

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

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

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序 陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展 陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究 潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析 潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响 赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究 赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟 王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究 王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估 张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究 陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染来源研究 王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究 张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估 张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟尘中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素 刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性 胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应 隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征 杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响 刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异 孔祥胜, 祁士华, 孙寿, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究 马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 刘吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源 周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源 周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估 武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究 裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征 刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市市灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析 廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究 张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征 朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 孔建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究 周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究 沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为 肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究 孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究 李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究 陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究 王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究 郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究 谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测 季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究 王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氨水处理 庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究 钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究 季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中的降解的影响 宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究 陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为 王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究 江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨 毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析 傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录 (4434)
《环境科学》征订启事(4099) 《环境科学》征稿简则(4166) 信息(4180, 4219, 4225, 4275) 专辑征稿通知(4172)

温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源

周婕成¹, 陈振楼^{1*}, 毕春娟¹, 吕金刚¹, 许世远¹, 潘琪²

(1. 华东师范大学资源与环境科学学院, 地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200241; 2. 上海市安装工程有限公司, 上海 200080)

摘要: 利用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)对温州九山外河和山下河春夏季水体和表层沉积物中 18 种多环芳烃(PAHs)进行了分析. 结果表明, 研究河段河水和沉积物中 18 种 PAHs 含量范围为 146.74 ~ 3 047.89 ng·L⁻¹ 和 21.01 ~ 11 990.48 ng·g⁻¹, 春季水体和沉积物中的 PAHs 含量显著高于夏季. 水体和沉积物中主要以 2、3、4 环的中低环 PAHs 为主, 但沉积物中 5、6 环 PAHs 的含量相对高于水样中的含量. 研究河段春季和夏季水样中 EBaP 值分别为 1.69 ~ 51.95 ng·L⁻¹ 和 0 ~ 3.03 ng·L⁻¹, 春季水样中有 80% 超过我国地表水环境质量标准中 BaP 的限值. 春夏季沉积物中 \sum PAHs 含量均小于 ERM 限值, 只有部分 PAHs 组分含量高于 ERM 值, 可能会对生物产生较大的毒副作用. 通过 PAHs 特征化合物分子比值法和主成分分析法判源, 发现研究河段水体表现出石油源和燃烧源的复合来源特征, 沉积物表现出燃烧源占更大比例的复合来源特征.

关键词: 多环芳烃; 城市河流; 污染特征; 污染来源; 温州

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4226-11

Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City

ZHOU Jie-cheng¹, CHEN Zhen-lou¹, BI Chun-juan¹, LÜ Jin-gang¹, XU Shi-yuan¹, PAN Qi²

(1. Key laboratory of Geo-information Science, Ministry of Education, School of Resources and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Shanghai Installation Engineering Co., Ltd., Shanghai 200080, China)

Abstract: Concentrations of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and surface sediments collected from the urban rivers of Wenzhou city in spring and summer were measured by GC-MS. The results showed that the total PAHs concentrations in water and sediments of the studied rivers varied in ranges of 146.74-3 047.89 ng·L⁻¹ and 21.01-11 990.48 ng·g⁻¹, respectively. Higher concentrations occurred in spring. The low and middle rings of 2-4-ring were dominant in both water and sediments, but the concentrations of 5-ring and 6-ring PAHs in sediments were relatively higher than those in water. The EBaP values of PAHs in water of the studied rivers in spring and summer were 1.69-51.95 ng·L⁻¹ and 0-3.03 ng·L⁻¹, respectively. Eighty percent of water samples in spring surpassed the limits of BaP in surface water of China. The concentrations of \sum PAHs in the sediments both in spring and summer were lower than the ERM value, but part of the components of PAHs had values higher than the ERM, suggesting possible toxic effect on living organisms. Based on the PAHs molecule ratios and principal component analysis, a mixed PAHs source of petroleum and combustion in water and sediments was diagnosed, while sediments showed a greater proportion of combustion sources.

Key words: PAHs; urban river; pollution characteristics; pollution source; Wenzhou

PAHs 是一类由两个或者两个以上苯环以线形、角形或簇状等稠环方式相连组成的有机化合物, 具有潜在的致癌、致畸、致突变的“三致”作用^[1,2] 和内分泌干扰作用^[3], 对人类造成很大的健康威胁^[4].

环境中的 PAHs 主要来源于有机物的不完全燃烧, 主要是人为活动造成, 如工业、炼焦和生活中煤炭、石油或生物质的燃烧、垃圾焚烧和交通排放等^[5-8]. 这些人为活动的来源主要可以分为燃料燃烧和石油制品的排放两类^[9]. 人为产生的 PAHs 通过大气干湿沉降、地表径流、城市和工业废水等最终进入到水体中^[10,11]. 由于 PAHs 具有较高的憎水性($\lg K_{ow}$ 为 3.37 ~ 6.75)^[12], 一旦进入水环境就会

优先吸附到悬浮颗粒物上, 进而沉积于水底, 长时间赋存在沉积物中, 成为 PAHs 的潜在污染源^[13,14]. 由于 PAHs 特别是苯并[a]芘具有极强的致癌性和诱变性, 环境中的 PAHs 可通过动植物的呼吸、吸收、摄食等途径进入生物圈, 在生物体内富集, 并经食物链最终进入人体, 危及人类的健康^[15-17]. 因此开展对水环境中溶解相、颗粒相以及沉积物中

收稿日期: 2012-02-21; 修订日期: 2012-07-02

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07317-006); 国家自然科学基金项目(40971259, 40701164); 上海市优秀学科带头人计划项目(10XD1401600); 上海市环境保护局招标项目[XY-ZFCG(10)-053]; 上海市科委基础研究重点项目(10JC1404300)

作者简介: 周婕成(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为城市水资源与水环境, E-mail: bebecky@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zlchen@geo.ecnu.edu.cn

PAHs 的研究具有重要的理论和实际意义^[18]。

有关水体中 PAHs 的浓度及污染来源已成为世界范围内的研究热点,国内外学者已开展了广泛的研究^[19~21]。然而,目前我国对沿海城市黑臭河道的治理还处于较为初步的研究阶段,尤其是对于城市黑臭河道有机污染物的研究还甚少。本研究选取温州这一典型的沿海城市,对其黑臭河道的多环芳烃污染状况进行检测和研究,以期在城市河道治理工作提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

温州作为典型的沿海城市,其黑臭河道整治工作一直以来是当地环保部门工作的重中之重。现选取温州市区 2 条典型的黑臭河道九山外河和山下河作为城市黑臭河道治理的试点。其中九山外河河段全长 1 500 m,河宽约 20 m,两岸汇流区主要为商业居住混合区和政府机构用地;山下河河段全长 1 000 m,河宽约 15 m,两岸主要为居住区、学校和医院用地。两条黑臭河道沿河岸均分布有大量的污水排放口和雨水口。

1.2 样品采集

样品采自春季(3月)和夏季(6月),根据实际考察情况,沿河道每隔 300 m 采集河水表层水样和沉积物样。共分析表层水样 10 个和沉积物样 10 个。采集河水表层水样后,运回实验室冷藏保存,在 24 h 内萃取浓缩待分析。采用抓斗式采样器采集表层沉积物,置于事先用丙酮清洗的广口棕色玻璃瓶中,运回实验室在 -20℃ 条件下冷冻保存,冻干机冷冻干燥后过 60 目筛,冷冻保存备用。

1.3 样品处理

河水样品用 0.7 μm 的玻璃纤维滤膜(GF/F, Whatman, 英国)过滤,在水样中添加回收率指示物萘-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂和芘-d₁₂,浓度与实际水样中多环芳烃浓度估计值接近^[13]。用 LC-18 SPE 固相萃取小柱(Supleco, 美国)进行萃取富集。过柱前, SPE 小柱依次使用二氯甲烷、甲醇、超纯水各 5 mL 活化平衡,加载水样调节流速为 5 mL·min⁻¹左右,萃取后用 15 mL 3:7 二氯甲烷:正己烷洗脱 SPE 小柱,提取净化所用试剂均为农残级试剂(Merck, 德国)。洗脱液使用 DryVap 全自动定量浓缩仪(LabTech, 美国)浓缩至小体积约 2 mL 后,加入 15 mL 的正己烷进行溶剂转化,最后定量浓缩至 0.9 mL,加入内标十氯联苯后待 GC/MS 上机检测。

过筛后的沉积物样品使用 ASE300 加速溶剂萃取仪(Dionex, 美国)萃取。将 20 g 沉积物样品、5 g 中性氧化铝和 2 g 铜片充分混合后加入 34 mL 萃取池中提取净化。萃取条件为丙酮/二氯甲烷(体积比为 1:1),加热温度为 100℃,萃取压力 1 500 psi,静态萃取循环次数 3 次,溶剂快速冲洗样品体积比为 60%,氮气吹扫收集提取液时间为 60 s。洗脱液使用 DryVap 全自动定量浓缩仪(LabTech, 美国)浓缩至小体积约 2 mL 后,过硅胶/氧化铝/无水硫酸钠净化柱净化,硅胶/氧化铝体积比为 2:1。先用 20 mL 正己烷洗脱烷烃组分,随后用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(体积比为 3:7)提取收集多环芳烃组分。上述洗脱液用 DryVap 全自动定量浓缩仪浓缩至小体积后,加入 15 mL 正己烷进行溶剂转换,最后定量浓缩至 0.9 mL,加入内标十氯联苯后待 GC/MS 上机检测。

实验所用有机试剂(丙酮、二氯甲烷、正己烷)均为农残级,购自 Merck(德国)。无水硫酸钠、中性氧化铝、石英砂、硅胶、铜粉均为分析纯,购自国药集团。脱脂棉购自 CNW 公司(美国)。石英砂、无水硫酸钠、中性氧化铝和脱脂棉经马弗炉 450℃ 灼烧 4 h 以去除杂质,硅胶于 130℃ 条件下活化 13 h,脱脂棉、铜粉均经二氯甲烷浸润。实验所用玻璃仪器均经马弗炉 450℃ 灼烧,冷却后并经有机试剂淋洗。

1.4 样品测试

PAHs 含量测定采用配有自动进样器 CTC 的气相色谱/质谱联用仪(Agilent 7890-5975GC/MS, 美国)测定,色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。色谱分析条件为进样量 1 μL,不分流进样,进样口温度为 300℃,载气为高纯氦气(99.999%)。升温程序为初始温度 80℃,保持 1 min,以 15℃·min⁻¹升温到 255℃,保持 1 min,以 1℃·min⁻¹升温到 265℃,保持 1 min,再以 2.5℃·min⁻¹升温到 295℃,保持 1 min,总升温时间 37.67 min。质谱条件为电子轰击 EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度为 280℃,四级杆温度为 150℃,数据采集采用选择离子扫描(SIM)。通过检索 NIST 质谱谱库和色谱峰保留时间进行定性分析,采用峰面积内标法、5 点校正曲线定量。标样包括 18 种 PAHs(Supleco, 美国),其中包含 EPA 优先控制的 16 种 PAHs,分别为萘(Nap)、1-甲基萘(1MNap)、2-甲基萘(2MNap)、苊(Acy)、二氢苊(Ace)、芴(Flo)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧

蒽 (BbF)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、苯并[a]芘 (BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 (IcdP)、二苯并[a,h]蒽 (DahA)、苯并[g,h,i]芘 (BghiP)。

1.5 质量保证和质量控制

以氘代 PAHs 作回收率指示物,十氯联苯作为内标。每 7 个样品增加一个实验室空白和一个平行空白。河水中回收率指示物的回收率分别为 68.47%~73.98%,沉积物中回收率指示物的回收率分别为 67.04%~83.47%。

2 结果与讨论

2.1 河水和表层沉积物中 PAHs 含量与组成

为了解温州黑臭河道多环芳烃的污染状况,分别测定了黑臭河道河水和表层沉积物中 18 种 PAHs 含量,其中包括 EPA 优控的 16 种 PAHs。如表 1 所示,春季河水中 18 种 PAHs 含量范围为 1 100.93 ~ 3 047.89 ng·L⁻¹,均值为 1 897.46 ng·L⁻¹;夏季河水中 18 种 PAHs 含量明显低于春季,在 146.74 ~ 1 672.08 ng·L⁻¹之间变化,春季水样中 PAHs 的均值达到夏季水样的 3 倍多。春季沉积物中 18 种 PAHs 含量范围为 21.01 ~ 11 990.48 ng·g⁻¹,均值为 2 868.65 ng·g⁻¹,显著高于夏季,夏季沉积物 18 种 PAHs 含量仅为 249.77 ~ 1 454.30 ng·g⁻¹,均值为 665.59 ng·g⁻¹。

表 1 春夏季河水和沉积物中 PAHs 的含量¹⁾

Table 1 Concentrations of PAHs in water and sediments in spring and summer

化合物	水/ng·L ⁻¹					
	春季			夏季		
	范围	平均	标准偏差	范围	平均	标准偏差
Nap	172.43 ~ 258.71	257.95	0.067	ND ~ 257.88	56.40	0.113
2MNap	76.86 ~ 757.04	259.28	0.281	67.54 ~ 315.57	119.35	0.110
1MNap	56.22 ~ 661.44	207.46	0.256	17.32 ~ 241.51	90.29	0.091
Acy	13.91 ~ 51.91	30.89	0.017	ND ~ 9.54	2.00	0.004
Ace	22.19 ~ 77.08	40.87	0.022	5.12 ~ 42.38	15.95	0.015
Flo	46.70 ~ 233.90	118.06	0.070	6.15 ~ 120.60	34.45	0.049
Phe	216.27 ~ 1 432.01	559.33	0.495	21.31 ~ 250.77	81.39	0.096
Ant	19.24 ~ 88.28	43.73	0.030	2.41 ~ 365.20	138.87	0.140
Fla	53.37 ~ 266.03	164.68	0.089	3.49 ~ 36.25	12.40	0.014
Pyr	30.18 ~ 184.34	111.31	0.063	2.52 ~ 19.85	7.20	0.007
BaA	8.87 ~ 48.48	20.39	0.016	ND ~ 5.04	1.41	0.002
Chr	7.76 ~ 56.50	23.98	0.019	ND ~ 4.97	1.38	0.002
BbF	6.27 ~ 16.31	11.17	0.004	ND	—	—
BkF	7.49 ~ 26.66	12.92	0.008	ND	—	—
BaP	ND ~ 38.74	13.63	0.015	ND ~ 2.52	1.01	0.001
IcdP	ND ~ 10.32	3.43	0.005	ND	—	—
DahA	ND ~ 5.46	2.97	0.003	ND	—	—
BghiP	0.98 ~ 34.58	15.42	0.012	ND ~ 0.000 30	1.026E-07	1.428 9E-07
PAHs	1 100.93 ~ 3 047.89	1 897.46	0.743	146.74 ~ 1 672.08	562.10	0.628

化合物	沉积物/ng·g ⁻¹					
	春季			夏季		
	范围	平均	标准偏差	范围	平均	标准偏差
Nap	2.41 ~ 621.50	152.89	0.266	14.45 ~ 73.04	40.11	0.027
2MNap	2.15 ~ 382.58	126.65	0.164	19.19 ~ 170.29	68.97	0.067
1MNap	2.48 ~ 200.48	86.50	0.101	20.78 ~ 104.98	47.42	0.035
Acy	0.15 ~ 47.74	11.08	0.021	2.70 ~ 7.25	4.35	0.002
Ace	0.20 ~ 408.31	91.37	0.177	3.08 ~ 13.50	8.07	0.004
Flo	0.86 ~ 745.01	164.90	0.325	8.98 ~ 37.28	20.79	0.014
Phe	ND ~ 2 534.52	546.88	1.114	35.89 ~ 184.30	86.79	0.064
Ant	0.89 ~ 1 051.28	323.08	0.450	4.01 ~ 23.22	11.67	0.010
Fla	2.20 ~ 1 092.09	231.15	0.482	18.44 ~ 178.89	68.38	0.066
Pyr	2.55 ~ 1 010.91	225.21	0.440	12.60 ~ 172.30	67.23	0.066
BaA	0.60 ~ 940.50	192.38	0.418	4.89 ~ 64.06	24.67	0.024
Chr	0.72 ~ 933.47	240.95	0.401	6.26 ~ 110.23	41.18	0.044
BbF	0.78 ~ 20.91	7.50	0.009	7.72 ~ 79.13	31.51	0.030
BkF	0.43 ~ 820.54	169.02	0.364	4.91 ~ 70.91	22.97	0.027
BaP	0.72 ~ 699.92	147.23	0.309	10.92 ~ 164.39	55.13	0.065
IcdP	0.45 ~ 109.41	29.97	0.046	9.60 ~ 60.52	29.89	0.021
DahA	0.07 ~ 58.17	13.40	0.025	6.14 ~ 19.41	11.36	0.006
BghiP	0.67 ~ 505.91	108.49	0.222	7.71 ~ 50.45	25.09	0.017
PAHs	21.01 ~ 11 990.48	2 868.65	5.133	249.77 ~ 1 454.30	665.59	0.540

1) ND 为未检出

为了解温州黑臭河道多环芳烃的污染状况,将其与国内外其它河流多环芳烃污染水平进行比较(见表2)。由表2可知,温州黑臭河道水体中 PAHs 污染状况相比一些污染较为严重的河流而言,处于中等偏低的污染水平,但与国外河流 Mississippi

River 和 Seine River 相比,处于较为严重的污染水平;与国内的杭州河道、长江部分河段基本处于同一数量级的污染水平。温州黑臭河道沉积物中 PAHs 处于较为严重地污染水平,沉积物中 PAHs 含量最大值均远远高于国内大多数河段和国外河段。

表2 国内外河流 PAHs 含量对比

Table 2 Comparison of PAHs in rivers all over the world

研究介质	研究区域	PAHs 种类	含量	文献
水体/ng·L ⁻¹	温州	18	146.74 ~ 3 047.89	本研究
	九龙河	16	6 960 ~ 26 920	[22]
	通惠河	16	192.5 ~ 2 651.0	[23]
	厦门湾	16	106 ~ 945	[24]
	滦河	16	9.75 ~ 309.75	[25]
	天津	16	45.81 ~ 1 272.00	[26]
	海河	16	1 800 ~ 35 000	[27]
	闽江河	16	9 900 ~ 474 000	[28]
	长江武汉段	16	321.8 ~ 6 234.9	[29]
	杭州	10	989 ~ 9 663	[30]
	大亚湾	16	4 228 ~ 29 325	[31]
	黄河	16	179 ~ 369	[32]
	Mississippi River	16	62.9 ~ 144.7	[33]
	Seine River	11	4 ~ 36	[34]
沉积物/ng·g ⁻¹	温州	18	21.01 ~ 11 990.48	本研究
	珠江三角洲	25	138 ~ 6 793	[4]
	九龙河	16	99 ~ 1 117	[22]
	北洛河	16	17.7 ~ 407.7	[35]
	海河	16	774.80 ~ 255 371.91	[36]
	密云水库	16	61 815 ~ 108 719	[37]
	辽河湿地	16	268.7 ~ 1 956.3	[38]
	滦河	16	6.7 ~ 1 585.7	[39]
	Hyeongsan River	16	5.30 ~ 7 680.00	[20]
	Malaysia Rivers	16	4 ~ 924	[40]

温州黑臭河道水样和沉积物中 2、3、4 中低环 PAHs 含量和组成均高于 5、6 环 PAHs。如图 1 所示,按 PAHs 组成来看,水样中的 PAHs 主要以 2、3、4 环为主,春季分别占到 PAHs 总量的 79.98%、16.88% 和 3.14%,夏季分别占到 PAHs 总量的 95.84%、3.98% 和 0.18%。沉积物中的 PAHs 也主要以 2、3、4 环为主,在春季分别占到 PAHs 总量的 52.41%、31.01% 和 15.58%,在夏季分别占到 PAHs 总量的 43.30%、30.27% 和 26.44%。水样和沉积物中 5、6 环 PAHs 含量均较低。与水样中 PAHs 组成相比,沉积物中 5、6 环的 PAHs 含量相对有所增加,说明在 PAHs 迁移分配的过程中,中、高环 PAHs 更易于富集在沉积物中。

2.2 黑臭河道水体中 PAHs 各组分污染水平

依据文献[41]和美国 EPA 地表水水质标准(EPA 822-Z-99-001),同时将本研究和世界其他各国和组织环境质量标准进行对比,如表 3 所示。温

州河水中 PAHs 的各组分大部分符合我国以及其他各国和组织的环境质量标准,但值得注意的是,春季河水中检出的强致癌物质 BaP 含量超过我国地表水环境质量标准、EPA 和加拿大水质量标准。

2.3 黑臭河道水体和沉积物中 PAHs 健康和生态风险评价

一般 2、3 环的低环 PAHs 可呈现出显著的急性毒性,而某些高环的 PAHs 则具有潜在的致癌性^[42,43]。目前国内外学者较多的是采用各种 PAHs 单体相对于 BaP 的毒性当量因子(toxicity equivalence factor, TEF)^[44],用来分析环境中水体 PAHs 的健康风险^[45,46]。

BaP 的毒性当量(BaP equivalents, EBaP, 通常表述为 TEF_{BaP})计算公式为:

$$EBaP = c_{BaA} \times 0.1 + c_{Chr} \times 0.001 + c_{BbF} \times 0.1 + c_{BkF} \times 0.01 + c_{BaP} + c_{IcdP} \times 0.1 + c_{DahA} \quad (1)$$

式中,EBaP 表示 7 种多环芳烃相对于 BaP 的毒性当

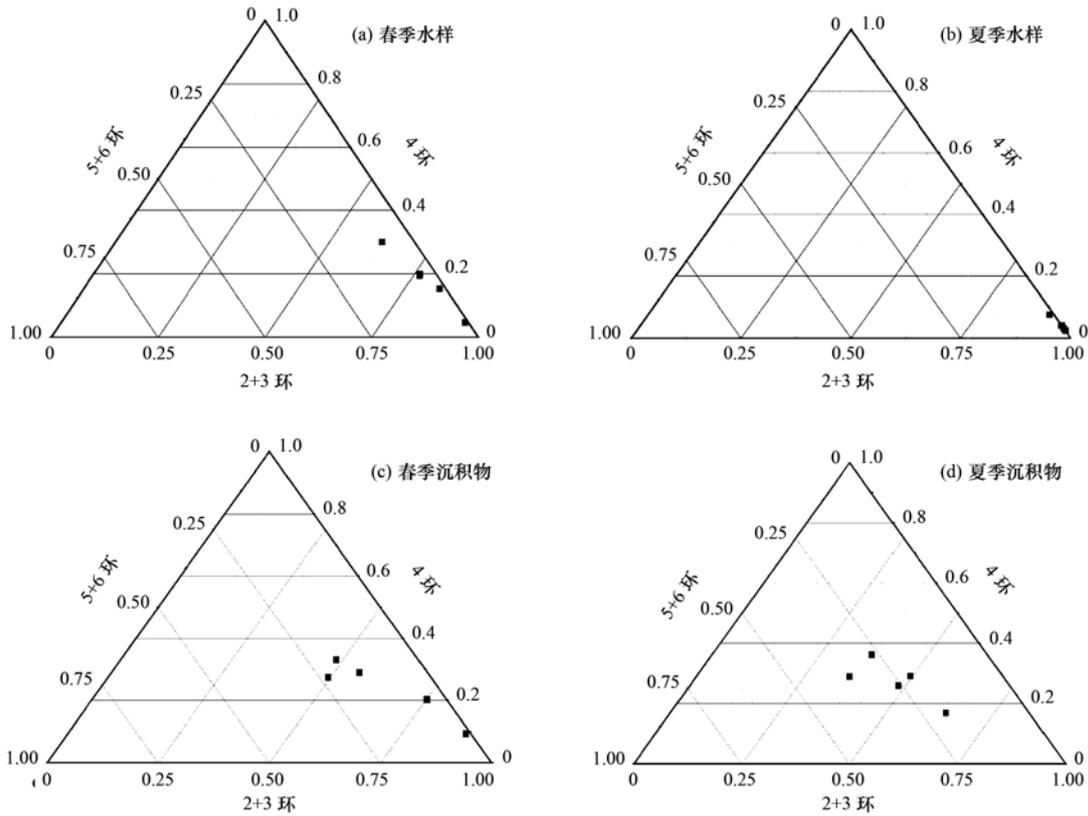


图 1 PAHs 组成结构对比

Fig. 1 Comparison of PAHs composition

表 3 各国和组织有关 PAHs 的环境质量标准/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Environmental quality criteria of PAHs in different nations and organizations/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

PAHs	中国:国家地表水环境质量标准 (GB 3838-2002)	美国:环境质量标准	加拿大:水质量评价标准	丹麦:水质评价标准	爱尔兰:最大允许浓度	EPA: EPA 推荐标准 (EPA 822-Z-99-001)	奥斯罗和巴黎委员会:生态毒理评价标准	本研究	
								春季水样	夏季水样
Nap			11 000	1 000			1 000 ~ 10 000	258.0	56.4
2MNap								259.3	119.4
1MNap								207.5	90.3
Acy						1 200 000		30.9	2.0
Ace								40.9	16.0
Flo						1 300 000		118.1	34.5
Phe		4 600	800		2 000			559.3	81.4
Ant			120	10.0		9 600 000	5 ~ 50	43.7	138.9
Fla					500	300 000	5 ~ 500	164.7	12.4
Pyr						960 000		111.3	7.2
BaA					200	4.4		20.4	1.4
Chr						4.4		24.0	1.4
BbF						4.4		11.2	ND
BkF					100	4.4		12.9	ND
BaP	2.8		8.0		100	4.4	10 ~ 100	13.6	1.0
IcdP						4.4		3.4	ND
DahA						4.4		3.0	ND
BghiP					20			15.4	1.0E-07

量之和($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); *c* 表示各种单体多环芳烃在水中的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

本研究中春季水样 EBaP 值在 1.69 ~ 51.95 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 夏季水样 EBaP 在 0 ~ 3.03 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 我国地

表水环境质量标准中规定 BaP 的限值为 $2.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (GB 3838-2002) (CEPA, 2002), 与此相比, 春季水样超标率达 80%, 夏季水样超标率为 20%。水样春季相对夏季污染状况较严重。

对于沉积物中 PAHs 的生态风险评价, 欧美等许多发达国家先后制定了一系列的沉积物 PAHs 的生态风险评价方法^[47,48]。虽然在沉积物有机污染物的生态风险评价方面做了许多研究, 目前我国对沉积物中有机污染物生态风险评价标准方面的研究尚处于探索阶段^[49]。本研究选用现行较为通用的海洋和河口湾表层沉积物中 PAHs 的生态风险评价标准^[48]。

基于不同单体 PAHs 对生物产生影响的实验研

究, 确定了 2 个数值作为生态风险评价的基础, 生态效应区间低值 (effects range low) 和效应区间高值 ERM (effects range median)^[48]。这两个数值可以被视为反映沉积物质量的生态风险标志水平^[50~52]。环境中的 \sum PAHs 若低于 ERL ($4\ 022 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 则对生物的毒副作用不明显 (风险几率 $< 10\%$); 若高于 ERM ($44\ 792 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 则对生物会产生毒副作用 (风险几率 $> 50\%$); 若处于两者之间, 则有可能对生物产生毒副作用 (风险几率为 $10\% \sim 50\%$)。如表 4 所示, 温州春夏季河流沉积物中 \sum PAHs 含量最大值均小于 ERM 限值, 然而部分 PAHs 组分含量高于 ERM 值, 则可能会对生物产生较大的毒副作用。

表 4 黑臭河道沉积物中 PAHs 生态风险评价¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 4 Ecological risk evaluation of PAHs in sediments of black and odorous rivers/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

化合物	ERL	ERM	春季沉积物	夏季沉积物
Nap	160	2 100	2.41 ~ 621.50	14.45 ~ 73.04
2MNap	70	670	2.15 ~ 382.58	19.19 ~ 170.29
Acy	16	500	0.15 ~ 47.74	2.70 ~ 7.25
Ace	44	640	0.20 ~ 408.31	3.08 ~ 13.50
Flo	19	540	0.86 ~ 745.01	8.98 ~ 37.28
Phe	240	1 500	ND ~ 2 534.52	35.89 ~ 184.30
Ant	85.3	1 100	0.89 ~ 1 051.28	4.01 ~ 23.22
Fla	600	5 100	2.20 ~ 1 092.09	18.44 ~ 178.89
Pyr	665	2 600	2.55 ~ 1 010.91	12.60 ~ 172.30
BaA	261	1 600	0.60 ~ 940.50	4.89 ~ 64.06
Chr	384	2 800	0.72 ~ 933.47	6.26 ~ 110.23
BbF	NA	—	0.78 ~ 20.91	7.72 ~ 79.13
BkF	NA	—	0.43 ~ 820.54	4.91 ~ 70.91
BaP	430	1 600	0.72 ~ 699.92	10.92 ~ 164.39
DahA	63.4	260	0.07 ~ 58.17	6.14 ~ 19.41
3 环 PAHs	552	3 160	4.27 ~ 4 786.86	66.61 ~ 264.65
4-6 环 PAHs	1 700	9 600	9.27 ~ 6 181.91	90.35 ~ 915.17
\sum PAHs	4 022	44 792	21.01 ~ 11 990.48	249.77 ~ 1 454.30

1) NA 表示无最低安全值

2.4 PAHs 来源解析

由于各种多环芳烃在挥发性、溶解性和吸附特性等方面存在差异, 多环芳烃在由排放源到环境受体的过程会发生变化, 因此, 在实际操作中, 往往选择相对分子质量相同且具有一定稳定性的母体多环芳烃作为源解析的分子标志物^[53]。通常用于源解析的多环芳烃异构体对有蒽/菲系列、荧蒽/芘系列和茚并[1,2,3-cd]芘/苯并[g,h,i]芘系列。菲/蒽系列通常用于判断油类排放源和燃烧源, 而荧蒽/芘和茚并[1,2,3-cd]芘/苯并[g,h,i]芘这 2 个系列稳定性范围大, 能较好地保存原始信息, 可用于判断石油燃烧源和木柴、煤燃烧源^[4,53,54]。

在本研究中, 分别选取河水和表层沉积物中几

种典型 PAHs 来源指示指标值来推断 PAHs 的来源, 作多环芳烃来源诊断图, 结果如图 2 和图 3 所示。不同环数 PAHs 的相对含量可以初步反映其来自热解或者石油类污染。通常, 低分子量 PAHs (2 ~ 3 环) 主要来源于石油类产品泄漏等, 而中、高分子量 (4 环, 5 ~ 6 环) PAHs 则主要来自化石燃料等的不完全燃烧过程, 可以根据低分子量和中、高分子量的相对比例来判断区域内 PAHs 的来源^[50]。大部分表层沉积物中 PAHs 表现出较为明显的燃烧特征来源, 表明温州黑臭河道的沉积物受燃烧源污染较为严重。而河水主要表现为受石油来源污染或是石油、煤和木材等混合来源特征。2 条黑臭河道沿岸有较为陈旧的居民小区, 以及菜市场、花鸟市场等

人口流动较大场所,居民生活垃圾有乱倾倒等不良现象,导致沿河岸带的流域河水有明显黑臭现象.从河水和沉积物 PAHs 不同污染来源特征来看,河水 PAHs 的污染源主要源于居民的燃煤或木柴等,以及沿河岸带的交通污染源的综合效应,其反映的是河道及沿河两岸近期的污染.沉积物 PAHs 更多

地显示出早期的燃煤、木材和石油的综合影响,更多地反映河道长期污染效应.

为了进一步分析河水和沉积物中 PAHs 的污染来源,采用主成分分析法进行源解析.图 4 是春季

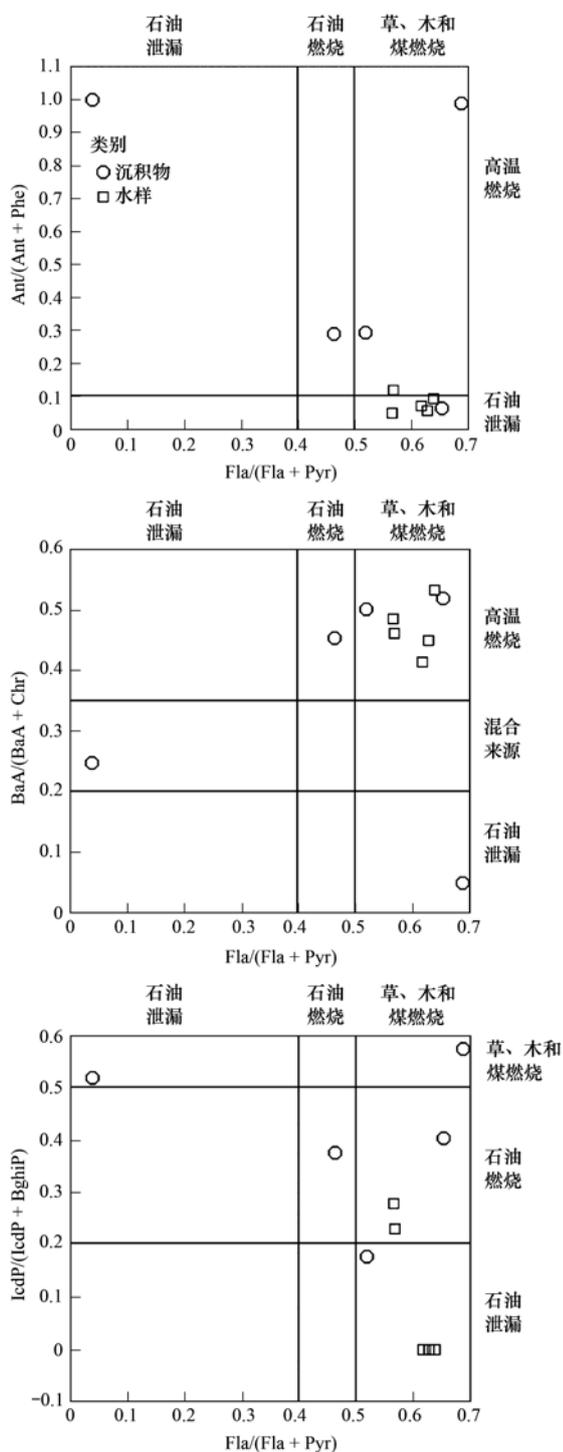


图 2 春季河水、表层沉积物多环芳烃来源诊断
 Fig. 2 Diagnostic ratios of PAHs in water and surface sediments in spring

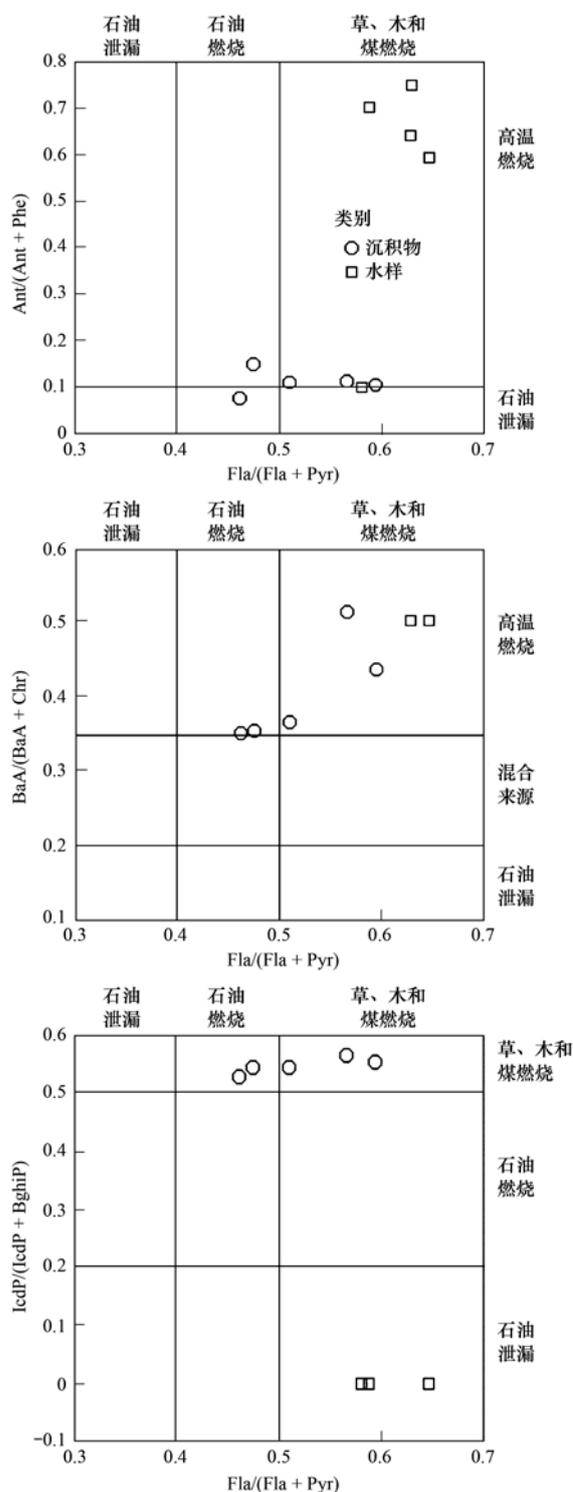


图 3 夏季河水、表层沉积物多环芳烃来源诊断
 Fig. 3 Diagnostic ratios of PAHs in water and surface sediments in summer

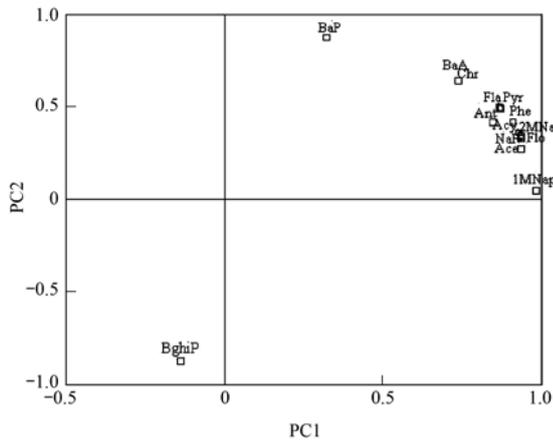


图 4 春季水样 PAHs 化合物主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis(PCA) for water PAHs in spring

河水中 18 种 PAHs 的主成分分析图. 2 个主因子的累积方差为 85.18%, 可以分别解释总方差的 57.09% 和 28.09%. 低环组分 1MNap 和 2MNap 聚为一类; 中高环组分聚为两类, BaA、Chr、BkF、BaP、IcdP 和 BghiP 为一类, 其余聚为一类. 图 5 是夏季河水中 18 种 PAHs 的主成分分析图. 2 个主因子的累积方差为 95.43%, 可以分别解释总方差的 86.26% 和 9.17%. 高环组分 BghiP 和 BaP 较为明显各为单独一组, 其余组分明显为一组. 低环组分如 Flo、Phe、Ant、Fla 和 Pyr 等指示燃煤源^[55~57]. 高环组分中, BkF 和 IcdP 指示柴油发动机排放^[58,59], BghiP 是机动车排放源的特征组分^[55]. 有研究表明, 和其它多环芳烃组分相比, BkF 的高含量表明多环芳烃主要源于柴油机排放的废气和汽油的不完全燃烧^[55], BghiP 被认为是汽车尾气污染的示踪剂, 在交通繁忙的隧道中有大量灰尘, 其中就富含 BghiP 和 BaP^[58], 因此可以认为由 BkF、BaP 和

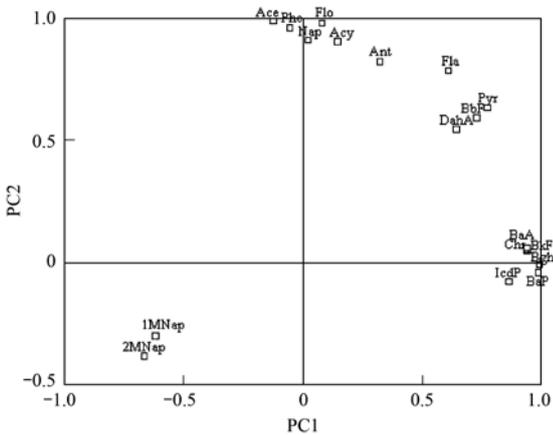


图 5 夏季水样 PAHs 化合物主成分分析

Fig. 5 Principal component analysis(PCA) for water PAHs in summer

BghiP 等高环 PAHs 组分构成的组分主要代表 PAHs 的交通污染源特征. 1MNap 和 2MNap 则表现出明显不同于 16 种 PAHs 的来源特征. 图 6 是春季沉积物中 18 种 PAHs 的主成分分析图. 2 个主因子的累积方差为 99.50%, 可以分别解释总方差的 85.68% 和 13.82%. 图 7 是夏季沉积物中 18 种 PAHs 的主成分分析图. 2 个主因子的累积方差为 92.77%, 可以分别解释总方差的 73.56% 和 19.22%. 沉积物春夏季的主成分图呈现出相似的聚类特点, 18 种 PAHs 聚类主要明显的显示出不同的污染来源特征. 环境中的 PAHs 大致可分为燃烧源和石油源, 低环 PAHs 主要来源于有机物的低温转化和石化产品的泄漏, 中、高环 PAHs 主要来源于化石燃料等有机物的高温热解^[60]. 低环中较易挥发的 Nap、2MNap 和 1MNap 在环境中主要源于原油和原煤的

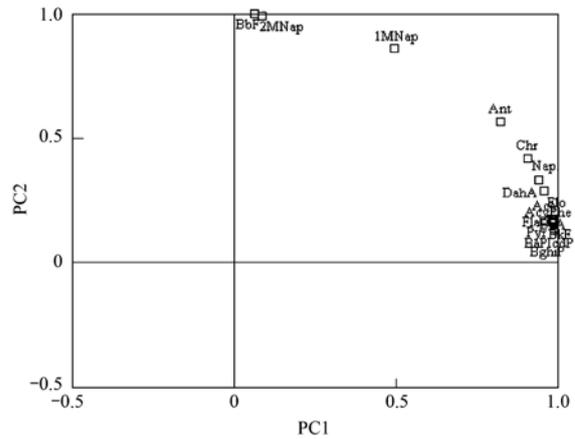


图 6 春季沉积物 PAHs 化合物主成分分析

Fig. 6 Principal component analysis(PCA) for sediment PAHs in spring

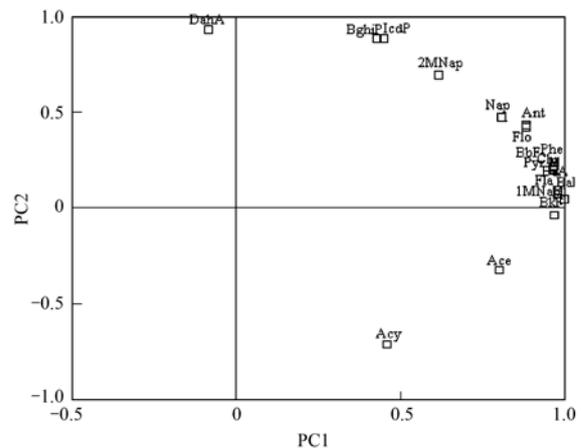


图 7 夏季沉积物 PAHs 化合物主成分分析

Fig. 7 Principal component analysis(PCA) for sediment PAHs in summer

燃烧^[61-66],中低环的 PAHs 如 Phe、Ant、Fla 及 Pyr 等主要表现出煤燃烧源的特征^[55,57,67],而中高环的 BbF、BkF、BaP 和 IcdP 等更多指示柴油燃烧的来源^[68]. 在 EPA 优控的 16 种 PAHs 中,Phe 和 BghiP 可以指示交通燃油的排放特点^[55],Ace 和 Flo 可以指示焦炉的来源特征^[69]. 由主成分分析可知,温州黑臭河道河水表现出燃烧源和石油源的复合燃烧源特征,而沉积物中 PAHs 来源也主要是混合源,其中燃烧作用占更大比例.

3 结论

(1) 温州黑臭河道水体 PAHs 含量处于中等污染水平,沉积物 PAHs 含量处于较为严重的污染水平. 水样和沉积物 PAHs 组成主要是以 2、3、4 环的中低环 PAHs 为主. 与水样相比,沉积物中高环 PAHs 含量有所增加,说明中高环 PAHs 更易富集于沉积物中. 春季水体和沉积物的 PAHs 含量明显高于夏季,污染更为严重.

(2) 通过 PAHs 特征化合物分子比值法和主成分分析法来判别 PAHs 来源,温州黑臭河道水体表现出石油源和燃烧源的复合来源特征,沉积物表现出燃烧源占更大比例的复合来源特征.

参考文献:

- [1] Durant J L, Busby W F, Lafleur A L, *et al.* Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. *Mutation Research*, 1996, **371**(3-4): 123-157.
- [2] WHO. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons; Environmental Health Criteria. Geneva: World Health Organization/International Program on Chemical Safety [S]. 1998, 202.
- [3] Santodonato J. Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons; Relationship to carcinogenicity[J]. *Chemosphere*, 1997, **34**(4): 835-848.
- [4] Manoli E, Samara C, Konstantinou I, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(12): 1845-1855.
- [5] Baek S O, Field R A, Goldstone M E, *et al.* A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source, fate and behavior[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1991, **60**(3-4): 279-300.
- [6] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**(4): 533-542.
- [7] Harmann P C, Quinn J G, Cairns R W, *et al.* The distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett [J]. *Bay Surface Sediments Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48**(4-3): 359-370.
- [8] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(3): 702-708.
- [9] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, *et al.* Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 1996, **181**(3): 265-278.
- [10] Eganhouse R P, Simoneit B R T, Kaplan I P. Extractable organic matter in urban storm water runoff [J]. *Environmental Science and Technology*, 1981, **15**(3): 315-326.
- [11] Dickhut R M, Gustafson K E. Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to Southern Chesapeake Bay [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **30**(6): 385-396.
- [12] Neff J M, Burns W A. Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon: An equilibrium partitioning approach [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(12): 2240-2253.
- [13] 摆亚军, 刘文新, 陶澍, 等. 河北省地表水中多环芳烃的分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(8): 1364-1369.
- [14] 周怀东, 赵健, 陆瑾, 等. 白洋淀湿地表层沉积物多环芳烃的分布、来源及生态风险评价 [J]. *生态毒理学报*, 2008, **3**(3): 291-299.
- [15] Wakeham S G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **53**(3-4): 187-205.
- [16] Pereira W E, Hostettler F D, Luoma S N, *et al.* Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California [J]. *Marine Chemistry*, 1999, **64**(1-2): 99-113.
- [17] 许川, 舒为群, 罗财红, 等. 三峡库区水环境多环芳烃和邻苯二甲酸酯类有机污染物健康风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2007, **20**(5): 57-60.
- [18] 杨敏, 倪余文, 苏凡, 等. 辽河沉积物中多环芳烃的污染水平与特征 [J]. *环境化学*, 2007, **26**(2): 217-220.
- [19] Fang Z Q. Organochlorines in sediments and mussels collected from coastal sites along the Pearl River Delta, South China [J]. *Journal of Environmental Science*, 2004, **16**(2): 321-327.
- [20] Koh C H, Khim J S, Kannan K, *et al.* Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 2,3,7,8-TCDD equivalents (TEQs) in sediment from the Hyeongsan River, Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **132**(3): 489-501.
- [21] Wu Y, Zhang J, Zhu Z J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, **46**(5): 619-625.
- [22] Maskaoui K, Zhou J L, Hong H S, *et al.* Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and

- Western Xiamen Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **118**(1): 109-122.
- [23] 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.
- [24] Zhou J L, Hong H S, Zhang Z L, *et al.* Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China[J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2132-2150.
- [25] Li Y L, Liu J L, Cao Z G, *et al.* Spatial distribution and health risk of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water of the Luanhe River Basin, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, **163**(1-4): 1-13.
- [26] Shi Z, Tao S, Pan B, *et al.* Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **134**(1): 97-111.
- [27] Cao Z H, Wang Y Q, Ma Y M, *et al.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **122**(1-2): 51-59.
- [28] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **323**(1-3): 71-86.
- [29] Feng C L, Xia X H, Shen Z Y, *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Wuhan section of the Yangtze River, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2007, **133**(1-3): 447-458.
- [30] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. *Water Research*, 2004, **38**(16): 3558-3568.
- [31] Zhou J L, Maskouli K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China[J]. *Environmental Pollution*, 2003, **121**(2): 269-281.
- [32] Li G C, Xia X H, Yang Z F. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2006, **144**(3): 985-993.
- [33] Zhang S Y, Zhang Q, Shameka D, *et al.* Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(6): 1057-1069.
- [34] Fernandes M B, Sicre M A, Boireau A, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, **34**(11): 857-867.
- [35] Zhang L, Shi K L, Yue L P. Chemical characteristics and pollution sources of petroleum hydrocarbons and PAHs in sediments from the Beiluohe River, Northern China [J]. *Environmental Geology*, 2007, **53**(2): 307-315.
- [36] Luo X J, Chen S J, Mai B X, *et al.* Distribution, source apportionment, and transport of PAHs in sediments from the Pearl River Delta and the Northern South China Sea [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, **55**(1): 11-20.
- [37] 郭建阳, 廖海清, 韩梅, 等. 密云水库沉积物中多环芳烃的垂直分布、来源及生态风险评估 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(3): 626-631.
- [38] 廖书林, 郎印海, 王延松. 辽河口湿地土壤多环芳烃的分布与生态风险评估 [J]. *环境化学*, 2011, **30**(2): 423-429.
- [39] Bai Y J, Li X Q, Liu W X, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in the dissolved, particulate and sediment phases in the Luan River watershed, China [J]. *Journal of Environmental Science and Health (Part A)*, 2008, **43**(4): 365-374.
- [40] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia; A Widespread Input of Petrogenic PAHs [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(9): 1907-1918.
- [41] GB 3838-2002. 中华人民共和国地表水环境质量标准 [S]. 2002.
- [42] Douben P E T. PAHs: an ecotoxicological perspective [C]. New York: Wiley, 2003: 377.
- [43] Witt G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **31**(4-12): 237-248.
- [44] Nisbet I C T, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, **16**(3): 290-300.
- [45] Shaw M, Tibbetts I R, Jochen M F. Monitoring PAHs in the Brisbane River and Moreton Bay, Australia, using semipermeable membrane devices and EROD activity in yellowfin bream, *Acanthopagrus australis* [J]. *Chemosphere*, 2004, **56**(3): 237-246.
- [46] Ma Y G, Cheng J P, Jiao F, *et al.* Distribution, sources and potential risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water resources from Henan Province in middle of China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **146**(1-3): 127-138.
- [47] Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario [M]. Ottawa, Ontario: Ontario Ministry of the Environment, 1993, (2): 23.
- [48] 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.
- [49] McCauley D J, DeGrave G M, Linton T K. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs [J]. *Environmental Science and Policy*, 2000, **3**(1): 133-144.
- [50] Mai B X, Fu J M, Sheng G Y, *et al.* Chlorinated and polycyclic

- aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(3): 457-474.
- [51] Jones K C, Voogt P D. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, **100**(1-3): 209-221.
- [52] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 等. 长江口近岸水体悬浮颗粒物多环芳烃分布与来源解析[J]. *环境科学*, 2008, **29**(9): 2393-2398.
- [53] 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.
- [54] Budzinski H, Jones I, Bellocq J, *et al.* Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1997, **58**(1-2): 85-97.
- [55] Harrison R M, Smith D J T, Lubana L. Source appointment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham. UK [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(1): 825-832.
- [56] Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(30): 5071-5079.
- [57] Masclet P, Mouvier G, Nikolaou K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, **20**(3): 439-446.
- [58] Venkataraman C, Lyons J M, Friedlander S K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon sampling, measurement methods, and source characterization [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(4): 555-562.
- [59] Larsen, Randolph k, Baker Joel E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(9): 1873-1881.
- [60] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, *et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, **44**(1): 48-62.
- [61] Utvik T I R, Durell G S, Johnsen S. Determining produced water originating polycyclic aromatic hydrocarbons in North Sea waters: comparison of sampling techniques [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, **38**(11): 977-989.
- [62] Deng H M, Peng P A, Huang W L, *et al.* Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in Xijiang River in Guangdong, South China [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(8): 1401-1411.
- [63] De Luca G, Furesi A, Leardi R, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Proto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy) [J]. *Marine Chemistry*, 2004, **86**(1-2): 15-32.
- [64] Wang X C, Sun S, Ma H Q, *et al.* Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2006, **52**(2): 129-138.
- [65] Ye B X, Zhang Z H, Mao T. Pollution sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of soils in Tianjin area, China [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(4): 525-534.
- [66] Yang Y, Ligous B, Pies C, *et al.* Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **151**(1): 121-129.
- [67] Mastral A M, Callen M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables [J]. *Fuel*, 1996, **75**(13): 1533-1536.
- [68] Li C K, Kamens R M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling [J]. *Atmospheric Environment Part A*, 1993, **27**(4): 523-532.
- [69] Matt F S, Steven J E, Paul J L. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(30): 5071-5079.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musks in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-ke, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region; A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruo-yu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《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12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 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. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. 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

国内外公开发行