

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征

姚丹¹, 张鸿^{2*}, 柴之芳³, 沈金灿⁴, 杨波⁵, 王艳萍¹, 刘国卿²

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 2. 深圳大学物理科学与技术学院, 深圳 518060; 3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049; 4. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 深圳 518045; 5. 深圳大学化学与化工学院, 深圳 518060)

摘要: 为探究头发指甲中有机氟污染物的残留特征及分布规律, 应用循环中子活化与液质联用相结合的方法研究了天津成人发甲样品中的总氟 (total fluorine, TF)、可萃取的有机氟 (extractable organic fluorine, EOF) 和全氟化合物 (perfluorinated chemicals, PFCs) 的残留水平。结果表明头发、指甲中 TF 以无机氟 (均值: $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $4.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为主, EOF (均值: $0.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为辅; 头发、指甲中可鉴别的 F (均值: $0.038 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.047 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 分别占其 EOF 的 7.1% (2.6% ~ 16%) 和 3.5% (1.1% ~ 11%), 显示 84% 以上的 EOF 仍属未知。发甲中 PFCs 残留主要为中、短链 PFCs, 其中全氟辛酸磺酸、全氟辛酸、全氟壬酸为其主要残留种态。染烫头发中 TF、EOF、可鉴别 F 均显著高于非染烫头发 ($P < 0.05$), 但发甲中 $\sum$ PFCs 残留未见性别间显著性差异。指甲中 $\sum$ PFCs 和典型残留 PFOS 均极显著高于头发 ($P < 0.01$), 是较头发更灵敏的指示人体 PFCs 暴露水平潜在的生物指示物。

关键词: 全氟化合物; 生物指示物; 头发; 指甲; 循环中子活化分析; 高效液相色谱-质谱; 全氟辛酸; 全氟辛酸磺酸

中图分类号: X132; X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0718-06

Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin

YAO Dan¹, ZHANG Hong², CHAI Zhi-fang³, SHEN Jin-can⁴, YANG Bo⁵, WANG Yan-ping¹, LIU Guo-qing²

(1. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Food Inspection Center of Shenzhen Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China; 5. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: In order to explore the residue and distributions of organic fluorine pollutants in hair and nails, the residue levels of total fluorine (TF), extractable organic fluorine (EOF) and perfluorinated chemicals (PFCs) in hair and nails collected from Tianjin adults were measured by the cyclic neutron activation analysis (CNAA) combined with the high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The results showed that inorganic fluorine (mean: $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $4.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) was the primary fluorine in TF while EOF (mean: $0.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) was minor. The average amount of identified fluorine (IF) was $0.038 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in hair and $0.047 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in nails, accounting for 7.1% (2.6% - 16%) and 3.5% (1.1% - 11%) of EOF, respectively, which indicated that more than 84% of EOF was unknown. The major residue in hair and nails were medium-and short-chain PFCs, in which perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoic acid and perfluorononanoic acid were the main species. TF, EOF and IF levels in dyed and permed hair were significantly higher than untreated hair ($P < 0.05$), and the concentrations of $\sum$ PFCs in hair and nails showed no difference between genders. With significantly higher levels of $\sum$ PFCs and PFOS residues than hair ($P < 0.01$), nails could potentially become a more sensitive bioindicator for the exposure level of PFCs in human.

Key words: PFCs; bioindicator; hair; nails; CNAA; HPLC-MS/MS; PFOS; PFOA

近年来, 随着对全氟化合物 (perfluorinated chemicals, PFCs) 研究的逐渐深入, 其环境持久性、远距离迁移特性、生物放大效应及神经、胚胎、遗传、免疫系统等毒性危害日益显现。鉴于 PFCs 对环境的污染及其生态风险, 包括全氟辛酸磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟辛酸磺酰氟在内的 9 种新型持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 已被增列入 POPs 公约黑名单, 并于 2010 年 8 月 26 日正式生效^[1], 可见国际社会对其高度关注。

生物指示物是用于评价生态环境中污染物暴露风险的有效手段, 由于 PFCs 主要与蛋白质结合^[2], 进入体内的 PFCs 易结合血红蛋白富集于血液中, 故多通过血液指示人体对环境中 PFCs 的暴露风险, 但损伤性采血存在成本高、保存不

收稿日期: 2012-05-07; 修订日期: 2012-06-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10975101, 21177089, 41102217, 11275130)

作者简介: 姚丹 (1988 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境持久性有机氟污染物, E-mail: 123naicha@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangh@szu.edu.cn

便等不足. 相比之下, 发甲主要由角蛋白组成, 易富集 PFCs, 且具有无损采集、易于保存、能够记录体内污染物的累积暴露水平、不受年龄、性别、地域限制等诸多优点, 因此, 研究利用发甲指示环境中 PFCs 暴露风险的可行性尤为必要. 目前, 针对发甲中氟化物的研究很少, 仅局限于 PFCs 种态和提取方法, 而发甲中总氟 (total fluorine, TF)、可萃取的有机氟 (extractable organic fluorine, EOF)、可鉴别氟 (identified fluorine, IF) 的系统研究尚未见报道.

本研究利用循环中子活化分析 (cyclic neutron activation analysis, CNAA) 测量 TF、EOF, 应用高效液相色谱-质谱联用 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 分析 PFCs 种态, 测定了天津成人 33 例非染烫头发、指甲样品和 11 例染烫头发中 TF、EOF 和 PFCs 种态, 旨在揭示发甲中 TF、EOF、PFCs 种态的残留水平、分布规律及其暴露来源, 评价发甲指示人体 PFCs 暴露风险的可行性, 以期科学评估 PFCs 的人体暴露风险提供新途径.

1 材料与方法

1.1 样品采集

自 2010 年 10 月 ~ 2011 年 6 月于天津科技大学, 采集 22 ~ 24 岁、在天津居住 1 a 以上的志愿者同源非染烫头发 (33 份, 每份约 8 g) 和指甲 (33 份, 包括手指甲和脚趾甲, 每份约 4 g), 以及染烫头发 (11 份, 每份约 8 g). 志愿者均填写调查问卷, 包括性别、饮食习惯等.

1.2 主要仪器和试剂

基于微型中子源核反应堆 (深圳大学核技术研究所) 和高纯锗 γ 谱仪 (GMX35190, ORTEC) 分析 TF、EOF 总量; 基于 HPLC-MS/MS 联用仪 (Agilent 1100-API 3000, 美国 AB 公司) 分析 PFCs 种态; 前处理使用 12 管真空萃取装置 (美国 BESEP 公司) 及 Polymer WAX (150 mg, 6 cc) 固相萃取柱 (美国 Chrom-Matrix 公司); 主要试剂、试药有甲醇 (色谱纯, 美国 J. T. Baker 公司)、甲酸与醋酸铵 (色谱纯, 美国 Dikma 公司)、氨水 (25%, 优级纯, 比利时 Acros 公司)、无水乙醇 (分析纯, 上海国药试剂有限公司) 等. 实验用水为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水. PFCs 混合外标 (PFAC-MXB) 与内标 (MPFAC-MXA) 购自加拿大 Wellington 公司, 与文献 [3] 相同.

1.3 前处理过程及分析流程

样品前处理. 头发、指甲样品加入适量 0.5% Triton-100 水溶液常温超声 1 min, 去除表面污物, 用适量超纯水超声洗涤 3 遍, 清除 Triton 残液和无机杂质, 最后用丙酮淋洗, 室温晾干. 头发剪碎至 3 ~ 5 mm, 指甲剪至 3 mm $\times$ 3 mm 左右碎粒, 包入锡箔纸, 干燥器保存备用.

TF 及 EOF 分析流程. TF: 取 0.5 g 头发或 0.2 g 指甲样品热封于聚乙烯薄膜袋后封于跑兔管中, CNAA 测 TF 总量; EOF: 取 2 ~ 3 g 头发或 0.2 ~ 0.6 g 指甲样品于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液, 摇床萃取 (25°C , $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 16 h), 离心 (25°C , $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min) 后分离上清液, 重复一次, 合并上清液, 60°C 水浴氮吹定容至 1 mL, 取 0.9 mL 热封于聚乙烯管后封于跑兔管中, CNAA 测 EOF 总量.

PFCs 分析流程. 取 0.5 g 头发或 0.1 g 指甲样品于 50 mL 离心管, 加入 5 ng PFCs 混合内标和 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 甲醇溶液, 摇床萃取 16 h (25°C , $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 60°C 超声萃取 20 min, 离心 (25°C , $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min) 后, 上清液转入另一试管, 残渣重复两次. 合并上清液, 80°C 水浴氮吹至干, 加入 8 mL 2% (体积比) 的甲酸水溶液, 室温超声萃取 15 min, 离心分离 ($10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min), 上清液过活化的 OASIS WAX 固相小柱, 依次用 2 mL 2% 的甲酸水溶液和 2 mL 甲醇淋洗, 用 4 mL 9% 的氨水甲醇溶液洗脱, 洗脱液经 60°C 水浴氮吹定容至 1 mL, $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙膜过滤, 进行 PFCs 种态 HPLC-MS/MS 分析.

1.4 分析

CNAA. 在 $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 中子通量下, 测量 ^{20}F 的 1 633 keV 能峰, 照射时间 (t_i) = 测量时间 (t_c) = 30 s, 冷却时间 (t_d) = 等待时间 (t_w) = 2 s, 循环 7 次. 应用 Gamma Vision 和 2010 winspan 谱分析软件, 相对法定量. CNAA 实验条件下, 核反应 $^{23}\text{Na} (n, \alpha) ^{20}\text{F}$ 造成的 Na-F 干扰系数为 1.2%, 所有 TF、EOF 结果均为扣除干扰后的数据. 3 倍信噪比时, 头发、指甲中 TF 和 EOF 检测限分别为 $0.60 \mu\text{g}$ 和 $0.20 \mu\text{g}$.

HPLC-MS/MS 采用内标定量法. 工作曲线在 5 ~ $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内, 15 种 PFCs 线性相关系数在 0.990 7 ~ 0.999 5 之间, 目标化合物的质谱参数和检测限示于表 1. 分析条件与文献 [3] 相同.

表 1 目标化合物的质谱参数和检测限

Table 1 MS parameters and detection limit of target compounds

化合物	母离子	子离子	解簇电压 /V	碰撞能量 /eV	检测限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
PFBA	213	169	-40	-20	1.9
PFPeA	263	219	-60	-20	0.41
PFHxA	313	269	-70	-20	0.39
PFHpA	363	319	-70	-20	0.22
PFOA	413	369	-70	-25	0.18
	413	169	-70	-25	0.18
PFNA	463	419	-70	-20	0.11
	463	169	-70	-35	0.11
PFDA	513	469	-70	-20	0.10
PFUdA	563	519	-60	-15	0.094
PFDoA	613	569	-60	-23	0.10
PFTTrDA	663	619	-60	-25	0.10
PFHxDA	813	769	-60	-30	0.14
PFODA	913	869	-60	-30	0.14
PFHxS	399	80	-130	-75	0.12
	399	99	-130	-52	0.12
PFOS	499	80	-180	-100	0.15
	499	99	-180	-70	0.15
PFDS	599	99	-70	-42	0.34
MPFBA	217	172	-40	-20	
MPFHxA	315	270	-70	-20	
MPFOA	417	372	-60	-25	
MPFNA	468	423	-70	-20	
MPFDA	515	470	-70	-20	
MPFUdA	565	520	-60	-15	
MPFDoA	615	570	-60	-23	
MPFHxS	403	103	-130	-52	
MPFOS	503	99	-180	-52	

统计分析. 使用 SPSS 13.0 和 Origin 8.0 软件进行显著性差异分析、Spearman 线性相关分析、聚类分析及绘图. 置信水平 $\alpha = 0.05$.

1.5 质量控制和保证

为避免外源性污染,实验容器均选用聚丙烯材质制品,使用前超纯水、甲醇交替淋洗 2 遍. 实验用甲醇、氨水、甲基叔丁基醚等选用 HPLC-MS/MS 低背景噪声产品. 为控制样品前处理过程可能带来的外源性污染,进行全程空白实验. 空白基质为甲醇提取 3 次后的发甲残渣,只检出 PFOA (头发: $0.13 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,指甲: $0.081 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),所有实验结果均为扣除空白基质后的数据. 头发和指甲中 15 种 PFCs 在 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 加标浓度水平下的回收率范围分别为 76% ~ 137% 和 75% ~ 138%,变异系数范围分别为 6.3% ~ 24% 和 2.5% ~ 16%.

2 结果与讨论

2.1 头发、指甲样品中 TF、EOF、可鉴别 F 的残留水平与分布规律

头发指甲样品中 TF、EOF 和可鉴别 F 的分析结果(表 2)显示,头发中 TF 和 EOF 浓度均值分别为 $2.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, EOF 占 TF 含量的 26% (3.7% ~ 53%),可鉴别 F 仅占 EOF 含量的 7.1% (2.6% ~ 16%);指甲中 TF 和 EOF 浓度均值分别为 $6.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, EOF 约占 TF 含量的 30% (6.7% ~ 48%),可鉴别 F 约占 EOF 含量的 3.5% (1.1% ~ 11%). 可见,发甲中氟化物分布均以无机氟为主,EOF 为辅,而 84% 以上的 EOF 仍属未知.

天津人发中 TF 含量低于国内其他地区 ($4.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [4] 和 $2.8 \sim 19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [5]) 及波兰非氟暴露人群发氟含量水平 ($5.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [6]; 与之相似,天津人甲中 TF 含量也低于国内其他地区 ($13.75 \sim 18.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [7] 和波兰甲氟含量 ($8.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [6]. 研究表明,不同地域环境中氟含量水平不同 [8],天津地表水中氟含量 ($< 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [9] 低于波兰饮用水 ($1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [10],而饮用水中氟含量水平与当地居民尿氟呈正相关 [11],进而造成天津人头发、指甲中氟残留较低.

表 2 发甲样品中 TF、EOF 和可鉴别 F 的含量水平¹⁾/mg·kg⁻¹
Table 2 Concentrations of TF, EOF and identifiable F in hair and nails/mg·kg⁻¹

类别	头发		指甲 (n = 33)
	非染烫 (n = 33)	染烫 (n = 11)	
TF	2.7 ^a (2.2) ^b	4.2 (3.1)	6.3 (5.8)
	0.64 ~ 6.2 ^c	2.0 ~ 7.3	0.48 ~ 11
EOF	0.70 (0.71)	0.82 (0.72)	1.8 (1.6)
	0.19 ~ 1.1	0.52 ~ 1.3	0.48 ~ 5.0
可鉴别的 F ^d	0.038 (0.033)	0.053 (0.026)	0.047 (0.041)
	0.010 ~ 0.088	0.004 0 ~ 0.20	0.010 ~ 0.12

1) a: 均值; b: 中值; c: 范围; d: PFCs 中 F 元素含量

2.2 头发指甲中 PFCs 的残留特征与分布规律

天津地区被调查的 33 例发甲中 PFCs 的检出率及残留水平(表 3)显示,头发、指甲中 PFCs 检出率分别呈 PFOS = PFHxS = PFOA = PFNA (100%) > PFPeA (96%) > PFuDA (90%) > PFHpA = PFDS (73%) > PFTTrDA = PFHxA (68%) > PFDA (45%) 和 PFOS = PFHxS = PFOA (100%) > PFNA = PFHpA (90%) > PFHxA (85%) > PFuDA = PFTTrDA (67%) > PFPeA (58%) > PFDA (45%) 的分布. 发甲中 PFCs 残留呈中链 PFCs (7 ≤ C ≤ 10) > 短链 PFCs (C ≤ 6) > 长链 PFCs (C ≥ 11) 的分布规律. PFCs 残留以中、短链 PFCs 为主, 占约 ∑ PFCs 的 90% 以上. 头发、指甲中中链 PFCs 分别占其 ∑ PFCs 的 60% 和 63%, 短链 PFCs 占 39% 和 37%, 而长链 PFCs 则只检出 PFuDA 和 PFTTrDA. 此外, 头发、指甲中全氟磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSA)的残留水平(头发: 34 μg·kg⁻¹; 指甲: 38 μg·kg⁻¹)高于全氟

羧酸(perfluorocarboxylic acids, PFCAs)(头发: 24 μg·kg⁻¹; 指甲: 36 μg·kg⁻¹), 其原因与 PFSA 类 PFCAs 更易富集于营养级高的生物体^[12], 以及碱甲醇浸提更利于 PFSA 类 PFCs 的提取^[13]有关. PFCs 种态间 Hierarchical 聚类典型参数分析结果则指出, PFOS 为发甲中 PFSA 类主要残留种态, 而 PFNA 和 PFOA 分别为头发和指甲中 PFCAs 类的主要残留种态. 研究表明, PFCs 及其前体最终降解为 PFOS、PFOA 等^[14]. 饮用水、蔬菜、谷物中常见 PFOA、PFNA 残留, 乳、肉制品及不粘锅炊具和食品包装常见 PFOS 残留, 大气中氟聚醇(fluomtelomer alcohol, FTOHs)则经呼吸进入体内, 进一步代谢为 PFOS 和 PFOA. 加之, PFOS 和 PFOA 在体内的半衰期达 5.4 a 和 3.8 a^[15], 是造成发甲中 PFOS、PFOA、PFNA 高残留的主要原因.

指甲中 PFOS 的残留水平(27 μg·kg⁻¹)远低于大连市成人(44.7 μg·kg⁻¹)^[16]和沈阳市儿童(328 μg·kg⁻¹)^[17], 与天津成人血液中 PFOS (12.5

表 3 人体发甲样品中 PFCs 的检出率及残留水平¹⁾/μg·kg⁻¹
Table 3 Detection rate and residue levels of PFCs in human hair and nails/μg·kg⁻¹

项目	PFCs 种态	非染烫头发			指甲		
		检出率 /%	平均值		检出率 /%	平均值	
			男 (n = 11)	女 (n = 22)		男 (n = 11)	女 (n = 22)
短链 (C ≤ 6)	PFHxS	100	13	8.0	100	12	9.1
	PFPeA	96	7.8	7.1	58	2.9	5.8
	PFHxA	68	4.7	6.0	85	13	11
中链 (7 ≤ C ≤ 10)	PFHpA	73	4.7 * ²⁾	2.6	90	8.4	7.8
	PFOS	100	21 *	15	100	28	25
	PFDS	73	2.0	5.7	0	nd	nd
	PFOA	100	7.1 *	5.5	100	6.5	8.6
	PFNA	100	3.9 **	1.5	90	2.9	2.5
	PFDA	45	0.99	0.86	45	1.3	1.2
长链 (C ≥ 11)	PFuDA	90	0.17	0.14	67	0.85	1.2
	PFDoA	0	nd	nd	0	nd	nd
	PFTTrDA	68	0.11	0.14	67	0.75	0.75
	PFTeDA	0	nd	nd	0	nd	nd
	PFHxDA	0	nd	nd	0	nd	nd
∑ PFCs			65	53		76	71

1) nd: not detected; 2) * 为 P < 0.05, ** 为 P < 0.01

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[18]残留远低于沈阳($77.4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[19], $56.3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20])的报道相符. 而儿童的手口接触行为, 增加了氟化物的暴露风险, 是导致沈阳儿童指甲中 PFOS 显著高的原因之一^[17]; 指甲中 PFOA 含量 ($7.5\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 低于沈阳 ($8.6\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[17], 该结果与天津成人血液 ($0.49\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 及饮用水 ($0.37\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[18] 中 PFOA 残留低于沈阳 (血液: $0.52\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[19]; 饮用水: $1.2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21]、 $2.6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[22]) 相符, 而沈阳建有大型氟化工产业园, 其生产排放的 PFCs 势必增加区域环境的 PFCs 暴露风险^[23].

发甲样品中长链 PFCs ($C \geq 11$) 只检出 PFudA (C11)、PFTrDA (C13) 两种, 与奇数个碳原子的长链 PFCs 的检出率高于偶数的文献报道相符^[14]. 长链 PFCs 残留水平与检出频率较低的原因, 一方面由于挥发性和水溶性差, 不易释放进入大气、水体,

降低了人体的暴露风险; 另一方面长链 PFCs 可降解为更稳定的 PFOS、PFOA, 导致体内检出频率和残留水平较低, 血液中长链 PFCs 较低的检出频率也证实了这一点^[24].

2.3 发甲中有机氟污染物的相关性与显著性差异分析

2.3.1 有机氟残留的相关性分析

发甲中 PFCs 种态间相关性分析结果示如表 4. 首先, 吸入体内的挥发性 FTOHs, 如 6:2 FTOH、8:2 FTOH 等, 经代谢可降解为 PFOA^[25], 而 PFOA 可进一步降解形成 C4~C7 的 PFCAs^[26], 是发甲中 PFOA 与 PFPeA、PFNA 与 PFHpA 具相关性的原因之一; 其次, PFCs 表面活性剂生产和使用的过程中会产生和排放磺胺类和磺酰胺类全氟化合物前体, 这些物质可降解为 PFOS 和 PFOA^[27], 不仅形成水、土及生物体内典型残留, 也是致二者具相关性的原因.

表 4 头发、指甲中 PFCs 的斯皮尔曼相关系数¹⁾

Table 4 Spearman correlation coefficient of PFCs in hair and nails

	PFHxS	PFOS	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
PFHxS	1.0						
PFOS	0.50** (0.54*) ²⁾	1.0					
PFPeA	0.20	0.32	1.0				
PFHxA	-0.44	-0.046	0.26	1.0			
PFHpA	0.28	0.18	0.19	-0.058	1.0		
PFOA	0.25	0.53* (0.69**)	0.51*	0.21	0.25	1.0	
PFNA	0.13	0.014	0.22	-0.13	0.68**	-0.074	1.0

1) * 为 $P < 0.05$, ** 为 $P < 0.01$; 2) 指甲中 PFCs 的斯皮尔曼相关系数

2.3.2 有机氟残留的显著性差异分析

发甲中 TF、EOF 和可鉴别 F 残留水平均未见性别间显著性差异 (图 1), 但男性头发中 PFHpA ($P < 0.05$)、PFOS ($P < 0.05$)、PFOA ($P < 0.05$) 和 PFNA ($P < 0.01$) 显著高于女性 (表 3), 与男性血液中 PFCs 残留显著高于女性 ($P < 0.01$)^[28] 的报道相符. 因发甲中 PFCs 主要源自血液, 育龄女性周期性子宫出血和男性酒精摄入^[29] 是造成男性 PFCs 残留高于女性的原因. 此外, 染烫头发中 TF、EOF、可鉴别 F 均显著高于非染烫头发 ($P < 0.05$), 与毛鳞片遇含有 PFCs 表面活性剂的碱性染烫剂将会打开, 致染烫剂渗透到头发中有关.

发甲中 PFCs 代谢慢于血液, 能更客观反映机体 PFCs 的累积暴露水平. 研究结果显示, 指甲中 $\sum$ PFCs、PFOS 残留 ($\sum$ PFCs: $74\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, PFOS: $27\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 极显著高于头发 ($\sum$ PFCs: $59\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, PFOS: $18\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; $P < 0.01$). 由于指甲中 PFOS ($P < 0.01$)、PFNA ($P < 0.05$) 与血液呈显著正

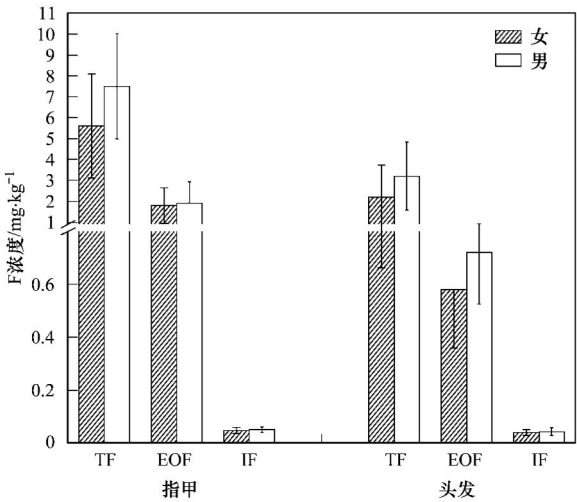


图 1 男女头发指甲中 TF、EOF、可鉴别 F 残留水平
Fig. 1 Residue levels of TF, EOF, and identified F in hair and nails of male and female

相关^[16], 加之头发 ($0.3\ \text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$) 的生长速度约 3 倍于指甲 ($0.1\ \text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$), 单位质量指甲可从体内富集更多的 PFCs, 表明指甲可能是较头发更灵敏的指示

人体 PFCs 暴露水平的潜在生物指示物。

3 结论

发甲中氟化物呈 $TF > EOF \gg$ 可鉴别 F 的分布,以无机氟为主,EOF 为辅,84% 以上 EOF 仍有待鉴别。发甲中 PFCs 残留以中短链 PFCs 为主,其中 PFOS、PFOA、PFNA 为主要残留种态。染烫头发中 PFCs 显著高于非染烫头发 ($P < 0.05$),表明染烫行为可增加人体 PFCs 暴露风险。指甲中 $\sum$ PFCs、PFOS 极显著高于头发 ($P < 0.01$),表明指甲可能是指示人体 PFCs 暴露风险的潜在生物指示物。

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, 2010, **40**(2): 99-123.
- [2] Xing H, Timothy A S, Raymond A K. Binding of perfluorooctanoic acid to rat and human plasma proteins[J]. Chemical Research in Toxicology, 2003, **16**(6): 775-781.
- [3] 陈清武,张鸿,柴之芳,等. 深圳市沿岸表层海水中全氟化化合物的残留特征及其分布规律[J]. 环境科学, 2010, **33**(6): 1795-1800.
- [4] 李春. 氟离子选择电极测定人发中微量氟[J]. 医学检验进修杂志, 1990, **6**(1): 24-25.
- [5] 郭春生,许秀玲,郭锡瑞,等. 293 例发氟测定结果分析[J]. 中国地方病防治杂志, 1990, **2**(5): 260.
- [6] Czamowski W, Krechniak J. Fluoride in the urine, hair, and nails of phosphate fertiliser workers[J]. British Journal of Industrial Medicine, 1990, **47**(5): 349-351.
- [7] 蒙仕江. 人指甲中微量氟的测定[J]. 右江民族医学院学报, 1989, **11**(3): 12-14.
- [8] 魏复盛,杨国治,蒋德珍,等. 中国土壤元素背景值基本统计量及其特征[J]. 中国环境监测, 1991, **7**(1): 1-6.
- [9] 闫凤冬. 天津市地下水氟含量分布规律及形成机理研究[J]. 中国化工贸易, 2011, **3**(7): 202-204.
- [10] Czarowski W, Wrzesniowska K, Krechniak J. Fluoride in drinking water and human urine in Northern and Central Poland[J]. Science of the Total Environment, 1996, **191**(1-2): 177-184.
- [11] 王滨滨,郑宝山,翟城. 我国部分城市和地区居民尿氟含量与饮用水氟含量的相关性[J]. 城市环境与城市生态, 2004, **17**(1): 25-27.
- [12] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, **22**(1): 189-195.
- [13] Li J G, Guo F F, Wang Y X, et al. Development of extraction methods for the analysis of perfluorinated compounds in human hair and nail by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2012, **12**(19): 54-60.
- [14] Martin J W, Smithwick M M, Braune B M, et al. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(2): 373-380.
- [15] Olsen G W, Burris J M, Ehresman D J, et al. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers[J]. Environmental Health Perspectives, Environmental Health Perspectives, 2007, **115**(9): 1298-1305.
- [16] Liu W, Xu L, Li X, et al. Human nails analysis as biomarker of exposure to perfluoroalkyl compounds[J]. Environmental Science and Technology, 2011, **45**(19): 8144-8150.
- [17] Xu L, Liu W, Jin Y H. Perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in the fingernails of urban and rural children[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, **55**(33): 3755-3762.
- [18] Zhang T, Sun H W, Yan L, et al. Perfluorinated compounds in human blood, water, edible freshwater fish, and seafood in China: daily intake and regional differences in human exposures[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, **59**(20): 11168-11176.
- [19] Yeung L W Y, So M K, Jiang G B, et al. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(3): 715-720.
- [20] Yeung L W Y, Miyake Y, Taniyasu S, et al. Perfluorinated compounds and total and extractable organic fluorine in human blood samples from China[J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(21): 8140-8145.
- [21] Jin Y H, Liu W, Sato I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. Chemosphere, 2009, **77**(5): 605-611.
- [22] Mak Y L, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries[J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(13): 4824-4829.
- [23] Bao J, Liu W, Liu L, et al. Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China[J]. Environmental Science and Technology, 2011, **45**(19): 8075-8080.
- [24] Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M et al. Concentrations of perfluorinated compounds in human blood from twelve cities in China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, **29**(12): 2695-2701.
- [25] Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. Fluorotelomer alcohol biodegradation-direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(19): 7516-7528.
- [26] 陈静,张彭义,刘剑. 全氟羧酸在 185 nm 真空紫外光下的降解研究[J]. 环境化学, 2007, **28**(4): 772-776.
- [27] Rhoads K R, Janssen E M L, Luthy R G, et al. Aerobic biotransformation and fate of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (*N*-EtFOSE) in activated sludge[J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(8): 2873-2878.
- [28] Harada K, Saito N, Inoue K, et al. The influence of time, sex and geographic factors on levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in human serum over the last 25 years[J]. Journal of Occupational Health, 2004, **46**(2): 141-147.
- [29] Melzer D, Rice N, Depledge M H, et al. Association between serum perfluorooctanoic acid (PFOA) and thyroid disease in the U. S. national health and nutrition examination survey[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, **118**(5): 686-692.

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i>	(409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i>	(416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i>	(434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i>	(441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui	(448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun	(455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i>	(462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i>	(468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i>	(476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i>	(484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan	(494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao	(499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i>	(509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i>	(517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-jiang, <i>et al.</i>	(525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i>	(532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i>	(540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i>	(547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i>	(555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke	(561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i>	(570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i>	(576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya	(583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i>	(596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i>	(604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping	(611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i>	(616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i>	(622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i>	(629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i>	(635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen	(642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i>	(647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i>	(653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i>	(662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei	(668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i>	(676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i>	(685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i>	(692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i>	(698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i>	(705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i>	(712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i>	(718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i>	(732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i>	(740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i>	(746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i>	(753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i>	(760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i>	(767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i>	(773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i>	(781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i>	(789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i>	(795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i>	(804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i>	(810)

《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)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

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: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行