

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金



制药



喷涂



橡胶

京津冀

长三角

珠三角

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期

Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策 孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)

长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征 代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)

经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征 陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)

近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析 马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)

电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系 柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)

焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析 顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)

典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)

多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析 曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)

龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析 王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)

基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例 李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)

造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估 张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郑明辉 (1131)

典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估 胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)

柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响 宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)

两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积 郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)

钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)

盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)

水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响 汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)

壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响 杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)

铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响 于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)

研究报告

COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析 赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)

2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟 刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)

南京北郊 PM_{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源 尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)

西安市大气棕碳污染特性及发色团种类 陈前, 陈庆彩 (1236)

淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价 郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓雨, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)

北京市控制 PM_{2.5} 污染的健康效益评估 杜沛, 王建州 (1255)

西宁市大气污染来源和输送季节特征 刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)

青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征 袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)

基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征 王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)

山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析 刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)

兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献 王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛满萱, 马建民 (1315)

2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析 华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)

生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单 马占云, 姜显聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)

长江口邻近海域表层沉积物中的细菌藎多醇及对低氧区的响应判别 尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)

鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估 徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)

衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析 刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)

丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征 潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)

金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价 黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)

汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响 李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)

苏州古城区域河道碳氮磷类污染物的分布特征 白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)

娘子关泉群水化学特征及成因 唐春雷, 赵春红, 申豪梁, 梁永平, 王志恒 (1416)

过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用 徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)

亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向 王丽莎, 李希, 李裕元, 张满意, 吴金水 (1433)

紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂 刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)

太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能 马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)

一步法 La@MgFe₂O₄ 的制备及其吸附水中磷的性能 白润英, 宋博文, 张彧, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)

工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能 邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (1469)

ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制 毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)

不同季节城市污水处理厂微生物群落特性 贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)

麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学 殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)

内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)

广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)

超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 方丹丹, 张立志, 王强 (1523)

水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响 陈佳, 赵秀兰 (1535)

四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性 王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)

地膜覆盖对菜地垄沟 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)

对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N₂O 排放的影响 唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)

流域水生态空间管控下生境监测方法概述 阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)

《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)

典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估

胡吉成^{1,2}, 邬静¹, 许晨阳¹, 金军^{1,2}

(1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081; 2. 北京市食品环境与健康工程技术研究中心, 北京 100081)

摘要: 本研究同时测定了 1 家典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的含量, 进而分析和评估了该冶炼厂对周边环境的影响和研究区域工人的健康风险. 冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的含量范围分别为 17.2~370、1.20~14.2 和 70.9~950 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$. 在冶炼厂附近 (<300 m) 的采样点检出了高含量的 PCDD/Fs 和 PCNs, 其含量随距离的增加呈指数型下降. 源解析结果表明, 再生铜冶炼厂对其周边 300 m 内土壤中 PCDD/Fs 和 PCNs 的含量和单体分布特征影响显著. 此外, 除再生铜冶炼厂外, 周边土壤中 PCDD/Fs 的污染可能还受到历史使用五氯酚或五氯酚钠的影响. 健康风险评估结果表明, 工人暴露周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的非致癌和致癌风险均处于可接受水平范围内, 经口摄入是最主要的暴露途径. 虽然健康风险评估只考虑工人工作时间内对室外环境中这些污染物的暴露, 两份土壤样品的致癌风险值已达到 0.47×10^{-6} 和 0.15×10^{-6} (阈值 10^{-6}), 值得关注. PCDD/Fs 对总致癌风险 (PCDD/Fs + PCBs + PCNs) 的贡献率最高 (96%), 是该区域需首要关注和控制的二噁英类化合物.

关键词: 多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs); 多氯代二苯并呋喃 (PCDFs); 多氯萘 (PCNs); 再生铜冶炼; 土壤; 健康风险评估
中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1141-11 DOI: 10.13227/j.hjkk.202009052

Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter

HU Ji-cheng^{1,2}, WU Jing¹, XU Chen-yang¹, JIN Jun^{1,2}

(1. College of Life and Environmental Science, Minzu University of China, Beijing 100081, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Food Environment and Public Health, Beijing 100081, China)

Abstract: The concentrations of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the soil samples around a typical secondary copper smelter were determined simultaneously, and then the impact of the smelter on the surrounding environment and the health risks of workers in the study area were analyzed and evaluated. PCDD/F, PCB, and PCN concentrations were in the range of 17.2-370, 1.20-14.2, and 70.9-950 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ in the soil around the smelter, respectively. High concentrations of PCDD/Fs and PCNs were observed at the sample sites close to the secondary copper smelter (<300 m), and their concentrations exponentially decreased with an increase in distance from the smelter. The results of the source analysis showed that the secondary copper smelter had a significant impact on the PCDD/Fs and PCNs content and congener profiles of the soil within 300 m of its surroundings. In addition, the PCDD/Fs pollution in the surrounding soil may also have been affected by the historical use of pentachlorophenol or sodium pentachlorophenol in addition to the secondary copper smelter. The health risk assessment results showed that the non-carcinogenic and carcinogenic risks of workers exposed to PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the surrounding soil were within acceptable levels, and that oral ingestion was the main exposure route. Although the health risk assessment only considered the exposure of workers to these pollutants in an outdoor environment during working hours, the carcinogenic risk values of the two soil samples had reached 0.47×10^{-6} and 0.15×10^{-6} (threshold value 10^{-6}), so they should attract our attention. PCDD/Fs had the highest contribution rate (96%) to the total carcinogenic risk (PCDD/Fs + PCBs + PCNs), and they were the dioxins that need to be the primary concern and control in the study area.

Key words: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs); polychlorinated dibenzofurans (PCDFs); polychlorinated naphthalenes (PCNs); secondary copper smelting; soil; health risk assessment

多氯代二苯并-对-二噁英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)、多氯代二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, PCDFs)、多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 和多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, PCNs) 由于具有难降解性、高毒性和高脂溶性, 可以在食物链中富集放大, 能够通过各种传输途径而进行全球迁移, 已先后被列入斯德哥尔摩公约^[1]. 由于 PCBs 和 PCNs 分子结构与 PCDD/Fs 相似, 且具有类似二噁英的

毒性, 所以这些化合物与 PCDD/Fs 一并称之为二噁英类化合物. 由于 PCNs 和 PCBs 化学性质稳定性, 具有良好的绝缘性和抗热性等特性, 在工业上曾被大量生产并广泛用作绝缘油、热载体和润滑油, 如电容器和变压器的绝缘油^[2~4]. 自 20 世纪

收稿日期: 2020-09-04; 修订日期: 2020-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21407185)

作者简介: 胡吉成 (1984~), 男, 博士研究生, 实验师, 主要研究方向为持久性有机污染物环境行为及健康风险评估, E-mail: jichu@muc.edu.cn

80年代以来,PCNs和PCBs生产和使用已被禁止.除用于科学研究,人类从未有意生产过PCDD/Fs,其往往作为副产物以杂质的形式存在于多种化工产品中,如氯酚、氯代苯氧酸型除草剂、PCBs工业品等^[5].但是,PCDD/Fs、PCBs和PCNs都可在工业热过程中被无意生成和排放,如金属冶炼、垃圾焚烧和水泥生产等^[6-8].这些有毒有害化合物可能随工业热过程中产生的烟道气和飞灰进入到环境中,从而对工人和周边居民健康构成潜在危害,所以近年来有关工业热排放源周边环境PCDD/Fs、PCBs和PCNs的污染特征及健康风险的研究越发受到人们的关注.

再生铜冶炼主要是通过火法冶炼从废杂铜中回收金属铜的过程^[9].废杂铜中往往含有有机杂质,如塑料、涂料或溶剂,冶炼过程中在铜的催化下这些杂质的燃烧可能导致高浓度PCDD/F、PCBs和PCNs的生成和排放^[6,9,10].由于持久性和难降解性,冶炼过程中排放至环境中的PCDD/F、PCBs和PCNs可能不断沉降至周边土壤,进而含量得到积累.同时由于样品相对更易获取,土壤已成为调查工业热排放源周边和工业区环境质量的理想介质.近年来有关工业热排放源周边土壤中PCDD/F、PCBs和PCNs污染的研究已被大量开展,如市政生活垃圾焚烧厂、钢铁冶炼厂和铁矿石烧结厂^[11-17].在这些研究中,工业热排放源对周边土壤中PCDD/F、PCBs或PCNs的含量与单体分布特征都造成了显著影响.但是,目前有关再生铜冶炼厂周边土壤中PCDD/F、PCBs和PCNs的报道还较少,尤其是同时关注3种二噁英类化合物的报道.所以,鉴于再生铜冶炼过程中可能排放高浓度的PCDD/F、PCBs和PCNs,其周边土壤中有关这些有毒有害化合物污染特征的研究亟需开展.

本研究选择了山东省1家典型再生铜冶炼厂,该冶炼厂2009年开工建设,位于2003年成立的某经济开发区内,开发区建设前的土地利用类型基本为耕地,园区内无其他二噁英类化合物潜在工业热排放源.所以该区域是研究再生铜冶炼厂周边环境PCDD/F、PCBs和PCNs污染特征的理想场所.本研究首先采集了冶炼厂周边土壤样品,并测定了其中PCDD/F、PCBs和PCNs的含量;然后通过分析PCDD/F、PCBs和PCNs单体分布特征,结合主成分分析(PCA)等方法对周边土壤中这些污染物的来源进行了解析;最后评估了工业区工人暴露于土壤中PCDD/F、PCBs和PCNs的健康风险.本研究结果将有助于了解再生铜冶炼厂周边环境二噁英类化合物的污染特征与健康风险.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究所调查的再生铜冶炼厂位于山东省某经济开发区内,该经济开发区始建于2003年,建设前该区域土地用途基本为农业耕地.再生铜冶炼厂于2009年开工建设,设置两条生产线,采用250 t NGL冶炼炉,燃料为液化石油气,冶炼原材料基本为废杂铜.至样品采集时间(2015年7月),多家工厂已在该经济开发区建设成立,主要包括机械制造厂、食品加工厂和医药厂等,但是在这些工厂都不是二噁英类化合物的潜在排放源.所以,本研究采用同心圆采集法,以再生铜厂为中心,于其周边各方向和不同距离采集了12份土壤样本(图1).其中3份土壤样本采集于再生铜冶炼车间附近(<300 m),3份样本采集于距冶炼厂1 000 m左右处,2份样本采集与距冶炼厂2 000左右处,剩余样本距冶炼厂距离大于2 000 m.在每个采样点,利用清洁的不锈钢铲采集表层土壤(0~10 cm),采用梅花点法首先采集3份土壤样本,然后混合均匀四分法取2 kg土样作为该采样点的样品.土壤样品用铝箔包裹,置于密封袋里于冰箱-18℃冷冻保存.

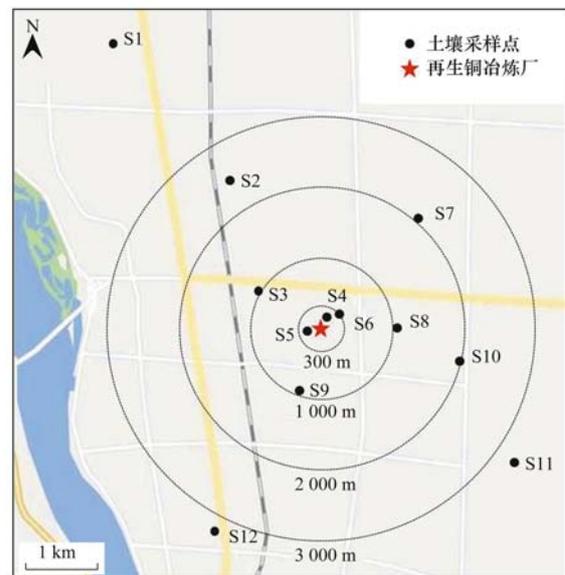


图1 再生铜冶炼厂周边土壤样品采集点位示意

Fig. 1 Map of soil sample collection sites around the secondary copper smelter

1.2 样品预处理

称取20.0 g经冷冻干燥的土壤样品,分别加入已知质量的¹³C₁₂-PCDD/Fs、¹³C₁₂-PCBs和¹³C₁₀-PCNs内标,混合均匀后利用快速溶剂萃取仪进行提取.提取溶剂为正己烷和二氯甲烷(体积比1:1),提取温度为120℃,提取压力1.03×10⁴ kPa(1 500 psi).提取液经旋转蒸发器浓缩至1 mL,然后用酸性硅胶柱

(由下到上依次填充: 1.0 g 活化硅胶, 8.0 g 酸性硅胶、1.0 g 活化硅胶和 4.0 g 无水硫酸钠) 和复合硅胶柱(由下到上依次填充: 1.0 g 活化硅胶、2.0 g 硝酸银硅胶、1.0 g 活化硅胶、5.0 g 碱性硅胶、1.0 g 活化硅胶、8.0 g 酸性硅胶、1.0 g 活化硅胶和 4.0 g 无水硫酸钠) 进行净化, 净化过程中采用 70 mL 正己烷活化上样, 90 mL 正己烷洗脱. 然后利用碱性氧化铝柱对 PCDD/Fs 与 PCNs、PCBs 进行纯化分离, 此过程首先采用 100 mL 正己烷: 二氯甲烷(体积比 95:5) 洗脱, 得到 PCNs 和 PCBs 组分; 然后再使用 50 mL 正己烷: 二氯甲烷(体积比 1:1) 洗脱, 得到 PCDD/Fs 组分. 分别收集两组分洗脱液, 氮吹定容至 50 μL , 待分析测定.

1.3 仪器分析

土壤样品中 PCDD/Fs 的测定采用 Agilent 6890

气相色谱-Waters Autospec 高分辨质谱联用仪, 离子源为 EI, SIM 模式下分辨率 > 10000. 进样方式不分流模式, 进样量为 1 μL . 气相色谱柱载气为高纯氦气, 流速为 1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 离子源电压 35 eV, 离子源温度为 270 $^{\circ}\text{C}$. PCNs 和 PCBs 利用气相色谱串联三重四级杆质谱仪(TRACE 1310-TSQ 8000, 热电) 进行测定. 采用不分流进样模式, 进样量为 1 μL , 载气为高纯氦气, 流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 离子源模式为 EI 源, 离子源温度为 270 $^{\circ}\text{C}$, 离子源电压为 70 eV, 采用质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM) 模式, 其它具体测定参数详见文献[18]. PCDD/Fs、PCNs 和 PCBs 的分离均使用 DB-5MS(60 m \times 0.25 mm i. d, 膜厚: 0.25 μm ; J&W Scientific 公司) 色谱柱, 各类化合物柱温箱程序升温条件见表 1.

表 1 气相色谱程序升温条件

Table 1 Temperature program of gas chromatography

化合物	升温程序
PCDD/Fs	初始温度为 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 7.5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 16 min; 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 235 $^{\circ}\text{C}$, 保持 7 min; 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 330 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min
PCBs	初始温度为 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 2.5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min
PCNs	初始温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 2.5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$; 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min

1.4 质量控制与保证

采用同位素稀释法测定土壤样品中目标化合物的含量, PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的方法检出限范围分别为 0.08 ~ 0.24、0.24 ~ 0.61 和 0.03 ~ 0.20 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$. PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 内标化合物的回收率范围分别为 78% ~ 112%、69% ~ 115% 和 58% ~ 121%, 满足环境介质中痕量有机污染物的测定要求. 每一批实验均设置一个空白, 并按照与土壤样品相同的步骤进行处理. 在空白样品中, 一些低氯代的 PCNs 被检测到, 但是空白中这些物质的含量都小于样品含量的 5%, 因此, 未对土壤样品进行空白校正.

1.5 数据分析方法

本研究采用 SPSS 13.0 软件进行数据的主成分分析(PCA). 土壤中诸如 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 等污染物往往会通过皮肤接触、经口摄入和呼吸吸入这 3 种途径进入人体, 从而对人体健康产生影响^[19]. 本研究采用美国 EPA 超级基金风险评估指南中关于工人暴露室外土壤中相关污染物的致癌风险(CR) 及非致癌风险(no-CR) 模型评估再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的健康风险^[20]. 相关模型公式及取值如下.

致癌风险评价公式:

$$\text{CR}_{\text{der}} = \frac{C_s \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times 10^{-6}}{\text{AT} \times \text{BW}} \times$$

$$\frac{\text{SF}_0}{\text{GIABS}} \quad (1)$$

$$\text{CR}_{\text{ing}} = \frac{C_s \times \text{SF}_0 \times \text{RBA} \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{IRS} \times 10^{-6}}{\text{AT} \times \text{BW}} \quad (2)$$

$$\text{CR}_{\text{inh}} = \frac{C_s \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{ET} \times \text{IUR} \times 1\,000}{\text{AT}} \times \left(\frac{1}{\text{VF}} + \frac{1}{\text{PEF}} \right) \quad (3)$$

$$\text{CR} = \text{CR}_{\text{der}} + \text{CR}_{\text{ing}} + \text{CR}_{\text{inh}} \quad (4)$$

非致癌风险评价公式:

$$\text{no-CR}_{\text{der}} = \frac{C_s \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times 10^{-6}}{\text{RfD}_0 \times \text{AT} \times \text{BW} \times \text{GIABS}} \quad (5)$$

$$\text{no-CR}_{\text{ing}} = \frac{C_s \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{RBA} \times \text{IRS} \times 10^{-6}}{\text{RfD}_0 \times \text{AT} \times \text{BW}} \quad (6)$$

$$\text{no-CR}_{\text{inh}} = \frac{C_s \times \text{EF} \times \text{ED} \times \text{ET}}{\text{RfC} \times \text{AT}} \times \left(\frac{1}{\text{VF}} + \frac{1}{\text{PEF}} \right) \quad (7)$$

$$\text{no-CR} = \text{no-CR}_{\text{der}} + \text{no-CR}_{\text{ing}} + \text{no-CR}_{\text{inh}} \quad (8)$$

式中, C_s 表示土壤中目标化合物含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; CR 表示人体致癌风险总和; CR_{der} 表示皮肤接触挥发物和散逸性粉尘造成的致癌风险; CR_{ing} 表示食入挥发

物和散逸性粉尘造成的致癌风险; CR_{inh} 表示呼吸吸入挥发物和散逸性粉尘造成的致癌风险; $no-CR$ 表示人体非致癌风险总和; $no-CR_{der}$ 表示皮肤接触挥发物和散逸性粉尘造成的非致癌风险; $no-CR_{ing}$ 表示食入挥发物和散逸性粉尘造成的非致癌风险; $no-CR_{inh}$ 表示呼吸吸入挥发物和散逸性粉尘造成的非致癌风险; 10^{-6} 表示校正因子, $kg \cdot mg^{-1}$; 1000 表示校正因子, $\mu g \cdot mg^{-1}$. 以上公式中的相关参数及取值见表 2 和表 3.

表 2 土壤健康风险评价公式中各参数含义及取值^[19,20]

Table 2 Meaning and value of each parameter in the soil health risk assessment formula

参数	含义	数值
AT_{CR}/d	平均作用时间(致癌)	25 550
$EF/d \cdot a^{-1}$	年暴露频率	250
ED/a	暴露时长	25
$ET/h \cdot h^{-1}$	日暴露频率	8/24
AT_{no-CR}/d	平均作用时间(非致癌)	9 125
BW/kg	体重	80
$IRS/mg \cdot d^{-1}$	土壤摄入率	100
SA/cm^2	表面积	3 527
$AF/mg \cdot cm^{-2}$	皮肤对土壤的黏附系数	0.12

2 结果与讨论

2.1 再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的含量水平与分布

本研究运用 WHO-2005 毒性当量因子计算 PCDD/Fs 和 PCBs 的毒性当量 (toxic equivalency, TEQ)^[21], 采用 Noma 等^[22] 总结的 PCN 单体相对于

表 4 再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的含量及相关特征比值/ $pg \cdot g^{-1}$

Table 4 Concentrations of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs and relevant characteristic ratios in the soil around the secondary copper smelter/ $pg \cdot g^{-1}$

采样点	$\sum PCDD/Fs$	$\sum PCDFs / \sum PCDDs$	$\sum dl-PCBs$	$\sum WHO-TEQ$	PCNs		
					$\sum PCNs$	$\sum_{热相关} PCNs$	$\sum TEQ$
S1	25.9	1.4	3.61	0.98	166	41.1	0.046
S2	17.2	2.6	4.40	0.72	70.9	20.2	0.009
S3	23.0	1.4	14.2	1.16	177	51.7	0.023
S4	129	3.8	2.63	3.25	189	83.0	0.064
S5	370	4.2	10.7	9.92	950	332	0.276
S6	148	11	1.38	1.64	123	39.9	0.046
S7	19.8	1.7	1.45	0.72	99.7	21.2	0.012
S8	27.6	2.7	2.64	0.90	141	40.0	0.023
S9	333	0.11	11.5	2.00	146	36.0	0.025
S10	18.2	0.84	1.20	0.42	96.3	19.2	0.010
S11	37.8	1.0	4.47	1.38	101	37.3	0.022
S12	24.4	2.4	1.38	0.83	122	28.9	0.020

本研究再生铜冶炼厂周边土壤样品中 PCDD/Fs 的含量与我国哈尔滨 2 家市政生活垃圾焚烧厂^[15] (17.2 ~ 157 $pg \cdot g^{-1}$)、华北某钢铁冶炼厂^[24] (13 ~ 320 $pg \cdot g^{-1}$) 和山东某工业区^[23] (平均值 101.8 $pg \cdot g^{-1}$) 周边土壤中 PCDD/Fs 的含量水平相当, 但是低于我国珠三角的工业区^[25] (平均值 1 320

表 3 土壤健康风险评价公式中相关参数取值^[19]

Table 3 Values of relevant parameters in the soil health risk assessment formula

参数	含义	数值(2378-TCDD)
$RfD_0/mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$	非致癌参考剂量	7.00×10^{-10}
$RfC/mg \cdot m^{-3}$	非致癌参考浓度	4.00×10^{-8}
ABS/无	吸入系数	0.03
$VF/m^3 \cdot kg^{-1}$	挥发系数	1.96×10^6
$PEF/m^3 \cdot kg^{-1}$	颗粒物逸度系数	1.36×10^9
$SF_0/kg \cdot d \cdot mg^{-1}$	致癌斜率因子	1.30×10^5
$IUR/m^3 \cdot \mu g^{-1}$	单位吸入风险因子	38
RBA	相对生物可利用率	1
GIABS	胃肠道吸收率	1

2378-TCDD 的毒性换算因子计算 PCNs 的 TEQ. 从表 4 中可知, 再生铜冶炼厂周边土壤样品中 17 种 2378 位取代 PCDD/Fs 单体和 12 种类二噁英 PCB (dl-PCBs) 单体总含量范围分别为 17.2 ~ 370 $pg \cdot g^{-1}$ (平均值 97.8 $pg \cdot g^{-1}$) 和 1.20 ~ 14.2 $pg \cdot g^{-1}$ (平均值 4.97 $pg \cdot g^{-1}$). PCDD/Fs 和 PCBs 的 WHO-TEQ 总含量范围为 0.42 ~ 9.92 $pg \cdot g^{-1}$ (平均值: 2.12 $pg \cdot g^{-1}$). 75 种 PCNs 单体总含量范围为 70.9 ~ 950 $pg \cdot g^{-1}$ (平均值 199 $pg \cdot g^{-1}$), TEQ 含量范围为 0.009 ~ 0.276 $pg \cdot g^{-1}$ (平均值 0.048 $pg \cdot g^{-1}$). 本研究以山东省某森林公园土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的含量作为背景对照^[23]. 再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs 和 PCBs 的 WHO-TEQ 含量是背景点的 2 ~ 38 倍; PCNs 的 TEQ 含量是背景点的 4 ~ 112 倍.

$pg \cdot g^{-1}$). 本研究 dl-PCBs 的含量低于我国唐山某铁矿石烧结厂^[13] (8.81 ~ 403.59 $pg \cdot g^{-1}$) 和迁安钢铁冶炼厂^[14] (4.77 ~ 462.04 $pg \cdot g^{-1}$) 周边土壤中 dl-PCBs 的含量水平, 与华北某市政生活垃圾焚烧厂^[12] (4.97 ~ 43.36 $pg \cdot g^{-1}$) 相当. 至于 PCNs, 本研究再生铜冶炼厂周边土壤中的一氯至八氯萘的含量

与我国华北某市政生活垃圾焚烧厂^[17] (30.35 ~ 280.9 pg·g⁻¹) 周边土壤中 PCNs 的含量相当, 低于山东省某工业区^[23] (平均值 2194.4 pg·g⁻¹); 三氯至八氯萘的含量 (44.9 ~ 682 pg·g⁻¹) 与土耳其 Hatay-Iskenderun 工业区^[26] (40 ~ 940 pg·g⁻¹) 土壤中 PCNs 的含量相当, 低于土耳其 Aliaga 工业区^[16] (3 ~ 10 020 pg·g⁻¹). 从以上对比可知, 虽然采样时该再生铜冶炼厂仅运行 6 a, 但是与其它工业热排放源或工业区相比, 周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染已处于中等水平。

土壤中最高含量的 PCDD/Fs (370 pg·g⁻¹) 和 PCNs (950 pg·g⁻¹) 均发现于再生铜冶炼厂附近 (<300 m) 的 S5 样品中, 而最高含量的 PCBs (14.2 pg·g⁻¹) 则在距离再生铜冶炼厂 1 000 m 左右的 S3 样品中检出. 较高含量的 PCDD/Fs (333 pg·g⁻¹) 和 PCBs (11.5 pg·g⁻¹) 出现在 S9 样品中, 但是该采样点土壤中 PCNs (146 pg·g⁻¹) 的含量却较低. 再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的含量分布特征表明在该工业区可能还存在除再生铜冶炼厂之外的其它二噁英类化合物的污染源。

2.2 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的同类物组成特征与来源解析

2.2.1 PCDD/Fs

再生铜冶炼厂周边各土壤样品中 PCDD/Fs 的单体呈现出明显不同的组成特征, 且不同于背景样品 (图 2). 采集于再生铜冶炼厂附近的样品 S4 ~ S6 中 OCDF 是最主要的贡献单体, 占 PCDD/Fs 总含量的 41% ~ 74% (平均 54%). 在 S1 ~ S3、S7、S8 和 S10 ~ S12 样品中 OCDD 的贡献率相对较高, 占 PCDD/Fs 总含量的 19% ~ 48% (平均 30%). 有趣的是, 样品 S9 呈现出不同于其他所有样品的单体组成特征, 其 OCDD 的贡献率达到 82%. 同时, 样品 S9 中检出了较高含量 (330 pg·g⁻¹) 的 PCDD/Fs, 仅次于含量最高的 S5 (370 pg·g⁻¹). 以杂质形式存在于化工产品中的 PCDD/Fs 单体组成往往具有自身不同的特征, 如五氯酚和五氯酚钠, OCDD 是其最主要的贡献单体, 占比大于 76%^[27]. S9 样品中 PCDD/Fs 的单体组成特征与其在五氯酚和五氯酚钠中的高度相似 (图 3). 五氯酚和五氯酚钠曾作为木材防腐剂和杀虫剂被大量使用^[28-30]. 工业区建设之前该区域主要为农业用地, 五氯酚或五氯酚钠可能作为杀虫剂曾被使用, 由于 PCDD/Fs 具有持久性, 所以在 S9 样品中检出的较高含量 PCDD/Fs 可能是历史使用五氯酚或五氯酚钠后的环境残留。

PCDFs 总含量与 PCDDs 总含量的比值 ($\sum \text{PCDFs} / \sum \text{PCDDs}$) 常用于初步判断环境中

PCDD/Fs 的来源, 其比值 > 1 往往表明研究区域存在热排放源^[31,32]. 本研究发现 S4 ~ S6 样品中 $\sum \text{PCDFs} / \sum \text{PCDDs}$ 的比值 (3.8 ~ 11) 明显高于其他样品 (0.11 ~ 2.7). 这说明再生铜冶炼厂对周边土壤中 PCDD/Fs 可能具有一定的影响, 而且对其距离较近的土壤影响更为显著. 分析目标污染物随距离增加的变化趋势常用于鉴别特定的污染点源^[12,32]. 图 4 (a) 显示了再生铜冶炼厂周边土壤样品中 PCDD/Fs 的含量随距离变化的趋势. 总体上呈现出下降的趋势: 在距再生铜冶炼厂 300 m 内, 土壤样品中 PCDD/Fs 的含量最高 (1.63 ~ 9.82 pg·g⁻¹, 以 WHO-TEQ 计), 并随距离增加呈现出指数型下降; 距离大于 1 000 m 后各土壤样品中的 PCDD/Fs 的含量降为同一水平 (0.42 ~ 1.35 pg·g⁻¹, 以 WHO-TEQ 计); 其中 S9 样品由于受到了历史使用五氯酚或五氯酚钠的影响, 其含量为 1.96 pg·g⁻¹ (以 WHO-TEQ 计).

不同污染源释放 PCDD/Fs 的指纹谱图常用于环境中 PCDD/Fs 来源解析^[32,33]. 所以, 本研究进一步运用 PCA 对再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs 的来源进行了鉴别. 该再生铜冶炼厂排放的烟道气样品 (SeCu-S1、SeCu-S2 和 SeCu-S3)^[34]、周边土壤样品、五氯酚和五氯酚钠工业品 (PCP 和 PCP-Na)^[27]、3 家再生铝冶炼厂烟道气样品 (SeAl-1、SeAl-2 和 SeAl-3)^[35]、3 家市政生活垃圾焚烧厂烟道气样品 (WI-1、WI-2 和 WI-3) 和 1 家水泥窑烟道气样品 (cement kiln)^[7] 中的 PCDD/Fs 的含量被用于 PCA 分析. 再生铜冶炼厂周边土壤样品和各排放源烟道气、五氯酚和五氯酚钠工业品作为对象, PCDD/Fs 单体贡献量作为变量. 主成分 1 (47.9%) 和主成分 2 (19.3%) 的因子得分如图 5 所示. 从中可知样品 S9 与五氯酚和五氯酚钠可归为一组, 样品 S4 ~ S6 与再生铜冶炼厂烟道气样品可归为一组, 其他土壤样品更为接近再生铜冶炼厂烟道气样品. 主成分分析结果进一步表明紧邻再生铜冶炼厂 (<300 m) 的土壤样品受其影响显著, 周边土壤可能还受到了五氯酚或五氯酚钠历史使用的影响。

2.2.2 PCNs

再生铜冶炼厂周边各土壤样品中 PCNs 的同系物组成呈现出相似的特征, 二氯至四氯萘是最主要的同系物, 对总含量的贡献率达到 60% ~ 90% (平均值 80%), 且不同于背景样品 [主要同系物为二氯萘, 贡献率为 90%, 图 2 (b)]. PCNs 曾被工业化生产, 其中 Halowax 系列工业品的产量最大^[3]. 如图 6 所示, 各 Halowax 系列工业品中 PCNs 同系物的组成

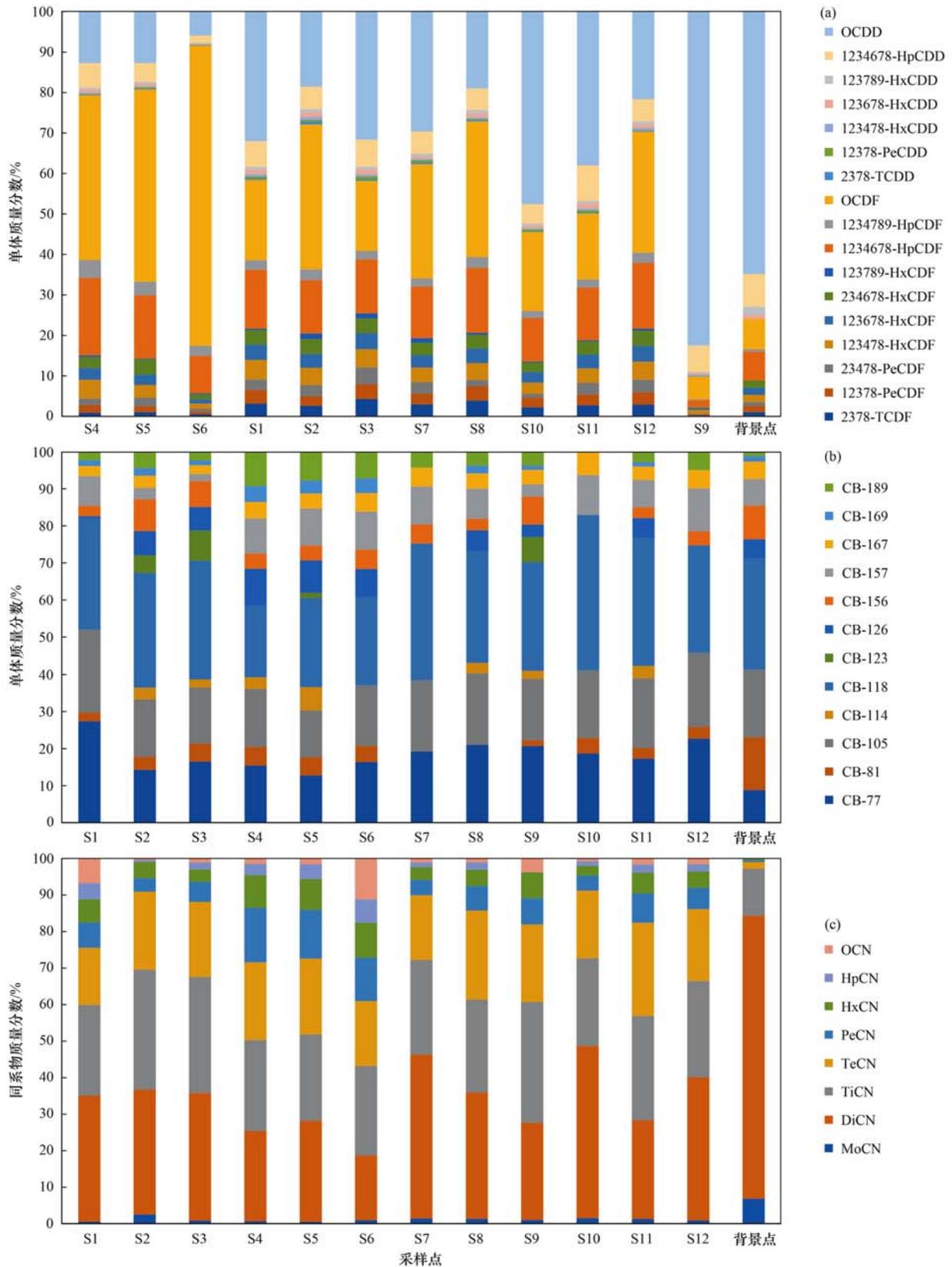


图 2 再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 同类物分布特征

Fig. 2 Congener profiles of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the soil around secondary copper smelter

呈现出不同特征:主要同系物的种类和占比变化较大^[22].本研究再生铜冶炼厂周边土壤样品中 PCNs 以二氯萘(33%)、三氯萘(27%)和四氯萘(20%)为主,不同于上述工业品中 PCNs 同系物组成特征(图

6). PCNs 于 20 世纪 80 年代后已经被停止生产和使用,本研究再生铜冶炼厂所在经济开发区于 2003 才开始建设,所以 PCNs 工业品不会在本研究区域使用,周边环境中 PCNs 源于工业品释放的可能性

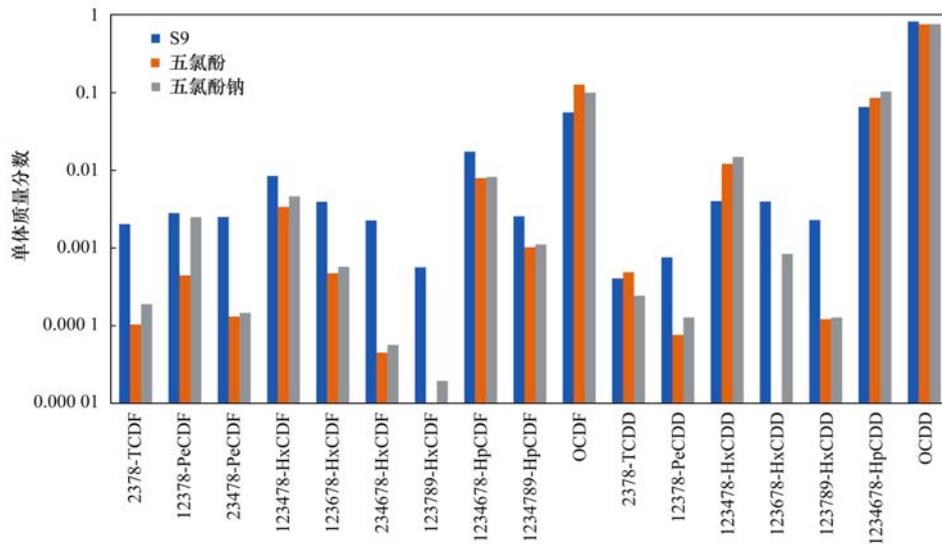


图3 土壤样品 S9 中 PCDD/Fs 单体组成与其在五氯酚和五氯酚钠中的对比

Fig. 3 Comparison of PCDD/F congener patterns in soil sample S9 with that of the pentachlorophenol and sodium pentachlorophenol

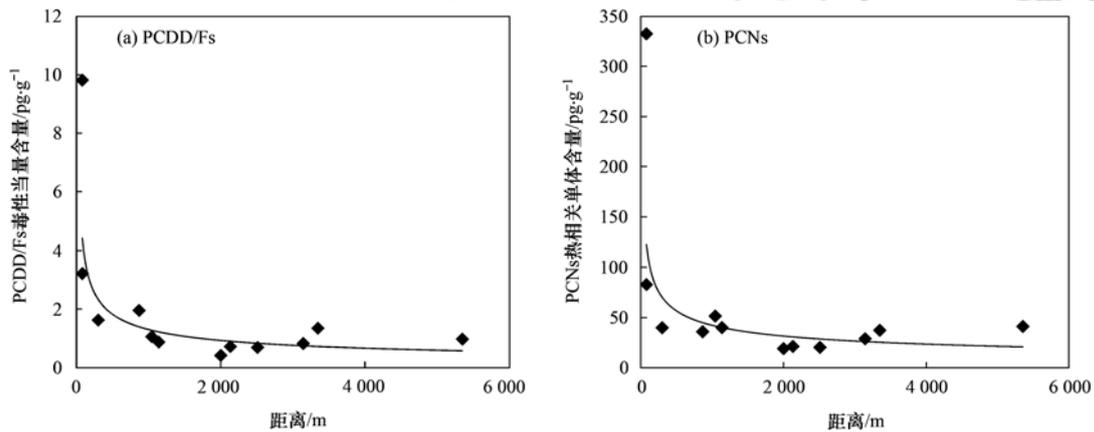
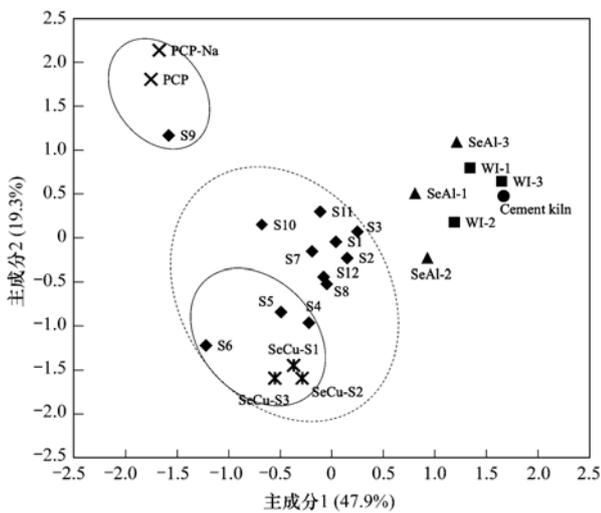


图4 土壤中 PCDD/Fs 和 PCNs 含量随距离变化趋势

Fig. 4 PCDD/F and PCN concentrations in soils at different distances from the secondary copper smelter



PCP:五氯酚,PCP-Na:五氯酚钠,SeCu:再生铜冶炼厂,SeAl:再生铝冶炼厂,WI:市政生活垃圾焚烧厂,cement kiln:水泥窑

图5 主成分分析因子得分

Fig. 5 Principal component analysis (PCA) factor score plot

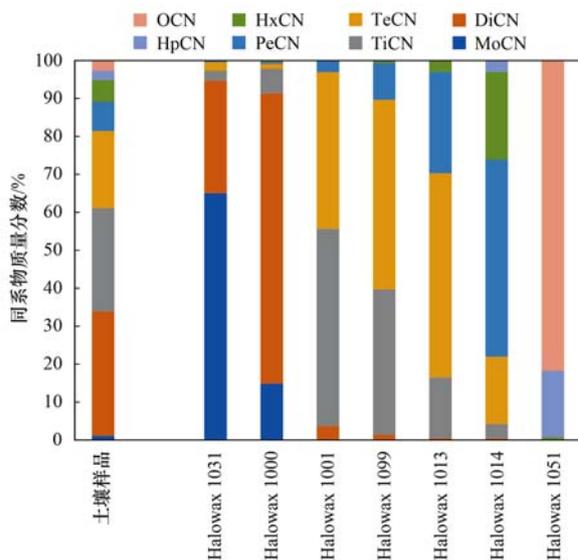


图6 土壤样品和 Halowax 系列工业品中 PCNs 同系物组成特征

Fig. 6 PCN homologue patterns in soil samples and Halowax series industrial products

较小。

近年来,大量研究报道工业热过程中可无意生成和排放高浓度的 PCNs,如再生有色金属冶炼、废物焚烧和炼焦^[7,36~38]。相关研究发现热过程中生成了一些含量较高的 PCNs 单体,而他们在工业品中的含量很低,甚至不能被检出,所以它们的含量和贡献率明显高于其在工业品中的含量,这些单体被称为 PCNs 热相关单体^[39,40]。因此,PCNs 热相关单体的占比可用于鉴别环境中 PCNs 的污染来源。本研究发现再生铜冶炼厂周边土壤中 PCNs 热相关单体的总含量占比为 20%~44% (平均 29%),明显大于其在 Halowax 系列工业品 (0.43%~7.9%,平均 4.6%) 和背景样品 (7.7%) 中的占比。同时,除样品 S11 外,再生铜冶炼厂附近的土壤样品 S4~S6 中 PCNs 热相关单体的占比 (32%~44%) 大于其他样品 (20%~29%)。此外,随着距再生铜冶炼厂距离的增加,土壤样品中 PCNs 热相关单体的总含量总体上呈现出下降的趋势[图 4(b)]。与 PCDD/Fs 一样,PCNs 热相关单体的含量在 300 m 内呈指数型下降,1 000 m 后土壤样品中的含量基本处于同一水平。综上所述,周边土壤中 PCNs 受热排放源的影响较大,再生铜冶炼厂对其周边 300 m 内土壤中 PCNs 含量与单体分布特征的影响更为显著。

研究区域交通发达,历史上土地主要利用类型为耕地。所以,除再生铜冶炼厂外,可能还存在其他二噁英类化合物的释放源,如交通运输和历史秸秆焚烧在土壤中的积累与残留等^[41]。这些污染源也将影响土壤中 PCDD/Fs 和 PCNs 的含量和分布特征,或许它们可以解释距再生铜冶炼厂 1 000 m 以外的土壤样品中这些污染物的含量处于同一水平并高于背景点。

2.2.3 PCBs

再生铜冶炼厂周边土壤中 PCB 的主要贡献单体为 CB-118 (19%~42%),其次为 CB-77 (13%~27%) 和 CB-105 (13%~22%)。这些单体对 12 种 dl-PCBs 总含量的贡献率达到 49%~80%。在许多工

业热过程中,CB-118、CB-77 和 CB-105 是 dl-PCB 最主要的排放单体^[42~45]。同时,在 PCBs 系列工业品中,CB-118、CB-77 和 CB-105 对其 dl-PCBs 含量的贡献率也相对较高^[46,47]。在我国,多氯联苯工业品曾作为变压器绝缘油被大量使用。研究区域存在工业热排放源再生铜冶炼厂,多氯联苯工业品也可能以变压器绝缘油等形式在研究区域被使用过。本研究只测定了 12 种 dl-PCBs 单体,不足以解析土壤中 PCBs 的具体来源。

2.3 再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 风险评估

再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的 TEQ 总含量范围为 0.43~10.2 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ (平均值 2.04 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,中值 1.11 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$),其中 PCDD/Fs 是 TEQ 总含量 (PCDD/Fs + PCBs + PCNs) 最主要的贡献化合物 (>90%)。在所有土壤样品中,距离再生铜冶炼厂最近的样品 S5 中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的 TEQ 总含量 (10.2 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) 超过加拿大土壤质量导则中二噁英类化合物的含量限值 (TEQ 含量 4 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$),样品 S4 (3.31 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) 接近该限值。所以,有必要对再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 对工人的暴露风险进行评估。

本研究基于再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的 TEQ 含量,按照公式 (1)~(4) 和公式 (5)~(8) 分别评估了工人暴露室外土壤中这些污染物的致癌和非致癌风险。工人非致癌风险值范围为 0.001~0.014,远小于基准值 1,表明工人非致癌风险较小。非致癌风险最主要的暴露途径为经口摄入。工人致癌风险值范围为 0.02×10^{-6} ~ 0.47×10^{-6} ,也均低于风险阈值 10^{-6} 。值得注意的是,以上评估只考虑工人工作时间内通过皮肤接触、经口摄入和呼吸吸入途径暴露室外土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的风险,采自再生铜冶炼厂附近的土壤样品 S5 和 S4 的致癌风险值就已达到 0.47×10^{-6} 和 0.15×10^{-6} 。所以,工人暴露室外土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的致癌风险总体处于可接

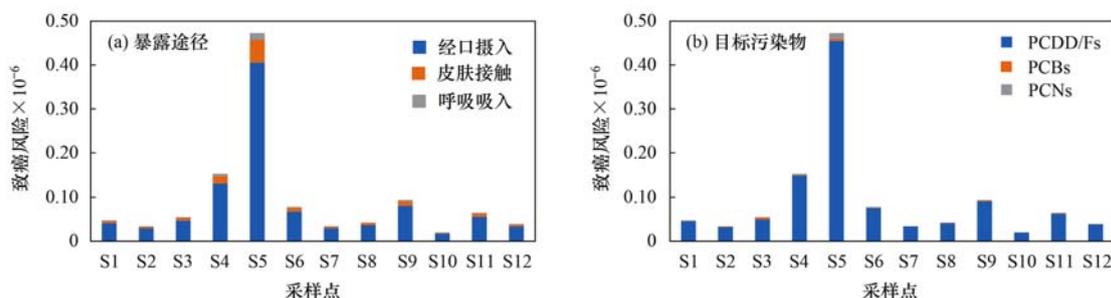


图7 致癌风险组成

Fig. 7 Carcinogenic risk components

受水平,但是部分样品致癌风险需要关注.对于3类污染物,经口摄入都是工人致癌风险最主要的暴露途径,其次是皮肤接触,最后是呼吸吸入[图7(a)].在各土壤样品中,PCDD/Fs对总致癌风险(PCDD/Fs + PCBs + PCNs)的贡献率最高(96%),其次为PCNs(2.2%),最低为PCBs(1.8%)[图7(b)].所以,PCDD/Fs是研究区域需首要关注和控制的二噁英类化合物.

3 结论

(1)本研究同时报道了1家典型再生铜冶炼厂周边土壤中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的污染水平与特征.虽然采样时该再生铜冶炼厂仅运行6a,其周边土壤中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的含量水平与其它工业热排放源或工业区相比,已处于中等污染水平.PCDD/Fs对TEQ总含量(PCDD/Fs + PCBs + PCNs)贡献率最高(>90%).

(2)源解析结果表明再生铜冶炼厂对其周边300m内土壤中PCDD/Fs和PCNs的含量与单体组成特征影响显著.此外,除再生铜冶炼厂外,周边土壤中PCDD/Fs可能还受到历史使用五氯酚或五氯酚钠残留的影响.

(3)健康风险评估结果显示工人暴露于室外土壤中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的致癌和非致癌风险均在可接受范围内.但是,虽然只考虑工人工作时间内暴露于室外土壤中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的风险,2份土壤样品中的总致癌风险已达到 0.47×10^{-6} 和 0.15×10^{-6} ,应该引起人们的重视.经口摄入是致癌风险最主要的暴露途径,PCDD/Fs对总致癌风险(PCDD/Fs + PCBs + PCNs)的贡献率最高(96%).

参考文献:

- [1] 王亚韡,蔡亚岐,江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, **40**(2): 99-123.
Wang Y W, Cai Y Q, Jiang G B. Research processes of Persistent Organic Pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2010, **40**(2): 99-123.
- [2] 杨春, 储少岗, 姚渭溪, 等. 水和废水中多氯联苯(PCBs)的测定方法及进展[J]. 环境科学进展, 1993, **1**(3): 36-44.
Yang C, Chu S G, Yao W X, *et al.* Progress of the analytical methods of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water and waste water [J]. *Advances in Environmental Science*, 1993, **1**(3): 36-44.
- [3] 郭丽, 巴特, 郑明辉. 多氯萘的研究[J]. 化学进展, 2009, **21**(2): 377-388.
Guo L, Ba T, Zheng M H. Study of sources and distribution characteristics of polychlorinated naphthalenes [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, **21**(2): 377-388.
- [4] 刘芷彤, 刘国瑞, 郑明辉, 等. 多氯萘的来源及环境污染特征研究[J]. 中国科学: 化学, 2013, **43**(3): 279-290.
Liu Z T, Liu G R, Zheng M H, *et al.* Progress in the studies associated with environmental distribution and characterization of polychlorinated naphthalenes [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, **43**(3): 279-290.
- [5] 郑明辉, 刘鹏岩, 包志成, 等. 二噁英的生成及降解研究进展[J]. 科学通报, 1999, **44**(5): 455-463.
Zheng M H, Liu P Y, Bao C Z, *et al.* Aspects of formation and degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, **44**(14): 1249-1257.
- [6] Ba T, Zheng M H, Zhang B, *et al.* Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(9): 1173-1178.
- [7] Hu J C, Zheng M H, Liu W B, *et al.* Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(5): 2905-2911.
- [8] 张婧, 倪余文, 张海军, 等. 水泥窑除尘器捕集灰中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的分布特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 568-573.
Zhang J, Ni Y W, Zhang H J, *et al.* Patterns of PCDD/Fs, PCBs and PCNs homologues in fly ash from cement kilns [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(2): 568-573.
- [9] U. S. Environmental Protection Agency. An inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States for the years 1987, 1995, and 2000 [R]. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2006.
- [10] 杜永光, 张海军, 陈吉平, 等. 氧化铜催化五氯苯生成二噁英的研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(11): 2774-2779.
Du Y G, Zhang H J, Chen J P, *et al.* PCDD/Fs formation from pentachlorobenzene under the catalysis of CuO [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(11): 2774-2779.
- [11] Liu W B, Zhang W J, Li S M, *et al.* Concentrations and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air and soil samples in the proximity of a municipal solid waste incinerator plant [J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, **29**(7): 693-699.
- [12] Liu W B, Li H F, Tian Z Y, *et al.* Spatial distribution of polychlorinated biphenyls in soil around a municipal solid waste incinerator [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(8): 1636-1642.
- [13] 廖晓, 肖滋成, 伍平凡, 等. 典型烧结厂周边土壤多氯联苯的环境污染特征[J]. 环境化学, 2015, **34**(12): 2191-2197.
Liao X, Xiao Z C, Wu P F, *et al.* Environmental pollution characteristics of polychlorinated biphenyls in the soil around a typical sintering plant [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(12): 2191-2197.
- [14] 陈学斌, 刘文霞, 廖晓, 等. 典型钢铁厂周边土壤中多氯联苯分布特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(9): 3333-3338.
Chen X B, Liu W X, Liao X, *et al.* Concentrations and profiles of PCBs in the surrounding soil of a typical steel plant [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(9): 3333-3338.
- [15] Meng B, Ma W L, Liu L Y, *et al.* PCDD/Fs in soil and air and their possible sources in the vicinity of municipal solid waste incinerators in northeastern China [J]. *Atmospheric Pollution*

- Research, 2016, **7**(2): 355-362.
- [16] Odabasi M, Dumanoglu Y, Kara M, *et al.* Polychlorinated naphthalene (PCN) emissions from scrap processing steel plants with electric-arc furnaces[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **574**: 1305-1312.
- [17] Tian Z Y, Li H F, Xie H T, *et al.* Concentration and distribution of PCNs in ambient soil of a municipal solid waste incinerator[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **491-492**: 75-79.
- [18] 郭静, 胡吉成, 马玉龙, 等. 加速溶剂萃取-硅胶柱净化-碱性氧化铝柱分离-气相色谱三重四极杆质谱法测定土壤中的二噁英类化合物[J]. *分析化学*, 2017, **45**(6): 799-808.
Wu J, Hu J C, Ma Y L, *et al.* Determination of dioxin-like compounds in soil by accelerated solvent extraction-silica gel column cleanup-basic alumina column separation coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, **45**(6): 799-808.
- [19] USEPA. Regional Screening Levels (RSLs)-generic tables[EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-june-2017>, 2020-08-24.
- [20] USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): part B[EB/OL]. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-b>, 2020-08-24.
- [21] Van den Berg M, Birnbaum L S, Denison M, *et al.* The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, **93**(2): 223-241.
- [22] Noma Y, Yamamoto T, Sakai S I. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar pcbs, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in the halowax series [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(6): 1675-1680.
- [23] Wu J, Hu J C, Wang S J, *et al.* Levels, sources, and potential human health risks of PCNs, PCDD/Fs, and PCBs in an industrial area of Shandong Province, China[J]. *Chemosphere*, 2018, **199**: 382-389.
- [24] Zhou T, Bo X, Qu J B, *et al.* Characteristics of PCDD/Fs and metals in surface soil around an iron and steel plant in North China Plain[J]. *Chemosphere*, 2018, **216**: 413-418.
- [25] Zhang S K, Peng P A, Huang W L, *et al.* PCDD/PCDF pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(9): 1186-1195.
- [26] Odabasi M, Bayram A, Elbir T, *et al.* Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron-steel plant emissions in an industrial region in Turkey[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, **213**(1-4): 375-388.
- [27] 包志成, 王克欧, 康君行, 等. 五氯酚及其钠盐中氯代二噁英类分析[J]. *环境化学*, 1995, **14**(4): 317-321.
Bao Z C, Wang K O, Kang J X, *et al.* Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate [J]. *Environmental Chemistry*, 1995, **14**(4): 317-321.
- [28] 张兵, 郑明辉, 刘芑岩, 等. 五氯酚在洞庭湖环境介质中的分布[J]. *中国环境科学*, 2001, **21**(2): 165-167.
Zhang B, Zheng M H, Liu P Y, *et al.* Distribution of pentachlorophenol in Dongting Lake environmental medium[J]. *China Environmental Science*, 2001, **21**(2): 165-167.
- [29] 丁香兰, 包志成, 张尊, 等. 工业品五氯酚和五氯酚钠中的 PCDDs 和 PCDFs[J]. *环境化学*, 1990, **9**(6): 33-38.
Ding X L, Bao Z C, Zhang J, *et al.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate[J]. *Environmental Chemistry*, 1990, **9**(6): 33-38.
- [30] 蒋可, 陈荣莉, 徐晓白, 等. 五氯酚工业品中剧毒付产物 PCDDs 的鉴定[J]. *中国环境监测*, 1990, **6**(2): 24-27.
- [31] Oh J E, Choi S D, Lee S J, *et al.* Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(4): 579-587.
- [32] Colombo A, Benfenati E, Bugatti S G, *et al.* Concentrations of PCDD/PCDF in soil close to a secondary aluminum smelter[J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(11): 1719-1724.
- [33] Colombo A, Benfenati E, Mariani G, *et al.* PCDD/Fs in ambient air in north-east Italy: The role of a MSWI inside an industrial area[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(9): 1224-1229.
- [34] Li H F, Liu W B, Tang C, *et al.* Emission profiles and formation pathways of 2, 3, 7, 8-substituted and non-2, 3, 7, 8-substituted polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in secondary copper smelters [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **649**: 473-481.
- [35] Hu J C, Zheng M H, Liu W B, *et al.* Occupational exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes in workplaces of secondary nonferrous metallurgical facilities in china [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(14): 7773-7779.
- [36] Liu G R, Cai Z W, Zheng M H. Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes [J]. *Chemosphere*, 2014, **94**: 1-12.
- [37] Liu G R, Liu W B, Cai Z W, *et al.* Concentrations, profiles, and emission factors of unintentionally produced persistent organic pollutants in fly ash from coking processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**: 421-426.
- [38] 任美慧, 樊芸, 王胜, 等. SCR 装置对焦炉煤气燃烧废气中 PCDD/Fs, PCBs 和 PCNs 的协同脱除[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 143-148.
Ren M H, Fan Y, Wang S, *et al.* Simultaneous removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes from flues gases from coke gas burning using selective catalytic reduction equipment [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 143-148.
- [39] Helm P A, Bidleman T F. Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(6): 1075-1082.
- [40] Helm P A, Bidleman T F, Li H H, *et al.* Seasonal and spatial variation of polychlorinated naphthalenes and non-/mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(21): 5514-5521.
- [41] UNEP. Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs[EB/OL]. <http://toolkit.pops.int/Publish/Main/Download.html>, 2020-08-26.
- [42] Nie Z Q, Zheng M H, Liu G R, *et al.* A preliminary investigation of unintentional POP emissions from thermal wire reclamation at industrial scrap metal recycling parks in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215-216**: 259-265.
- [43] Lv P, Zheng M H, Liu G R, *et al.* Estimation and

- characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from Chinese iron foundries [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(5): 759-763.
- [44] Antunes P, Viana P, Vinhas T, *et al.* Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal [J]. *Chemosphere*, 2012, **88**(11): 1332-1339.
- [45] Liu G R, Zheng M H, Liu W B, *et al.* Atmospheric emission of PCDD/Fs, PCBs, hexachlorobenzene, and pentachlorobenzene from the coking industry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(24): 9196-9201.
- [46] Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, *et al.* Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(3): 469-484.
- [47] 降巧龙, 周海燕, 徐殿斗, 等. 国产变压器油中多氯联苯及其异构体分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(5): 608-612.
- Jiang Q L, Zhou H Y, Xu D D, *et al.* Characteristics of PCB congeners and homologues in Chinese transformer oil [J]. *China Environmental Science*, 2007, **27**(5): 608-612.

欢迎订阅 2021 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发售,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE; Scopus; 化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA); Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA); Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS); Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing, <i>et al.</i>	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses; A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou, <i>et al.</i>	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian, <i>et al.</i>	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage-polysylls to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang, <i>et al.</i>	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i>	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)