

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究	张小玲, 夏祥鳌, 车慧正, 汤洁, 唐宜西, 孟伟, 董瑶 (2439)
北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究	姚波, 周凌晔, 刘钊, 张根, 夏玲君 (2449)
浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征	方双喜, 周凌晔, 栾天, 马千里, 王红阳 (2454)
南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征	段卿, 安俊琳, 王红磊, 缪青 (2460)
西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM _{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较	程玉婷, 王格慧, 孙涛, 成春雷, 孟静静, 任艳芹, 李建军 (2468)
沙尘天气对兰州市 PM ₁₀ 中主要水溶性离子的影响	王芳, 陈强, 张文煜, 郭勇涛, 赵连彪 (2477)
上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究	梁宗敏, 杜睿, 杜鹏瑞, 王亚玲, 李梓铭 (2483)
重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量	彭玉龙, 王永敏, 覃蔡清, 王定勇 (2490)
宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析	李璇, 王雪松, 刘中, 吴梁, 翁燕波, 胡杰 (2497)
包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选	王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 聂磊, 郝郑平 (2503)
氨水混合吸收剂脱除 CO ₂ 实验研究	夏芝香, 项群扬, 周旭萍, 方梦祥 (2508)
焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究	孙鹏程, 李晓璐, 成钢, 陆勇, 吴昌敏, 罗锦洪 (2515)
2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源	邢建伟, 钱薇微, 绳秀珍 (2520)
千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异	王明珠, 张运林, 施坤, 高冀, 刘刚, 蒋浩 (2528)
千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析	殷燕, 吴志旭, 刘明亮, 何剑波, 虞左明 (2539)
太湖夏季水体中尿素的来源探析	韩晓霞, 朱广伟, 许海, Steven W. Wilhelm, 秦伯强, 李兆富 (2547)
鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征: 以军山湖为例	刘霞, 钱奎梅, 谭国良, 邢久生, 李梅, 陈宇炜 (2557)
不同营养湖泊沉积物中 ²¹⁰ Pb _{ex} 和营养盐垂向分布特征及相关性分析	王小雷, 杨浩, 顾祝军, 张明礼 (2565)
地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究	姜烈, 何江涛, 姜永海, 刘菲 (2572)
预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究	陈雯婧, 丛海兵, 徐亚军, 王巍, 蒋新跃, 刘玉娇 (2579)
类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附	王红宇, 刘艳 (2585)
粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学	孙德帅, 郑强强, 张晓东, 方龙 (2590)
SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd ²⁺ 的影响	王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 杨淑英, 李彬, 马麟莉, 许绍娥 (2596)
老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响	唐伟, 郭悦, 吴景贵, 黄兆琴, 代静玉 (2604)
TiO ₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究	李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 王莉, 刘晴, 刘钰鑫, 何丽丽 (2612)
荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用	朱江鹏, 梅婷, 彭云, 葛思怡, 李时银, 王国祥 (2620)
改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究	马楠, 田耀金, 杨广平, 谢鑫源 (2627)
催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨	王梦月, 马鲁铭 (2633)
聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 为反硝化固体碳源的脱氮特性研究	刘佳, 沈志强, 周岳溪, 曹蓉, 李元志 (2639)
某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解	青宪, 黄锦琼, 余小巍, 张素坤, 杨艳艳, 任明忠, 温玉龙 (2645)
嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究	卫丹, 万梅, 刘锐, 王根荣, 张讯达, 文晓刚, 赵远, 陈吕军 (2650)
提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法	李晓玲, 彭永臻, 柴同志, 朱建平, 王淑莹 (2658)
滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价	郭雪, 毕春娟, 陈振楼, 王薛平 (2664)
舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征	江敏, Le Huy Tuan, 梅卫平, 阮慧慧, 吴昊 (2672)
青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析	谢婷, 张淑娟, 杨瑞强 (2680)
福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价	黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 李绘, 陈文文, 张莉, 胡婷, 石燎 (2691)
不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析	张鸿, 赵亮, 何龙, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (2698)
桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素	李磊, 任景玲, 刘素美, 蒋增杰, 杜金洲, 方建光 (2705)
引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例	王幼奇, 白一茹, 王建宇 (2714)
三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征	李楚娴, 孙荣国, 王定勇, 赵铮, 张金洋, 马明, 张成 (2721)
广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价	何秀婷, 王奇, 聂湘平, 杨永涛, 程章 (2728)
青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价	张春荣, 吴正龙, 姚春卉, 高宗军 (2736)
焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评价研究	伯鑫, 王刚, 温柔, 赵春丽, 吴铁, 李时蓓 (2742)
Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响	王辉, 谢鑫源 (2748)
3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应	李雅洁, 崔益斌, 蒋丽娟, 窦静, 李梅 (2755)
施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究	陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 刘孝利, 叶长城, 罗梅梅, 毛懿德 (2762)
保护性耕作对茬冬小麦土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	潘莹, 胡正华, 吴杨周, 孙银银, 盛露, 陈书涛, 肖启涛 (2771)
渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系	贾曼莉, 郭宏, 李会科 (2777)
蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究	王宁, 彭胜, 陈家军 (2785)
铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究	牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (2791)
连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征	赵晨阳, 魏源送, 葛振, 钟佳, 才兴, 张媛丽, 李洪枚 (2798)
冬季猪粪固体堆放过程中 NH ₃ 、N ₂ O 和 NO 排放特征研究	丁钢强, 韩圣慧, 袁玉玲, 罗琳, 王立刚, 李虎, 李萍 (2807)
填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究	黄友福, 许心雅, 范良鑫, 方艺民 (2816)
渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究	王东梅, 刘丹, 刘庆梅, 陶丽霞, 刘颖 (2822)
中国铅流变化的定量分析	马兰, 毛建素 (2829)
半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展	赵志瑞, 侯彦林 (2834)

不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析

张鸿¹, 赵亮², 何龙³, 柴之芳⁴, 沈金灿⁵, 杨波⁶

(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. 深圳市环境监测中心站, 深圳 518049; 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: 为探究区域功能对其表层土中全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)污染指纹与含量水平的影响, 采用固相萃取分离富集、高效液相色谱-质谱联用与源解析相结合的方法, 分析了深圳市公园、居民小区、十字路口、工厂周边 4 个功能区 and 城市背景共 76 份表层土中 14 种 PFCs 的含量. 结果表明, 深圳市表层土总 PFCs ($\sum$ PFCs) 含量受区域功能影响显著, 呈工厂周边 ($P < 0.001$) $\gg$ 十字路口 ($P < 0.01$) $\gg$ 居民小区 ($P < 0.05$) $\gg$ 公园 $>$ 城市背景的分布. 其中工厂周边、居民小区、公园表层土中 PFCs 呈中链 ($P < 0.05$) $\gg$ 长链 $>$ 短链的分布, 而十字路口则呈中链 $\approx$ 短链 ($P < 0.05$) $\gg$ 长链的分布. 同时, 以全氟辛烷磺酸、全氟辛酸、全氟十三酸为主要标志物的 3 个主成分可以解释深圳表层土超过 81% 的 $\sum$ PFCs, 十字路口以及电镀、油漆厂周边表层土呈现出较清晰的 PFCs 污染指纹.

关键词: 功能区; 表层土; 全氟化合物; 全氟辛酸; 全氟辛烷磺酸; 污染指纹; 源解析; 高效液相色谱-质谱联用

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2698-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.07.037

Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas

ZHANG Hong¹, ZHAO Liang², HE Long³, CHAI Zhi-fang⁴, SHEN Jin-can⁵, YANG Bo⁶

(1. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. College of Life Sciences, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. Shenzhen Environmental Monitoring Center, Shenzhen 518049, 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: In order to explore the effect of regional functions on the pollution fingerprints and levels of perfluorinated compounds (PFCs), principal components analysis was combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) and solid phase extraction enrichment in this research to analyze the levels of 14 PFCs species in 76 surface soil samples, which were collected from 4 functional regions, namely parks, communities, crossroads and surroundings of factories, as well as the urban background of Shenzhen. The results showed that regional functions had significant effect on total PFCs ($\sum$ PFCs), which ranked as the following: surroundings of factories ($P < 0.001$) $\gg$ crossroads ($P < 0.01$) $\gg$ communities ($P < 0.05$) $\gg$ parks $>$ urban background. The distribution of PFCs was in the order of medium- ($P < 0.05$) $\gg$ long- $>$ short-chain PFCs in surroundings of factories, communities and crossroads, while in the order of medium- $\approx$ short- ($P < 0.05$) $\gg$ long chain PFCs in crossroads. Over 81% of $\sum$ PFCs in the surface soil of Shenzhen could be attributed to the three principal components, represented by perfluorooctane sulfonate, perfluorooctane acid and perfluorotridecanoic acid, respectively. PFCs fingerprints were clearly shown in crossroads, as well as in surroundings of electroplating and paint factories.

Key words: functional areas; surface soil; perfluorinated compounds (PFCs); perfluorooctane acid (PFOA); perfluorooctane sulfonate (PFOS); contamination fingerprints; source apportionment; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)

众所周知,全氟化合物(perfluoronic compounds, PFCs)因其优良的热稳定性、化学稳定性、高表面活性而被广泛应用于工农业生产和生活的各个领域,随着包括全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)及其盐、全氟辛烷磺酰氟在内的持久性有机污染物(persistent organic pollutants,

POPs)最新黑名单于 2010 年 8 月 26 日正式生效^[1],PFCs 污染物的环境风险与生态危害正日益受

收稿日期: 2013-11-13; 修订日期: 2013-12-12

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

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

到前所未有的重视. 土壤是集固、液、气于一体的多孔非均匀的复杂的物质流动系统, 是环境介质间 PFCs 运移转化的重要纽带. 大气中 PFCs 可通过干湿沉降进入土壤, 水中 PFCs 可通过地表径流、灌溉进入土壤. 目前土壤中 PFCs 的研究主要为河口及近岸^[2]、极地^[3]、农田^[4,5]、水源保护地^[6]等, 也有个别涉及工厂周边土壤的报道^[7], 但针对城市不同功能区表层土中 PFCs 的研究尚未见报道. 因此研究城市不同功能区表层土中 PFCs 的污染水平及其指纹特征, 对于认识典型 PFCs 污染物的来源, 针对性地进行污染物监管和治理具有重要意义. 本文以深圳市公园($n=16$)、居民小区($n=19$)、十字路口($n=17$)、工厂周边($n=12$)共 64 份表层土为研究对象, 以 12 份自然保护地表层土为城市背景样本, 分析了 76 份表层土中 14 种 PFCs 的含量, 通过了解土壤中的 PFCs 含量及其污染特征受区域功能的影响, 以期对 PFCs 环境风险评价及其来源解析提供重要的科学数据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100-API 3000 (美国 AB 公司) HPLC-MS/MS 联用仪用于分析 PFCs 单体; 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); 主要试剂和试剂有甲酸 (美国 Dikma 公司)、优级纯氨水 (25%, 比利时 Acros 公司) 和色谱纯甲醇 (美国 J. T. Baker 公司) 等. 实验用水为电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水. 14 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)、全氟戊酸 (perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸 (perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸 (perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸 (perfluorooctane 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)、全氟十三酸 (perfluorotridecanoic acid, PFTTrDA)、全氟十四酸 (perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六酸 (perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA) 和全氟十八酸 (perfluorooctadecanoic acid, PFODA), 甲醇逐级稀释为 5、10、20、40、60 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 这 5 个浓度用于

HPLC-MS/MS 标准工作曲线; 8 种混合内标包括 perfluoro- n -[1, 2, $^{-13}\text{C}_2$] hexanoic acid (MPFHxA)、perfluoro- n -[1, 2, 3, 4, $^{-13}\text{C}_4$] octanoic acid (MPFOA)、perfluoro- n -[1, 2, 3, 4, 5, $^{-13}\text{C}_5$] nonanoic acid (MPFNA)、perfluoro- n -[1, 2, $^{-13}\text{C}_2$] decanoic acid (MPFDA)、perfluoro- n -[1, 2, $^{-13}\text{C}_2$] undecanoic acid (MPFUDA)、perfluoro- n -[1, 2, $^{-13}\text{C}_2$] dodecanoic acid (MPFDoA)、sodium perfluoro-1-hexane [$^{18}\text{O}_2$] sulfonate (MPFHxS) 和 sodium perfluoro-1-[1, 2, 3, 4, $^{-13}\text{C}_4$] octanesulfonate (MPFOS) 用甲醇稀释至 200 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标液, 备用. 实验用试剂及试剂同文献^[8]的报道.

1.2 样品采集与前处理

依照文献^[9], 采用棋盘式采样法, 每份样品混匀后四分缩分收集重约 1 kg. 76 份表层土 (距地表 0~10 cm, 去除腐殖质) 样品于 2012 年 8~10 月分别采自深圳市公园 (占地 20 hm^2 以上)、绿地 ($n=16$)、居民小区绿化带 ($n=19$)、距十字路口 5 m 以内绿化隔离带 ($n=17$)、工厂周边 5 m 以内 ($n=12$) 和自然保护地 ($n=12$), 覆盖深圳福田、罗湖、南山、宝安、龙岗和盐田 6 个区 (图 1). 采集的样品经冷冻干燥后, 研磨、过 100 目筛备用.

准确称取约 1 g 土壤样品于 15 mL 离心管中, 加入 5 ng PFCs 混合内标和 10 mL 甲醇, 混匀后于室温下摇床振荡浸提 1 h ($200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)、超声萃取 10 min (60°C), 离心 10 min ($10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 并收集上清液. 样品残渣重复浸提萃取两次, 合并上清液于 50 mL 离心管中. 将合并的上清液氮吹至干, 加入 8 mL 2% 甲酸水溶液和 42 mL 超纯水, 混匀后上活化后的 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 $2 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$, 待流干, 依次用 2 mL 2% 甲酸水溶液、2 mL 2% 甲酸水溶液: 甲醇 (1:1) 溶液梯度淋洗, 抽干, 再用 2 mL 甲醇淋洗, 流干, 最后用 5 mL 9% 氨水甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液. 将收集的洗脱液氮吹至干, 甲醇定容至 1 mL, 过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙膜, 待 HPLC-MS/MS 分析.

1.3 样品分析

HPLC 分析: 色谱柱为 Agilent Eclipse XDB C18 ($3.5 \mu\text{m}$, $2.1 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$), 进样体积 20 μL . 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,

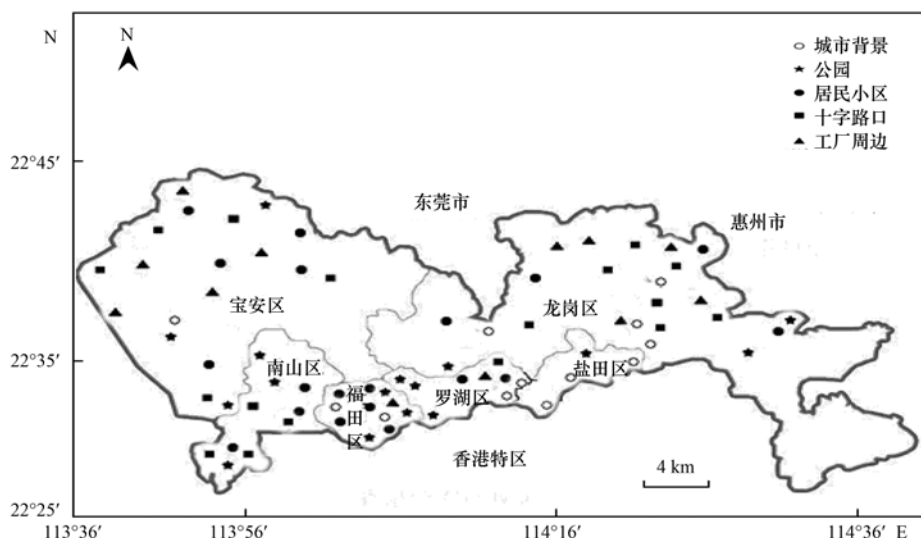


图1 深圳市不同功能区表层土采样分布示意

Fig. 1 Distribution of soil sampling sites in different functional areas of Shenzhen

13 min时 100% A, 14 min时 20% A、80% B, 保持 6 min.

MS/MS 分析: 使用 API3000 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[8]的报道.

1.4 质量控制与保证

为避免并控制可能的污染源污染, 实验器皿均采用聚丙烯材质, 使用前用甲醇淋洗 2 次. 同时, 每批样品都设置全程空白实验, 以甲醇提取 3 次后的土壤残渣为基质空白, 所有实验结果均为扣除空白后的数据. 14 种 PFCs 在 10 μg·kg⁻¹ 水平的加标回收率范围为 62% ~ 130%, 变异系数范围为 3.8% ~ 16%. 在 5.0 ~ 60 μg·L⁻¹ 浓度范围的线性相关系数 (r^2) 在 0.990 7 ~ 0.999 7 之间, 检测限范围为 0.094 ~ 0.41 μg·kg⁻¹, 满足分析要求.

数据的统计分析及作图采用 Origin、SPSS 和 GIS 软件, 置信水平为 $\alpha \leq 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 深圳市不同功能区表层土 PFCs 分布规律

深圳市公园、居民小区、十字路口、工厂周边和城市背景 76 份表层土除 PFHxS、PFHpA 未检出外, 检出的 12 种 PFCs 按检出频率 (%) 由高至低依次为 PFOS (100) > PFOA (87) > PFPeA (49) > PFDA

(41) > PFNA = PFUdA (38) > PFTTrDA (28) > PFDoA (26) > PFHxDA (25) > PFTeDA = PFHxA = PFODA (13). 各功能区表层土总 PFCs ($\sum$ PFCs) 平均水平 (表 1) 呈工厂周边 ($P < 0.001$) $\gg$ 十字路口 ($P < 0.01$) $\gg$ 居民小区 ($P < 0.05$) $\gg$ 公园 > 城市背景. 而各功能区表层土中短链 (≤ 6 碳链)、中链 (介于 7 碳链与 10 碳链)、长链 (≥ 11 碳链) PFCs 分布略有差异, 工厂周边、居民小区、公园表层土中 PFCs 呈中链 ($P < 0.05$) $\gg$ 长链 > 短链的分布, 十字路口则呈中链 $\approx$ 短链 ($P < 0.05$) $\gg$ 长链的分布 (图 2). 工厂周边、居民小区、公园表层土中链 PFCs 以 PFOS 为主, PFOA 为辅, 分别占中链 PFCs 总量的 62% 和 22%. 而十字路口表层土短中链 PFCs 则以 PFPeA、PFOA 为主, PFOS 为辅, PFPeA、PFOA 之和占短中链 PFCs 总量的 54%, PFOS 占 21%. 此外, 十字路口表层土短链 PFPeA 含量显著高于工厂周边、居民小区、公园 ($P < 0.05$), 是导致十字路口表层土 PFCs 分布与其他 3 个功能区不同的重要原因.

2.2 不同功能区表层土 PFCs 特征污染指纹

工厂周边表层土以五金电镀类表层土 (GC2、GC4) $\sum$ PFCs 含量最高 [图 3(a)], 同类表层土还有 GC3、GC5 和 GC10. 数据分析发现, PFOS 占五金电镀类表层土 $\sum$ PFCs 的 56% ~ 98%, 是电镀致表层土 PFCs 污染的特征指纹. 其次, 油漆厂周边的表层土 (GC6 和 GC7) 长链 PFCs 占其 $\sum$ PFCs 的 59% ~ 80%, 是油漆致表层土 PFCs 污染的特征指纹. 由

表 1 不同功能区表层土 PFCs 含量(以干重计)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 1 PFCs levels in surface soil of different functional regions(dry weight)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

功能区	短链($C\leq 6$)				中链($7\leq C\leq 10$)				长链($C\geq 11$)				$\sum$ PFCs
	PFPeA	PFHxA	PFOS	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTdA	PFHxDA	PFODA	PFTeDA	
城市背景 ($n=12$)	0.040 ¹⁾ (nd~0.46) ²⁾	nd ³⁾	0.25 (0.10~0.37)	0.11 (nd~0.20)	0.070 (0~0.33)	nd	nd	nd	0.010 (nd~0.14)	nd	nd	nd	0.49 (0.10~0.92)
公园 ($n=16$)	0.061 (nd~0.60)	nd	0.43 (0.22~0.81)	0.17 (nd~0.55)	0.027 (nd~0.18)	0.053 (nd~0.30)	0.17 (nd~0.72)	0.054 (nd~0.35)	0.012 (nd~0.19)	0.014 (nd~0.15)	nd	nd	0.98 (0.50~1.6)
居民小区 ($n=19$)	0.15 (nd~1.3)	0.042 (nd~0.71)	0.64 (0.060~1.6)	0.33 (nd~2.0)	0.25 (nd~3.0)	0.19 (nd~0.85)	0.37 (nd~1.9)	0.11 (nd~0.53)	0.10 (nd~0.41)	0.071 (nd~0.56)	0.018 (nd~0.18)	0.024 (nd~0.17)	2.3 (1.1~6.9)
十字路口 ($n=17$)	1.9 (0.2~12)	0.39 (nd~3.8)	0.53 (0.16~1.50)	1.3 (nd~9.8)	0.61 (nd~3.6)	0.32 (nd~1.7)	0.069 (nd~0.51)	0.11 (nd~0.54)	0.10 (nd~0.60)	0.13 (nd~0.77)	0.25 (nd~1.2)	0.064 (nd~0.25)	5.4 (1.2~24)
工厂周边 ($n=12$)	0.43 (nd~1.2)	0.11 (nd~0.68)	17 (0.34~91)	0.60 (0.12~2.3)	0.60 (nd~3.7)	0.22 (nd~0.74)	0.24 (nd~1.0)	0.18 (nd~1.6)	0.23 (nd~1.3)	0.17 (nd~1.7)	nd	0.12 (nd~0.85)	35 (2.7~98)

1) 平均值; 2) 范围; 3) nd: 未检出

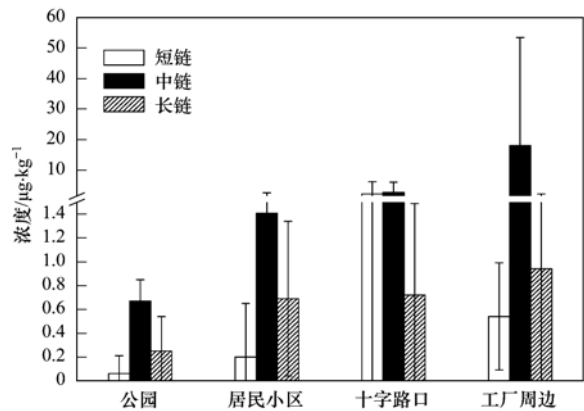


图2 表层土短($C \leq 6$)、中($7 \leq C \leq 10$)、长($C \geq 11$)链 PFCs 含量分布

Fig. 2 Distribution of short- ($C \leq 6$), medium- ($7 \leq C \leq 10$) and long- ($C \geq 11$) chain PFCs in surface soil

于电镀常使用含 PFOS $20 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬酸雾抑制剂^[10], 电镀的除蜡以及化学、电解去油也使用含 PFOS 表面活性剂^[11], 加之我国目前尚未执行生产企业 PFOS 类污染物排放的行业标准, 废液缺乏有效的回收处理^[12], 故 PFOS 可随电镀过程不断释放到环境中, 致五金电镀类工厂周边表层土 PFOS 显著增加. 而油漆涂料添加的氟调聚醇 (fluorotelomer

alcohols, FTOHs) 类 PFCs 前体物质^[13], 氧化后可形成相应的长链羧酸类 PFCs^[14], 可能是致油漆厂周边的表层土长链羧酸类 PFCs 较高的原因.

深圳十字路口表层土 $\sum$ PFCs [图 3(b)] 以位于大型购物餐饮娱乐区的 S17 和 S1 最高, 其次为 S10 和 S14, 四者同具人多车密, 商城餐饮林立, 一次性垃圾丢弃量大等环境共性. 深圳十字路口表层土 PFOA 与 PFPeA 呈非常显著正相关 ($P < 0.001$), 两者之和占其 $\sum$ PFCs 的 70% ~ 96%, 显著高于工厂周边、居民小区和公园表层土 ($P < 0.05$), 表明 PFOA、PFPeA 是十字路口表层土 PFCs 污染的特征指纹, 且具有相似的来源. 十字路口车流量大, 刹停启动频繁, 橡胶制品涉 PFOA 乳化剂的使用^[10,15], 轮胎等磨损碎屑可将橡胶等材料中 PFOA 释放到周边环境, 在紫外线照射下, PFOA 可进一步降解形成短链的 PFPeA^[16]. 此外, 十字路口尾气排放是正常行驶的数倍, 由于汽油阻燃剂含有 0.002% 的 PFOS^[17], 是致十字路口表层土 PFOS 普遍较高的原因.

深圳居民小区表层土 $\sum$ PFCs 最高值出现在

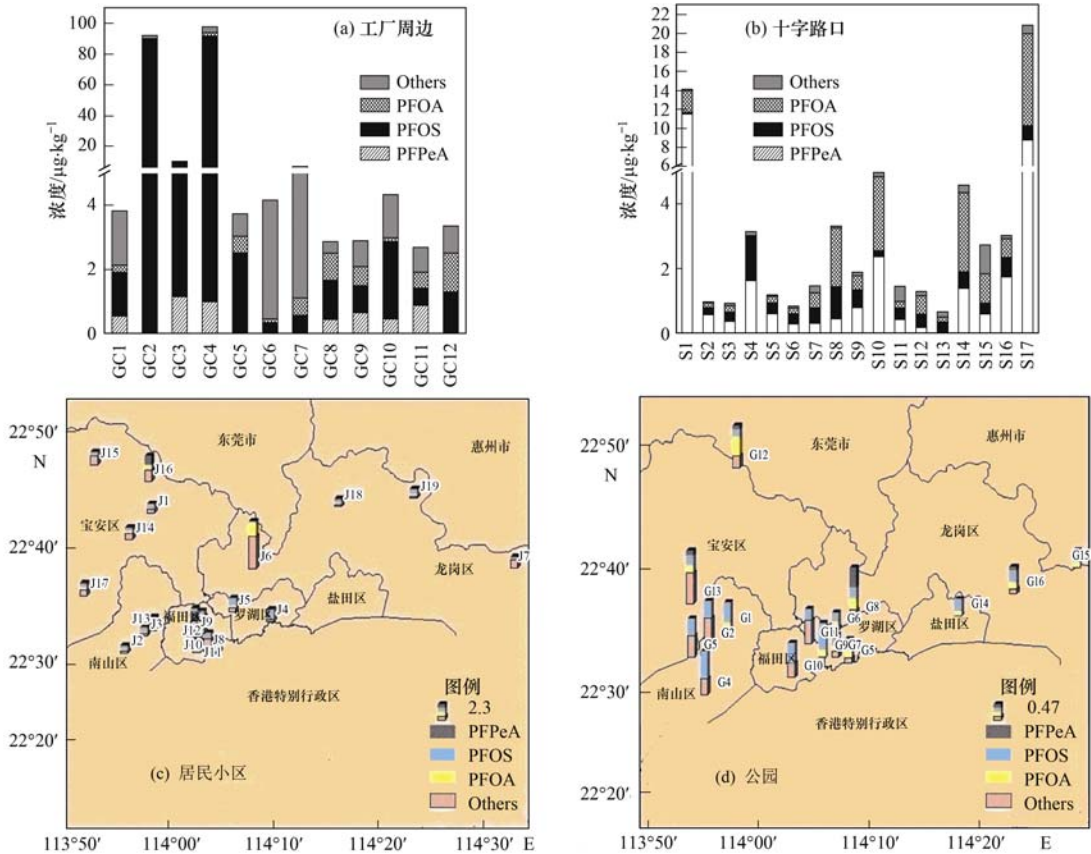


图3 不同功能区表层土 PFCs 含量水平分布

Fig. 3 Distribution of PFCs in surface soil of different functional areas

龙岗 J6 位点, 次高值出现在宝安 J16 位点 [图 3(c)]. 前者距水官高速不足 200 m, 周边有近 10 家塑料和橡胶加工企业, 由于橡胶及塑料行业普遍使用涉 PFOA 乳化剂^[15,18], 加之交通的影响, 可能是造成 J6 $\sum$ PFCs 较高的原因; 而后者于 2012 年非法采矿^[19], 曾较大量使用含 PFOA 及 PFOS 的采矿浮洗剂^[10]、塑料薄膜和编织袋, 塑料薄膜及编织袋含 PFCs 化合物^[20], 光照下, 风化解^[21]可释放其中的 PFCs 到环境中, 致使周边表层土 $\sum$ PFCs 较高。

深圳南山、宝安、福田、罗湖、龙岗、盐田六区 16 份公园表层土 $\sum$ PFCs 含量呈西高东低的分布 [图 3(d)], 与城市背景值 ($n = 12$) 的分布趋势一致, 即自西向东呈宝安 ($0.69 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、福田 ($0.53 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、龙岗 ($0.43 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 高于罗湖 ($0.10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、盐田 ($0.25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的趋势, 也与较早报道的深圳市苔藓中 PFCs 分布趋势相符^[22]. 深圳的工业如汽车、电子、塑胶等主要聚集于西部, 由于比邻产业高度密集的东莞, 同时受深圳东南风与东莞东北风^[23]的影响, 恰位于两市下风口, 加之较高的人口密度, 是造成西高东低分布的主要原因。

2.3 深圳市表层土中 PFCs 源解析

应用主成分分析对深圳表层土样品检出的 12 种 PFCs 单体进行源解析 (Kaiser-Meyer-Olkin 值为 0.517). 结果显示 (图 4), 3 个主成分 (principal component, PC) 可以解释深圳表层土超过 81% 的 $\sum$ PFCs. 结合多元线性回归分析, 得出 PC1 贡献约 36% 的表层土 $\sum$ PFCs, 主要引入 PFOA、PFNA 和 PFHxA, 以 PFOA 载荷 (0.751) 最高; PC2 约贡献

22%, 主要引入长链羧酸类 PFCs, 以 PFTrDA 载荷 (0.675) 最高; PC3 贡献最大, 为 42%, 主要引入 PFOS, 载荷为 0.753. 3 个主成分的标志物分别为 PFOA、PFTrDA 和 PFOS, 其中 PFOA 主要被用于塑料橡胶品的乳化^[19]、纺织品阻燃、纸类表面处理和消防灭火剂等^[24]; PFTrDA 可能由油漆油墨助剂、皮革及纸制品整理粘合剂^[13,25]添加的 PFCs 前体物质 FTOHs 氧化形成^[14]; PFOS 则主要被用于五金电镀防雾剂^[10]、汽油的阻燃剂^[17]、电子产品的清洗和助焊剂^[12]等。

3 结论

(1) 深圳市表层土总 PFCs ($\sum$ PFCs) 含量受区域功能影响显著, 呈工厂周边 ($P < 0.001$) $\gg$ 十字路口 ($P < 0.01$) $\gg$ 居民小区 ($P < 0.05$) $\gg$ 公园 $>$ 城市背景的分布. 其中工厂周边、居民小区、公园表层土中 PFCs 呈中链 ($P < 0.05$) $\gg$ 长链 $>$ 短链的分布, 而十字路口则呈中链 $\approx$ 短链 ($P < 0.05$) $\gg$ 长链的分布。

(2) 受区域功能与工业门类的影响, 十字路口以及电镀、油漆厂周边表层土呈现出较清晰的 PFCs 污染指纹. 十字路口表层土 PFOA 与 PFPeA 呈非常显著正相关 ($P < 0.001$), 两者之和显著高于工厂周边、居民小区和公园 ($P < 0.05$), 是十字路口表层土 PFCs 污染的特征指纹; 而 PFOS 和长链 PFCs 则分别为五金电镀和油漆厂周边表层土中 PFCs 污染的特征指纹。

(3) 以 PFOS、PFOA、PFTrDA 为主要标志物的 3 个主成分可以解释深圳表层土超过 81% 的 $\sum$ PFCs, 其中 PFOS 贡献率最大, PFOA 次之。

参考文献:

- [1] 王亚群, 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(B辑): 化学, 2010, 40(2): 99-123.
- [2] Naile J E, Khim J S, Wang T Y, *et al.* Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1237-1244.
- [3] Llorca M, Farré M, Tavano M S, *et al.* Fate of a broad spectrum of perfluorinated compounds in soils and biota from Tierra del Fuego and Antarctica[J]. Environmental Pollution, 2012, 163: 158-166.
- [4] Sepulveda J G, Blaine A C, Hundal L S, *et al.* Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(19): 8106-8112.

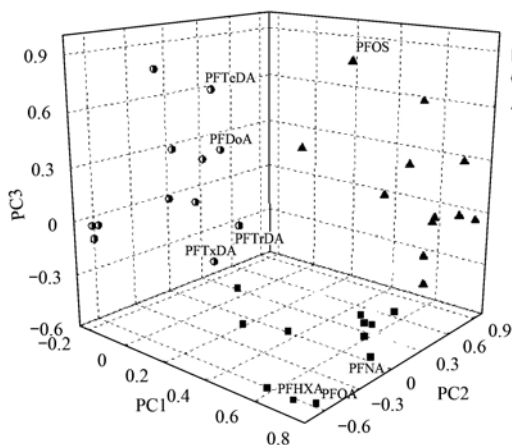


图 4 表层土中 PFCs 主成分分析

Fig. 4 Principal components of PFCs in surface soil

- [5] Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M, *et al.* Pilot investigation of perfluorinated compounds in river water, sediment, soil and fish in Tianjin, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**(2): 152-157.
- [6] Wang T Y, Chen C L, Naile J E, *et al.* Perfluorinated compounds in water, sediment and soil from Guanting Reservoir, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**(1): 74-79.
- [7] Wang P, Wang T Y, Giesy J P, *et al.* Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China[J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(6): 751-757.
- [8] 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*, 2012, **33**(6): 1795-1800.
- [9] HJ/T 166-2004, 土壤环境监测技术规范[S].
- [10] 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.
- [11] Benskin J P, De Silva A O, Martin J W. Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking; a review of early findings and future applications [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, **208**(1): 111-160.
- [12] 黄澄华, 李训生, 金广泉. 电解氟化及其下游精细氟化工产品(续完)[J]. *化工生产与技术*, 2010, **17**(6): 15-18.
- [13] 何娜, 周萌, 汪磊, 等. 6-2 氟调醇在活性污泥中的降解[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(2): 383-38.
- [14] Young C J, Mabury S A. Atmospheric perfluorinated acid precursors: chemistry, occurrence, and impacts [M]. New York: Springer, 2010. 1-109.
- [15] Lau C, Anitole K, Hodes C, *et al.* Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings [J]. *Toxicological Sciences*, 2007, **99**(2): 366-394.
- [16] 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.
- [17] 中国表面活性剂网. 含氟表面活性剂 FC-134. [EB/OL]. <http://www.surfactant.com.cn/dict/show-407.html>.
- [18] 冯东东, 栗小理, 张文渊. 全氟辛酸乳化剂的命运[J]. *化学世界*, 2007, **48**(5): 309-311.
- [19] 中国选矿技术网. 深圳光明新区有人私采稀土, 生态环境遭破坏 [EB/OL]. <http://www.mining120.com/show/1206/20120612-87505.html>.
- [20] Zhao L J, McCausland P K, Folsom P W, *et al.* 6:2 Fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(4): 464-470.
- [21] 唐新德, 周经纶, 陆海荣, 等. 新型环境降解塑料薄膜的制备与性能研究[A]. 见: 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集(第二卷)[C]. 2011. 422-424.
- [22] 张鸿, 陈清武, 姚丹, 等. 用典型植物检测环境中有机氟污染物的可行性[J]. *深圳大学学报理工版*, 2013, **30**(1): 35-41.
- [23] 深圳市气象局. 2012 年深圳市气候公报[EB/OL]. <http://www.szmb.gov.cn/article/QiHouYeWu/qhgcyg/qhgb/2013/01/04/50e6a84ca9de9.html>.
- [24] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(1): 32-44.
- [25] Loewen M, Halldorson T, Wang F, *et al.* Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(9): 2944-2951.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i> (2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i> (2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i> (2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i> (2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i> (2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i> (2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i> (2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i> (2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i> (2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i> (2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen (2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i> (2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i> (2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i> (2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i> (2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan (2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i> (2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i> (2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i> (2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i> (2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming (2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaxing	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i> (2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i> (2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i> (2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i> (2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-hui, <i>et al.</i> (2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i> (2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i> (2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i> (2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan (2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i> (2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i> (2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i> (2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke (2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun (2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i> (2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i> (2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i> (2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i> (2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-rui, HOU Yan-lin (2834)

《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)

2014年7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 15, 2014

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