

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第9期

Vol.34 No.9

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

利用PUF被动采样技术研究长三角城市群大气中多环芳烃的时空分布及来源	张利飞, 杨文龙, 董亮, 史双昕, 周丽, 张秀蓝, 李玲玲, 钮珊, 黄业茹 (3339)
FTIR对大气颗粒物PM _{2.5} 中硝酸盐的定量分析	刘娜, 魏秀丽, 高闽光, 徐亮, 焦洋, 李胜, 童晶晶, 程已阳 (3347)
福建茫荡山地区春季大气O ₃ 、HONO、HCHO、H ₂ O ₂ 对·OH的贡献率研究	刘昊, 王会祥 (3352)
水体类固醇雌激素污染现状研究进展	都韶婷, 金崇伟, 刘越 (3358)
嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查	闫幸, 余卫娟, 兰亚琼, 李立, 吕升, 叶朝霞, 张永明, 刘锐, 陈吕军 (3368)
上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征	姜国, 陈来国, 何秋生, 孟祥周, 封永斌, 黄玉妹, 唐才明 (3374)
水体环境内毒素活性的鲎法定量检测及影响因素研究	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 孙雯, 钱令嘉, 战锐 (3381)
四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用	徐冬梅, 王艳花, 饶桂维 (3386)
光照对东海典型赤潮藻生长及硝酸还原酶活性的影响	李鸿妹, 石晓勇, 丁雁雁, 唐洪杰 (3391)
围隔实验中浒苔在不同营养盐条件下的生长比较	庞秋婷, 李凤, 刘湘庆, 王江涛 (3398)
长江口及邻近海域浮游植物色素分布与群落结构特征	赖俊翔, 俞志明, 宋秀贤, 韩笑天, 曹西华, 袁涌铨 (3405)
长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究	李胜男, 史小丽, 谢微微, 龚伊, 孔繁翔 (3416)
峡谷型水源水库的氮、磷季节变化及其来源分析	黄廷林, 秦昌海, 李璇 (3423)
九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义	鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 王龙剑, 吴杰忠 (3430)
氮在高含沙水向人工浅水湖泊补水期间的变化规律	陈友媛, 申宇, 杨世迎 (3437)
石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究	张菁, 李睿华, 李杰, 胡俊松, 孙茜茜 (3445)
杭州湾潮滩湿地3种优势植物碳氮磷储量特征研究	邵学新, 李文华, 吴明, 杨文英, 蒋科毅, 叶小齐 (3451)
滇池优势挺水植物茭草和芦苇降解过程中DOM释放特征研究	谢理, 杨浩, 渠晓霞, 朱元荣, 鄢元波, 张明礼, 吴丰昌 (3458)
自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响	张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 刘国卿 (3467)
J市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价	李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 余素林, 文晓刚, 陈吕军, 张永明 (3474)
水中硫酸根及溶解氧质量浓度变化对管垢金属元素释放的影响	吴永丽, 石宝友, 孙慧芳, 张枝焕, 顾军农, 王东升 (3480)
重金属捕集剂对水中微量Hg(II)的处理研究	胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 谭丽莎, 徐新华 (3486)
聚合氯化铁-聚(环氧氯丙烷-二甲胺)复合絮凝剂在模拟水处理中的混凝特性研究	刘新新, 杨忠莲, 高宝玉, 王燕, 岳钦艳, 李倩 (3493)
镁铝复合脱色絮凝剂的微观结构形态及絮凝机制	桑义敏, 常雪红, 车越, 谷庆宝 (3502)
钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究	欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 唐和清, 廖海星 (3507)
以海泡石为载体的双金属多相类芬顿催化剂的制备及表征	宿程远, 李伟光, 刘兴哲, 王恺尧, 王勇 (3513)
氧化还原介体调控亚硝酸盐反硝化特性研究	赵丽君, 马志远, 郭延凯, 席振华, 杜海峰, 刘晓宇, 郭建博 (3520)
缓释碳源滤料滤池用于二级出水的深度脱氮	唐蕾, 李彭, 左剑恶, 袁琳, 李再兴 (3526)
微膨胀对好氧颗粒污泥脱氮过程中N ₂ O产生量的研究	陈丽丽, 高大文 (3532)
Fenton试剂与CPAM联合调理对污泥脱水效果的影响研究	马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 岳东北, 王洪涛 (3538)
高效厌氧氨氧化颗粒污泥的动力学特性	唐崇俭, 熊蕾, 王云燕, 郑平 (3544)
内蒙古温带草原氮沉降的观测研究	张菊, 康荣华, 赵斌, 黄永梅, 叶芝祥, 段雷 (3552)
湘中矿区不同用地类型面源Cd输出负荷的原位实验研究	刘孝利, 曾昭霞, 陈喆, 铁柏清, 陈求稳, 叶长城 (3557)
蠡湖沉积物重金属形态及稳定性研究	王书航, 王雯雯, 姜霞, 宋倩文 (3562)
密云县境内潮河流域土壤重金属分析评价	于洋, 高宏超, 马俊花, 李迎霞, 莫雁, 孔彦鸿 (3572)
西北干旱区黄河沿岸典型工业带表土磁性特征及其环境意义	许淑婧, 张英, 余晔, 王博, 夏敦胜 (3578)
复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究	王浩, 潘利祥, 张翔宇, 李萌, 宋宝华 (3587)
湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征	何东, 邱波, 彭尽晖, 彭亮, 胡凌雪, 胡瑶 (3595)
安太堡露天矿复垦地不同人工植被恢复下的土壤酶活性和肥力比较	王翔, 李晋川, 岳建英, 周小梅, 郭春燕, 卢宁, 王宇宏, 杨生权 (3601)
三苯基锡的微生物降解及其对降解菌的影响	叶锦韶, 田云, 尹华, 彭辉, 黄捷, 麻榆佳 (3607)
二氯甲烷降解菌Methylobacterium rhodesianum H13的分离鉴定及降解特性研究	刘洪霞, 朱润晔, 欧阳杜娟, 庄庆丰, 陈东之, 陈建孟 (3613)
引物选择对污泥微生物多样性分析的影响	徐爱玲, 吴等等, 宋志文, 任杰, 夏岩, 董珊珊, 刘梦 (3620)
钙铝类水滑石衍生复合氧化物的SO ₂ 储存性能研究	曹琳, 王海林, 解强 (3627)
基于转运站满负荷的北京市新东西城区生活垃圾物流优化方案研究	袁京, 李国学, 张红玉, 罗一鸣 (3633)
重金属污染土壤治理与生态修复论坛会议论文	
多证据分析技术在地表重金属污染评价中的应用研究	姜林, 钟茂生, 朱笑盈, 姚珏君, 夏天翔, 刘辉 (3641)
我国城市不同功能区地表灰尘重金属分布及来源	李晓燕, 刘艳青 (3648)
黄河下游滩区开封段土壤重金属分布特征及其潜在风险评价	张鹏岩, 秦明周, 闫江虹, 胡长慧, 赵亚平 (3654)
青岛北站规划区原场地表层土壤重金属污染研究	朱磊, 贾永刚, 潘玉英 (3663)
某铅蓄电池厂土壤中铅的含量分布特征及生态风险	郑立保, 陈卫平, 焦文涛, 黄锦楼, 魏福祥 (3669)
某铅冶炼厂对周边土壤质量和人体健康的影响	周小勇, 雷梅, 杨军, 周广东, 郭广慧, 陈同斌, 万小铭, 梁琪, 乔鹏伟 (3675)
某铅蓄电池厂表土不同粒径中铅分布规律研究	岳希, 孙体昌, 黄锦楼 (3679)
原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究	张建荣, 李娟, 许伟 (3684)
淋洗剂对多金属污染尾矿土壤的修复效应及技术研究	朱光旭, 郭庆军, 杨俊兴, 张晗芝, 魏荣菲, 王春雨, Marc Peters (3690)
铅蓄电池厂污染土壤中重金属铅的清洗及形态变化分析	任贝, 黄锦楼, 苗明升 (3697)
超声波辅助化学萃取对某工业场地铅污染土壤修复效果研究	王鑫杰, 黄锦楼, 刘志强, 岳希 (3704)
摩擦清洗修复铅污染土壤的参数优化及清洗效率评价	杨雯, 黄锦楼, 彭会清, 李思拓 (3709)
土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究	郭文娟, 梁学峰, 林大松, 徐应明, 王林, 孙约兵, 秦旭 (3716)
无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究	曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 王琳玲, 陈静 (3722)
《环境科学》征稿简则(3404) 《环境科学》征订启事(3444) 信息(3492, 3551, 3696, 3715)	

自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响

张鸿¹, 陈清武², 王鑫璇³, 柴之芳⁴, 沈金灿⁵, 杨波⁶, 刘国卿¹

(1. 深圳大学物理科学与技术学院, 深圳 518060; 2. 深圳大学生命科学学院, 深圳 518060; 3. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 4. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049; 5. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 深圳 518045; 6. 深圳大学化学与化工学院, 深圳 518060)

摘要: 为探究自来水原水到出厂水各处理环节对自来水中全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)残留的影响, 了解原水中 PFCs 的季节性变化规律, 应用 WAX 固相萃取分离富集与高效液相色谱-质谱联用相结合的方法, 分析了深圳市某自来水厂一年间原水、出厂水及絮凝池、沉降池、砂滤池、臭氧+活性炭池出水溶解相中 13 种 PFCs 的残留水平. 结果表明, 原水和出厂水中 $\sum$ PFCs 残留呈春夏高而秋冬低的趋势, 检出的 PFCs 呈中短链($C \leq 10$) $\gg$ 长链($C \geq 11$)的分布, 而全氟辛烷磺酸是 PFCs 最典型残留种态. 在原水经过的 5 个处理环节中, 臭氧+活性炭、沉降和砂滤具有 PFCs 去除效应, 然而絮凝和液氯消毒却分别使短链($C \leq 6$)和中链($10 \geq C \geq 7$) PFCs 显著上升, 导致出厂水中 $\sum$ PFCs 浓度较原水增加了 10% ~ 44%. 但出厂水中 PFCs 残留远低于其限值, 尚不足以影响人体健康.

关键词: 全氟化合物; 全氟辛烷磺酸; 全氟辛酸; 自来水处理工艺; 原水; 出厂水; 高效液相色谱-质谱

中图分类号: X52; X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3467-07

Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase

ZHANG Hong¹, CHEN Qing-wu², WANG Xin-xuan³, CHAI Zhi-fang⁴, SHEN Jin-can⁵, YANG Bo⁶, LIU Guo-qing¹

(1. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. College of Life Sciences, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 4. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. Food Inspection Center of Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China; 6. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: To study the perfluorinated compounds (PFCs) residues through water treatments including flocculation, sedimentation, sand filtration, ozonation with activated carbon and chlorination, as well as the seasonal variation of PFCs in the raw water of waterworks, 13 PFCs species in the dissolved phase of raw water, finished water, as well as the water samples after flocculation, sedimentation, sand filtration, and ozonation with activated carbon filtration were measured by the high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with solid phase extraction. Results indicated that $\sum$ PFCs residue in water was higher in spring and summer than that in fall and winter. The vast majority of PFCs in samples were of short and medium chains ($C \leq 10$), and perfluorooctane sulfonate was the most typical residue species. Among the five water treatment stages, sedimentation, sand filtration and ozonation with activated carbon filtration can remove PFCs, while flocculation and chlorination significantly raise the levels of short- ($C \leq 6$) and medium-chain ($10 \geq C \geq 7$) PFCs, respectively, causing $\sum$ PFCs increase in finished water by 10% - 44% compared to raw water. However, the PFCs residues in finished water are still far below their limit values, posing no threat against human health.

Key words: perfluorinated compounds (PFCs); perfluorooctane sulfonate (PFOS); perfluorooctanoic acid (PFOA); tap water treatment process; raw water; finished water; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)

随着持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 最新黑名单于 2010 年 8 月 26 日正式实施^[1], 新型 POPs 如全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 及其盐、全氟辛烷磺酰氟、全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 等全氟化合物 (perfluorinated compounds, PFCs) 再次

受到国际社会的高度关注. PFCs 因曾广泛应用于表面活性剂、防污剂、有机合成中间体等诸多领域

收稿日期: 2012-12-13; 修订日期: 2013-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10975101, 11275130, 21177089, 31201444, 41102217)

作者简介: 张鸿 (1962 ~), 女, 教授, 主要研究方向为环境持久性有机卤素污染物, E-mail: zhangh@szu.edu.cn

而大量排放到环境中,进入人体的 PFOS、PFOA 主要与血清蛋白结合并蓄积于血液、肝和脾中,可造成线粒体能量代谢障碍、脂肪代谢紊乱及生殖、发育、神经、免疫系统的中毒现象^[2]。

饮水是人体 PFCs 的主要暴露途径之一^[3]。由于 PFCs 具有一定的水溶性,故在江河^[4]、湖^[5]、海^[6,7]及地下水中^[8]普遍存在,自来水中也检出 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的 PFOS 和 PFOA^[9,10]。Hölzer 等^[11]的研究表明,饮用受 PFCs 污染的水使成人和儿童血浆中 PFCs 浓度增至对照组的 5~9 倍。然而,现有的污水处理存在 PFOS、PFOA 等不降反升的现象^[12],给水环境造成了二次污染。同时,出厂自来水中 PFCs 含量高于其原水^[13,14],也增加了 PFCs 的摄入风险。自来水安全关系着千家万户,面对原水污染日趋严重的现状,探究自来水原水到出厂水各处理环节对自来水中 PFCs 残留的影响,对于认识自来水中 PFCs 残留特征及其变化规律,寻求自来水中 PFCs 去除方法,以及评估自来水 PFCs 暴露风险尤显必要。然而,自来水中 PFCs 的研究多限于针对出厂水的分析,较少涉及各处理环节对水中 PFCs 残留的影响,国内更鲜见相关报道。本研究将 WAX 固相萃取分离富集与高效液相色谱-质谱联用 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 相结合分析了深圳某自来水厂一年间原水、出厂水以及絮凝池、沉降池、砂滤池、臭氧+活性炭池出水溶解相中 13 种 PFCs 的残留水平,探讨了各处理环节对 PFCs 残留的影响以及原水中 PFCs 残留的季节性变化规律,以期改进现有自来水处理工艺的 PFCs 去除效果,以及评估自来水 PFCs 暴露风险提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

HPLC-MS/MS 联用仪为 Agilent 1100-API 3000 (美国 AB 公司)。固相萃取采用 12 管真空萃取装置 (美国 BESEP 公司) 及 Oasis WAX (150 mg, 6 cc) 固相萃取柱 (美国 Waters 公司)。PFCs 标样 ($2\,000\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) 购自加拿大 wellington 公司,13 种 PFCs 混合外标包括全氟己烷磺酸 (perfluorohexane sulfonate, PFHxS)、全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟癸烷磺酸 (perfluorodecane sulfonate, PFDS)、全氟丁酸 (perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸 (perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸 (perfluorohexanoic acid,

PFHxA)、全氟庚酸 (perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸 (perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸 (perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸 (perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二酸 (perfluorododecanoic acid, PFDoA) 和全氟十三酸 (perfluorotridecanoic acid, PFTTrDA) 用甲醇逐级稀释为 5、10、20、40、60 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 5 个浓度用于 HPLC-MS/MS 标准工作曲线; 8 种混合内标及实验用试剂、试剂同文献^[15]报道。

1.2 样品采集与前处理

深圳某自来水厂原水和出厂水采集于 2010 年 3 月~2011 年 2 月 (表 1), 絮凝池、沉降池、砂滤池和臭氧+活性炭池出水则分别采集于 2010 年 4 月、7 月、10 月和 2011 年 1 月 (图 1 和表 2)。所有水样均为瞬时水样。每份水样采集约 2 000 mL, 置于广口聚丙烯瓶内。带回实验室的水样即刻经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 聚酰胺纤维膜过滤, 容量瓶准确量取 1 000 mL 滤后水, 加入 $25\text{ }\mu\text{L}$ $200\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 PFCs 内标液, 混匀, 上活化后的 Polymer WAX 固相萃取柱 (依次用 2 mL 甲醇及 2 mL 超纯水活化), 控制流速为 $2\text{ 滴}\cdot\text{s}^{-1}$, 流干后, 先后用 2 mL 2% 甲酸水溶液、2 mL 2% 甲酸水溶液比甲醇 (1:1) 溶液淋洗, 抽干, 再用 2 mL 甲醇淋洗, 流干, 最后用 4 mL 9% 氨水甲醇溶液洗脱并抽干, 收集洗脱液, 氮吹至干, 甲醇定容至 1 mL, 转入 2 mL 样品瓶, 待 HPLC-MS/MS 分析。

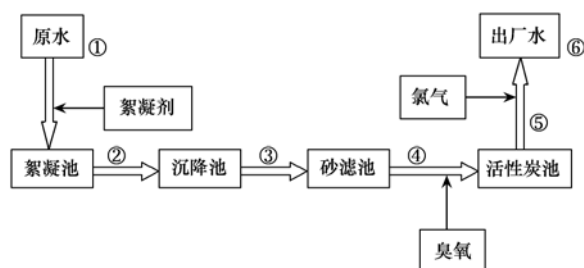


图 1 深圳市自来水厂的主要水净化步骤及水样采集点

Fig. 1 Main stages of tap water treatment and sampling spots in Shenzhen waterworks

1.3 分析

HPLC 分析: 色谱柱为 Agilent Eclipse XDB C18 ($3.5\text{ }\mu\text{m}$, $2.1\text{ mm}\times 150\text{ mm}$), 进样体积 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。在 50°C 柱温, $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速下, 流动相 A (甲醇) 与 B ($2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵水溶液) 的梯度洗脱程序为: 起始时 20% A、80% B, 8 min 时 95% A、5% B, 13 min 时 100% A, 14 min 时 20% A、80% B, 保持 6 min。

表 1 一年间自来水厂原水和出厂水中 PFCs 的残留水平/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 PFCs residues in raw- and finished-water through one year/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

采样日期	短链($C\leq 6$)						中链($7\leq C\leq 10$)						长链($C\geq 11$)				$\sum$ PFCs
	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFHxA	PFOS	PFDA	PFDA	PFDS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTdA	PFTdA	PFTdA	
2010-03-17	0.821 ¹⁾ (1.3) ²⁾	0.12 (0.42)	0.58 (0.88)	nd ³⁾ (0.56)	0.84 (1.3)	4.0 (4.2)	3.0 (3.6)	0.26 (nd)	nd (nd)	nd (nd)	0.36 (nd)	0.088 (nd)	0.026 (nd)	nd	nd	nd	10 (12)
2010-04-15	0.96 (1.8)	0.23 (0.62)	nd (0.19)	0.19 (0.28)	0.26 (0.42)	3.8 (4.8)	2.3 (3.4)	0.26 (0.22)	nd (nd)	nd (nd)	1.3 (1.2)	0.13 (0.074)	0.034 (nd)	nd	nd	nd	9.5 (13)
2010-05-18	nd (0.74)	0.32 (0.82)	0.46 (0.82)	0.31 (0.46)	0.94 (1.1)	3.6 (4.6)	2.4 (4.0)	1.4 (0.46)	nd (nd)	nd (nd)	1.6 (0.88)	0.17 (0.16)	0.64 (nd)	nd	nd	nd	12 (14)
2010-06-17	1.3 (1.7)	0.17 (0.60)	1.1 (1.4)	0.26 (1.2)	0.94 (2.2)	4.4 (6.6)	2.8 (4.6)	1.6 (0.54)	0.4 (nd)	nd (nd)	1.58 (0.26)	0.12 (nd)	1.4 (nd)	nd	nd	nd	16 (19)
2010-07-15	nd (0.54)	0.2 (0.58)	0.56 (0.94)	0.16 (0.30)	0.62 (0.90)	4.2 (5.7)	2.5 (5.6)	0.36 (0.24)	nd (nd)	nd (nd)	1.3 (0.36)	0.19 (0.17)	0.48 (nd)	nd	nd	nd	11 (15)
2010-08-16	nd (0.88)	0.28 (0.42)	0.20 (0.34)	0.10 (0.38)	0.30 (0.77)	4.8 (5.8)	4.2 (5.0)	0.44 (0.38)	0.3 (nd)	nd (nd)	1.76 (0.56)	0.096 (nd)	nd (nd)	nd	nd	nd	12 (15)
2010-09-15	0.83 (1.2)	nd (0.26)	nd (0.40)	0.076 (0.096)	0.56 (1.3)	4.2 (5.4)	2.4 (3.2)	0.66 (0.30)	nd (nd)	nd (nd)	1.7 (0.44)	0.12 (nd)	nd (nd)	nd	nd	nd	11 (13)
2010-10-16	1.3 (1.7)	nd (0.30)	0.50 (0.54)	nd (nd)	0.64 (0.86)	2.1 (3.4)	2.2 (3.0)	1.7 (0.74)	nd (nd)	nd (nd)	0.46 (nd)	0.11 (nd)	nd (nd)	nd	nd	nd	9.0 (11)
2010-11-13	nd (0.64)	0.52 (0.62)	nd (0.32)	nd (0.26)	nd (0.38)	2.4 (3.8)	1.2 (1.9)	1.0 (nd)	nd (nd)	nd (nd)	0.22 (nd)	0.19 (0.13)	0.62 (nd)	nd	nd	nd	6.2 (8.1)
2010-12-14	nd (nd)	nd (0.44)	0.26 (0.34)	0.11 (0.36)	1.2 (1.5)	3.8 (4.4)	1.4 (2.6)	1.3 (0.38)	nd (nd)	nd (nd)	0.20 (0.11)	0.17 (nd)	nd (nd)	nd	nd	nd	8.4 (10)
2011-01-15	nd (0.58)	0.18 (0.24)	0.42 (0.68)	0.42 (0.72)	0.24 (1.4)	2.6 (3.0)	2.2 (2.8)	1.1 (0.54)	nd (nd)	nd (nd)	0.53 (nd)	0.16 (nd)	nd (nd)	nd	nd	nd	7.9 (10)
2011-02-17	nd (0.68)	0.17 (0.22)	0.3 (0.44)	0.025 (0.072)	0.38 (1.0)	2.5 (3.4)	2.4 (3.0)	0.93 (nd)	nd (nd)	nd (nd)	1.1 (nd)	0.11 (nd)	nd (nd)	nd	nd	nd	8.0 (8.8)

1) 原水; 2) 出厂水; 3) nd: 未检出

表 2 四季原水及各环节出水 PFCs 的残留水平/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

采样日期	采样地点	短链($C\leq 6$)												中链($7\leq C\leq 10$)						长链($C\geq 11$)				$\sum$ PFCs
		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFHxA	PFOS	PFOS	PFDA	PFDA	PFDS	PFNA	PFDA	PFDA	PFDS	PFNA	PFDA	PFDoA	PFTdA	PFTdA	PFTdA	PFTdA	
2010-04-15	原水	0.96	0.23	nd ¹⁾	nd ¹⁾	0.19	0.26	3.8	3.8	0.26	0.26	nd	2.3	0.26	1.3	nd	0.26	0.13	0.034	nd	nd	nd	nd	9.0
	絮凝池出水	0.55	5.1	1.4	0.89	0.37	0.61	1.8	0.67	0.67	0.67	1.5	0.70	0.21	0.051	nd	0.051	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13
	沉降池出水	0.48	4.9	1.2	0.75	0.24	0.41	1.6	0.70	0.70	0.70	1.3	0.17	0.17	nd	nd	0.17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12
	砂滤池出水	0.42	4.1	1.1	0.69	0.18	0.32	1.5	0.55	0.55	0.55	1.2	0.13	0.13	0.031	nd	0.031	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10
	臭氧+活性炭池出水	0.17	2.5	0.93	0.28	0.10	0.25	0.99	0.091	0.091	0.091	0.54	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.9
2010-07-15	出厂水	1.8	0.62	0.19	0.28	0.42	4.8	3.4	0.22	0.22	0.22	nd	3.4	0.22	1.2	nd	1.2	0.074	nd	nd	nd	nd	nd	13
	原水	nd	0.20	0.56	0.16	0.62	4.2	2.5	0.36	0.36	0.36	nd	2.5	0.36	1.3	nd	0.19	0.48	nd	nd	nd	nd	nd	11
	絮凝池出水	1.3	6.7	0.79	0.66	0.45	0.91	4.4	0.77	0.77	0.77	1.7	0.48	0.48	0.49	nd	0.49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19
	沉降池出水	1.2	6.4	0.55	0.63	0.40	0.72	4.3	0.63	0.63	0.63	1.4	0.44	0.44	nd	nd	0.44	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17
	砂滤池出水	1.1	6.3	0.49	0.61	0.39	0.41	4.2	0.58	0.58	0.58	1.2	0.34	0.34	nd	nd	0.34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16
2010-10-16	臭氧+活性炭池出水	0.79	3.8	nd	nd	0.51	0.17	0.33	2.8	0.33	0.33	0.35	nd	0.12	nd	nd	0.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9.0
	出厂水	0.54	0.58	0.94	0.30	0.90	5.7	5.6	0.24	0.24	0.24	nd	5.6	0.24	0.36	nd	0.36	0.17	nd	nd	nd	nd	nd	15
	原水	1.3	nd	0.50	0.50	0.64	2.1	2.2	1.7	1.7	1.7	nd	2.2	1.7	0.46	nd	0.46	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	9.0
	絮凝池出水	0.66	3.3	2.2	0.38	0.067	1.1	3.9	2.3	2.3	2.3	0.57	2.3	0.34	0.052	nd	0.34	0.052	0.023	nd	nd	nd	nd	15
	沉降池出水	0.52	2.9	1.7	0.28	0.035	0.93	3.8	2.2	2.2	2.2	0.44	2.2	0.29	nd	nd	0.29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13
2011-01-15	砂滤池出水	0.49	2.6	1.6	0.27	0.025	0.91	3.6	1.6	1.6	1.6	0.34	3.6	0.26	nd	nd	0.26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12
	臭氧+活性炭池出水	nd	2.0	1.2	0.13	nd	0.31	2.3	0.65	0.65	0.65	nd	2.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6.6
	出厂水	1.7	0.30	0.54	0.30	0.86	3.4	3.0	0.74	0.74	0.74	nd	3.0	0.74	0.53	nd	0.53	0.16	nd	nd	nd	nd	nd	11
	原水	nd	0.18	0.42	0.42	0.42	2.6	2.2	1.1	1.1	1.1	nd	2.2	1.1	0.53	nd	0.53	0.16	nd	nd	nd	nd	nd	7.9
	絮凝池出水	0.93	4.7	0.60	0.81	0.90	0.86	3.9	2.1	2.1	2.1	0.69	2.1	0.24	0.028	nd	0.24	0.028	nd	nd	nd	nd	nd	16
2011-01-15	沉降池出水	0.88	4.5	0.56	0.64	0.77	0.81	3.6	1.9	1.9	1.9	0.24	1.9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	14
	砂滤池出水	0.67	4.3	0.55	0.62	0.75	0.8	3.5	1.6	1.6	1.6	0.025	1.6	0.085	nd	nd	0.085	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13
	臭氧+活性炭池出水	0.33	2.1	0.30	0.23	0.20	0.61	1.9	0.53	0.53	0.53	nd	1.9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6.2
	出厂水	0.58	0.24	0.68	0.72	1.4	3.0	2.8	0.54	0.54	0.54	nd	2.8	0.54	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10

1) nd: 未检出

MS/MS 分析;使用 API 3000 三重四极杆串联质谱,选择电喷雾负离子化模式、负离子扫描方式及多反应监测模式,在 4 500 V 电喷雾电压、10 L·min⁻¹雾化气流速、9.0 L·min⁻¹气帘气流速、5.0 L·min⁻¹辅助气流速和 450℃ 离子源温度下,内标法定量. 目标化合物及内标物的质谱参数同文献[15]报道.

1.4 质量控制与保证

实验器皿均采用聚丙烯材质,使用前先经甲醇淋洗. 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. 空白基质为固相萃取小柱净化 3 次后的出厂水,未检出 PFCs. 13 种 PFCs 在 5 ng·L⁻¹ 浓度水平的加标回收率范围为 76% ~ 126%,变异系数范围为 1.8% ~ 12%,符合美国 EPA 的要求(回收率范围 100% ± 40%). 在 5 ~ 60 ng·mL⁻¹ 浓度范围的线性相关系数(r^2) 在 0.990 7 ~ 0.999 7 之间,检测限范围 0.09 ~ 1.90 ng·L⁻¹,满足分析要求. 低于检测限的 PFCs 单体不计浓度.

2 结果与讨论

2.1 原水和出厂水溶解相中 PFCs 的残留特征

2010 年 3 月 ~ 2011 年 2 月深圳某自来水厂一年间原水和出厂水中 PFCs 残留水平(表 1)显示,13 种 PFCs 的检出率(%) 依次为 PFOS = PFOA(100) > PFHpA(96) > PFPeA = PFHxS = PFNA(88) > PFHxA(83) > PFDA(79) > PFUDa(71) > PFBA(67) > PFDoA(25) > PFDS(8.0) > PFTTrDA(0); 检出的 PFCs 含量呈中短链($C \leq 10$) ≫ 长链($C \geq 11$) 的分布,中短链 PFCs 之和占 $\sum$ PFCs 的 87% ~ 100%,其中 PFOS 与 PFOA 之和占中短链 PFCs 总量的 48% ~ 75%,Hierarchical 聚类分析结果进一步显示,PFOS($R^2 = 0.1716$) 是水中 PFCs 最典型残留种态. 深圳某自来水厂原水源自珠江支流——东江,东江水中 PFOS 残留占其 $\sum$ PFCs 的一半以上^[16],应是造成原水中 PFOS 特征残留的重要原因. 出厂水中 PFOS、PFOA 的残留均值分别为 4.6 ng·L⁻¹ 和 3.6 ng·L⁻¹,较深圳自来水 PFOS(11 ng·L⁻¹)、PFOA(1.0 ng·L⁻¹)^[17] 的文献数据略有差异,这应与不同自来水厂处理工艺的差异^[14,18]、采样季节^[19] 等有关. 出厂水中 PFOS 残留低于德国鲁尔河沿岸 26 座水厂均值(15 ng·L⁻¹)^[13] 高于日本大阪(1.3 ~ 3.7 ng·L⁻¹)^[14]; PFOA 则远低于日本大阪(6.5 ~ 48 ng·L⁻¹)^[14]. 导致差异的原因与当

地 PFCs 污染源有关. 如汽车制造、皮革、半导体和微电子等产业常涉及 PFOA 乳化剂的使用^[20]; 而电子、纺织等产业使用的 PFCs 类相关产品则主要导致 PFOS 污染^[21].

Spearman 相关性分析结果显示,原水中 PFOS 分别与 PFOA($P < 0.01$)、PFDA($P < 0.05$) 呈显著正相关; 出厂水中 PFOS 与 PFOA($P < 0.01$),及 PFHxA 与 PFNA($P < 0.05$) 呈显著正相关. PFOS 与 PFOA、PFDA 呈正相关缘于 PFOS 相关产品的生产过程中会产生包括 PFOA 在内的全氟羧酸(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs) 副产物^[22,23],以及长链的 PFDA 可降解生成化学性质更稳定的中链 PFOS^[24]. 而 PFHxA 与 PFNA 的相关性则与羧酸类 PFCs 自身的降解行为^[25] 有关.

2010 年 3 月 ~ 2011 年 2 月深圳某自来水厂原水经絮凝、沉降、砂滤、臭氧 + 活性炭、液氯消毒后(图 1),12 个月出厂水中 $\sum$ PFCs 较原水上升了 10% ~ 44% (表 2),表明目前的水处理工艺尚无法降低其中的 PFCs 残留. 类似的情况普遍存在于自来水处理厂,包括发达国家如美^[26]、日^[10,14]、法^[27] 等国自来水处理厂的研究报道.

2.2 自来水各处理环节对 PFCs 残留的影响

2010 年 4、7、10 月和 2011 年 1 月原水、出厂水以及絮凝、沉降、砂滤和臭氧 + 活性炭池出水中 $\sum$ PFCs 残留水平(表 2) 显示,各处理工艺对 $\sum$ PFCs 的去除率呈臭氧 + 活性炭(64%) > 沉降(40%) > 砂滤(31%) > 液氯消毒(-52%) > 絮凝(-171%) 的顺序. 图 2 进一步显示,臭氧 + 活性炭对短链 PFCs($C \leq 6$) 的去除率(33% ~ 52%) 最高,液氯消毒平均为 32%,沉降和砂滤在 3.2% ~ 17% 之间,仅絮凝处理后短链 PFCs 大幅提升; 中链 PFCs 则在絮凝、沉降、砂滤、臭氧 + 活性炭处理后含量普遍降低,仅液氯消毒后含量显著增加; 长链 PFCs 经处理流程后含量持续减少,出厂水中仅被低频率痕量检出(表 1 和表 2). 与原水相比,出厂水中链长 $C \geq 9$ 的 PFCs 下降了 25% ~ 100%,PFDS 和 PFDoA 则在所有出厂水中均未检出; 但链长 $C \leq 8$ 的 PFCs 含量都有所上升,其中 PFOS 上升 5% ~ 62%,PFOA 上升 19% ~ 124%. 究其原因:①链长 $C \geq 9$ 的 PFCs 因其水溶解度小于链长 $C \leq 8$ 的 PFCs 而更易附着于悬浮物或颗粒物表面,较易经沉降、砂滤等过程被去除;②臭氧氧化和液氯消毒均具有强氧化能力,可促使长链 PFCs 降解,致稳定性好、

半衰期长的 PFOA 和 PFOS 增加^[24]；③虽然活性炭以物理和化学吸附作用为主,但使用一定时间后炭表面会形成生物膜,此时则以生物降解作用为主,而生物降解可使某些前体物质转化生成链长 $C \leq 8$ 的 PFCs^[28]。

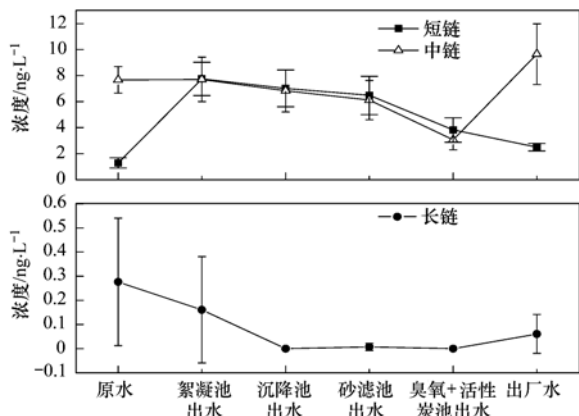


图2 水处理过程中短、中、长链 PFCs 的残留变化趋势

Fig. 2 Changes of short-, medium- and long-chain PFCs residues through water treatment process

从絮凝、沉降、砂滤、臭氧 + 活性炭、液氯消毒这 5 个处理环节来看,絮凝可使短链 PFCs 含量显著增加,是导致出厂水中 $\sum$ PFCs 高于原水的主要原因之一。聚合氯化铝(PACl)是自来水厂常用絮凝剂^[29],PFCs 阴离子可通过静电引力与 PACl 阳离子形成絮状沉淀后被去除^[30]。由于中长链及磺酸类 PFCs 的疏水性强于短链及羧酸类 PFCs,故更易与絮凝剂形成沉淀被去除^[9],而疏水性较差的短链 PFCs 则被遗留下来,但其含量异常升高的原因尚不明确;臭氧 + 活性炭环节可去除 33% ~ 52% 的 $\sum$ PFCs,与文献[31]报道相符。有学者认为,臭氧能够氧化水中有机物并将其转化为易生物降解物质,利于活性炭表面的微生物进行降解^[32]。此外,活性炭的更换频率也直接影响其对 PFCs 的去除能力。随着活性炭使用时间的延长,PFCs 会从饱和态的活性炭中重新释放,造成二次污染,导致臭氧 + 炭滤去除率下降^[10,14,27];液氯消毒可显著增加出厂水中 PFOS 和 PFOA,是造成出厂水中 $\sum$ PFCs 高于原水的又一重要原因。液氯消毒致使细菌和浮游生物细胞破裂,释放出细胞内富集的 PFOS、PFOA 等,可能是造成中链 PFCs 升高的原因之一。

2.3 原水和出厂水中 PFCs 残留的季节性变化趋势

深圳为长夏短冬的气候,即 2 月 6 日 ~ 4 月 22 日为春季、4 月 23 日 ~ 10 月 24 日为夏季、10 月 25

日 ~ 翌年 1 月 12 日为秋季、1 月 13 日 ~ 2 月 5 日为冬季^[33]。基于此,原水和出厂水中 $\sum$ PFCs 在 2010 年 3 ~ 10 月春夏季的残留均值分别为 $11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $14 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,峰值出现在 6 月,分别达 $16 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $19 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1),在 2010 年 11 月 ~ 2011 年 2 月秋冬季的均值则分别为 $7.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $9.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与之相似,原水和出厂水中 PFOS 在春夏季的平均含量分别为 $3.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFOA 的平均含量分别为 $2.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;而在秋冬季,原水和出厂水中 PFOS 的平均含量分别为 $2.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFOA 分别为 $1.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,呈春夏高而秋冬低(图 3)的趋势。究其原因有:①深圳春夏季雨量充沛,频繁的降水冲刷地表可将土壤中 PFCs 经地表径流带入河流,致使原水中 PFCs 增加;②深圳属亚热带海洋性气候,高温潮湿天气绵长,5 ~ 10 月都可录得 30°C 以上的高温,此期间尤其适宜浮游生物和细菌繁衍,为确保供水的卫生安全,水处理厂的絮凝剂投放量和液氯通量均需加大,进一步增加了春夏季出厂水中 PFCs 的残留;③活性炭的净化能力与温度呈负相关^[34,35]。深圳市春夏季的平均气温(23°C)高于秋冬季节(16°C),使得春夏季炭滤池对 PFOA、PFOS 的去除能力低于秋冬季节,加之 PFCs 污染物在液固界面的附着能力也与温度呈负相关^[29],造成春夏季出厂水中 PFCs 残留高于秋冬季节。

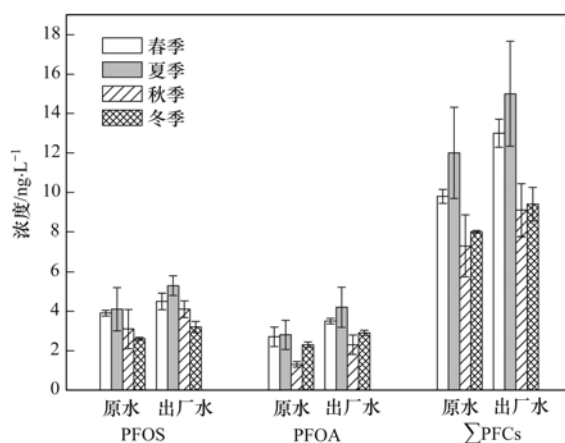


图3 原水及出厂水中 PFOA、PFOS 及 $\sum$ PFCs 残留的季节变化趋势

Fig. 3 Seasonal changes of PFOA,PFOS and $\sum$ PFCs residues in raw- and finished- water

2.4 经自来水摄入 PFCs 的风险评估

为保障生活用水安全,我国目前虽规定了饮用水中氟化物含量不得超过 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[36],但未指定

PFOA、PFOS 等单体的限值. 参照美国饮用水中 PFOA、PFOS 等的阈值, 包括美国环境保护署 (USEPA) 暂行健康报告中指定 PFOS、PFOA、PFBA、PFHxS、PFPeA 和 PFHxA 的最大摄入量分别为 200、400、1 000、600、1 000 和 1 000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[30], 美国明尼苏达州指定 PFOA 和 PFOS 分别为 500 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 300 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[37] 以及新泽西州规定 PFOA 为 40 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 深圳某自来水厂一年期出厂水中 PFOS、PFOA、PFBA、PFHxS、PFPeA 和 PFHxA 的最大浓度分别为 6.6、5.6、1.8、1.4、0.82 和 1.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于其限值, 因此, 居民经自来水摄入的 PFCs 尚不会直接危害人体健康, 但考虑到 PFCs 的持久性及沿食物链的生物累积性, 其潜在危害仍不容忽视.

3 结论

(1) 深圳市某自来水厂原水和出厂水溶解相中 $\sum$ PFCs 残留呈春夏高而秋冬低的趋势, 检出的 PFCs 呈中短链 $\gg$ 长链的分布, PFOS 是溶解相中 PFCs 最典型的残留.

(2) 一年间出厂水中 PFOS 和 PFOA 的最大检出值分别为 6.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于其限值.

(3) 尽管臭氧 + 活性炭、沉降、砂滤工艺对水中 PFCs 具有去除作用, 但原水经絮凝、沉降、砂滤、臭氧 + 活性炭和液氯消毒处理后, 出厂水中 $\sum$ PFCs 增加 10% ~ 44%, 呈现高于原水的现象.

参考文献:

- [1] Adoption of amendments to annexes A, B and C of Stockholm convention on persistent organic pollutants[R]. Stockholm, 22 May 2001, X X VII, 15; 26 August 2009; United Nations: New York, 2009.
- [2] Lindstrom A B, Strynar M J, Libelo E I. Polyfluorinated compounds: past, present, and future [J]. Environmental Science and Technology, 2011, **45**(19): 7954-7961.
- [3] Fromme H, Tittlemier S A, Volkel W, *et al.* Perfluorinated compounds-Exposure assessment for the general population in western countries [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009, **212**(3): 239-270.
- [4] Nakayama S F, Strynar M J, Reiner J L, *et al.* Determination of perfluorinated compounds in the upper Mississippi River Basin [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(11): 4103-4109.
- [5] Yang L P, Zhu L Y, Liu Z T. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China[J]. Chemosphere, 2011, **83**(6): 806-814.
- [6] Zushi Y, Tamada M, Kanai Y, *et al.* Time trends of perfluorinated compounds from the sediment core of Tokyo Bay, Japan (1950s-2004) [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(3): 756-763.
- [7] Butt C M, Berger U, Bossi R, *et al.* Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(15): 2936-2965.
- [8] 杨永亮, 路国慧, 杨伟贤, 等. 沈阳地区水环境和生物样品中全氟化合物的污染分布特征[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(10): 2097-2107.
- [9] Shigeo F, Polprasert C, Shuhei T, *et al.* New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds-a review paper [J]. Journal of Water Supply: Research and Technology, 2007, **56**(5): 313-326.
- [10] Takagi S, Adachi F, Miyano K, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan [J]. Chemosphere, 2008, **72**(10): 1409-1412.
- [11] Hölzer J, Midasch O, Rauchfuss K, *et al.* Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water [J]. Environmental Health Perspectives, 2008, **116**(5): 651-657.
- [12] Pan Y Y, Shi Y L, Wang J L, *et al.* Evaluation of perfluorinated compounds in seven wastewater treatment plants in Beijing urban areas [J]. Science China Chemistry, 2011, **54**(3): 552-558.
- [13] Wilhelm M, Bergmann S, Dieter H H. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2010, **213**(3): 224-232.
- [14] Takagi S, Adachi F, Miyano K, *et al.* Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes [J]. Water Research, 2011, **45**(13): 3925-3932.
- [15] 陈清武, 张鸿, 柴之芳, 等. 深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律 [J]. 环境科学, 2012, **33**(6): 1795-1800.
- [16] So M K, Yeung W Y, Miyake Y, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China [J]. Chemosphere, 2007, **68**(11): 2085-2095.
- [17] Mak Y L, Taniyasu S, Leo 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.
- [18] 田富箱, 徐斌, 夏圣骥, 等. 饮用水中全氟化合物 (PFCs) 的控制研究进展 [J]. 中国给水排水, 2010, **26**(12): 28-32.
- [19] 曹金玲, 席北斗, 许其功, 等. 水环境中 PFOA 和 PFOS 的质量浓度分布及其生态毒性 [J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 2817-2826.
- [20] Lin A Y C, Panchangam S C, Lo C C. The impact of

- semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157** (4): 1365-1372.
- [21] 梅胜放. 我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状[J]. *有机氟工业*, 2008, (1): 21-25.
- [22] Dimitrov S, Kamenska V, Walker J D, *et al.* Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL[J]. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 2004, **15**(1): 69-82.
- [23] 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.
- [24] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(2): 99-123.
- [25] Park H. Photolysis of aqueous perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate [J]. *Revue Roumaine de Chimie*, 2010, **55**(10): 611-619.
- [26] Quiñones O, Snyder S A. Occurrence of perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in drinking water utilities and related waters from the United States [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(24): 9089-9095.
- [27] Boiteux V, Dauchy X, Rosin C, *et al.* National screening study on 10 perfluorinated compounds in raw and treated tap water in France [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, **63**(1): 1-12.
- [28] 原盛广, 王东红, 马梅, 等. 自来水厂不同净水工艺对持久性有机物的去除效果试验研究[J]. *环境工程学报*, 2008, **2**(5): 586-590.
- [29] Deng S B, Zhou Q, Yu G, *et al.* Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation [J]. *Water Research*, 2011, **45**(4): 1774-1780.
- [30] Yu Q, Zhang R Q, Deng S B, *et al.* Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study[J]. *Water Research*, 2009, **43**(4): 1150-1158.
- [31] Ochoa-Herrera V, Sierra-Alvarez R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge[J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(10): 1588-1593.
- [32] 乔铁军, 安娜, 尤作亮, 等. 梅林水厂臭氧/生物活性炭工艺的运行效果[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(13): 10-13, 17.
- [33] <http://www.szmb.gov.cn/article/QiHouYeWu/QiHouTeZhengHeZiLiao/ShenChouQiHouGaiKuang/2009/08/29/4a98e33a79393.html>.
- [34] Mollah A H, Robinson C W. Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon-I. isotherms[J]. *Water Research*, 1996, **30**(12): 2901-2906.
- [35] Chern J M, Wu C Y. Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol [J]. *Water Research*, 2001, **35**(17): 4159-4165.
- [36] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [37] Hazardous Substances in Minnesota, Perfluorochemicals in Minnesota[R]. Minnesota Department of Health, 2007.

CONTENTS

PUF Passive Air Sampling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmosphere of the Yangtze River Delta, China: Spatio-Temporal Distribution and Potential Sources	ZHANG Li-fei, YANG Wen-long, DONG Liang, <i>et al.</i> (3339)
Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM _{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy	LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, <i>et al.</i> (3347)
Study on Contribution Factor to Atmospheric ·OH by O ₃ , HONO, HCHO and H ₂ O ₂ in Spring at Mangdang Mountain, Fujian Province	LIU Hao, WANG Hui-xiang (3352)
A Review on Current Situations of Steroid Estrogen in the Water System	DU Shao-ting, JIN Chong-wei, LIU Yue (3358)
A Study on the Veterinary Antibiotics Contamination in Groundwater of Jiaxing	LÜ Xing, YU Wei-juan, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3368)
Contamination Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Edible Fish of Shanghai	JIANG Guo, CHEN Lai-guo, HE Qiu-sheng, <i>et al.</i> (3374)
Detection of Endotoxin Activity in Water Environment and Analysis of Influence Factors for TAL Assay	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (3381)
Cellular Response of Freshwater Green Algae to the Toxicity of Tetracycline Antibiotics	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, RAO Gui-wei (3386)
Illumination's Effect on the Growth and Nitrate Reductase Activity of Typical Red-Tide Algae in the East China Sea	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, DING Yan-yan, <i>et al.</i> (3391)
Compare the Growth of <i>Enteromorpha prolifera</i> Under Different Nutrient Conditions	PANG Qiu-ting, LI Feng, LIU Xiang-qing, <i>et al.</i> (3398)
Phytoplankton Pigment Patterns and Community Structure in the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	LAI Jun-xiang, YU Zhi-ming, SONG Xiu-xian, <i>et al.</i> (3405)
Genetic Diversity of Picoeukaryotic Phytoplankton in the Lakes Along the Middle-lower Reaches of the Yangtze River	LI Sheng-nan, SHI Xiao-li, XIE Wei-wei, <i>et al.</i> (3416)
Studies on Seasonal Variation and Sources of Nitrogen and Phosphorus in a Canyon Reservoir Used as Water Source	HUANG Ting-lin, QIN Chang-hai, LI Xuan (3423)
Characteristics of Sediment Phosphorus in the Jiulong River-Reservoir System and Its Ecological Significance	LU Ting, CHEN Neng-wang, CHEN Zhu-hong, <i>et al.</i> (3430)
Variation of Nitrogen During the High Suspended Sediments Concentration Water Supply in an Artificial Shallow Lake	CHEN You-yuan, SHEN Yu, YANG Shi-ying (3437)
Limestone and Pyrite-Limestone Constructed Wetlands for Treating River Water	ZHANG Jing, LI Rui-hua, LI Jie, <i>et al.</i> (3445)
Dynamics of Carbon, Nitrogen and Phosphorus Storage of Three Dominant Marsh Plants in Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LI Wen-hua, WU Ming, <i>et al.</i> (3451)
Dissolved Organic Matter Release of <i>Zizania caduciflora</i> and <i>Phragmites australis</i> from Lake Dianchi	XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, <i>et al.</i> (3458)
Influence of Tap Water Treatment on Perfluorinated Compounds Residue in the Dissolved Phase	ZHANG Hong, CHEN Qing-wu, WANG Xin-xuan, <i>et al.</i> (3467)
Study on Chlorinated Disinfection Byproducts and the Relevant Health Risk in Tap Water of J City	LI Xiao-ling, LIU Rui, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3474)
Effect of the Change in Sulphate and Dissolved Oxygen Mass Concentration on Metal Release in Old Cast Iron Distribution Pipes	WU Yong-li, SHI Bao-you, SUN Hui-fang, <i>et al.</i> (3480)
Research on Low-level Hg(II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent	HU Yun-jun, SHENG Tian-tian, XUE Xiao-qin, <i>et al.</i> (3486)
Coagulation Characteristics of Polyferric Chloride-Poly (Epichlorohydrin-Dimethylamine) Composite Flocculant for Simulated Water Treatment	LIU Xin-xin, YANG Zhong-lian, GAO Bao-yu, <i>et al.</i> (3493)
Microstructure Morphology and Flocculation Mechanism of the Decolorizing Flocculant Poly-aluminum(III)-magnesium(II)-sulfate	SANG Yi-min, CHANG Xue-hong, CHE Yue, <i>et al.</i> (3502)
Efficient Degradation of Tetrabromobisphenol A in Water by Co-doped BiFeO ₃	OUYANG Lei, DING Yao-bin, ZHU Li-hua, <i>et al.</i> (3507)
Preparation Bimetallic Heterogeneous Fenton-Like Catalyst as Sepiolite Supported and Its Surface Chemical Characterization	SU Cheng-yuan, LI Wei-guang, LIU Xing-zhe, <i>et al.</i> (3513)
Nitrite Denitrification Characteristics with Redox Mediator	ZHAO Li-jun, MA Zhi-yuan, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (3520)
Advanced Nitrogen Removal Using Innovative Denitrification Biofilter with Sustained-Release Carbon Source Material	TANG Lei, LI Peng, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (3526)
N ₂ O Production in Nitrogen Removal by Micro-expansion of Granular Sludge	CHEN Li-li, GAO Da-wen (3532)
Sludge Dewaterability with Combined Conditioning Using Fenton's Reagent and CPAM	MA Jun-wei, LIU Jie-wei, CAO Rui, <i>et al.</i> (3538)
Kinetic Characteristics of High-rate ANAMMOX Granules	TANG Chong-jian, XIONG Lei, WANG Yun-yan, <i>et al.</i> (3544)
Monitoring Nitrogen Deposition on Temperate Grassland in Inner Mongolia	ZHANG Ju, KANG Rong-hua, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3552)
Non-Point Loads of Soluble Cadmium by <i>in situ</i> Field Experiment with Different Landuses, in Central Hunan Province Mining Area	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, CHEN Zhe, <i>et al.</i> (3557)
Heavy Metal Speciation and Stability in the Sediment of Lihu Lake	WANG Shu-hang, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3562)
Analysis and Evaluation of Heavy Metals Along the Chaohe River in Miyun County	YU Yang, GAO Hong-chao, MA Jun-hua, <i>et al.</i> (3572)
Magnetic Properties of Topsoils in Typical Industrial Belt Along the Yellow River in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Significance	XU Shu-jing, ZHANG Ying, YU Ye, <i>et al.</i> (3578)
Study on Composite Stabilization of Arsenic (As) Contaminated Soil	WANG Hao, PAN Li-xiang, ZHANG Xiang-yu, <i>et al.</i> (3587)
Heavy Metal Contents and Enrichment Characteristics of Dominant Plants in a Lead-Zinc Tailings in Xiashuiwan of Hunan Province	HE Dong, QIU Bo, PENG Jin-hui, <i>et al.</i> (3595)
Comparison of Soil Fertility Among Open-pit Mine Reclaimed Lands in Antaibao Regenerated with Different Vegetation Types	WANG Xiang, LI Jin-chuan, YUE Xiang-yi, <i>et al.</i> (3601)
Biodegradation of Triphenyltin and Its Effect on <i>Klebsiella pneumoniae</i>	YE Jin-shao, TIAN Yun, YIN Hua, <i>et al.</i> (3607)
Isolation and Degradation Characteristics of Dichloromethane-Degradation Bacterial Strain by <i>Methylobacterium rhodesianum</i> H13	LIU Hong-xia, ZHU Run-ye, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3613)
Effect of Different Primers on Microbial Community of Activated Sludge	XU Ai-ling, WU Deng-deng, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3620)
Reaction of SO ₂ over CaAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites Samples	CAO Lin, WANG Hai-lin, XIE Qiang (3627)
Optimization for MSW Logistics of New Xicheng and New Dongcheng Districts in Beijing Based on the Maximum Capacity of Transfer Stations	YUAN Jing, Li Guo-xue, ZHANG Hong-yu, LUO Yi-ming, <i>et al.</i> (3633)
Application of Multiple Lines of Evidence Analysis Technology in the Assessment of Sites Contaminated by Heavy Metals	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, ZHU Xiao-ying, <i>et al.</i> (3641)
Heavy Metals and Their Sources in Outdoor Settled Dusts in Different Function Areas of Cities	LI Xiao-yan, LIU Yan-qing (3648)
Study on Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Soil Heavy Metals in the Yellow River Beach Region in Kaifeng City	ZHANG Peng-yang, QIN Ming-zhou, YAN Jiang-hong, <i>et al.</i> (3654)
Study on Pollution Evaluation of Heavy Metal in Surface Soil of the Original Site of Qingdao North Station	ZHU Lei, JIA Yong-gang, PAN Yu-ying (3663)
Distribution Characteristics and Ecological Risk of Pb in Soils at a Lead Battery Plant	ZHENG Li-bao, CHEN Wei-ping, JIAO Wei-tao, <i>et al.</i> (3669)
Effect of Lead on Soil Quality and Human Health Around a Lead Smeltery	ZHOU Xiao-yong, LEI Mei, YANG Jun, <i>et al.</i> (3675)
Distribution Characteristics of Lead in Different Particle Size Fractions of Surface Soil of a Lead-acid Battery Factory Contaminated Site	YUE Xi, SUN Ti-chang, HUANG Jin-lou (3679)
Research on the Application of <i>In-situ</i> Biological Stabilization Solidification Technology in Chromium Contaminated Site Management	ZHANG Jian-rong, LI Juan, XU Wei (3684)
Research on the Effect and Technique of Remediation for Multi-Metal Contaminated Tailing Soils	ZHU Guang-xu, GUO Qing-jun, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (3690)
Analysis of Washing Efficiency and Change in Lead Speciation in Lead-contaminated Soil of a Battery Factory	REN Bei, HUANG Jin-lou, MIAO Ming-sheng (3697)
Remediation Efficiency of Lead-Contaminated Soil at an Industrial Site by Ultrasonic-assisted Chemical Extraction	WANG Xin-jie, HUANG Jin-lou, LIU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (3704)
Parameters Optimization and Cleaning Efficiency Evaluation of Attrition Scrubbing Remediation of Pb-Contaminated Soil	YANG Wen, HUANG Jin-lou, PENG Hui-qing, <i>et al.</i> (3709)
Adsorption of Cd ²⁺ on Biochar from Aqueous Solution	GUO Wen-juan, LIANG Xue-feng, LIN Da-song, <i>et al.</i> (3716)
Effect of Inorganic Amendments on the Stabilization of Heavy Metals in Contaminated Soils	CAO Meng-hua, ZHU Xi, LIU Huang-cheng, <i>et al.</i> (3722)

《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9月15日 34卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 9 Sep. 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

国内外公开发行人