

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立	李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)
矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性	席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)
小波分析在湖泊常见浮游藻类荧光识别测定中的应用	张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)
湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析	张红, 黄勇, 李堃 (3323)
基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究	姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)
基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价	杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336)
东海无机氮排海通量年际变化估算	吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)
海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响	于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)
北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布	孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)
湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究	余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)
降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析	杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)
三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较	张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)
三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应	曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)
山地城市地表径流源区水质特征监测研究	李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)
唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究	张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)
西藏地表水中砷的分布	王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)
锡林河流域地表水痕量元素的时空分布	薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)
天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险	卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)
松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价	聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)
长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)
烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征	杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)
黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义	姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)
含藻水中壬基酚的光降解转化研究	彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)
硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H ₂ O ₂ 氧化橙黄 IV	张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)
Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究	还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)
曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究	李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)
以亲水改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究	王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)
光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征	贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)
短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究	孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)
CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响	付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)
MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究	曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)
活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究	袁冬琴, 王毅力 (3522)
有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响	刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)
厌氧污泥降解蔡动力学与生物多样性研究	曹新垲, 杨琦, 郝春博 (3535)
雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响	张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)
近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究	张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)
甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究	韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)
聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性	王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)
土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd	汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)
基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险:以连霍高速郑州—商丘段为例	谷蕾, 全致琦, 宋博, 马建华 (3577)
生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险	卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)
沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响	吴艳阳, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)
阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲱鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究	唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)
预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响	梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)
铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究	张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)
1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究	王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)
PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究	史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)
青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究	彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)
华北平原玉米-小麦轮作农田 N ₂ O 交换通量的研究	裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)
影响南京地区的两次典型空气污染过程分析	王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)
济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究	刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)
活性炭分解臭氧机制研究	刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)
大气 O ₃ 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响	王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)
铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响	王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)
锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染	郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)
《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640)	

松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价

聂海峰^{1,2}, 赵传冬², 刘应汉², 彭敏², 李括², 杨柯^{1,2}, 刘飞^{1,2}

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000)

摘要: 为查明松花江流域沉积物中多氯联苯(PCBs)分布、来源及污染现状,利用 GC-ECD 和 GC-MS 测定松花江流域沉积物中 PCBs 含量,并运用美国国家环保署法(EPA)、加拿大沉积物环境质量标准(SQG)和潜在生态危害指数法(E_r)对沉积物中 PCBs 生态风险进行评价。结果表明,河流沉积物中均有 2~10 氯代的 PCBs 同系物被检出;松花江流域沉积物中 PCBs 含量介于 0.83~125.53 ng·g⁻¹,其中嫩江为 0.83~4.44 ng·g⁻¹,第二松花江为 12.44~125.53 ng·g⁻¹,松花江干流为 1.74~6.25 ng·g⁻¹;沉积物中 PCBs 含量最高的是第二松花江,主要来源于沿江分布的与油漆、绝缘材料等工业品有关的污染源,其它河流沉积物中以二氯联苯为主的 PCBs 主要来源于大气沉降。3 种方法(EPA、SQG、 E_r)的风险评价显示第二松花江沉积物中的 PCBs 已达到中等到较强程度的污染,其它河流沉积物中的 PCBs 暂无生态风险。

关键词: 多氯联苯; 沉积物; 分布; 来源; 风险评价; 松花江流域; 嫩江

中图分类号: X131.2; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)10-3434-09

Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin

NIE Hai-feng^{1,2}, ZHAO Chuan-dong², LIU Ying-han², PENG Min², LI Kuo², YANG Ke^{1,2}, LIU Fei^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: In order to find out the distribution, source and pollution situation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in sediments of Songhua River basin, GC-ECD and GC-MS were used to determine the PCBs contents in sediments of Songhua River basin. Regulations of the United States Environmental Protection Agency (EPA), the Canadian Sediment Quality Guidelines (SQG) and the potential ecological risk index (E_r) were utilized to evaluate the ecological risk of PCBs in the sediments. The results showed that 2-10 PCBs congeners were detected in the sediments. The total contents of PCBs varied from 0.83 ng·g⁻¹ to 125.53 ng·g⁻¹ in sediments of Songhua river basin, 0.83-4.44 ng·g⁻¹ for Nen River, 12.44-125.53 ng·g⁻¹ for Second Songhua River, and 1.74-6.25 ng·g⁻¹ for the mainstream of Songhua River. The highest level of PCBs was detected in sediments of Second Songhua River, which mainly came from pollution sources which are related with industrial products such as paint, insulation materials and the like, and were distributed along the river. While in other rivers, the dominant PCB was Dichlorobiphenyl, which mainly came from the atmospheric deposition. Risk assessment using three methods (EPA, SQG and E_r) showed that PCBs in the sediment of the Second Songhua River has already reached the medium to high level of contamination, and PCBs in sediments of other rivers has no ecological risks at the moment.

Key words: polychlorinated biphenyl (PCB); sediment; distribution; source; risk assessment; Songhua River Basin; Nen Rive

多氯联苯(PCBs)是 2001 年《斯德哥尔摩公约》禁止使用的首批 12 种持久性有机污染物之一,可经食物链富集到高等生物的脂肪或类脂性器官与组织中,严重危害人类健康^[1]。毒理学研究表明,多氯联苯是一类典型的环境激素,有较强的致毒、致癌性能,对皮肤、肝脏、胃肠系统、神经系统、生殖系统及免疫系统的病变都有诱导效应,还可通过母体传递给子代,使子代畸形^[2~4]。江河流域的沉积物是环境中 PCBs 的主要赋存载体之一。

对松花江流域 PCBs 的研究,之前就有学者做过评价^[5],但未把松花江另一重要支流嫩江纳入研

究范围,而且随着人的生产活动及城镇工业化的变化发展,环境生态也跟随变化,过去的评价未必能反映当前的生态水平。本研究主要目的是在查明松花江流域沉积物中 PCBs 分布的基础上,通过对 PCBs 来源解析,评价其污染现状,以期制定松花江流域 PCBs 污染的防控措施提供科学依据。

收稿日期: 2011-12-04; 修订日期: 2012-02-21

基金项目: 全国土壤现状调查及污染防治专项项目(1210823804); 国土资源大调查项目(1212010511217)

作者简介: 聂海峰(1979~),男,博士研究生,工程师,主要研究方向为资源勘查、环境地球化学, E-mail: niehaifeng_@163.com

1 材料与方法

1.1 研究区概况

松花江系黑龙江右岸最大支流,为中国七大河流之一。其源头有二:①为嫩江,发源于伊勒呼里山脉南麓,由北向南,纵贯黑龙江省西部和内蒙古东北部;②为第二松花江,发源于长白山主峰长白山天池,由东南向西北斜穿吉林省东部和中部。松花江水系主要由嫩江、第二松花江和松花江干流这3个部分组成。流域内有机械、化工、能源、森工、冶金、纺织、皮革、粮食等加工和生产部门,形成了以化工、制造、农业生产为主体的化学工业中心、机械加工工业中心和粮食主产区。流域内工农业如此相对集中区,势必存在由人类生产活动带来各类污染。松花江水系被监测到的污染物有480种之多,主要存在的污染类型有好氧污染物、有机化合物、重金属及无机化合物、热污染等^[6]。

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集

根据松花江水系分布状况和沿江城市的位置,分别在嫩江的齐齐哈尔市下游段(Z-1)、泰来县东南段(Z-2)和嫩江出口(Z-3);第二松花江的吉林市上游段(Z-4)、吉林市下游段(Z-5)、第二松花江出口(Z-6);松花江干流的肇源县西段(G-1)、哈尔滨市上游段(G-2)、哈尔滨市下游段(G-3)、巴彦县段(G-4)布点采样(图1)。采样时间为2008年7月,样点选择在河道开阔且水流平缓的河底,用已清洗过的不锈钢制抓斗式采样器采集表层沉积物样品(采样深度0~10 cm),装入预处理过的1 000 mL具塞棕色玻璃广口瓶中,封装后立即带回实验室,放在-20℃冰箱中保存。

1.2.2 样品处理与分析方法

样品由上海大学环境与化学工程学院环境污染与健康研究所处理及分析测试。

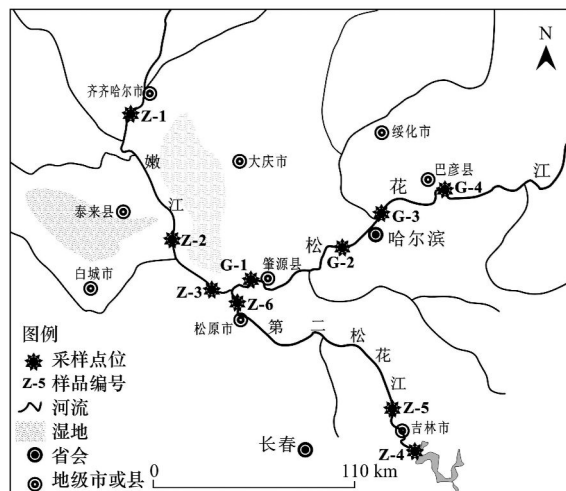


图1 松花江沉积物采样位置示意

Fig. 1 Sampling sites of sediments in the Songhua River

(1)试剂 实验所用丙酮、二氯甲烷、正己烷为分析纯,采用全玻璃蒸馏系统二次蒸馏,经色谱检验无干扰峰。异辛烷为色谱纯。Florisil(60~100目)、硅胶(100~200目)和氧化铝(100~200目)经丙酮、二氯甲烷及正己烷依次抽提24 h,在通风橱中晾干,在130℃下活化至少16 h。硅胶经酸化处理(每100 g硅胶加入44 g浓硫酸),氧化铝加入6%的超纯水去活化,充分振荡至无结块,平衡24 h后存放在干燥器中备用。无水硫酸钠(分析纯),于450℃在马弗炉中灼烧6 h,冷却后存放在干燥器中备用。

(2)PCBs标样 一氯代CBs(PCB1,2,3在GC-ECD上响应因子较小,未进行分析),二氯代CBs(11种单体),三氯代CBs(17种单体),四氯代CBs(27种单体),五氯代CBs(25种单体),六氯代CBs(23种单体),七氯代CBs(18种单体),八氯代CBs(9种单体),九氯代CBs(3种单体),十氯代CB(1种单体)。回收率内标:PCB30、PCB204;进样内标:四氯间二甲苯;回收率指示物(Surrogate)标样:PCB65、PCB155。详见表1所示。

表1 PCBs标样

Table 1 Standard sample of PCBs

PCBs 各氯代	组成
一氯代 CBs	1,2,3
二氯代 CBs	4,5,6,7,8,9,10,12,13,14,15
三氯代 CBs	16,17,18,19,20/33,21,22,24,25,26,27/32,28,29,31,34,35,37
四氯代 CBs	40,41,42/59,44,45,46,47,48,49,51,52,53,54,56,60,63,64,66,67,69,70,71,73,74,75,77,81
五氯代 CBs	82,83,84,85,87,90/101,91,92,93,95,97,99,100,101,103,104,105,109/119,110,114,115/117,118,122,123,124
六氯代 CBs	128,129,130,131/134,132/153,135,136,137,138,141,144,146,147,149,151,154,156,157,158,163,164,165,167,
七氯代 CBs	170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,180,183,185,187,189,190,191,193
八氯代 CBs	194,195,196/203,197,199,200,201,202,205
九氯代 CBs	206,207,208
十氯代 CBs	209

(3) 仪器设备 Agilent6890N 气相色谱仪配 63Ni 电子捕获检测器 (GC-Micro-ECD), Agilent6890N 气相色谱-7890 质谱联用仪 (GC-EI-MS, Agilent, USA), 旋转蒸发器 R-215 (BUCHI); 玻璃仪器是玻璃柱 (带聚四氟乙烯旋塞) 为 30 cm × 1 cm ID.

(4) 样品预处理 样品经冷冻干燥后用玻璃研钵研磨, 用 80 目的标准计量筛过筛后放入茶色玻璃瓶, 再置于干燥器中保存 (该过程中的研钵、计量筛、玻璃瓶等都需要在使用之前用高纯水和甲醇冲洗风干); 准确称取 5.00 g 样品, 加入 30 mL 二氯甲烷 (农残级, Merck), 超声萃取 20 min, 重复萃取 3 次, 合并萃取液, 用旋转蒸发器浓缩至 1 mL, 将其转移至分液漏斗中, 加入提取液体积 1/10 浓硫酸, 振荡 1 min, 静止、分层、弃酸, 重复上述步骤, 直至提取液两相界面清晰时止, 然后向弃去硫酸层的提取液中加入其体积 1/2 的 20 g·L⁻¹ 的硫酸钠溶液, 振荡数次, 待其静止分层后弃水, 重复至提取液呈中性, 然后将提取液过铜粉-无水硫酸钠-硅胶净化柱, 用 60 mL 的正己烷和二氯甲烷 (体积比为 3:1) 作洗脱液分洗 3 次, 旋转蒸发洗脱液至 1 mL 左右, 然后将溶剂替换为正己烷, 再旋转蒸发近干后用正己烷定容至 5 mL, 待测. 同时做空白和加标回收实验. 以上处理样品用的有机溶剂均为分析纯, 并经全玻璃系统重新蒸馏. 分析流程如图 2 所示.

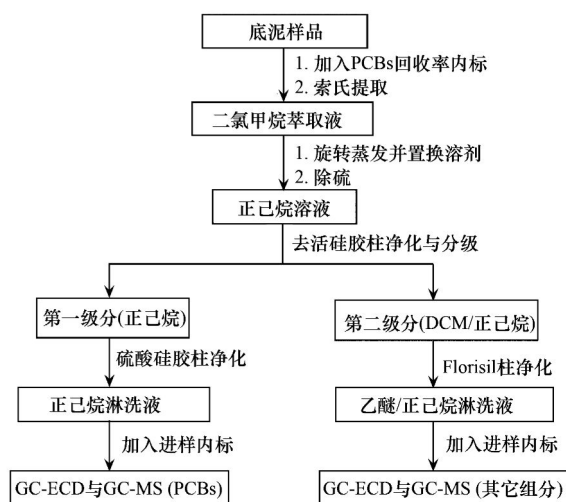


图2 沉积物中 PCBs 分析流程

Fig. 2 Chemical analysis process of PCBs in sediments

(5) PCBs 分析条件 (GC-Micro-ECD、GC-EI-MS) 色谱柱为 DB-XLB (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气是高纯 He, 柱流量为 1 mL·min⁻¹; 进样口温度为 225℃; 检测器温度为 320℃; 进样量是 1 μL, 采用不分流进样; 升温程序是初始温度 70℃, 保持 2 min,

然后以 10℃·min⁻¹ 速度升至 150℃, 再以 2.5℃·min⁻¹ 速度升至 275℃, 保持 10 min.

(6) 质量控制与质量保证 QA/QC 控制方法包括: 采样现场空白 (field blank)、方法空白 (method blank)、加标空白 (spiking blank)、基质加标平行和样品平行样, 所有的空白和样品等都进行相同的处理过程, 包括萃取、净化、分析等. PCBs 基质加标回收率在 76% ~ 117% 之间, 样品中指示物回收率在 75% ~ 113% 之间. 实际样品重复样测定 RSD < 20%, 基质加标重复样 RSD < 15%. 方法检测限在 1 ~ 79 pg·g⁻¹. 定量方法采用 5 点校准曲线法, 标准物质系列浓度为 1、10、50、100 和 500 ng·mL⁻¹. 所有目标化合物标准曲线相关性系数 R² 均介于 0.990 ~ 0.999 之间. 方法空白、溶剂空白显示, 空白实验中无待测目标化合物检出或低于检测限, 不影响样品的测定.

2 结果与讨论

2.1 沉积物中 PCBs 的分布

松花江流域沉积物中 PCBs 各单体的含量如表 2 所示, 各氯代的含量及 ∑ PCBs 含量如表 3 所示. 在被检测的 137 种 PCBs 中, 松花江流域沉积物中主要检测到 93 种 PCBs 单体, ∑ PCBs 含量为 0.83 ~ 125.53 ng·g⁻¹. 其中嫩江检测到 29 种, ∑ PCBs 含量为 0.83 ~ 4.44 ng·g⁻¹; 第二松花江检测到 80 种, ∑ PCBs 含量为 12.44 ~ 125.53 ng·g⁻¹; 松花江干流检测到 27 种, ∑ PCBs 含量为 1.74 ~ 6.25 ng·g⁻¹. 含量最高的河段是以五氯代 CBs 分布为主的第二松花江吉林市下游 (Z-5) 到该河流的出口 (Z-6), 且均存在 2 ~ 10 氯代 CBs 分布; 含量最低的是嫩江泰来县东南段 (Z-2), 研究区内 ∑ PCBs 含量差高达 151.6 倍, 整个流域内各点含量差异明显.

与国内外其它地区报道值的比较表明 (表 4), 松花江流域沉积物中 PCBs 检测出的单体较多, 高达 114 种, 流域内不同支流或河段含量差异较大, 松花江干流及其支流嫩江的含量处于较低水平, 而第二松花江的含量处于较高水平; 与此前关于本流域的研究报道相比 (表 4), 松花江流域沉积物中 PCBs 的含量都有所增加或大幅度增加, 尤其是第二松花江, 是 2005 年^[5] 最低值的 4 倍, 最高值的 1.5 倍; 若与我国改革开放初期含量^[37] 相比, 最低值增加了 103 倍, 最高值增加了 120 倍.

表 2 松花江沉积物中 PCBs 各单体的含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 2 Concentration of PCBs monomers in sediments of Songhua River/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

位置	单体	Z-1	Z-2	Z-3	单体	Z-1	Z-2	Z-3	单体	Z-1	Z-2	Z-3	单体	Z-1	Z-2	Z-3
支流嫩江	4/10	4.22	0.63	1.09	22	ND	ND	0.01	75	ND	ND	0.03	118	ND	ND	0.04
	9/7	0.04	0.07	0.04	46	ND	ND	0.03	115/136/117	ND	ND	0.15	122/165	ND	ND	0.03
	15/13	ND ¹⁾	ND	0.03	73	ND	ND	0.24	85	ND	ND	0.02	114	ND	ND	0.02
	24	ND	ND	0.02	69	ND	ND	0.07	110	ND	ND	0.07	203/196	ND	0.00	ND
	16	0.03	0.05	0.09	52	ND	ND	0.03	154	ND	ND	0.16	207	0.010	0.01	ND
	32/27	0.12	0.05	0.12	48	ND	ND	0.01	151	ND	ND	0.03	206	0.010	0.01	ND
	26	ND	ND	0.08	49	ND	ND	0.09	149/123	ND	ND	0.07	209	0.010	0.01	ND
位置	单体	Z-4	Z-5	Z-6	单体	Z-4	Z-5	Z-6	单体	Z-4	Z-5	Z-6	单体	Z-4	Z-5	Z-6
支流第二松花江	4/10	0.87	1.35	1.43	59/42	ND	1.08	0.13	110	ND	3.34	0.99	178/163/129	ND	0.92	ND
	9/7	0.38	0.10	0.07	71/35	ND	0.70	0.09	154	ND	0.46	ND	175	ND	0.33	0.01
	5	8.43	ND	ND	37	ND	ND	0.52	151	ND	0.12	0.02	187	ND	0.17	0.01
	17	ND	0.39	ND	64/41	ND	ND	0.64	82/135	ND	4.83	1.25	183	ND	ND	0.01
	15/13	ND	0.68	ND	40/103	ND	1.24	0.12	144	ND	ND	0.04	167/128	ND	0.25	ND
	16	0.25	ND	0.06	100	ND	0.25	0.00	77/147	ND	1.70	ND	174	ND	0.05	ND
	32/27	0.15	ND	0.16	67	ND	4.61	0.00	83	ND	ND	0.41	202/185	ND	0.33	0.04
	31/53	0.30	1.42	0.00	93/163	ND	0.34	0.00	124	ND	1.86	0.57	177	ND	0.20	ND
	28	ND	0.24	0.00	70	ND	11.96	3.06	149/123	0.47	2.51	0.86	201	ND	0.10	ND
	33/20/51	ND	0.64	0.00	95	ND	0.77	0.00	134/131	ND	2.18	0.69	171	ND	0.21	ND
	45	ND	0.12	0.00	91	ND	6.04	1.46	146	ND	0.35	ND	197/156	ND	0.25	ND
	22	ND	0.08	0.02	92	ND	9.58	1.97	122/165	0.58	1.66	0.45	157	ND	0.08	0.02
	46	ND	0.59	0.03	60/56	ND	10.40	1.72	114	ND	0.27	0.02	180	ND	0.02	0.01
	73	ND	0.73	0.45	101/90	ND	13.58	3.86	153	ND	1.22	ND	191	ND	0.13	ND
	69	0.33	ND	0.00	99	ND	4.14	1.13	132	ND	ND	0.42	199/170	ND	0.03	ND
	52	0.55	1.36	0.17	119/109	ND	4.61	1.10	179	ND	0.10	0.04	207	ND	0.02	ND
	48	ND	2.08	0.00	97	ND	6.12	1.34	137	ND	0.44	ND	194	0.01	0.00	ND
	49	ND	4.16	0.21	87	ND	4.11	1.04	176	ND	0.13	ND	205	0.01	0.02	ND
	104/47	ND	ND	0.24	115/136/117/81	ND	2.54	1.16	130	ND	0.52	0.17	206	0.02	0.02	0.01
	44	ND	1.48	0.23	85	ND	2.03	0.54	164	ND	0.63	0.12	209	0.11	0.27	0.05
位置	单体	G-1	G-2	G-3	G-3	单体	G-1	G-2	G-3	G-3	单体	G-1	G-2	G-3	G-3	
松花江干流	4/10	2.84	2.98	1.22	2.27	84	ND	0.04	0.00	0.00	149/123	0.03	ND	ND	0.11	
	9/7	0.05	0.04	0.08	0.07	115/136/117/81	0.05	0.12	ND	0.48	118	0.02	ND	ND	0.00	
	18	ND	ND	0.24	2.01	85	0.03	0.03	ND	0.05	134/131	ND	0.03	ND	0.08	
	17	ND	ND	0.09	0.41	110	0.03	0.03	ND	0.14	146	ND	0.01	ND	ND	
	24	ND	ND	ND	0.09	154	0.05	ND	ND	ND	122/165	0.01	ND	ND	ND	
	16	0.08	0.04	0.04	0.26	151	0.02	0.01	ND	0.01	114	0.02	ND	ND	ND	
	32/27	0.08	0.03	0.04	0.00	82/135	ND	0.04	ND	0.09	207	ND	0.01	ND	ND	
	60/56	ND	0.06	0.00	0.00	83	ND	0.02	ND	0.04	206	ND	0.01	0.01	0.01	
	101/90	ND	0.11	0.00	0.00	124	0.02	0.03	ND	0.07	209	ND	0.02	0.02	0.06	

1) “ND”表示未检出,下同

表 3 松花江沉积物中 PCBs 各氯代检出率及含量/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Table 3 Detection rate and concentration of PCBs congeners in sediments of Songhua River/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

PCBs 同系物	支流嫩江			支流第二松花江			干流松花江				检出率/%
	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	G-1	G-2	G-3	G-4	
一氯代 CBs	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0
二氯代 CBs	4.26	0.70	1.16	9.67	2.13	1.50	2.88	3.02	1.30	2.34	100
三氯代 CBs	0.16	0.10	0.35	0.69	2.76	0.76	0.15	0.07	0.42	2.77	100
四氯代 CBs	ND	ND	0.51	0.89	39.27	6.73	ND	0.07	ND	ND	50
五氯代 CBs	ND	ND	0.63	0.58	67.32	17.64	0.18	0.42	ND	0.86	70
六氯代 CBs	ND	ND	0.26	0.47	11.38	2.34	0.10	0.05	ND	0.21	70
七氯代 CBs	ND	ND	ND	ND	1.34	0.07	ND	ND	ND	ND	20
八氯代 CBs	ND	0.01	ND	0.01	0.73	0.05	ND	ND	ND	ND	40
九氯代 CBs	0.02	0.02	ND	0.02	0.04	0.01	ND	0.01	0.01	0.01	80
十氯代 CBs	0.01	0.01	ND	0.11	0.27	0.05	ND	0.02	0.02	0.06	80
$\sum$ PCBs	4.44	0.83	2.91	12.44	125.53	29.13	3.32	3.65	1.74	6.25	100

表 4 不同地区沉积物中 PCBs 含量比较

Table 4 Comparison of PCBs concentrations in sediments from different areas

地点	<i>N</i> ¹⁾	含量/ng·g ⁻¹	文献	地点	<i>N</i>	含量/ng·g ⁻¹	文献
珠江三角洲流域	128	10.16 ~ 485.45	[7]	Houston channel(美国)	18	0.5 ~ 1 418.0	[24]
大连湾	— ²⁾	1.02 ~ 153.13	[8]	Mersey River(英国)	7	36 ~ 1 409	[25]
大沽排污河	19	44.3 ~ 153.7	[9]	Hangang Estuary(韩国)	—	0.99 ~ 580	[26]
维多利亚湾	—	3.2 ~ 81	[10]	Osaka Bay(日本)	—	63 ~ 240	[27]
南四湖	12	1.81 ~ 78.4	[11]	Venice lagoon(意大利)	—	4.05 ~ 239.15	[28]
永定新河	18	7.8 ~ 64.2	[12]	Busan Bay(韩国)	22	5.7 ~ 199.0	[29]
闽江口	21	15.13 ~ 57.93	[13]	Humber Estuary(英国)	—	ND ~ 84	[30]
锦州湾	—	0.598 ~ 32.563	[8]	Erie Lake(美国,加拿大)	—	43	[31]
珠江(广州河段)	—	31.52	[14]	Baltic Sea(东北欧)	—	40	[32]
大亚湾	12	0.85 ~ 27.37	[15]	北极湖泊	—	2.4 ~ 39	[33]
我国东部河流	14	10.5 ~ 22.5	[16]	Liverpool Bay(英国)	—	0.08 ~ 38	[34]
高碑店湖	25	3.1 ~ 18.1	[17]	Hugli Estuary(印度)	13	0.31 ~ 2.33	[35]
渤海和黄海	10	ND ³⁾ ~ 14.9	[18]	松花江干流(肇源~巴彦段,2007年)	57	0.30 ~ 3.25	[36]
太湖	56	1.35 ~ 13.8	[19]	第二松花江(1982~1984年)		0.12 ~ 1.04	[37]
长江三角洲	23	0.92 ~ 9.69	[20]	第二松花江(2005年)	85	3.15 ~ 85.94	[5]
通惠河	12	0.78 ~ 8.47	[21]	松花江干流(2006年)	85	0.40 ~ 16.70	[5]
长江	—	7.1	[22]	嫩江	29	0.83 ~ 4.44	本研究
黄河中下游	—	ND ~ 5.98	[23]	第二松花江	80	12.44 ~ 125.53	本研究
太湖梅梁湾	19	1.0 ~ 5.9	[9]	松花江干流	27	1.74 ~ 6.25	本研究
海河	19	0.8 ~ 4.4	[9]	松花江流域	114	0.83 ~ 125.53	本研究

1) “*N*”表检测到的目标化合物数目; 2) “—”表无相关数据

2.2 沉积物中 PCBs 的来源

环境中的 PCBs 主要来自下列 3 个途径^[38]: ①增塑剂中的 PCB 挥发; ②废弃物焚烧时 PCB 蒸发; ③含 PCB 的工业液体的渗漏. 我国主要生产的 PCBs, 以三氯联苯与五氯联苯为主, 其中三氯联苯主要用于电力电容器的浸渍剂, 其组成类似于 Aroclor1242; 而五氯联苯则用作油漆、绝缘材料等工业产品, 其组成则与 Aroclor1254 相近^[39]. 另外还有部分 PCBs 来自于国外产品进口, 集中体现于进口变压器油中含量较高的 PCBs. 同时由于人为因素, PCBs 泄露现象时有发生.

松花江流域沉积物中 PCBs 的相对丰度表明(图 3): 第二松花江吉林市下游(Z-5)以及该支流出口处(Z-6), 沉积物中 PCBs 的组成丰度最高的是五氯代, 表现为以五氯联苯为主的污染特征, 对比已知的 PCBs 工业品如 Aroclor 产品中 PCBs 同族体的含量丰度^[23](图 3), 可判定 PCBs 来自于同五氯联苯组成相似的 Aroclor1254, 污染主要来源于吉林市城区和沿吉林市下游的第二松花江且与油漆、绝缘材料等工业品有关的污染源. 除第二松花江外, 其它河段沉积物中二氯代的相对丰度最高, 结合表 3 松花江流域各采样点中二氯联苯的含量比较, 其含量差异较小, 为 0.69 ~ 9.68 ng·g⁻¹, 表明二氯联苯无明显的点源输入; 另外, 通常情况下, 氯原子数较

低的二氯代比氯原子较高的 PCBs 的蒸气压要高^[40], 所以二氯代 PCB 较其它氯代更容易挥发至大气中. 就这分布特征及其挥发特性, 可确定二氯联苯主要来源于增塑剂中 PCBs 的挥发及废弃物焚烧时 PCB 蒸发扩散至大气环境中, 由于大气干湿沉降重回地表, 再随地表径流汇入河流中, 最后经沉积赋存于沉积物.

2.3 沉积物中 PCBs 的生态风险评价

沉积物是有机污染物的赋存场所, 同时也是释放源, 具有持续的环境效应, 但沉积物的污染标准不易确定^[41]. 国外对沉积物的环境风险作了大量研究, 也已颁布了一些沉积物的风险质量标准^[42~45], 它们都是以生物有效性(bioavailability)或生物积累(bioaccumulation)为基础的, 但几种标准各有利弊. 为了研究结果更为客观、全面、准确, 本研究运用 EPA 法、SQG 法、潜在生态危害指数法(E_r)分别对松花江流域沉积物中 PCBs 污染状况评价.

2.3.1 EPA 法

EPA 法又叫美国环境保护署法(environmental protection agency), 是 Long 等^[46]根据北美海岸和河口沉积物的大量数据建立的海洋和河口湾沉积物中污染物的风险评价, 它包括风险评价低值 ERL (effects range-low) 和风险评价中值 ERM (effects range-median). 当沉积物中 PCBs 含量低于 ERL 值

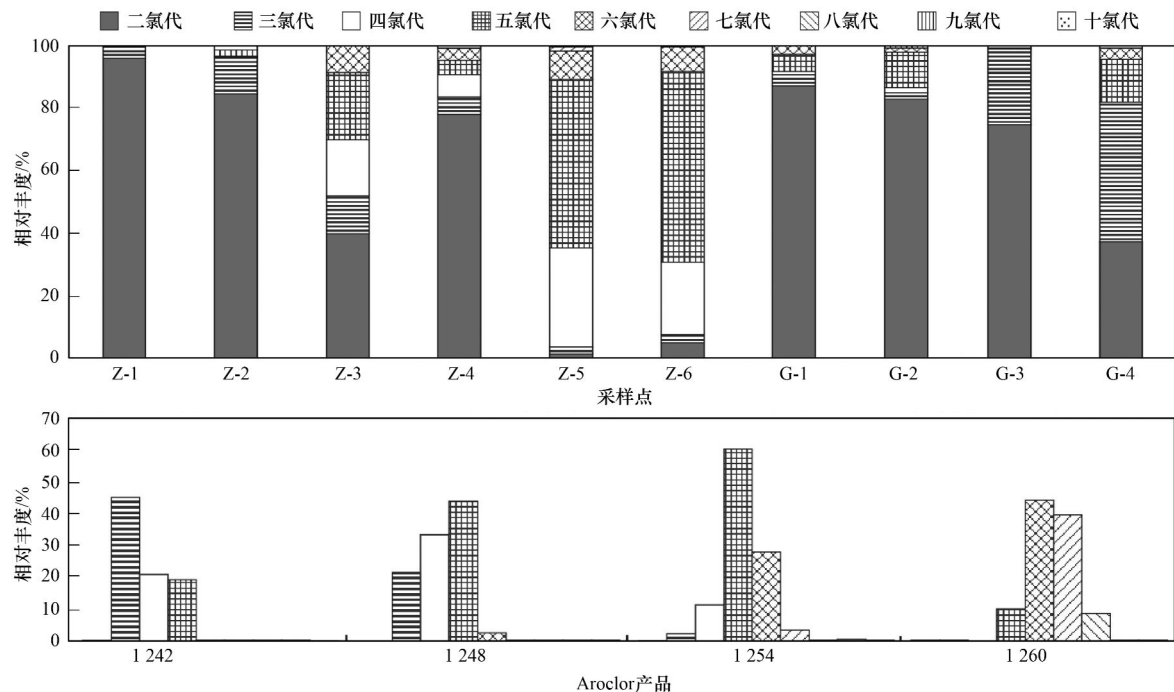


图3 样品和 Aroclor 产品中氯代苯的含量分布

Fig. 3 Distribution of PCBs congeners in sediments and Aroclor Products

($ERL = 22.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 指示其生物毒性效应概率 $< 10\%$; 当沉积物中 PCBs 含量高于 ERM 值 ($ERM = 180.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 指示其生物毒性效应概率 $> 50\%$; 当沉积物中 PCBs 含量介于 ERL 值和 ERM 值之间, 指示其生物毒性效应概率为 $10\% \sim 50\%$ [46].

据 EPA 法, 嫩江流域齐齐哈尔市下游段 (Z-1)、泰来县东南段 (Z-2) 和嫩江出口 (Z-3), 第二松花江吉林市上游段 (Z-4), 松花江干流的肇源县西段 (G-1)、哈尔滨市上游段 (G-2)、哈尔滨市下游段 (G-3)、巴彦县段 (G-4) 沉积物 PCBs 浓度都低于 ISQG, 生物毒性效应概率 $< 10\%$, 属于轻微污染; 第二松花江吉林市下游段 (Z-5) 和该流域出口 (Z-6) 沉积物中总 PCBs 含量介于 ERL 和 ERM 之间, 尤其吉林市下游段 (Z-5), 沉积物中 PCBs 含量是 ERL 值的 5.5 倍 (如图 4). 则可界定, 第二松花江吉林市下游到该河流出口沉积物中 PCBs 对生物毒性效应几率介于 $10\% \sim 50\%$, 偶尔会出现毒性效应, 为中度生态污染.

2.3.2 SQG 法

SQG 法 (sediment quality guideline) 是加拿大沉积物环境质量标准评价方法, 给出了淡水沉积物临时质量基准 ISQG (interim sediment quality/guidelines values) 值和可能效应水平 PEL (probable effect level) 值 [47]. 当 PCBs 浓度低于 ISQG ($ISQG = 34.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), PCBs 对生物体的暴露尚可接受, 极少引起

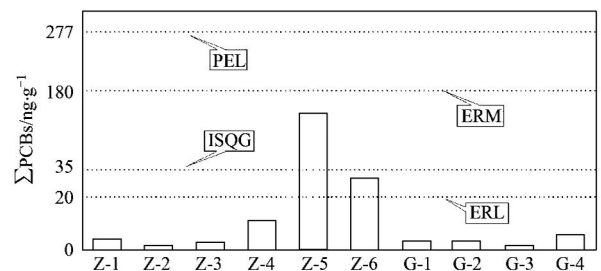


图4 EPA 和 SQG 对沉积物中 PCBs 生态风险评价

Fig. 4 Ecological risk assessment for PCBs in sediment by EPA and SQG

生物负效应; 当 PCBs 浓度介于 ISQG 和 PEL ($PEL = 277 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 之间, PCBs 对生物体的暴露有潜在威胁, 可能会引起生物负效应; 当 PCBs 浓度高于 PEL, 对生物体的暴露有严重的或紧急的威胁, 会经常引起生物负效应结果.

据 SQG 法, 从图 4 可以看出: 嫩江流域齐齐哈尔市下游段 (Z-1)、泰来县东南段 (Z-2) 和嫩江出口 (Z-3), 第二松花江吉林市上游段 (Z-4), 松花江干流的肇源县西段 (G-1)、哈尔滨市上游段 (G-2)、哈尔滨市下游段 (G-3)、巴彦县段 (G-4) 沉积物 PCBs 浓度都低于 ISQG, 极少引起轻微的生态危害; 第二松花江吉林市下游段 (Z-5) 沉积物中总 PCBs 质量浓度介于 ISQG 和 PEL 之间, 表明该河段沉积物中 PCBs 对生物体的暴露有潜在威胁, 可能会引起生物负效应. 这一评价结果和 EPA 结果

相一致。

2.3.3 潜在生态危害指数法

潜在生态危害指数法 (potential ecological risk index) 是由瑞典科学家 Hakanson^[48] 于 1980 年提出

的。潜在生态危害指数法不仅反映了某一特定环境中的每种污染物的影响,而且也反映了多种污染物的综合影响。该方法是通过潜在风险参数(E_r)来定量划分潜在生态风险程度(表 5)。

表 5 潜在生态危害指数法对松花江流域沉积物中 PCBs 污染评价结果¹⁾

Table 5 Results of pollution assessment for PCBs in sediment of Songhua River using the potential ecological risk index											
Hakanson 评价法 ^[48]	潜在风险参数	$E_r < 40$			$40 \leq E_r < 80$		$80 \leq E_r < 160$		$160 \leq E_r < 320$		$E_r \geq 320$
	潜在风险等级	轻微			中等		强		很强		极强
样品编号		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	G-1	G-2	G-3	G-4
评价	潜在风险参数	17.8	3.3	11.6	49.8	501.0	116.5	13.3	14.6	7.0	25.0
结果	潜在风险等级	轻微	轻微	轻微	中等	极强	强	轻微	轻微	轻微	轻微

1) $E_r = T \times (c \div c_n)$, 式中 E_r 为潜在风险参数; T 为毒响应参数(40); c 为实测浓度; c_n 为全球工业化前沉积物中 PCBs 含量($10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

用潜在生态危害指数法对 PCBs 的评价表明,第二松花江(Z-5)、(Z-6)沉积物中的 PCBs 污染较为严重,尤其是吉林市下游(Z-5),潜在风险指数达到极强生态危害值(表 5)。

潜在生态危害指数法与 EPA 法和 SQG 法对比,3 种方法都能一致判定嫩江流域(Z-1、Z-2、Z-3),松花江干流(G-1、G-2、G-3、G-4)存在轻微污染,不同的是,潜在生态危害指数法对污染风险等级的划分更为详细,似乎对第二松花江流域(Z-4、Z-5、Z-6)的评价较 EPA 法和 SQG 法过于严重,其实不然,正是对 EPA 法和 SQG 法污染等级粗略划分的补充。综合 3 种评价方法,第二松花江存在中等到较强的生态危害,为中等到较强的污染水平(图 5)。

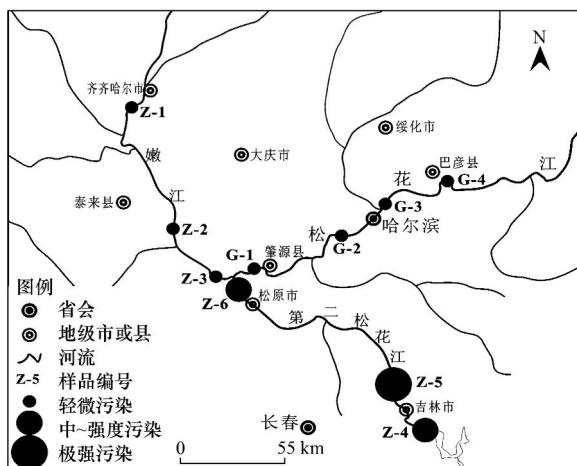


图 5 松花江沉积物中 PCBs 污染分布特征

Fig. 5 Distribution of PCBs pollution in the sediments of Songhua River

3 结论

(1)在松花江流域沉积物中检测到 PCBs 有 93 种单体,流域范围内 $\sum$ PCBs 为 $0.83 \sim 125.53$

$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中支流嫩江和第二松花江 $\sum$ PCBs 含量分别为 $0.83 \sim 4.44 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $2.44 \sim 125.53 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;干流 $\sum$ PCBs 含量为 $1.74 \sim 6.25 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2)在松花江流域沉积物中,PCBs 含量较高的是第二松花江,该河流的中游、下游以五氯联苯为主,主要来源于吉林市化工企业或沿江与油漆、绝缘材料等工业品有关的污染源;其它河段沉积物中的 PCBs 组分以二氯联苯为主,来源于大气环境中的干湿沉降。

(3)用 EPA 法、SQG 法、潜在生态危害指数法对松花江流域沉积物中 PCBs 进行的生态风险评价表明,研究区除第二松花江外,其它河流沉积物中的 PCBs 存在轻微污染,PCBs 对生物的毒性效应概率 $< 10\%$,极少引起生物负效应;第二松花江沉积物中 PCBs 的污染最为严重,生物毒性效应概率介于 $10\% \sim 50\%$,对生物体存在潜在的威胁,为中等到较强的污染。

致谢:成杭新研究员为项目的实施和本文的撰写作了大量的指导工作,并提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Oliveira-ibeiro C A, Vollaie Y, Coulet E, et al. Bioaccumulation polychlorinated biphenyls in the eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve-France [J]. Environmental Pollution, 2008, 153(2): 424-431.
- [2] Priha E, Hellman S, Sorvari J. PCB contamination from polysulphide sealants in residential areas-exposure and risk assessment[J]. Chemosphere, 2005, 59(4): 537-543.
- [3] 周景明,秦晓飞,秦占芬,等.多氯联苯(Aroclor 1254)对非洲爪蟾变态发育的影响[J].生态毒理学报,2007,2(1): 111-116.
- [4] 詹翠琼,黄絮洁,方展强,等.多氯联苯对孔雀鱼卵黄蛋白原的诱导及检测[J].生态毒理学报,2007,2(3): 333-338.
- [5] 范丽丽.松花江流域底泥沉积物中多氯联苯和多环芳烃的研

- 究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007. 39-44.
- [6] 申丽敏, 张传凯, 王宏坤. 松花江水系水体污染问题分析[J]. 黑龙江水利科技, 2007, **35**(2): 116-117.
- [7] 康跃惠, 麦碧娴, 黄秀娥, 等. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中有机污染状况初步研究[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(增刊): 164-170.
- [8] 李洪, 傅宇众, 周传光, 等. 大连湾和锦州湾表层沉积物中有机氯农药和多氯联苯的分布特征[J]. 海洋环境科学, 1998, **17**(2): 73-76.
- [9] 张庆华. 太湖和海河流域天津段二噁英类化合物污染特征的研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2004. 65-96.
- [10] 窦薇, 赵忠宪. 白洋淀几种不同食性鱼类对六六六、DDT 的富集[J]. 环境科学进展, 1996, **4**(6): 51-55.
- [11] 李红莉, 李国刚, 高虹, 等. 南四湖表层沉积物中多氯联苯的空间分布特征[J]. 中国环境监测, 2007, **23**(6): 61-64.
- [12] 王炳一, 骆坚平, 马梅, 等. 天津永定新河沉积物中多卤联苯的污染水平和生物有效性[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(11): 2427-2432.
- [13] 张祖麟, 洪华生, 余刚. 闽江口持久性有机污染物——多氯联苯的研究[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(6): 788-791.
- [14] 聂湘平, 蓝崇钰, 栾天罡, 等. 珠江广州段水体、沉积物及底栖生物中的多氯联苯[J]. 中国环境科学, 2001, **21**(5): 417-421.
- [15] 丘耀文, 周俊良, Maskaoui K, 等. 大亚湾海域多氯联苯及有机氯农药研究[J]. 海洋环境科学, 2002, **21**(1): 46-51.
- [16] 陈静生, 高学民, Min Q, 等. 我国东部河流沉积物中的多氯联苯[J]. 环境化学学报, 1996, **19**(6): 614-618.
- [17] Wang Y W, Li X M, Li A, *et al.* Effect of municipal sewage treatment plant effluent on bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the recipient water[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(17): 6026-6032.
- [18] Ma M, Feng Z, Guan C, *et al.* DDT, PAH and PCB in sediments from the intertidal zone of the Bohai Sea and the Yellow Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, **42**(2): 132-136.
- [19] 陈燕燕, 尹颖, 王晓蓉, 等. 太湖表层沉积物中 PAHs 和 PCBs 的分布及风险评价[J]. 中国环境科学, 2009, **29**(2): 118-124.
- [20] Shen M, Yu Y J, Zheng G J, *et al.* Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from the Yangtze River Delta[J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, **52**(10): 1299-1399.
- [21] Zhang Z L, Huang J, Yu G, *et al.* Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China[J]. Environmental Pollution, 2004, **130**(2): 249-261.
- [22] Wu Y, Zhang J, Zhou Q. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems[J]. Environmental Pollution, 1999, **105**(1): 143-150.
- [23] 孙艳, 何孟常, 杨志峰, 等. 黄河中下游表层沉积物中多氯联苯的污染特征[J]. 环境化学, 2005, **24**(5): 590-594.
- [24] Howell N L, Suarez M P, Rifai H S, *et al.* Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas [J]. Chemosphere, 2008, **70**(4): 593-606.
- [25] Vane C H, Kim I H A W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U. K [J]. Science of the Total Environment, 2007, **374**(1): 112-126.
- [26] Lee K T, Tanabe S, Koh C H. Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, **42**(4): 273-279.
- [27] Iwata H, Tanabe S, Sakai N, *et al.* Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes[J]. Environmental Pollution, 1994, **85**(1): 15-33.
- [28] Mangani F, Crescenitini G, Sisti E, *et al.* PAHs, PCBs and chlorinated pesticides in mediterranean coastal sediments [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1991, **45**(2): 89-100.
- [29] Hong S H, Yim U H, Shim W J, *et al.* Congener-specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bays in Korea: regional characteristics and pollution sources [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(19): 7380-7388.
- [30] Tyler A O, Millward G E. Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber estuary, UK [J]. Marine Pollution Bulletin, 1996, **32**(5): 397-403.
- [31] Marvin C H, Painter S, Charlton M N, *et al.* Trends in spatial and temporal levels of persistent organic pollutants in Lake Erie sediments[J]. Chemosphere, 2004, **54**(1): 33-40.
- [32] Konat J, Kowalewska G. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the southern Baltic Sea-trends and fate[J]. Science of the Total Environment, 2001, **280**(1-3): 1-15.
- [33] Muir D C G, Omelchenko A, Grift N P, *et al.* Spatial trends and historical deposition of polychlorinated biphenyls in Canadian Midlatitude and arctic lake sediments[J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(12): 3609-3617.
- [34] Camacho V F, Meevov J. Total PCBs in Liverpool Bay sediments [J]. Marine Environmental Research, 1996, **41**(3): 241-263.
- [35] Guzzella L, Roscioli C, Viganò L, *et al.* Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India [J]. Environment International, 2005, **31**(4): 523-534.
- [36] 王树涛, 丁晶, 尤宏, 等. 松花江干流底泥中 PCBs 的分布特征及其生态风险[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, **42**(6): 986-989.
- [37] 李敏学, 岳贵春, 高福民, 等. 第二松花江中 PCBs 与有机氯农药的迁移和分布[J]. 环境化学, 1989, **8**(2): 49-54.
- [38] 联合国环境规划署, 世界卫生组织. 多氯联苯和多氯三联苯

- 的环境卫生基准[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
- [39] 邢颖, 吕永龙, 刘文彬, 等. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析[J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 228-234.
- [40] Loganathan B G, Kannan K. Global organochlorine contamination trends: an overview[J]. Journal of the Human Environment, 1994, **23**(3): 187-191.
- [41] 袁旭音, 王禹, 孙成, 等. 太湖底泥中多氯联苯的特征与环境效应[J]. 长江流域资源与环境, 2004, **13**(3): 272-275.
- [42] Di Toro D M, Zarba C S, Hansen D J. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1991, **10**(12): 1541-1583.
- [43] Chapman P M. Presentation and interpretation of sediment quality triad data[J]. Ecotoxicology, 1996, **5**(5): 327-339.
- [44] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, **17**(4): 714-727.
- [45] Swartz R C. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, **18**(4): 780-787.
- [46] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, **19**(1): 81-97.
- [47] CCME, Canadian Council of Ministers of Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life[S]. Ottawa, Ontario, Canada, 2002.
- [48] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sediment to logical approach[J]. Water Research, 1980, **14**(8): 975-1001.

CONTENTS

Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake	LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)
Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau	XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)
Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis	ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)
Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data	ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)
Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)
Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index	DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)
Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea	WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)
Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae	YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)
Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea	MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)
Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)
Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event	YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)
Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)
Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)
Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring	LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)
Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan	ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)
Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet	WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)
Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin	XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)
Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area	LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)
Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin	NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)
Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary	LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)
Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China	YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)
Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators	YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)
Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae	PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)
Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO ₃) ₃ ·(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Modified GAC in the Presence of H ₂ O ₂	ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)
Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation	HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)
Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside	LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)
Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers	WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)
Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation	JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)
Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter	SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)
Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact	FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)
Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation	ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)
Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties	YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)
Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor	LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)
Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity	CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)
Sorption of 17 β -estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM	ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)
Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment	ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)
Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model	HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)
Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polycrylate	WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)
<i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants	TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)
Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway	GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)
Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk	LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)
Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments	WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)
Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals	TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)
Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption	LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)
Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2	ZHANG Yu-xin, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)
Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain	WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)
Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain	SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)
Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period	PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)
N ₂ O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain	PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)
Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing	WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)
Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer	LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)
Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662)
Effect of Elevated O ₃ on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean	WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)
Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress	WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)
Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting	ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊