	590.0 ~ 2 290.0	500.0 ~ 1 750.0	420.0 ~ 1 300.0	550.0 ~ 4 770.0	480.0 ~ 16 200.0	[43]
	珠江三角洲	1.0 ~ 19.0	1.0 ~ 91.0	42.0 ~ 5 030.0	nd ~ 113.0	415.0 ~ 29 500.0	nd ~ 181.0	[44]
	钦州湾	47.0	2 212.0	580.0	241.0	3 932.0	—	[45]

1)"—"表示缺数据; nd,表示未检出

2.2 沉积物 PAHs、OCPs 和 PAEs 化合物组成及来源解析

在小兴凯湖沉积物样品中 16 种 PAHs、8 种 OCPs 和 6 种 PAEs 同系物均有不同程度地检出. 由图 3 可见 PAHs 各组分中,ω(Phe)最高(平均值为 33.4 ng·g^{-1}),其次为 ω(BaP)(平均值为 31.0 ng·g^{-1}),ω(DahA)最低(平均值为 0.8 ng·g^{-1}). 根据苯环个数对 PAHs 进行分类,不同环数 PAHs 占比大小依次为 3 环 > 4 环 > 5 环 > 6 环 > 2 环(见图 4),其中,PAHs 组分中,高环(4 ~ 6 环)ω(PAHs)普遍高于低环(2 环和 3 环),这主要是因为高环 PAHs 与低环 PAHs 相比,其亲脂性与疏水性更强,较难降解. 使其易在沉积物中累积[46],导致小兴凯湖沉积物中的高环芳烃含量更高.

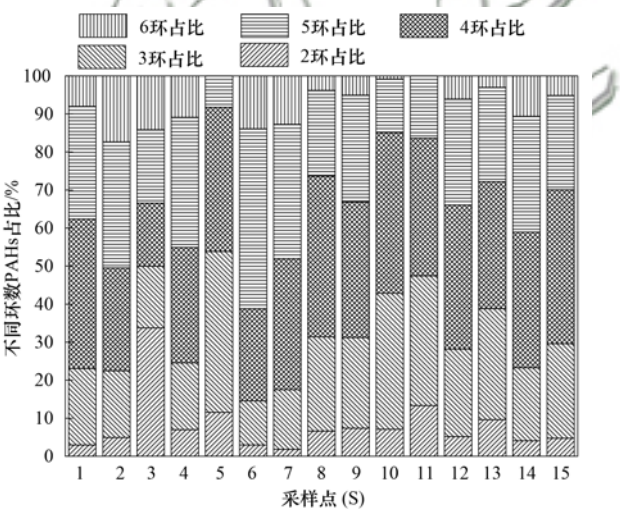

图 4 小兴凯湖 15 个采样点的 PAHs 不同环数含量占比分布

Fig. 4 Proportion of PAHs content of different ring numbers at fifteen sampling points in Xiaoxingkai Lake

OCPs 中 HCHs 的检出率均为 100%, DDTs

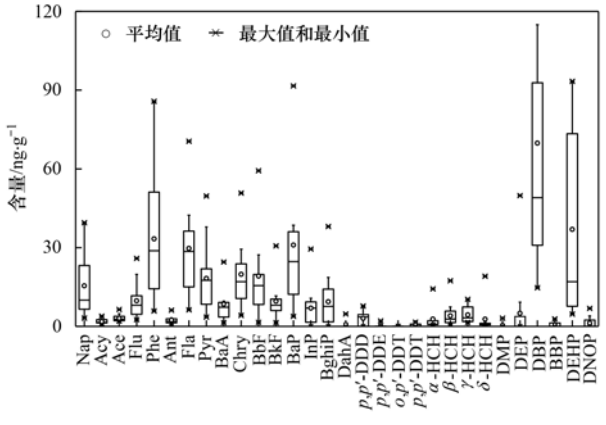

图 3 3 类污染物的检出情况

Fig. 3 Detection of class three pollutants

(p,p'-DDD、p,p'-DDE、o,p'-DDT 和 p,p'-DDT)的检出率分别为 73%、53%、60% 和 67%. 各组分中,ω(γ-HCH)最高(平均值为 4.4 ng·g^{-1});其次为 ω(β-HCH)平均值为 4.0 ng·g^{-1}; ω(o,p'-DDT)最低(平均值为 0.1 ng·g^{-1}). 如图 5 所示,HCHs 和 DDTs 的占比差别较大, $\sum$HCHs 为 210.5 ng·g^{-1},约占 OCPs 总量的 78.4%, $\sum$DDTs 为 57.9 ng·g^{-1},约占 OCPs 总量的 21.6%,因此 OCPs 含量以 HCHs 为主.

6 种 PAEs 组分按质量分数大小排序依次为 DBP > DEHP > DEP > DNOP > BBP > DMP,各组分在

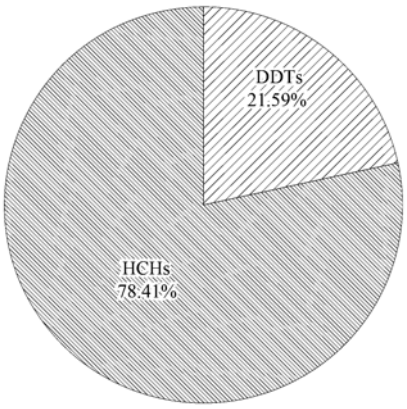

图 5　小兴凯湖沉积物中 OCPs 同系物分布

Fig. 5　Distribution of the concentrations of OCPs in the surface sediments of Xiaoxingkai Lake

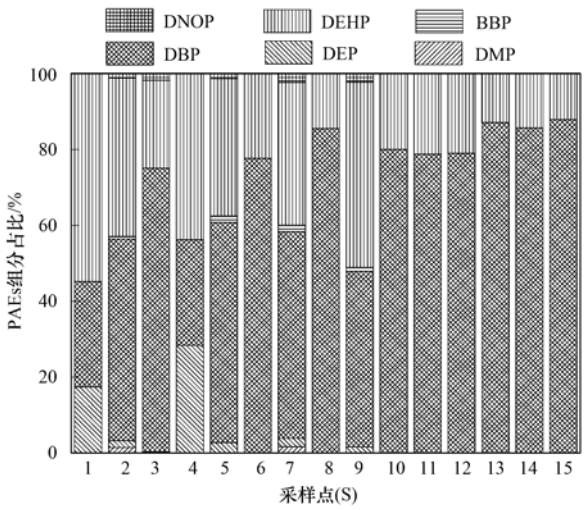

图 6　小兴凯湖沉积物中 PAEs 组分的占比情况

Fig. 6　Proportion of PAEs in the sediments of Xiaoxingkai Lake

不同点位占比存在差异性,如图 6 所示, 15 个采样点中 S6、S8、S10、S11、S12、S13、S14 和 S15 点位只有 DBP 和 DEHP 两种化合物检出,剩余 7 个点位 6 种化合物均有不同程度地检出. PAEs 中 DBP 和 DEHP 的检出率为 100%,为 PAEs 的主要组分. 因 DBP 和 DEHP 在工业生产中用途较广. 而 DMP 辛醇-水系数较小,较难被有机质吸附,其质量分数不高[47,48].

PAHs 来源较复杂,不同成因的 PAHs 在构造和组分上存在差异,因此采用一些同分异构体比值[Ant/(Ant + Phe)、Fla/(Fla + Pyr)、BaA/(BaA + Chry)和 InP/(InP + BghiP)]来指示 PAHs 在环境介质中的来源(见表 5)[49]. 由图 7 可见,表明小兴凯湖沉积物中 PAHs 主要为燃烧源,部分地区存在石油源. 15 个采样点中,受石油燃烧、煤及生物质燃烧影响的有 4 个点位,有 11 个点位受石油燃烧源、石油源、生物质及煤燃烧源的共同影响. 通过同分异构体分子比值,可看出石油燃烧源、石油源、生物质及煤燃烧源对小兴凯湖表层沉积物中的 PAHs 均有作用.

表 5　PAHs 源解析比值

Table 5　Source resolution discrimination of PAHs

项目	石油源	石油燃烧源	煤及生物质燃烧源
Ant/(Ant + Phe)	<0.1	>0.1	
Fla/(Fla + Pyr)	<0.4	0.4 ~ 0.5	>0.5
InP/(InP + BghiP)	<0.2	0.2 ~ 0.5	>0.5
BaA/(BaA + Chry)	<0.2	0.2 ~ 0.35	>0.35

为了明确小兴凯湖沉积物中 PAHs 主要污染来源贡献,进一步对所有沉积物样品中 16 种 PAHs 化合物进行了主成分和多元线性逐步回归分析,主成分分析结果主要包括 3 个提取因子对总方差的解释累计达到 91%. 由图 8 可见,第 1 主成分(PC1)以 Flu、Phe、Fla 和 Pyr 载荷最高(>0.88),主要代表了煤和薪柴燃烧来源,贡献率为 47%;第 2 主成分(PC2)以高分子量的 InP 和 BghiP 载荷最高(>0.97),主要代表了汽油和柴油燃烧来源[50],贡献率为 39%,第 3 主成分(PC3)以最高载荷为 Nap(0.93). 主要代表了石油产品泄漏来源,贡献率为 14%. 作为煤炭资源丰富的城市,村民冬季燃煤取暖

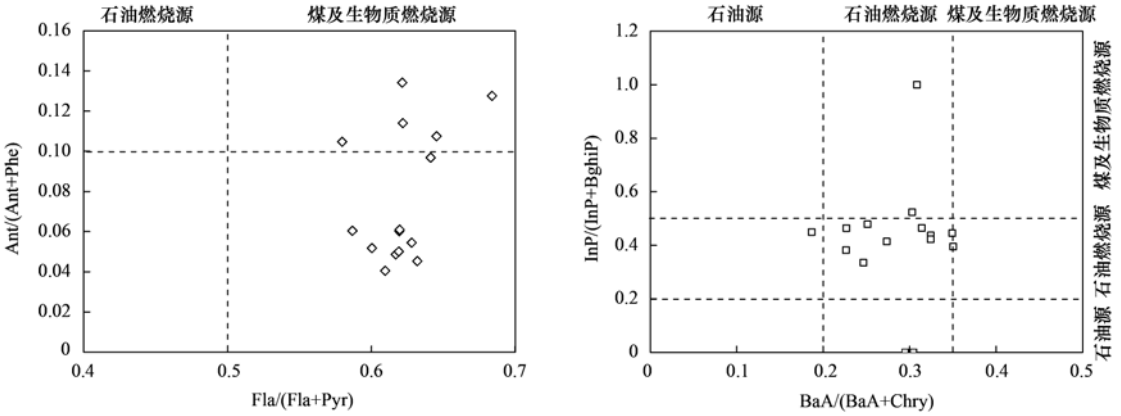

图 7　小兴凯湖 PAHs 来源分析

Fig. 7　Source analysis of PAHs in Xiaoxingkai Lake

等活动产生的污染是 PAHs 的主要来源. 此外村民捕鱼和景区中使用的船舶以及旅客车辆所造成的尾气排放、油料泄漏等不同程度造成 PAHs 的污染,主要受大量的船只和车辆燃油带来的石油燃烧源影响.

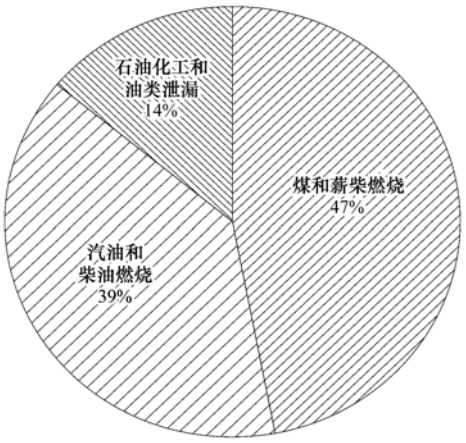

图 8 小兴凯湖 PAHs 燃烧源分析

Fig. 8 Analysis of the burning sources of PAHs in Xiaoxingkai Lake

当沉积物 OCPs 中 α-HCH/γ-HCH 比值在 0.2 ~1.0 之间时,表示存在林丹的污染; 当该值在 4 ~ 15 之间时,说明其可能来源于工业 HCHs 的输入. 在 HCHs 各异构体中,β-HCH 具有最强的稳定性和抗降解能力,高 β-HCH 含量表明污染多来源于历史输入[51]. 在所有的样品中 HCHs 的 4 种异构体均有检出,α-HCH > γ-HCH > δ-HCH > β-HCH 为其在环境中的生物降解速率,β-HCH 比例越高,表明其存在于环境中的时间越长,同时 α-HCH/γ-HCH 比值可评判新的 γ-HCH 输入是否存在于环境中,有新的 γ-HCH 输入,则 α-HCH/γ-HCH 小于 1. 由表 6 可见,小兴凯湖沉积物中 α-HCH/γ-HCH 为 0.08 ~ 1.93,平均值 0.54,大多集中在 1.10 之内,表明小兴凯湖沉积物中 HCHs 污染主要来源于新林丹的使用,也有少量工业 HCHs 的输入. 在自然环境中,好氧条件下 DDTs 被微生物降解为 p,p'-DDE,厌氧条件下可降解为 p,p'-DDD,若存在持续输入,则 DDT 在 $\sum$DDTs 中的相对含量就会保持较高的水平; 相反,DDT 降解产物的相对含量就会高. 因此,可用 (DDD + DDE)/ $\sum$DDTs 来确定 DDT 的来源和降解水平,当数值大于 0.5,说明其可能主要来于土壤中长时间分化残留的 DDT,比值低说明有新 DDT 输入. 沉积物样品 (DDD + DDE)/DDTs 比值范围为 0.00 ~0.14,比值均小于 0.5,说明小兴凯湖沉积物中 DDTs 污染主要受新的 DDTs 输入影响. 表示 DDTs 降解条件可用 DDE/DDD,比值小于 1,DDT 主要被厌氧微生物降解; 比值大于 1,则主要被好氧微生物降解. 结果表明,小兴凯湖采集的沉积物样品 DDE/DDD 比值范围为 0.00 ~0.03,比值均小于 1,说明小兴凯湖沉积物中的 DDT 主要被厌氧微生物降解.

表 6 各采样点沉积物 OCPs 的来源比值

Table 6 Source ratio of sediment OCPs at each sampling point

项目	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15
α-HCH/γ-HCH	0.36	0.46	0.17	1.93	0.35	0.32	0.08	0.14	0.18	0.46	0.51	1.81	0.48	0.33	0.53
(DDD + DDE)/ $\sum$DDTs	0.14	0.08	0.06	0.00	0.00	0.08	0.06	0.07	0.11	0.03	0.00	0.04	0.06	0.07	0.04
DDE/DDD	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00

根据小兴凯湖 15 个点位沉积物 PAEs 的组分结构不同,可将 15 个点位分为 S1 ~S7、S9 点位(西部湖区)和 S8、S10 ~S15 点位(东部湖区)两个部分进行分析. 西部湖区的 8 个点位中 6 种化合物均有不同程度的检出,因此采用主成分分析法来分析小兴凯湖沉积物中的 PAEs 来源,结果如图 9 所示,对沉积物样品均提取出 3 个主成分,每个主成分(PC)的特征值均大于 1,方差贡献率分别是 45%、25% 和 19%, 累积达 89%. 在 PC1 中,DBP、DNOP 和 DEHP 呈现很高的正载荷,PC2 中 DMP 和 BBP 载荷最高,PC3 中 DEP 载荷最高. 其中 DEP 和 DBP 广泛存在于个人护理产品的添加剂中,DMP 和 DBP 也是生活垃圾中的主要 PAEs 类污染物(例如化妆品、玩具、塑料容器等),BBP 和 DNOP 则主要用于合成墨水、皮革、密封剂和粘合剂,由此可知,小兴凯湖西部湖区的沉积物 PAEs 的主要来源可能为生活垃圾和人类日常用品. 由于小兴凯湖东部湖区的 7 个点位中只检出了 DBP 和 DEHP 两种化合物,而 DEHP 主要用于聚合物工业生产中的增塑剂和应用于农业生产,作为黑白塑料薄膜的主要成分. 因此可知东部湖区 PAEs 的来源主要为生活垃圾和工农业生产. 15 个点位沉积物 PAEs 中均检出了 DBP 和 DEHP 两种化合物,但每个点位的含量存在差异性,西部湖区 DBP 和 DEHP 含量普遍高于东部湖区,而东部湖区只含有其两种化合物且含量较低,这可能与小兴凯湖西部湖区的风景区和村民人口数量较多,而东部湖区人类活动较少但有部分农业种植和工业生产有一定的关系.

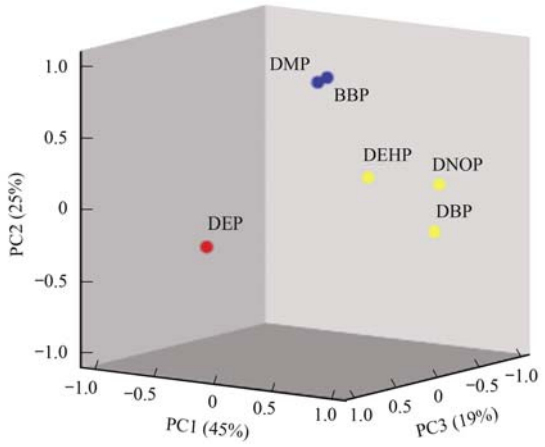

图 9　小兴凯湖西部湖区 PAEs 主成分分析载荷

Fig. 9　PAEs principal component analysis load in the western lake district of Xiaoxingkai Lake

2.3　沉积物 PAHs、OCPs 和 PAEs 生态风险评价

用 SQGs 评估小兴凯湖表层沉积物中 PAHs 的生物毒性效应，小兴凯湖沉积物中 16 种 PAHs 的含量与对应的 ERL 和 ERM 如表 7 所示. 其中 InP 无最低安全值，只要存在于环境中就会产生毒副作用. 但是 InP 有一定含量的检出，应引起重视；根据风险评价标准可知 S7 和 S9 点位的化合物 Flu 的含量处于 ERL ~ ERM 之间，说明 Flu 在小兴凯湖中存在轻度污染，其它化合物的含量以及 $\sum$PAHs 残留量远低于 ERL，因此，小兴凯湖沉积物中 PAHs 总体上处于较低的生态风险水平，建议在今后的生态环境保护中加强对 Flu 的监测与防控.

OCPs 生态风险评价方式与 PAHs 评价方式相同(表 7)，结果表明，小兴凯湖沉积物中，2 种 DDTs 单体和 $\sum$DDTs 含量在 ERL 和 ERM 之间，说明存在一定的生态风险. 因此，小兴凯湖 15 个点位中有 10 个点位的 *p*,*p*′-DDD 含量超过 ERL，在 ERL ~ ERM 之间；有 3 个点位的 *p*,*p*′-DDT 含量超过 ERL，在 ERL ~ ERM 之间；有 9 个点位的 $\sum$DDTs 含量在 ERL ~ ERM 之间. 因此，小兴凯湖沉积物中 OCPs 总体生态风险处于中低等水平，同时建议加强对 DDTs 的防控监测.

表 7　小兴凯湖沉积物中 PAHs、OCPs 生态风险评价[1)]

Table 7　Ecological risk assessment of PAHs and OCPs in the sediments of Xiaoxingkai Lake

沉积物种类	项目	ERL	ERM	含量/ng·g^{-1}	评价结果在(ERL ~ ERM)的点位
PAHs	Nap	160	2 100	3.2 ~ 39.5	/
	Acy	16	500	0.4 ~ 3.9	/
	Ace	44	640	1.9 ~ 6.5	/
	Flu	19	540	2.6 ~ 25.9	S7 和 S9
	Phe	240	1 500	5.9 ~ 85.7	/
	Ant	85.3	1 100	0.7 ~ 6.2	/
	Fla	600	5 100	6.4 ~ 70.5	/
	Pyr	665	2 600	3.6 ~ 49.7	/
	BaA	261	1 600	1.5 ~ 24.5	/
	Chry	384	2800	4.2 ~ 50.8	/
	BbF	320	1 880	1.6 ~ 59.3	/
	BkF	280	1 620	1.4 ~ 30.7	/
	BaP	430	1 600	3.8 ~ 91.6	/
	InP	NA	NA	0.0 ~ 29.5	/
	BghiP	430	1 600	0.0 ~ 38.0	/
	DahA	63.4	260	0.0 ~ 4.8	/
OCPs	*p*,*p*′-DDD	2	20	0.0 ~ 7.8	S1、S2、S3、S6、S7、S8、S9、S13、S14 和 S15
	p,*p*′-DDE	2.2	27	0.0 ~ 2.1	/
	o,*p*′-DDT	1	7	0.0 ~ 0.1	/
	p,*p*′-DDT	1	7	0.0 ~ 1.6	S1、S3 和 S7
	$\sum$PAHs	4 022	44 792	37.1 ~ 617.2	/
	$\sum$DDTs	3	46.1	0.0 ~ 9.0	S1、S2、S3、S6、S7、S8、S9、S13 和 S14

1)“/”表示未检出

本研究中，采用 Van Wezel 等[52]确定的两种 PAEs 的 ERL 值和美国颁布的环境质量标准对小兴凯湖表层沉积物中的 PAEs 进行生态风险评价，结果如表 8 所示. 小兴凯湖表层沉积物中 PAEs 的 6 种污染物均未超过 ERL 值和美国华盛顿州颁布的质量警戒水平，表明 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 这 6 种 PAEs 污染物没有生态风险，潜在危害小. 但是 S3 点位的 DBP 含量相当其他单体而言较高，存在生态风险. 但从整体分析，小兴凯湖表层沉积物中 PAEs 暂时没有生态风险，DBP 和 DEHP 的

含量相当其他单体来说含量较高,尤其是 DBP,应予以重视.

表 8 小兴凯湖表层沉积物中 PAEs 的风险评价[1)] **/ng·g^{-1}**

Table 8 Risk evaluation of PAEs in the surface sediments of Xiaoxingkai Lake/ng·g^{-1}

化合物	ERL	警戒标准	含量范围	平均含量
DMP	—	610	0.0 ~ 3.1	0.4
DEP	—	610	0.0 ~ 49.8	5.0
BBP	—	610	0.0 ~ 2.9	0.6
DNOP	—	610	0.0 ~ 6.9	1.3
DBP	700	610	14.7 ~ 300.1	69.8
DEHP	1 000	610	4.8 ~ 93.4	36.9

1)"—"表示缺数据

3 结论

(1)沉积物中 PAHs、OCPs 和 PAEs 的含量范围分别是 82.1 ~ 534.6、4.8 ~ 50.4 和 33.3 ~ 401.6 ng·g^{-1}. 其中 PAHs 以高环数为主,高环芳烃(4 ~ 6 环)占比约 62.5%,单体中 Phe 占比最高,达到 15.2%; OCPs 中 HCHs 和 DDTs 的占比差别较大, $\sum$HCHs 为 210.5 ng·g^{-1},约占 OCPs 总量的 78.4%, $\sum$DDTs 为 57.9 ng·g^{-1},约占 OCPs 总量的 21.6%,因此 OCPs 含量以 HCHs 为主,其中 γ-HCH 和 β-HCH 占有较高比例; PAEs 在 15 个点位中 6 种化合物的组分特征存在差异性,西部湖区 6 种化合物均有检出,东部湖区只含有 DBP 和 DEHP 两种化合物,PAEs 的主要组分为 DBP 和 DEHP,占比分别为 61.3% 和 32.4%.

(2)PAHs 来源较复杂,石油燃烧源、石油源、生物质及煤燃烧源均对其有影响,主要以燃烧源为主,部分地区也存在石油源; 沉积物 OCPs 中的 DDTs 含量主要受新 DDTs 源输入的影响,DDT 主要被厌氧微生物降解,HCHs 污染主要来源于新的林丹的使用,也有少数工业 HCHs 的输入; 而沉积物 PAEs 的污染在西部湖区可能主要来源于生活垃圾和人类日常用品,东部湖区 PAEs 的来源主要为生活垃圾和工农业生产.

(3)研究结果表明,小兴凯湖沉积物中 PAHs、OCPs 和 PAEs 在东北地区处于低水平污染,与国内其他地区的湖泊河流相比,总体处于低污染水平,目前无生态风险,但部分点位 OCPs 具有中度生态风险,应加强监控.

参考文献:

[1] 员晓燕, 杨玉义, 李庆孝, 等. 中国淡水环境中典型持久性有机污染物(POPs)的污染现状与分布特征[J]. 环境化学, 2013, **32**(11): 2072-2081.
Yuan X Y, Yang Y Y, Li Q X, *et al*. Present situation and distribution characteristics of persistent organic pollutants in freshwater in China[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(11): 2072-2081.

[2] 周京花, 马慧慧, 赵美蓉, 等. 持久性有机污染物(POPs)生殖毒理研究进展——从实验动物生殖毒性到人类生殖健康风险[J]. 中国科学: 化学, 2013, **43**(3): 315-325.
Zhou J H, Ma H H, Zhao M R, *et al*. Health implications of POPs on mammal and human reproduction[J]. Scientia Sinica Chimica, 2013, **43**(3): 315-325.

[3] 朱才众, 熊鸿燕. 环境持久性毒物研究进展概述[J]. 疾病控制杂志, 2005, **9**(4): 331-335.
Zhu C Z, Xiong H Y. Research progress of persistent toxic substances[J]. Chinese Journal of Disease Control and Prevention, 2005, **9**(4): 331-335.

[4] Grice B A, Nelson R G, Williams D E, *et al*. Associations between persistent organic pollutants, type 2 diabetes, diabetic nephropathy and mortality[J]. Occupational & Environmental Medicine, 2017, **74**(7): 521-527.

[5] Herzig R, Lohmann N, Meier R. Temporal change of the accumulation of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lichens in Switzerland between 1995 and 2014[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(11): 10562-10575.

[6] 李霞, 王东红, 王金生, 等. 北京市枯水季和丰水季水源水中持久性有机污染物的水平分析[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(2): 437-442.
Li X, Wang D H, Wang J S, *et al*. Analysis of persistent organic pollutants (POPs) levels in dry and wet seasons in source water of municipal waterworks in Beijing[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(2): 437-442.

[7] 张明, 唐访良, 吴志旭, 等. 千岛湖表层沉积物中多环芳烃污染特征及生态风险评价[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(1): 253-258.
Zhang M, Tang F L, Wu Z X, *et al*. Pollution characteristics and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Xin'anjiang Reservoir[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(1): 253-258.

[8] Long E R, MacDonald D D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 1998, **4**(5): 1019-1039.

[9] 高秋生, 焦立新, 杨柳, 等. 白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1616-1627.
Gao Q S, Jiao L X, Yang L, *et al*. Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Baiyangdian Lake[J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1616-1627.

[10] 陈峰, 唐访良, 徐建芬, 等. 千岛湖表层沉积物中有机氯农药的残留特征及生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2014, **26**(4): 593-599.
Chen F, Tang F L, Xu J F, *et al*. Residue characteristics and ecological risk assessment of organochlorine pesticide (OCPs) in the surface sediments of Lake Qiandao[J]. Journal of Lake Sciences, 2014, **26**(4): 593-599.

[11] 刘翠翠, 何洁妮, 仇雁翎, 等. 黄浦江水相中有机氯农药的污染特征分析[J]. 环境化学, 2017, **36**(4): 849-857.
Liu C C, He J N, Qiu Y L, *et al*. Pollution status analysis of organochlorine pesticides in Huangpu river water[J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(4): 849-857.

[12] 崔志丹, 冯建国, 焦立新, 等. 松花湖表层沉积物中 PAHs 及 PAEs 污染特征[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(9): 1531-1539.

Cui Z D, Feng J G, Jiao L X, *et al*. Pollution history and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Hulun Lake and Chagan Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(9): 1531-1539.

[13] 张科. 呼伦湖和查干湖沉积物多环芳烃污染历史与来源分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2019.
Zhang K. Pollution History and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Hulun Lake and Chagan Lake[D]. Harbin: Harbin Normal University, 2019.

[14] 曾颖. 五大连池药泉湖表层沉积物中多环芳烃的分布及来源解析[J]. 黑龙江科学, 2015, **6**(2): 20-21.
Zeng Y. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediment of Wudalianchi Drug Spring Lake[J]. Heilongjiang Science, 2015, **6**(2): 20-21.

[15] 张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 等. 衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1357-1367.
Zhang J W, Wei J, Lü Y F, *et al*. Occurrence and ecological risk assessment of typical persistent organic pollutants in Hengshui Lake[J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1357-1367.

[16] 刘抗, 郑曦, 韩宝平. 骆马湖表层沉积物中多环芳烃的源解析[J]. 江苏师范大学学报(自然科学版), 2012, **30**(2): 65-68.
Liu K, Zheng X, Han B P, *et al*. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of Luoma Lake[J]. Journal of Jiangsu Normal University (Natural Science Edition), 2012, **30**(2): 65-68.

[17] 杜威宁, 刘敏, 朱俊敏, 等. 淀山湖沉积物 PAHs 季节分布与风险度指数评价[J]. 中国环境科学, 2019, **39**(9): 3999-4006.
Du W N, Liu M, Zhu J M, *et al*. Season distribution characteristics and the risk index assessment of PAHs in surface sediments of Dianshan Lake[J]. China Environmental Science, 2019, **39**(9): 3999-4006.

[18] 刘海珍, 刘道辰, 陈诗越. 东平湖表层沉积物中 PAHs 来源分析及生态风险评价[J]. 环境工程, 2014, **32**(1): 126-129.
Liu H Z, Liu D C, Chen S Y. The sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments of Dongping Lake[J]. Environmental Engineering, 2014, **32**(1): 126-129.

[19] 余云龙, 李圆圆, 林田, 等. 太湖表层沉积物中多环芳烃的污染现状及来源分析[J]. 环境化学, 2013, **32**(12): 2336-2341.
Yu Y L, Li Y Y, Lin T, *et al*. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Taihu Lake[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(12): 2336-2341.

[20] 宁怡, 柯用春, 邓建才, 等. 巢湖表层沉积物中多环芳烃分布特征及来源[J]. 湖泊科学, 2012, **24**(6): 891-898.
Ning Y, Ke Y C, Deng J C, *et al*. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment in Lake Chaohu[J]. Journal of Lake Sciences, 2012, **24**(6): 891-898.

[21] 李琴. 鄱阳湖生态经济区典型城市多介质中 PAHs 分布特征及风险[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
Li Q. Mufti-media distribution and risks of PAHs in the typical city of Poyang Lake ecological economic zone[D]. Nanchang: Nanchang University, 2016.

[22] 孙盼盼, 谢标, 周迪, 等. 滇池流域宝象河水库沉积物中多环芳烃的垂直分布特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(10): 3615-3622.
Sun P P, Xie B, Zhou D, *et al*. Vertical profile and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from Baoxianghe Reservoir in Dianchi Watershed[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(10): 3615-3622.

[23] 成淑妍, 马晓华, 万宏滨, 等. 昆明松华坝水库沉积物中 PAHs 垂直分布特征及其来源[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(4): 593-600.
Cheng S Y, Ma X H, Wan H B, *et al*. Vertical Distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Songhuaba Reservoir in Kunming City[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(4): 593-600.

[24] 李勇, 董娴, 张颂富, 等. 百花湖水库表层沉积物中 PAHs 生态风险评价[J]. 湖北农业科学, 2013, **52**(6): 1280-1283.
Li Y, Dong X, Zhang S F, *et al*. Ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Baihua Reservoir, Guizhou Province[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2013, **52**(6): 1280-1283.

[25] 谷超, 袁培耘, 梁隆超, 等. 阿哈水库表层沉积物中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价[J]. 河南农业科学, 2014, **43**(10): 58-61.
Gu C, Yuan P Y, Liang L C, *et al*. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Aha Reservoir[J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2014, **43**(10): 58-61.

[26] 罗世霞, 朱淮武, 张笑一, 等. 红枫湖表层沉积物中多环芳烃的分布及来源分析[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2009, **33**(1): 119-123.
Luo S X. Zhu H W, Zhang X Y, *et al*. Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments from Hongfeng Lake[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science), 2009, **33**(1): 119-123.

[27] 张光贵. 大通湖表层沉积物中多环芳烃的含量、来源与生态风险评估[J]. 水生态学杂志, 2014, **35**(1): 46-49.
Zhang G G. Concentrations, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments[J]. Journal of Hydroecology, 2014, **35**(1): 46-49.

[28] 张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 等. 大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 170-179.
Zhang J Q, Hu T P, Xing X L, *et al*. Distribution, sources and risk assessment of the PAHs in the surface sediments and water from the Daye Lake[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 170-179.

[29] 刘楠楠, 陈鹏, 朱淑贞, 等. 辽河和太湖沉积物中 PAHs 和 OCPs 的分布特征及风险评估[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(2): 293-300.
Liu N N, Chen P, Zhu S Z, *et al*. Distribution characteratics of PAHs and OCPs in sediments of Liaohe River and Taihu Lake and their risk evaluation based on sediment quality criteria[J]. China Environmental Science, 2011, **31**(2): 293-300.

[30] 万译文, 康天放. 官厅水库沉积物表层中的有机氯农药分布特征及风险评价[J]. 环境监测管理与技术, 2012, **24**(3): 35-40.
Wan Y W, Kang T F. Distribution of organochlorine pesticides in surface sediments from Guanting Reservoir and its risk evaluation[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2012, **24**(3): 35-40.

[31] 童宝锋. 北京玉渊潭典型有毒有机物研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
Tong B F. Study on typical toxic organic compounds in

Yuyuantan Lake Beijing[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007.

[32] 郦倩玉, 赵中华, 蒋豫, 等. 鄱阳湖周溪湾沉积物中有机氯农药和多环芳烃的垂直分布特征[J]. 湖泊科学, 2016, **28**(4): 765-774.
Li Q Y, Zhao Z H, Jiang Y, *et al*. Vertical distribution characteristics of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in a sedimentary core from Zhouxi Bay, Lake Poyang[J]. Journal of Lake Sciences, 2016, **28**(4): 765-774.

[33] 李胜生, 谭浩, 陈园园, 等. 升金湖湿地保护区表层沉积物中持久性有机污染物残留特征[J]. 安徽农业科学, 2018, **46**(12): 69-73, 117.
Li S S, Tan H, Chen Y Y, *et al*. Characteristics of residual persistent organic pollutants in surface sediments of Shengjinhu Wetland Reserve[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2018, **46**(12): 69-73, 117.

[34] 任亚军. 扬州城区水体和表层底泥中3类持久性有机污染物时空分布及风险评价[D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
Ren Y J. Temporal and spatial distribution and risk assessment of three pollutants in water and surface sediments of Yangzhou urban area[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2018.

[35] 王江涛, 谭丽菊, 张文浩, 等. 青岛近海沉积物中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药的含量和分布特征[J]. 环境科学, 2010, **31**(11): 2713-2722.
Wang J T, Tan L J, Zhang W H, *et al*. Concentrations and distribution characteristic of PAHs, PCBs and OCPs in the surface sediments of Qingtao Coastal Area[J]. Environmental Science, 2010, **31**(11): 2713-2722.

[36] 岳强, 管玉峰, 涂秀云, 等. 广东北江上游流域农田土壤有机氯农药残留及其分布特征[J]. 生态环境学报, 2012, **21**(2): 321-326.
Yue Q, Guan Y F, Tu X Y, *et al*. Residual and distribution of organochlorine pesticides in agricultural soils from the upper watershed of Beijiang River in Guangdong province, China[J]. Ecology and Environment Sciences, 2012, **21**(2): 321-326.

[37] Gao D W, Li Z, Wen Z D, *et al*. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China[J]. Chemosphere, 2014, **95**: 24-32.

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

[39] 杨丹丹, 冯丽娟, 李孟芳, 等. 东海表层沉积物中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 中国海洋大学学报, 2016, **46**(3): 74-81.
Yang D D, Feng L J, Li M F, *et al*. Occurrence and distribution characteristics of Phthalic Acid esters (PAEs) in surface sediments of the East China Sea[J]. Periodical of Ocean University of China, 2016, **46**(3): 74-81.

[40] 胡冠九, 朱冰清, 高占啟, 等. 太滆运河表层沉积物中的酞酸酯类增塑剂和溴系、有机磷系阻燃剂残留特征初探[J]. 环境监控与预警, 2018, **10**(4): 1-7.
Hu G J, Zhu B Q, Gao Z Q, *et al*. Residues of phthalate plasticizer and bromine/organophosphorus flame retardants in surface sediments from Taige Canal[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2018, **10**(4): 1-7.

[41] 张道来, 刘娜, 朱志刚, 等. 青岛市典型海岸带表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成、分布特征及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 2016, **35**(5): 652-657.
Zhang D L, Liu N, Zhu Z G, *et al*. Distribution, chemical composition and ecological risk assessment of phthalic acid esters in surface sediments from typical coastal zones of Qingdao City[J]. Marine Environmental Science, 2016, **35**(5): 652-657.

[42] Kang L, Wang Q M, He Q S, *et al*. Current status and historical variations of phthalate ester (PAE) contamination in the sediments from a large Chinese lake (Lake Chaohu)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(11): 10393-10405.

[43] Gao X Y, Li J, Wang X N, *et al*. Exposure and ecological risk of phthalate esters in the Taihu Lake Basin, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **171**: 564-570.

[44] Liu H, Cui K Y, Zeng F, *et al*. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, **83**(1): 358-365.

[45] 廖日权, 张艳军, 钟书明, 等. 钦州湾入海口邻苯二甲酸酯分布特征及生态风险评价[J]. 环境污染与防治, 2019, **41**(4): 458-462, 467.
Liao R Q, Zhang Y J, Zhong S M, *et al*. Distribution characteristics and ecological risk evaluation of phthalic acid esters in sediments of Qinzhou Bay estuary[J]. Environmental Pollution & Control, 2019, **41**(4): 458-462, 467.

[46] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al*. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, **33**(4): 489-515.

[47] Guo Y, Kannan K. Comparative assessment of human exposure to phthalate esters from house dust in China and the United States[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(8): 3788-3794.

[48] Du P P, Huang Y H, Lü H X, *et al*. Rice root exudates enhance desorption and bioavailability of phthalic acid esters (PAEs) in soil associating with cultivar variation in PAE accumulation[J]. Environmental Research, 2020, **186**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109611.

[49] Chen C F, Chen C W, Dong C D, *et al*. Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 1174-1181.

[50] 董磊, 汤显强, 林莉, 等. 长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2588-2599.
Dong L, Tang X Q, Lin L, *et al*. Pollution characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters during high water level periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China[J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2588-2599.

[51] Hong H S, Chen W Q, Xu L, *et al*. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River estuary[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, **39**(1-12): 376-382.

[52] Van Wezel A P, van Vlaardingen P, Posthumus R, *et al*. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, **46**(3): 305-321.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 42 No. 1

Jan. 15, 2021

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System ..... GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, *et al.* (1)

Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model ..... YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, *et al.* (9)

Characteristics and Sources of $PM_{2.5}$ Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter ..... MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, *et al.* (19)

Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in $PM_{2.5}$ in Winter in Shenyang ..... WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, *et al.* (30)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in $PM_{2.5}$ Collected in Baoding ..... LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, *et al.* (38)

Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing ..... HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, *et al.* (45)

Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 ..... GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, *et al.* (55)

Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou ..... LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, *et al.* (65)

Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer ..... LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, *et al.* (75)

Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017 ..... XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, *et al.* (88)

Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019 ..... ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, *et al.* (97)

Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise ..... LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, *et al.* (106)

Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves ..... YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, *et al.* (114)

Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed ..... ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo (127)

Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River ..... YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, *et al.* (136)

Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China ..... LI Hui, LI Jie, SONG Peng, *et al.* (147)

Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province ..... ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, *et al.* (159)

Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou ..... WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, *et al.* (166)

Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River ..... LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, *et al.* (175)

Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China ..... LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, *et al.* (184)

Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area ..... CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (195)

Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland ..... YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, *et al.* (204)

Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir ..... ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao (211)

Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir ..... YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, *et al.* (221)

Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir ..... ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, *et al.* (234)

Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake ..... GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, *et al.* (242)

Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed ..... DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, *et al.* (251)

Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems ..... CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, *et al.* (263)

Effect of *Enteromorpha prolifera* Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff ..... CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, *et al.* (274)

Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland ..... LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, *et al.* (283)

Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs ..... LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, *et al.* (293)

Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments ..... ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (305)

Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants ..... XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, *et al.* (315)

Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion ..... LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, *et al.* (323)

Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land ..... WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, *et al.* (333)

Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors ..... GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, *et al.* (343)

Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China ..... DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, *et al.* (353)

Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province ..... LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, *et al.* (359)

Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation ..... YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, *et al.* (368)

Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice ..... JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, *et al.* (378)

Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains ..... ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, *et al.* (386)

Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms ..... ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, *et al.* (394)

Soil Enzyme Activity in *Picea schrenkiana* and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang ..... ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, *et al.* (403)

Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China ..... ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, *et al.* (411)

Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism ..... FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, *et al.* (422)

Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of *Solanum rostratum* ..... ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, *et al.* (433)

Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer ..... SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, *et al.* (443)

Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen ..... HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, *et al.* (450)

How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils ..... SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, *et al.* (459)

Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation ..... YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, *et al.* (467)

Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application ..... YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, *et al.* (477)

Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish *Danio rerio* ..... ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, *et al.* (485)

Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data ..... YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, *et al.* (492)

Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale ..... SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, *et al.* (501)