

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

深圳市大气中全氟化合物的残留特征

何鹏飞¹, 张鸿^{2*}, 李静¹, 何龙³, 罗骥⁴, 刘国卿², 沈金灿⁵, 杨波¹, 崔晓宇⁶

(1. 深圳大学化学与环境工程学院, 深圳 518060; 2. 深圳大学物理科学与技术学院, 深圳 518060; 3. 深圳市环境监测中心站, 深圳 518049; 4. 大连大学物理科学与技术学院, 大连 116622; 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. 深圳大学生命科学学院, 深圳 518060)

摘要: 为探究深圳市大气中全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)的残留特征, 基于负载 XAD-4 的 PUF 膜被动采样器采集了 2014 年 11 月 1 日至 2015 年 1 月 31 日深圳市 12 个位点的大气样品, 分析了大气中 7 种挥发性 PFCs 和 15 种离子型 PFCs 的含量及分布特征. 结果表明, 深圳市大气中 $\sum$ PFCs 平均浓度为 $79.0 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($23.7 \sim 157 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), 以挥发性 PFCs 为主. 8:2 氟调聚醇(fluorotelomer alcohol, FTOH)、6:2 FTOH 和全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)分别是挥发性和离子型 PFCs 的主要组分. 深圳市大气中挥发性和离子型 PFCs 的空间分布相同, 均呈西北高东南低的态势. 此外, 6:2 FTOHs、8:2 FTOHs、PFPeA、PFHxA 和 PFOA 与 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 呈正相关($P < 0.05$, $P < 0.01$), 而与 PM_{10} 的相关性更显著.

关键词: 全氟化合物; 大气; 被动采样器; 氟调聚醇; 大气颗粒物

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1240-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.007

Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen

HE Peng-fei¹, ZHANG Hong^{2*}, LI Jing¹, HE Long³, LUO Ji⁴, LIU Guo-qing², SHEN Jin-can⁵, YANG Bo¹, CUI Xiao-yu⁶

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. Shenzhen Environmental Monitoring Center, Shenzhen 518049, China; 4. College of Physics Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China; 5. Food Inspection & Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China; 6. College of Life Sciences, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: In order to explore the residual characteristics of perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere of Shenzhen, passive air samplers consisting of polyurethane foam (PUF) disks impregnated with XAD-4 power were deployed at 12 sites in Shenzhen from November 2014 to February 2015. Seven volatile and fifteen ionic PFCs were analyzed. The results indicated that $\sum$ PFCs concentration ranged from $23.7 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ to $157 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (mean: $79.0 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$), dominated by volatile PFCs, with 8:2 FTOH, 6:2 FTOH, PFPeA, PFOA being the dominant compounds. The spatial distribution of volatile and ionic PFCs concentrations was the same, displaying the characteristic of “the northwest being higher than the southeast”. Furthermore, the concentrations of 6:2 FTOHs, 8:2 FTOHs, PFPeA, PFHxA and PFOA had positive correlations with $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} ($P < 0.05$, $P < 0.01$) and were more positively correlated with the levels of PM_{10} than those of $\text{PM}_{2.5}$.

Key words: perfluorinated compounds (PFCs); atmosphere; passive air sampler; fluorotelomer alcohols (FTOHs); atmospheric particulates

环境中存在的全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)主要包括全氟烷基羧酸(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs)、全氟烷基磺酸(perfluorosulfonic acid, PFSA)等离子型 PFCs 和氟调聚醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs)、全氟烷基磺酰胺(perfluorooctane sulfonamides, FOSAs)、全氟烷基磺酰胺乙醇(perfluorooctane sulfamido ethanol, FOSEs)等挥发性 PFCs 两大类. 挥发性 PFCs 如 FTOHs、FOSAs、FOSEs 等, 是离子型 PFCs

的前体物质, 可氧化降解形成 PFCA 和 PFSA^[1,2]. PFCA、PFSA 具有疏水、疏油、化学性质稳定等特性, 被广泛应用于纺织、造纸、灭火泡沫、农药等工业和农业领域, 从而成为普遍存在于水、土、气及生物中的一类持久性有机污染物. 由于大气中的

收稿日期: 2015-10-09; 修订日期: 2015-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(11275130)

作者简介: 何鹏飞(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气中的全氟化合物, E-mail: H-environment@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangh@szu.edu.cn

PFCs 可随大气环流长距离传输^[3,4], 造成更广范围的环境污染, 因此备受关注

近年来, 大气中 PFCs 的研究主要集中于发达国家与地区包括欧洲^[5~7]、北美^[8,9]及日本^[10,11]和韩国^[12], 其含量水平与工业和人口密度有关. 深圳是我国发展迅速、经济发达、人口密集的一线城市, 涉 PFCs 企业众多, 但针对该区域大气中 PFCs 残留特征的研究尚未见报道. 众所周知, 大气中有机污染物直接危害人类健康, 而呼吸是人体 PFCs 的主要暴露途径之一^[13], 故研究大气中 PFCs 的残留特征对于 PFCs 暴露风险评价具有重要意义.

基于深圳市环境监测中心站的 12 个大气监测位点, 利用被动采样器采集了 2014-11-01 ~ 2015-01-31 约 90 d 大气中的 PFCs, 用高效液相色谱-质谱联用仪 (high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS) 分析了其中 7 种挥发性及 15 种离子型 PFCs 的含量, 探讨了其分布规律及其与大气中 PM_{2.5}、PM₁₀ 的相关性, 以期为大气中 PFCs 的来源及其污染控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪 (Agilent technologies1290, 美国 Agilent 公司), 三重四级杆串联质谱仪 (QTRAP5500, 美国 AB 公司), 球磨机 (QM-3SP04, 中国南大仪器厂), 氮吹仪 (HSC-12B, 天津市恒奥科技发展有限公司), 旋转蒸发仪 (RE-52AA, 中国上海亚荣生化仪器厂), 纯水机 (Simplicity, 美国 Millipore 公司), 离心机 (Centrifuge 5804, 德国 Eppendorf 公司).

PFCs 标样均购自加拿大 Wellington 公司. 7 种挥发性 PFCs 混合外标 (50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 包括 6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH、Me-FOSA、Et-FOSA、Me-FOSE、Et-FOSE, 15 种离子型 PFCs 混合外标 (2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 包括全氟戊酸 (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)、全氟十三酸 (perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四酸 (perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六酸

(perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)、全氟丁烷磺酸盐 (perfluorobutane sulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸盐 (perfluorohexane sulfonate, PFHxS)、全氟辛烷磺酸盐 (perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟癸烷磺酸盐 (PFDS), 用甲醇分别逐级稀释为 1.0、2.0、5.0、10、20、40 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 0.5、1.0、2.0、5.0、10、20 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 用于 HPLC-MS/MS 标准工作曲线; 5 种挥发性 PFCs 混合内标 (50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 包括 2-Perfluorohexyl-[1, 1-²H₂]-[1, 2-¹³C₂]-ethanol (MFHET)、2-Perfluorooctyl-[1, 1-²H₂]-[1, 2-¹³C₂]-ethanol (MFOET)、2-Perfluorodecyl-[1, 1-²H₂]-[1, 2-¹³C₂]-ethanol (MFDET)、N-methyl-d₃-perfluoro-1-octanesulfonamide (d-N-MeFOSA) 和 N-ethyl-d₅-perfluoro-1-octanesulfonamide (d-N-EtFOSA), 8 种离子型 PFCs 混合内标 (2 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 包括 ¹³C₂-PFHxA (MPFHxA)、¹³C₄-PFOA (MPFOA)、¹³C₅-PFNA (MPFNA)、¹³C₂-PFDA (MPFDA)、¹³C₂-PFUdA (MPFUdA)、¹³C₂-PFDoA (MPFDoA)、¹⁸O₂-PFHxS (MPFHxS) 和 ¹³C₄-PFOS (MPFOS), 均用甲醇稀释至 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 备用. 实验用甲醇 (美国 Sigma 公司)、丙酮 (美国 J. T. Baker 公司)、石油醚 (瑞典 Oceanpak 公司)、二氯甲烷 (美国 Aladdin 公司)、正己烷 (中国百灵威科技公司) 均为色谱纯, 实验用水是 18.2 M $\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水.

1.2 采样膜制备

购置的聚氨酯 (polyurethane foam, PUF) 膜 (直径 14.0 cm, 厚度 1.35 cm, 密度 0.021 3 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 依次用丙酮、石油醚索提 24 h 净化, 35℃ 下真空干燥 6 h, 备用. 购自 Amberlite 公司的 XAD-4, 依次用甲醇、二氯甲烷、正己烷超声 30 min, 真空干燥 30 min, 球磨 5 h, 至平均粒径约 0.75 μm , 再依次用甲醇、二氯甲烷、正己烷各索提 10 h, 30℃ 下真空干燥 4 h 至恒重, 用正己烷配成 6.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的悬浊液. 将净化的 PUF 膜在 XAD-4 悬浊液中醮 4 次, 每次让液体沿不同方向流出, 然后于真空干燥箱中干燥 72 h, 得到负载 XAD-4 的 PUF 膜, 筛选负载 XAD-4 质量在 435 mg $\pm$ 68 mg 范围的 PUF 膜安装于被动采样器^[11,14]中采样.

1.3 大气被动采样速率的校正

基于主动采样可准确定量空气体积的优势^[15], 以 8:2 FTOH、PFOA 分别作为修正大气被动采集挥发性和离子型 PFCs 速率的典型化合物, 校正被动采样器的大气采样速率 (R). 在距地约 16 m 楼顶

布设被动采样器,于第 7、14、21、28、42、56、70、84 d 收样($n=3$),用 8:2 FTOH 或 PFOA 质量(m)对采集时间(t)进行线性拟合(过原点),其斜率 k_1 为每天采集 8:2 FTOH 或 PFOA 的质量;同一地点,大气被动采样期间,在温度为 15~20℃,风速为 1.5~2.4 m·s⁻¹,风向东北,无降雨的时段,用主动采样

器以 0.5 m³·min⁻¹的速率分别采集 1、2、4、6、8、10、12 h($n=3$),以采样体积(V)对 8:2 FTOH 或 PFOA 质量进行线性拟合(过原点),其斜率 k_2 为单位体积大气中 8:2 FTOH 或 PFOA 的质量,由相应的 k_1/k_2 比值分别获得挥发性和离子型 PFCs 的 R 值(表 1). 采样膜均为负载 XAD-4 的 PUF 膜.

表 1 典型 PFCs 的线性方程、相关系数及 R 值

典型 PFCs	被动采样		主动采样		$R(k_1/k_2)$ /m ³ ·d ⁻¹
	线性方程($m=k_1t$)	相关系数(r^2)	线性方程($m=k_2V$)	相关系数(r^2)	
8:2 FTOH	$m=0.925t$	0.942	$m=0.210V$	0.933	4.4
PFOA	$m=0.265t$	0.879	$m=0.0560V$	0.918	4.7

1.4 采样点布设

基于深圳市环境监测中心站的监测位点,利用被动采样法,于 2014-11-01~2015-01-31(约 90 d),对深圳市 12 个位点的大气进行采集,位点 1~11 为居住区(居民小区和学校等),位点 12 位于自然山地保护区,作为城市背景点,每点 2 个平行样,周围没有污染源,挂样高度 12~16 m. 采样点分布如图 1.



图 1 被动采样器位点分布示意

Fig. 1 Distribution of the passive air sampling sites

1.5 PFCs 提取与分析

收集的 PUF 膜加入 10 ng 的 8 种离子型 PFCs 混合内标和 20 ng 的 5 种挥发性 PFCs 混合内标,用丙酮:正己烷(1:1)混合液、甲醇分别索氏提取 24 h、4 h^[9],索提液在 30℃ 旋转蒸发至约 5 mL,室温下氮吹浓缩,甲醇定容至 0.5 mL,过 0.22 μm 聚酰胺纤维膜,移入 1 mL 内插式进样瓶,用于 HPLC-MS/MS 分析.

色谱柱采用 Agilent poroshell 120 EC-C₁₈ (2.1 mm×100 mm,2.7 μm). 流动相 A 为 5 mmol·L⁻¹ 醋酸铵水溶液, B 为 5 mmol·L⁻¹ 醋酸铵甲醇溶液. 梯度洗脱程序:0~3 min,90%~30% A;3~13 min,30%~0% A;13~14 min,0%~90% A;14~20 min,90% A. 7 种挥发性 PFCs 的分析在 20℃

柱温、0.4 mL·min⁻¹流速下进行,进样量为 20 μL;15 种离子型 PFCs 的分析在 35℃ 柱温、0.2 mL·min⁻¹流速下进行,进样量为 10 μL.

使用 QTRAP5500 三重四级杆串联质谱仪,选择电喷雾电离源负离子化模式、负离子扫描方式、多反应监测模式、500℃ 离子源温度及 -4 500 V 离子喷雾电压. 7 种挥发性 PFCs 的质谱参数见表 2,15 种离子型 PFCs 的质谱参数同文献[16].

表 2 7 种挥发性 PFCs 和 5 种内标物的质谱优化参数¹⁾

Table 2 Mass spectrometry optimization parameters of 7 volatile PFCs and 5 internal standards					
分析物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	解簇电压 /V	碰撞能 /V	内标
6:2FTOH	363	255	-40	-30	MFHET
	363	303 *	-40	-15	
8:2FTOH	463	403 *	-50	-15	MFOET
	463	423	-50	-10	
10:2FTOH	563	455	-50	-40	MFDET
	563	503 *	-50	-15	
MeFOSA	512	169 *	-50	-30	d-MeFOSA
	512	219	-50	-30	
EtFOSA	526	169 *	-50	-35	d-EtFOSA
	526	219	-50	-35	
MeFOSE	556	122	-50	-40	d-MeFOSA
	616	59 *	-50	-65	
EtFOSE	570	136	-50	-30	d-EtFOSA
	630	59 *	-50	-60	
MFHET	367	256	-30	-30	—
	367	306 *	-35	-15	
MFOET	467	356	-50	-30	—
	467	406 *	-50	-20	
MFDET	567	456	-50	-35	—
	567	506 *	-50	-18	
d-MeFOSA	515	169 *	-50	-45	—
	515	219	-50	-40	
d-EtFOSA	531	169 *	-60	-35	—
	531	219	-60	-30	

1) “*” 为定量离子对(quantitative transition)

1.6 质量控制与保证

实验器皿均采用聚丙烯材质,使用前用甲醇淋洗. 流程空白实验仅检出 PFOS 和 PFOA,均低于检测限. 7 种挥发性 PFCs 在 20 ng 和 15 种离子型 PFCs 在 10 ng 水平的加标回收率、变异系数及检测限(limit of detection, LOD)分别示于表 3, 7 种挥发性 PFCs 在 0~40 ng·mL⁻¹和 15 种离子型 PFCs 在 0~20 ng·mL⁻¹浓度范围的线性相关系数(r^2)分别在 0.999 1~0.999 7和0.999 2~0.999 9之间. 采用工作曲线-内标法定量,以 3 倍信噪比确定目标分析物的 LOD. 未检出的 PFCs 浓度以 nd 标示,统计分析时计 0. 检出的 PFCs 浓度低于 LOD 时,以“<LOD”标示,统计分析时计 1/2LOD. 所有实验结果均为空白校正后的数据.

数据的统计分析及作图采用 SPSS 10.2、Origin 8.0 和 ArcGis 10.2 软件.

表 3 22 种 PFCs 的加标回收率、变异系数及检出限 ($n=3$)

Table 3 Recoveries, variation coefficient and LODs of 22 PFCs($n=3$)			
分析物	回收率/%	变异系数/%	检测限/pg·m ⁻³
FHET	84.2	6.2	0.637
FOET	98.2	1.8	0.559
FDET	102	3.1	0.153
MeFOSA	101	1.8	0.104
EiFOSA	99.9	2.6	0.108
MeFOSE	88.6	8.1	0.545
EiFOSE	79.8	6.4	0.617
PFPeA	85.8	7.3	0.272
PFHxA	81.4	4.5	0.141
PFBS	86.9	6.3	0.242
PFHxS	79.3	8.7	0.267
PFHpA	93.6	2.7	0.214
PFOA	101	3.1	0.257
PFOS	97.8	1.4	0.162
PFNA	82.1	5.5	0.137
PFDA	76.7	4.3	0.129
PFDS	94.1	2.2	0.138
PFUdA	85.1	9.2	0.146
PFDoA	81.9	6.3	0.133
PFTriDA	78.7	6.6	0.131
PFTeDA	82.7	7.1	0.127
PFHxDA	84.7	8.6	0.119

2 结果与讨论

2.1 深圳市大气中 PFCs 的含量特征

深圳市大气中 $\sum$ PFCs 浓度为 79.0 pg·m⁻³ (23.7~157 pg·m⁻³),其中,挥发性 PFCs 的浓度为

53.4 pg·m⁻³ (17.5~103 pg·m⁻³),占 $\sum$ PFCs 的 68% (57%~78%),8:2FTOH、6:2FTOH 的浓度分别为 31.8 pg·m⁻³ (9.13~69.9 pg·m⁻³)、19.8 pg·m⁻³ (8.41~41.7 pg·m⁻³),分别占挥发性 PFCs 的 60% (51%~68%)和 37% (24%~49%),是深圳市大气中主要的 PFCs 污染物,这与德国汉堡^[6]、加拿大多伦多^[9]、日本^[10]等地区大气中 PFCs 的残留特征一致. FTOHs 是用量大使用广泛的含氟表面活性剂主要原料,全球年产量11 000~13 000 t^[17],在地毯、纺织品护理剂、食品包装纸、密封胶、地板蜡等生活日用品中测得主要挥发性 PFCs 残留为 8:2FTOH、6:2FTOH^[18,19],这可能是致大气中 8:2FTOH、6:2FTOH 较高的原因之一;其次,大气中羟基自由基的平均浓度为 1×10^6 个·cm⁻³^[20],挥发性 PFCs 可以与大气中羟基自由基发生反应,因此具有一定的大气寿命,8:2FTOH、6:2FTOH、MeFOSA、MeFOSE 的大气寿命依次为 80^[21]、50^[21]、20~50^[20]、2 d^[22],这也是大气中 8:2FTOH、6:2FTOH 含量远大于 MeFOSA、MeFOSE 的重要原因. 此外,深圳市大气中 MeFOSA 含量是 MeFOSE 的 2~3 倍(表 4),这可能与在大气中紫外线或羟基自由基的作用下 MeFOSE 可以转化为 MeFOSA^[23,24] 有关.

在检出的 15 种离子型 PFCs 中,碳链 ≤ 8 的 PFPeA、PFHxA、PFOA、PFOS 等检出率均高于 70%,这与 C4~C8 全氟化合物的广泛使用有关^[25]. 深圳市大气中离子型 PFCs 浓度范围为 6.15~53.8 pg·m⁻³,平均值为 25.7 pg·m⁻³,占 $\sum$ PFCs 的 32%,主要组分为 PFPeA(9.21 pg·m⁻³)、PFOA(5.45 pg·m⁻³),依 PFCs 碳链长度呈短链($C \leq 6$)>中链($6 < C \leq 10$)>>长链($C > 10$)的分布(图 2),其原因之一可能是碳链较短的离子型 PFCs,具有相对较高的蒸气压更易挥发到大气中. 除位点 10 外其他位点的 PFBS 浓度是 PFOS 的 2~4 倍,这与 2009 年执行 PFOS 限制令后^[17],化工企业逐步用 C4-PFCs 作为 C8-PFCs 替代品有关^[22,25]. 位点 10, PFOS 的浓度为 9.18 pg·m⁻³,显著高于其他位点(表 5),这与位点 10 附近存在五金电镀、电子制造等产业有关,而 PFOS 是五金电镀行业的特征污染指纹^[26]. 此外,深圳市大气中离子型 PFCs 主要组分 PFOA 平均浓度(5.45 pg·m⁻³),与 2011 年深圳市大气中 PFOA(5.40 pg·m⁻³)^[27]相当,高于加拿大北极区域大气(1.4pg·m⁻³)^[4],低于英国的诺森伯

表 4 深圳市大气中 7 种挥发性 PFCs 的浓度/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Concentrations of 7 volatile PFCs in the air of Shenzhen/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

站点	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	MeFOSA	EtFOSA	MeFOSE	EtFOSE
1	41.7	49.1	< LOD	3.12	nd	1.55	nd
2	27.2	53.6	< LOD	3.80	< LOD	1.70	nd
3	30.2	69.9	< LOD	3.22	nd	nd	< LOD
4	24.2	47.5	< LOD	nd	nd	nd	nd
5	19.5	22.1	nd	< LOD	nd	< LOD	nd
6	14.1	18.1	< LOD	2.13	nd	1.04	nd
7	16.3	19.6	nd	nd	< LOD	nd	nd
8	13.2	16.6	< LOD	< LOD	nd	< LOD	nd
9	15.6	16.5	nd	nd	nd	nd	< LOD
10	17.5	48.7	< LOD	3.69	nd	1.83	nd
11	9.22	10.3	nd	< LOD	< LOD	nd	nd
12	8.41	9.13	nd	nd	nd	nd	nd
检出率/%	100	100	58	75	25	50	17

表 5 深圳市大气中 15 种离子型 PFCs 的浓度/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 5 Concentrations of 15 ionic PFCs in the air of Shenzhen/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

站点	短链($C\leq 6$)				中链($7\leq C\leq 10$)						长链($C\geq 11$)				
	PFPeA	PFHxA	PFBS	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDS	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFHxDA
1	17.6	4.02	7.32	1.94	2.05	12.1	3.21	0.614	nd	0.214	nd	1.52	nd	1.23	< LOD
2	13.1	3.34	5.25	2.63	1.92	11.1	2.47	0.771	nd	0.377	nd	< LOD	< LOD	nd	0.872
3	16.2	5.08	5.58	1.75	3.33	13.4	2.26	1.56	1.22	nd	nd	1.67	nd	1.22	0.523
4	10.1	2.84	< LOD	1.52	nd	5.17	< LOD	nd	nd	nd	nd	nd	0.936	nd	nd
5	5.75	1.42	2.89	1.70	0.724	3.81	< LOD	nd	nd	nd	nd	nd	0.861	1.19	nd
6	5.39	0.957	1.94	nd	0.741	2.71	< LOD	0.242	0.177	nd	0.652	nd	nd	nd	nd
7	5.23	0.763	1.68	1.30	nd	1.75	< LOD	nd	nd	nd	0.947	nd	nd	nd	nd
8	6.47	0.974	1.23	1.75	0.701	1.04	< LOD	nd	nd	nd	nd	0.74	nd	nd	nd
9	6.66	0.791	2.07	1.52	nd	1.78	1.02	0.771	nd	nd	nd	1.40	0.832	nd	nd
10	13.9	2.91	1.97	2.82	2.66	9.18	9.18	< LOD	0.678	nd	nd	nd	1.91	1.41	nd
11	8.80	< LOD	2.44	1.47	< LOD	< LOD	1.07	< LOD	nd	nd	nd	0.683	nd	nd	nd
12	1.34	< LOD	nd	0.791	nd	3.39	< LOD	nd	nd	nd	nd	nd	0.631	nd	nd
检出率/%	100	100	92	92	75	100	100	58	25	17	17	50	50	33	33

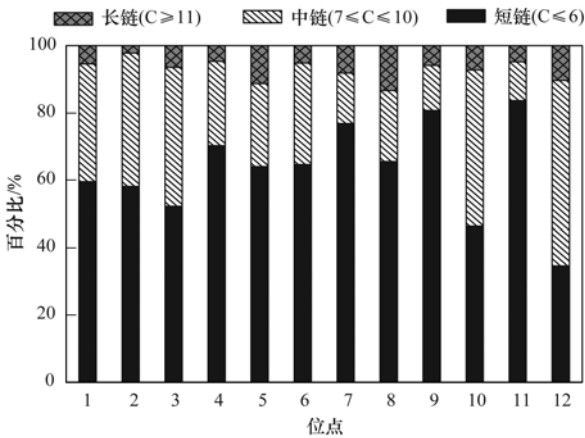


图 2 深圳市大气中不同碳链长离子型 PFCs 的百分含量

Fig. 2 Percentage of ionic $\sum$ PFCs with different carbon chain length in the air of Shenzhen

兰($101\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[5]、曼彻斯特($15.7\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[5]和爱尔兰($8.90\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$)^[5]。

2.2 深圳市大气中 PFCs 的空间分布

深圳市大气中 PFCs 的空间分布呈现西北高东南低的态势(图 3),其成因有:①深圳西北部设有较密集的印染、五金电镀、电子元件、造纸、塑胶等涉 PFCs 产业,其三废排放可能致使该区域大气中 PFCs 升高;②深圳市冬季盛行东北风^[28],深圳市西部地处中国制造业基地东莞市的下风口。深圳市表层苔藓和土壤中 PFCs 呈西高东低的分布态势^[29,30],而大气中 PFCs 的干湿沉降是大气指示植物苔藓和土壤中 PFCs 重要来源^[29,31],这与深圳市大气中 PFCs 的分布趋势相似。此外,深圳市大气中挥发性 PFCs 和离子型 PFCs 的空间分布一致(图 3),同时挥发性 PFCs 的主要组分 6:2 FTOH、8:2 FTOH 与离子型的主要组分 PFOA、PFPeA 呈显著正相关($P<0.01$,表 6),其原因是 6:2 FTOH 和 8:2 FTOH 可与大气中 Cl/OH 自由基、 O_2/O_3 等相互

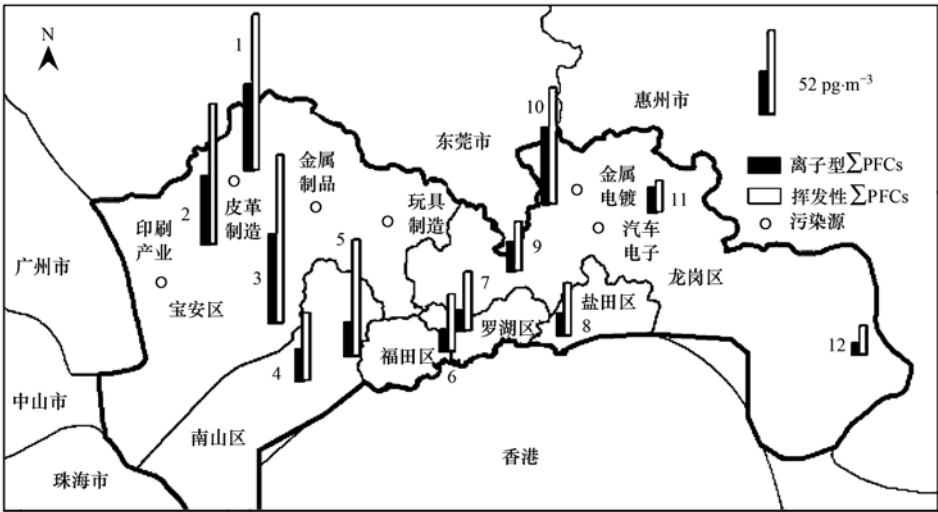


图3 深圳市大气中 PFCs 浓度分布

Fig. 3 Concentration distribution of $\sum$ PFCs in air of Shenzhen

作用发生氧化、脱碳等反应,最终生成 PFOA^[32,33]或 C4 ~ C7 的 PFCAs^[32,34],而 PFOA 又可以在大气中紫外光照射等条件下降解为 C4 ~ C7 的 PFCAs^[35].

2.3 大气中 PFCs 与 PM_{2.5}、PM₁₀的相关性

大气颗粒物对 PFCs 有吸附作用^[36],而 PFCs 在大气中气粒两相间呈一定分配比例,这与大气颗粒物的组成有关^[37]. 深圳市大气中 PFCs 的主要组分 8:2FTOH、6:2FTOH、PFPeA、PFHxA、PFOA 与 PM_{2.5}和 PM₁₀均呈正相关($P < 0.05$ 、 $P < 0.01$,表 6),其原因有①大气颗粒物中含有 SiO₂、Fe₂O₃ 等氧化物,对 FTOHs 有较强的吸附作用^[38];②SiO₂、

Fe₂O₃ 等氧化物可以催化促进 FTOHs 在大气颗粒物表面发生异相氧化,进而生成 PFPeA、PFHxA 等 PFCAs^[13]. 此外,大气中 PFCs 在不同粒径颗粒物上有显著的分布差异^[36],本研究显示,深圳市大气中 PFPeA、PFHxA、PFOA 与 PM₁₀的相关性高于 PM_{2.5} (表 6),可能与大气颗粒物的酸碱度和 Ca²⁺ 的含量有关. 因 PFPeA、PFHxA、PFOA 均含有一COOH,而 PM₁₀中 Ca²⁺ 含量通常为 PM_{2.5}的两倍或更高^[39,40],同时,PM₁₀的碱性比 PM_{2.5}强^[41],由于 Ca²⁺ 较 H⁺ 更利于将 PFPeA、PFHxA、PFOA 固着于颗粒物表面,致 PFPeA、PFHxA、PFOA 与 PM₁₀的相关性更显著,但深层次的原因有待进一步研究.

表 6 大气中主要 PFCs 浓度与 PM_{2.5}、PM₁₀相关系数

Table 6 Correlation among individual PFCs in air of Shenzhen and PM_{2.5}, PM₁₀

	PFPeA	PFHxA	PFOA	6:2FTOH	8:2FTOH	PM ₁₀	PM _{2.5}
PFPeA	1	0.898 **	0.853 **	0.827 **	0.878 **	0.667 *	0.632 *
PFHxA		1	0.942 **	0.881 **	0.981 **	0.729 **	0.679 *
PFOA			1	0.830 **	0.927 **	0.806 **	0.783 *
6:2FTOH				1	0.803 **	0.607 *	0.581 *
8:2FTOH					1	0.782 *	0.730 *
PM ₁₀						1	0.947 **
PM _{2.5}							1

1) **表示 $P < 0.01$; *表示 $P < 0.05$; 大气中 PM_{2.5}、PM₁₀浓度由深圳市环境监测中心站提供

3 结论

(1)深圳市大气中 $\sum$ PFCs 以挥发性 PFCs 为主,离子型 PFCs 为辅. 8:2 FTOHs、6:2 FTOHs、PFPeA、PFOA 为主要组分,PFBS 是深圳市大气中主要的 PFSA.

(2)深圳市大气中 $\sum$ PFCs 的空间分布呈西北高东南低的态势,这与深圳市工业分布及风向有关,而挥发性和离子型 PFCs 的空间分布相同,这是由挥发性 PFCs 在大气中可以转化为离子型 PFCs 所致.

(3)大气颗粒相中 8:2FTOH、6:2FTOH、

PFPeA、PFHxA、PFOA 与 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 均呈正相关 ($P < 0.05$ 、 $P < 0.01$), 这与大气颗粒物的某些富含氧化物有关, 而与 PM_{10} 的相关性更显著, 这是由大气颗粒物的酸碱度和 Ca^{2+} 的含量相对较高所致。

参考文献:

- [1] Wallington T J, Hurley M D, Xia J, *et al.* Formation of $C_7F_{15}COOH$ (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8 : 2 fluorotelomer alcohol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 924-930.
- [2] Schenker U, Scheringer M, MacLeod M, *et al.* Contribution of volatile precursor substances to the flux of perfluorooctanoate to the Arctic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(10): 3710-3716.
- [3] Stock N L, Lau F K, Ellis D A, *et al.* Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American Troposphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(4): 991-996.
- [4] Chaemfa C, Barber J L, Huber S, *et al.* Screening for PFOS and PFOA in European air using passive samplers [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, **12**(5): 1100-1109.
- [5] Barber J L, Berger U, Chaemfa C, *et al.* Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, **9**(6): 530-541.
- [6] Dreyer A, Matthias V, Temme C, *et al.* Annual time series of air concentrations of polyfluorinated compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(11): 4029-4036.
- [7] Langer V, Dreyer A, Ebinghaus R, *et al.* Polyfluorinated compounds in residential and nonresidential indoor air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(21): 8075-8081.
- [8] Shoeib M, Harner T, Ikononou M, *et al.* Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(5): 1313-1320.
- [9] Genualdi S, Lee S C, Shoeib M, *et al.* Global pilot study of legacy and emerging persistent organic pollutants using sorbent-impregnated polyurethane foam disk passive air samplers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(14): 5534-5539.
- [10] Oono S, Harada K H, Mahmoud M A M, *et al.* Current levels of airborne polyfluorinated telomers in Japan [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(6): 932-937.
- [11] Li J, Vento S D, Schuster J, *et al.* Perfluorinated compounds in the Asian atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(17): 7241-7248.
- [12] Kim S K, Shoeib M, Kim K S, *et al.* Indoor and outdoor poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in Korea determined by passive air sampler [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **162**: 144-150.
- [13] 史亚利, 蔡亚岐. 全氟和多氟化合物环境问题研究 [J]. 化学进展, 2014, **26**(4): 665-681.
- [14] Shoeib M, Harner T, Lee S C, *et al.* Sorbent-impregnated polyurethane foam disk for passive air sampling of volatile fluorinated chemicals [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(3): 675-682.
- [15] 刘俊文, 李琦路, 李军, 等. PUF 大气被动采样技术对 POPs 的采样计算 [J]. 中国环境监测, 2012, **28**(3): 107-112.
- [16] 李静, 张鸿, 柴之芳, 等. 分散固相萃取结合 HPLC-MS/MS 检测鸡蛋中 16 种全氟化合物 [J]. 分析测试学报, 2014, **33**(10): 1109-1115.
- [17] Lindstrom A B, Strynar M J, Libelo E L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 7954-7961.
- [18] Dinglasan-Panlilio M J A, Mabury S A. Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(5): 1447-1453.
- [19] Liu X Y, Guo Z S, Folk IV E E, *et al.* Determination of fluorotelomer alcohols in selected consumer products and preliminary investigation of their fate in the indoor environment [J]. *Chemosphere*, 2015, **129**: 81-86.
- [20] Martin J W, Ellis D A, Mabury S A. Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of *N*-Ethyl perfluorobutanesulfonamide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 864-872.
- [21] Piekarczyk A M, Primbs T, Field J A, *et al.* Semivolatile fluorinated organic compounds in Asian and Western U. S. air masses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(24): 8248-8255.
- [22] D'eon J C, Hurley M D, Wallington T J, *et al.* Atmospheric chemistry of *N*-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$: kinetics and mechanism of reaction with OH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(6): 1862-1868.
- [23] Plumlee M H, McNeill K, Reinhard M. Indirect photolysis of perfluorochemicals: hydroxyl radical-initiated oxidation of *N*-Ethyl perfluorooctane sulfonamido acetate (*N*-EtFOSAA) and other perfluoroalkanesulfonamides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 3662-3668.
- [24] Benskin J P, Ikononou M G, Gobas F A P C, *et al.* Biodegradation of *N*-Ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP Diester) in marine sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(3): 1381-1389.
- [25] Cai M H, Zhao Z, Yang H Z, *et al.* Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **161**: 162-169.
- [26] 赵亮, 张鸿, 郑正, 等. 深圳市典型行业全氟化合物特征污染指纹 [J]. 深圳大学学报理工版, 2014, **31**(5): 537-543.

- [27] Liu B L, Zhang H, Yao D, *et al.* Perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere of Shenzhen, China: spatial distribution, sources and health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, **138**: 511-518.
- [28] 深圳市气象局. 2014 年深圳市气候公报[EB/OL]. <http://www.szmb.gov.cn/article/QiHouYeWu/qhgcyg/qhgb/2015/01/07/54aced3a59ebb.html>, 2015-01-07.
- [29] 张鸿, 陈清武, 姚丹, 等. 用典型植物监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.
- [30] 刘晓湾, 赵亮, 张鸿, 等. 深圳市表层土中氟化物组成及分布[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(2): 499-505.
- [31] 孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3188-3194.
- [32] Hurley M D, Wallington T J, Sulbaek Andersen M P, *et al.* Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**(11): 1973-1979.
- [33] Himmelstein M W, Serexa T L, Buckb R C, *et al.* 8: 2 fluorotelomer alcohol: a one-day nose-only inhalation toxicokinetic study in the Sprague-Dawley rat with application to risk assessment[J]. *Toxicology*, 2012, **291**(1-3): 122-132.
- [34] Ruan T, Sulecki L M, Wolstenholme B W, *et al.* 6: 2 Fluorotelomer iodide *in vitro* metabolism by rat liver microsomes: comparison with [1, 2-¹⁴C] 6: 2 fluorotelomer alcohol [J]. *Chemosphere*, 2014, **112**: 34-41.
- [35] 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]. *环境科学*, 2007, **28**(4): 772-776.
- [36] Murakami M, Takada H. Perfluorinated surfactants (PFSs) in size-fractionated street dust in Tokyo[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(8): 1172-1177.
- [37] 胡瑕, 吴婧, 翟紫含, 等. 大气中气相和颗粒相三氟乙酸浓度测定[J]. *分析化学*, 2013, **41**(8): 1140-1146.
- [38] Styler S A, Myers A L, Donaldson D J. Heterogeneous photooxidation of fluorotelomer alcohols: a new source of aerosol-phase perfluorinated carboxylic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6358-6367.
- [39] 刘永春, 贺泓. 大气颗粒物化学组成分析[J]. *化学进展*, 2007, **19**(10): 1620-1631.
- [40] 于艳科, 尹丽倩, 牛振川, 等. 中国海峡西岸城市群冬季 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中水溶性离子的污染特征[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(9): 1546-1553.
- [41] 孙韧, 张文具, 董海燕, 等. 天津市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子化学特征及来源分析[J]. *中国环境监测*, 2014, **30**(2): 145-150.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行