

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	
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	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)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
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	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
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	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	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)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
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	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
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	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
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	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)
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	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
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	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
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	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
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	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
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	赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
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	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)
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	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)
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	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
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	崔海, 张亚红 (1507)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
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	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

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

(中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 多环芳烃衍生物 (SPAH) 除可以通过燃料不完全燃烧直接排放到环境中, 也可通过光化学或微生物作用由母体多环芳烃 (PAH) 转化生成。部分 SPAH 毒性强于其相应母体 PAH。通过采集北京地区污水处理厂进出水样品, 分析氧化 PAH (OPAH)、甲基 PAH (MPAH)、硝基 PAH (NPAH) 三类 SPAH 和 16 种 PAH 的质量浓度, 研究此类目标物在污水生物处理过程中的存在和行为。结果表明, MPAH、OPAH 和 PAH 存在于污水处理厂进出水中, 但 NPAH 未检出。进水水相和颗粒相中总质量浓度 PAH 为 $1.94 \sim 4.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, SPAH 为 $1.16 \sim 2.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水水相和颗粒相中总质量浓度 PAH 为 $0.77 \sim 0.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.39 \sim 0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。MPAH 的质量浓度一般低于其相应母体 PAH, 而 OPAH 质量浓度一般高于其相应母体 PAH。目标物在污水处理厂中的去除率为 53% ~ 83%。活性污泥法对于 PAH 和 SPAH 类物质的去除途径主要为吸附及生物降解, 部分 OPAH 可能在污水生物处理过程中由母体 PAH 转化生成, 并有积累。PAH 主要来源于木柴和煤的不完全燃烧, 部分来自于石油燃烧, 只有小部分来源于石油排放。秋季进出水中 PAH 和 SPAH 质量浓度高于冬季高于夏季。大部分 SPAH 和 PAH 随河水灌溉排入天津农田区, 可能会对人体健康造成潜在危害。因此, 需要通过对污水处理厂处理工艺的升级改造以提升对 PAH 和 SPAH 类物质去除效果。

关键词: 多环芳烃; 多环芳烃衍生物; 污水生物处理; 去除; 转化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1451-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.033

Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing

QIAO Meng, QI Wei-xiao*, ZHAO Xu, LIU Hui-juan, QU Jiu-hui

(Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (SPAHs) can be emitted to the environment not only through the incomplete combustion, but also through the transformation from parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by photo chemical and biological processes. The toxicities of some SPAHs are higher than their corresponding PAHs. Samples were collected from the wastewater treatment plants in Beijing. Three types of SPAHs, including oxy-PAHs (OPAHs), methyl-PAHs (MPAHs) and nitro-PAHs (NPAHs), as well as 16 PAHs were analyzed, in order to study the occurrence and behavior of these compounds during the wastewater biological treatment process. MPAHs, OPAHs and PAHs were detected in the influent and effluent, but no NPAHs. The concentrations of PAHs in the influent in both the aquatic and particulate phases ranged from 1.94 to $4.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and SPAHs from 1.16 to $2.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The concentrations of PAHs in the effluent were between 0.77 and $0.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and SPAHs from 0.39 to $0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The concentrations of the MPAHs were lower than their corresponding PAHs, while OPAHs were higher. The removal efficiencies of all the compounds ranged from 53% to 83%. PAHs and SPAHs were mainly removed by adsorption and biodegradation during the activated sludge treatment processes. Some OPAHs could be transformed from PAHs, and could be accumulated. The PAHs were mainly originated from incomplete combustion of wood and coal, and some from combustion of petroleum, while only a little from the discharge of petroleum. The concentrations of PAHs and SPAHs in the effluent were higher in autumn than summer and winter. Most of the SPAHs and PAHs were discharged to the agriculture area through the river-water irrigation, which might pose potential risk to the humans. As a result, it is necessary to upgrade the wastewater treatment process to improve the removal efficiency of PAHs and SPAHs.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (SPAHs); wastewater biological treatment; removal; transformation

收稿日期: 2015-10-25; 修订日期: 2015-11-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51138006, 51420105012, 51508552)

作者简介: 乔梦 (1985 ~), 女, 博士, 主要研究方向为环境水化学, E-mail: mengqiao@rcees.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wxqi@rcees.ac.cn

环境中的多环芳烃(PAH)在光化学或微生物作用下可转化生成带有取代基团的衍生物(SPAH)。同时,SPAH也可通过燃料不完全燃烧直接排放到环境中。20世纪70~80年代,环境工作者在城市大气颗粒物和柴油机机车排放的颗粒物中发现了多环芳烃的硝基衍生物NPAHs^[1],并进行了分离^[2~4]。其致突变性高于相应母体PAH的100 000倍,致癌性也达母体PAH近10倍^[5]。目前,已有很多关于烷基(MPAH)、氧基(OPAH)、硝基、氨基、羟基、氯、硫等为取代基的衍生物的研究。其中,NPAH和OPAH由于污染严重,毒性较强而备受关注^[6]。

20世纪90年代,余刚等^[7]研究了NPAH在水中的溶解度,某些NPAH的溶解度在几百 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。马明生等^[8]首次在城市水体中检测出了NPAH,结果表明1-硝基萘、2-硝基萘和9-硝基茚在水源水中的质量浓度为 $0.027\sim0.80\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,1-硝基萘、2-硝基萘和2-硝基茚在河流水体中的质量浓度为 $0.11\sim4.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,污染水平远低于其相应母体PAH,萘和茚的平均质量浓度为 $0.21\sim0.23\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而在随后的十多年中,水体中的NPAH并未受到广泛关注。直到2012年,Hung等^[9]利用吹扫辅助顶空固相微萃取-气相质谱法检测水体中NPAH,检出限较低,在河流水体中仅有18%,质量浓度范围 $5.2\sim7.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

PAH在污水处理厂水相和污泥中的存在和去除早已有大量研究。然而,到目前为止,关于SPAH,尤其OPAH和NPAH在污水处理过程中的研究鲜有报道。部分SPAH的毒性强于母体PAH,同时,PAH在污水处理过程中可能通过微生物作用转化生成SPAH。污水处理厂出水中的PAH和SPAH排入环境,必然会对生物体产生潜在的危害。Pernet-Coudrier等^[10]在前期工作中研究了北京市一座典型污水厂生物处理工艺不同工艺段中PAH和SPAH的存在与行为,检测出了16种PAH、4种MPAH和4种OPAH,部分OPAH质量浓度高于其相应母体PAH,在生物处理过程中可能发生了母体PAH向OPAH的转化。北京地区5座污水处理厂二级出水为京津地区温榆河、北运河和永定新河的最主要来源,同时大部分河水通过灌溉流入京津农田地区^[10],污灌区土壤和地下水中已检测出PAH的存在^[11,12]。

为探明SPAH是否在污水处理厂中普遍存在,本文以北京地区5座主要污水处理厂为研究对象,对其进出水中典型SPAH和PAH进行检测,进一步

深入研究其在生物处理过程中的来源、去除以及行为,以期为污水处理厂工艺升级改造提供理论依据,以减少此类污染物向河流及农田的排放。

1 材料与方法

1.1 实验材料

4种MPAH,包括2-甲基萘(2-MN, in solid 100%)、1-甲基荧蒽(1-MF, $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、2,6-二甲基萘(2,6-DMN, in solid 100%)、3,6-二甲基菲(3,6-DMP, in solid 100%);4种OPAH,包括9-茚酮(9-FL, in solid 100%)、蒽醌(AQ, $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、2-甲基蒽醌(2-MAQ, in solid 99.0%)、苯并蒽-7,12-二酮(BA-7,12-D, $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$);5种NPAH,包括2-硝基茚(2-NF, in solid 99.9%)、9-硝基蒽(9-NA, $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、3-硝基荧蒽(3-NF, in solid 100%)、1-硝基茈(1-NP, in solid 99.8%)、7-硝基苯并蒽(7-NBA, $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$);16种PAH混合标准样品,包括萘 naphthalene(Nap)、苊烯 acenaphthylene(Acy)、苊 acenaphthene(Ace)、茚 fluorene(Flu)、菲 phenanthrene(Phe)、蒽 anthracene(Ant)、荧蒽 fluoranthene(Fla)、芘 pyrene(Pyr)、苯并[a]蒽 benz[a]anthracene(BaA)、䟽 chrysene(Chry)、苯并[b]荧蒽 benzo[b]fluoranthene(BbF)、苯并[k]荧蒽 benzo[k]fluoranthene(BkF)、苯并[a]芘 benzo[a]pyrene(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 indeno[1,2,3-cd]pyrene(IcdP)、二苯并[a,h]蒽 dibenz[a,h]anthracene(DBA)和苯并[g,h,i]芘 benzo[g,h,i]perylene(BghiP)混合标准样品,质量浓度为 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,均购自AccuStandard, Inc. (New Haven, 美国)。内标物质二氟联苯(2-FB, in solid >96%) and 十氯联苯(PCB209)购于Aldrich Chemical Co., Inc. (Gillingham, Dorset, 美国)。

HPLC级正己烷(HEX)、甲醇(MeOH)购于美国Fisher Scientific公司,二氯甲烷(DCM)购于美国J. T. Baker公司,丙酮(ACE)购于美国Dikma Technologies公司。硅胶($0.06\sim0.2\text{ mm}$)和氧化铝($100\sim200\text{ mesh}$)购于美国Acro Organics公司。无水硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、玻璃纤维滤膜(直径 142 mm ,孔径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$, Millipore)。C18固相萃取柱(500 mg , 6 mL)购于Supelco。

1.2 样品采集与前处理

水样(每个样品2 L,包括水相样品和悬浮颗粒

物样品)采自北京地区 5 座污水处理厂(A~E)生物处理工艺进出水。5 座污水处理厂污水来源均为生活污水。处理工艺及日处理量分别为:缺氧-厌氧-好氧/厌氧-缺氧-好氧($40 \text{ 万 t} \cdot \text{d}^{-1}$)、传统活性污泥($100 \text{ 万 t} \cdot \text{d}^{-1}$)、氧化沟活性污泥($35 \text{ 万 t} \cdot \text{d}^{-1}$)、厌氧-缺氧-好氧($60 \text{ 万 t} \cdot \text{d}^{-1}$)以及传统活性污泥($10 \text{ 万 t} \cdot \text{d}^{-1}$)。水样于 2010 年 10 月采集,为瞬时水样,一次采样。进水采样点位于总进水口,出水采样点位于二沉池出水口。采集后,水样储存于 4 L 棕色玻璃瓶中。样品运回实验室后,水样用玻璃纤维滤膜过滤,使水相样品和颗粒相样品分离。水相样品置于棕色玻璃瓶中, 4°C 保存,一周内完成富集。颗粒相样品用铝箔包好,于 -20°C 保存。

水相样品用活化好的 C18 固相萃取柱在固相萃取装置上富集,之后用 DCM 和 HEX 洗脱萃取柱。颗粒样品用冷冻干燥机进行冷冻干燥,制备好的样品通过加速溶剂萃取仪用 DCM 和 ACE 进行萃取。萃取液过硅胶氧化铝柱净化。样品加入净化柱后,先用 15 mL HEX 洗脱,此组分主要含有非极性烷烃,弃置。之后,依次用极性由弱到强的 HEX 和 DCM 混合溶剂洗脱,收集洗脱液。洗脱液旋转蒸发至约 1 mL,转移到 K-D 浓缩瓶中,用氮吹仪浓缩,定容至 0.5 mL。加入内标 2-FB 和 PCB209 (各 100 ng),以待进行仪器分析。

1.3 仪器分析

样品采用气相色谱-质谱仪(7890A GC-5975C MSD, Agilent, 美国)进行测定。电离方式为电子轰击源(EI);电子能量为 70 eV。色谱柱选用 DB-17MS 石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。载气为氦气,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。定量分析采用选择离子扫描(SIM)方式。进样量 $1 \mu\text{L}$ 不分流。进样口温度 280°C ,检测器温度 290°C 。升温程序:初始温度 60°C ,保留 1 min,以 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 110°C ,再以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 290°C ,保留 20 min。

1.4 质量控制与质量保证

标准曲线:不同质量浓度标线中加入相同量的内标($200 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$),以目标物峰面积和内标的比值建立 7 点标准曲线。方法检出限和方法定量限:以 3 倍和 10 倍信噪比的质量浓度为加标量,做 7 个基质加标样品,3.14 倍的相对标准偏差分别为检出限和定量限。29 种目标物的检出限为 $0.02 \sim 7.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (水相)、 $2.06 \sim 43.35 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (颗粒相),定量限为 $0.04 \sim 20.25 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (水相)、 $4.12 \sim 131.66$

$\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (颗粒相)。基质加标样品目标物回收率范围水相为 60% ~ 120%,颗粒相中为 60% ~ 128%。

1.5 目标物去除率计算

测定水样中目标物在进水中的质量浓度 $c_{\text{进}}$ 和出水中的质量浓度 $c_{\text{出}}$,去除率 $R(\%)$ 计算公式如下:

$$R(\%) = [(c_{\text{进}} - c_{\text{出}}) / c_{\text{进}}] \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 污水处理厂中 PAH 及 SPAH 的总质量浓度及去除率

污水处理厂进出水水相样品中 PAH 和 SPAH 的质量浓度及去除率如表 1 所示。进水水相样品中 16 种 PAH 总质量浓度为 $1.04 \sim 2.48 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 13 种 SPAH 的总质量浓度为 $0.52 \sim 1.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中, D 污水处理厂进水质量浓度最高($2.48 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), A 污水处理厂进水质量浓度最低($1.04 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.52 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);出水水相样品中, PAH 总质量浓度为 $0.41 \sim 0.56 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, SPAH 总质量浓度为 $0.21 \sim 0.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, D 污水厂质量浓度较低($0.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.21 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), C 和 E 污水厂质量浓度较高($0.56 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.51 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.27 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。PAH 和 SPAH 的去除率范围分别为 53% ~ 83% 和 56% ~ 81%。与国内其它污水处理厂相比,西安某污水处理厂氧化沟工艺进水中 16 种 PAH 总质量浓度为 $0.5 \sim 2.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水中为 $0.01 \sim 1.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与本研究的质量浓度相近^[13]。2002 年,北京地区某污水处理厂对 PAH 的去除率为 77%,约等于本研究去除率的均值^[14]。北京某污水处理厂 2006 年报道的进水质量浓度为 $0.58 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,二沉池出水质量浓度为 $0.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[15],略低于本研究的污染水平。欧美国家城市污水处理厂进水中 PAH 总质量浓度比北京略低,出水中相近。加拿大和欧洲主要城市污水处理厂活性污泥工艺进水中 PAH 总质量浓度范围为 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,出水中浓度范围为 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[16~22],去除率为 10% ~ 100%,多数在 40% 以上。

表 2 显示了污水处理厂进出水颗粒相中 PAH 和 SPAH 的质量浓度及去除率,其中出水中的颗粒物含量低于进水,5 座污水厂进水中颗粒物质量浓度范围为 $90 \sim 164 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水质量浓度为 $1.2 \sim 33.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为 78% ~ 99%。然而,出水中颗粒物粒径较小,吸附性较强,所以单位质量上

表 1 污水处理厂进出水水相中 PAH 和 SPAH 质量浓度及去除率
Table 1 Concentration and removal efficiency of PAH and SPAH in aquatic phase of the influent and effluent from wastewater treatment process

污水厂	进水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		出水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		去除率/%	
	PAH	SPAH	PAH	SPAH	PAH	SPAH
A	1.04	0.52	0.48	0.23	53	57
B	1.52	0.79	0.44	0.21	71	74
C	1.40	0.94	0.56	0.25	60	73
D	2.48	1.12	0.41	0.21	83	81
E	1.28	0.63	0.51	0.27	60	56

表 2 污水处理厂进出水颗粒相中 PAH 和 SPAH 质量浓度及去除率
Table 2 Concentration and removal efficiency of PAH and SPAH in particulate phase of the influent and effluent from wastewater treatment process

污水厂	进水含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		出水含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		进水含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		出水含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		去除率/%	
	PAH	SPAH	PAH	SPAH	PAH	SPAH	PAH	SPAH	PAH	SPAH
A	10.13	5.93	49.00	25.79	0.91	0.53	0.30	0.16	67	71
B	8.29	4.33	273.03	128.32	1.22	0.64	0.33	0.15	73	76
C	13.91	7.28	28.93	12.81	1.45	0.76	0.41	0.18	72	76
D	11.94	6.30	11.76	5.72	1.86	0.98	0.40	0.19	79	80
E	7.50	3.46	110.89	52.96	1.23	0.57	0.30	0.14	76	75

将进出水中水相及颗粒物中的 PAH 和 SPAH 综合考虑(表 3),进水中 PAH 和 SPAH 质量浓度范围分别为 $1.94 \sim 4.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.16 \sim 2.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中为 $0.77 \sim 0.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.39 \sim 0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率分别为 60% ~ 81% 和 66% ~ 81%。日本一座分离式污水处理厂生物处理工艺进水中(水相 + 颗粒相) PAH 总质量浓度为 $(0.2 \pm 0.2) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中为 $(0.04 \pm 0.04) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,与本研究结果相比较低^[23]。

表 3 污水处理厂进出水(水相 + 颗粒相)中 PAH 和 SPAH 质量浓度及去除率

Table 3 Concentration and removal efficiency of PAH and SPAH in total phase (both the aquatic and particulate phase) of the influent and effluent from wastewater treatment process

污水厂	进水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		出水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		去除率/%	
	PAH	SPAH	PAH	SPAH	PAH	SPAH
A	1.94	1.16	0.78	0.40	60	66
B	2.74	1.72	0.77	0.39	72	77
C	2.85	1.97	0.98	0.45	66	77
D	4.34	2.20	0.81	0.41	81	81
E	2.51	1.28	0.81	0.43	68	66

总体而言,D 厂进水中目标物质量浓度最高,B、C、E 厂进水质量浓度相差不大,A 厂质量浓度最低。出水中目标物质量浓度在各污水厂差别不大。

虽然大部分的目标物在污水处理厂中的去除率为 53% ~ 83%,污水处理厂出水中的 PAH 和 SPAH

PAH 和 SPAH 质量浓度较高。5 座污水厂进水颗粒物中 PAH 和 SPAH 含量范围分别为 $7.50 \sim 13.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.46 \sim 7.28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,出水颗粒物中分别为 $11.76 \sim 273.03 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.72 \sim 128.32 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。按颗粒物上 PAH 和 SPAH 的质量浓度计算,进水中为 $0.91 \sim 1.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.53 \sim 0.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水中为 $0.30 \sim 0.41 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.14 \sim 0.19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率分别为 67% ~ 79% 和 71% ~ 80%。进水中颗粒相目标物的质量浓度略高于水相,而出水中目标物质量浓度低于水相。

是京津地区纳污河流中此类污染物的最主要来源,远高于大气沉降等其它来源^[24]。与此同时,大部分 SPAH 和 PAH 排入农田区,能会对人体健康造成潜在危害^[25]。

2.2 不同工艺污水处理厂中 PAH 和 SPAH 行为分析

在 5 座污水处理厂中,16 种母体 PAH、4 种 MPAH 以及 4 种 OPAH 完全检出,而 5 种 NPAH 完全未检出。可能由于 NPAH 在自然水体中通过光化学反应而转化成为其它物质,如 OPAH^[26];也可能因为 NPAH 在自然水体中的含量较低,低于检出限。进水中的 OPAH 可能由 PAH 或 NPAH 转化生成,也可能来自于衣服等物品上的染料;MPAH 和 PAH 主要来源于燃料不完全燃烧。

MPAH 中 2-MN 的所占比例最大,1-MF、2,6-DMN 和 3,6-DMP 所占比例小,可见,MPAH 的质量浓度随芳环数增加而减小,随甲基取代个数的增加而减小(图 1)。OPAH 中 9-FL 和 AQ 所占比例大于 2-MAQ 和 BA-7,12-D,同样,OPAH 含量随芳环数增加而减小,甲基取代的 OPAH 含量低于 OPAH。

根据目标物的结构,将 SPAH 分为 MPAH 和 OPAH,将 PAH 分为 2、3、4、5 和 6 环 PAH,对比进出水中各类化合物所占比例,进水中总 MPAH 所占比例大于出水,而总 OPAH 在出水中的比例大于进水(图 2)。结果说明,生物处理法对于 MPAH 和 OPAH 的去除效果不一致,对 MPAH 的去除效果优于 OPAH。不同芳环数 PAH 所占比例均随芳环数的

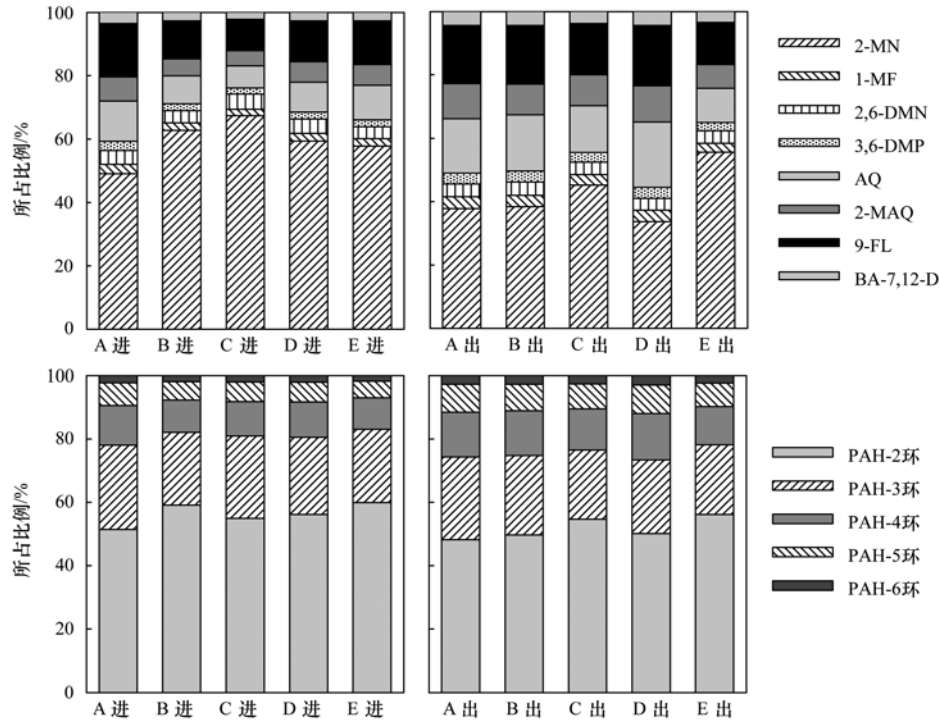


图1 MPAH、OPAH 和不同环数 PAH 在进出水中所占比例

Fig. 1 Proportion of MPAH, OPAH and different-ring PAHs in the influent and effluent

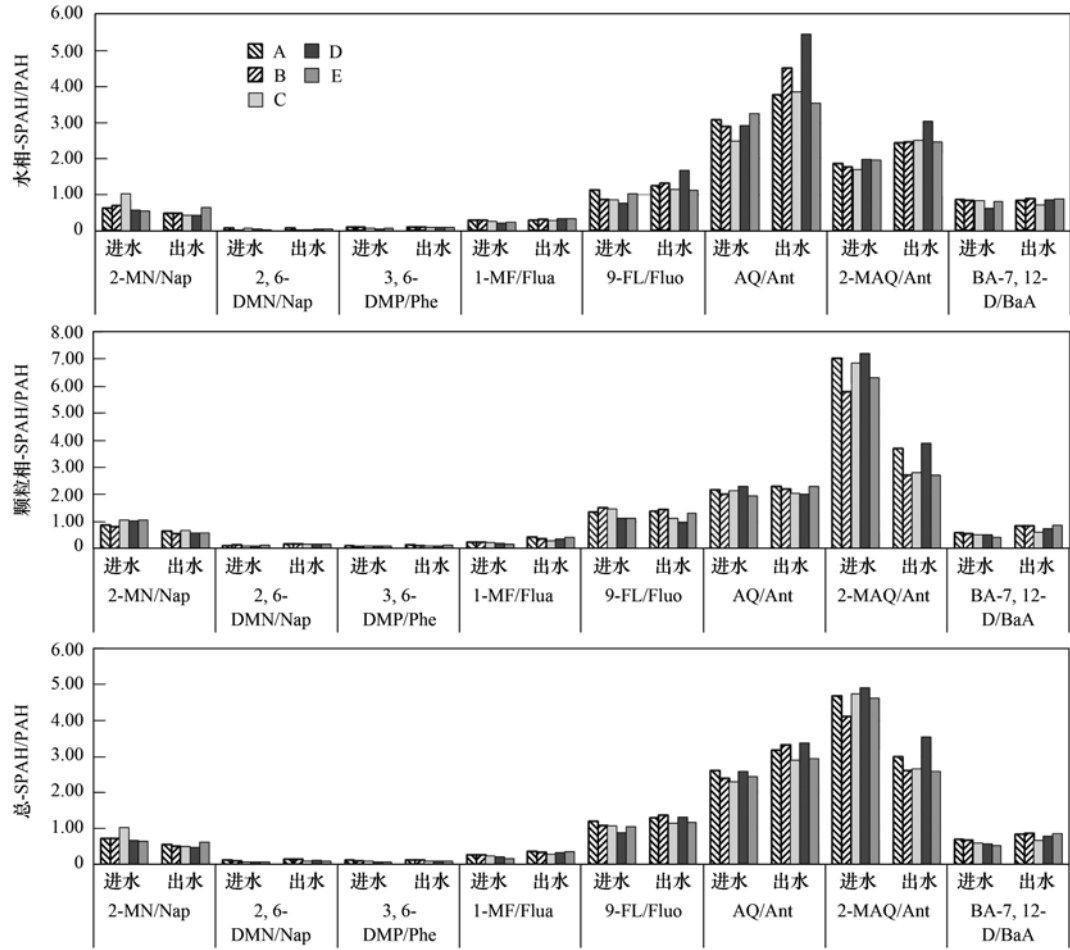


图2 SPAH 和其相应母体 PAH 的质量浓度比

Fig. 2 Ratio of SPAH concentration to the corresponding PAH concentration

增加而减小,出水中高环芳烃的比例较进水而言略有增高,表明生物处理法对低环芳烃的去除效果优于高环芳烃。

进一步计算了 SPAH 与其相应 PAH 的比值,结果表明 MPAH 与 PAH 比值一般小于 1,而 OPAH 与 PAH 比值一般大于 1。可见,MPAH 质量浓度低于 PAH,而 OPAH 质量浓度高于 PAH。颗粒相中 MPAH 与 PAH 比值略高于水相,相反,水相中 OPAH 与 PAH 比例略高于颗粒相,尤其以 AQ/Ant 和 2-MAQ/Ant 最为明显。同时,发现出水水相中 AQ/Ant 和 2-MAQ/Ant 均高于进水水相,而其他目标物基本一致。相关研究曾证实了土壤和大气环境中分别通过白腐真菌作用^[27]和光化学作用^[28]存在 PAH 向 OPAH 的转化行为。在污水生物处理过程中,也可能发生了 PAH 向 OPAH 的转化^[29],且在特定酶的作用下,OPAH 有一定积累^[30]。因此,OPAH 可能通过微生物作用,在污水处理工艺中由母体 PAH 转化生成。

MPAH、OPAH 以及不同环数的 PAH 去除率如图 3 所示。对比 MPAH 和 OPAH,水相中 MPAH 的去除率明显高于 OPAH,而颗粒相中 OPAH 的去除

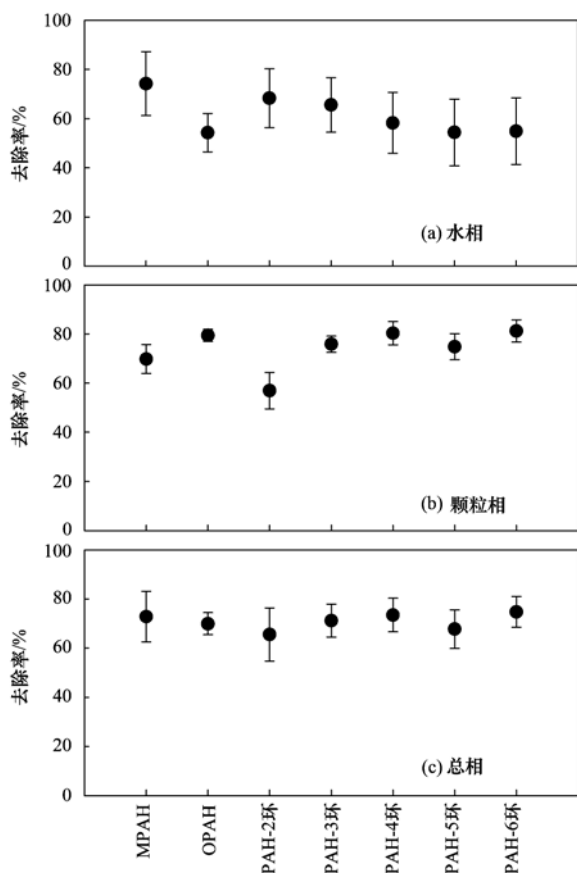


图 3 不同结构 SPAH 和 PAH 的去除率

Fig. 3 Removal efficiency of SPAH and PAH with different structures

率略低于 MPAH;可能是由于 OPAH 的生物降解性低于 MPAH,也可能由于如上文所述,OPAH 在生物处理的过程中有生成。PAH 在水相中随环数的增加去除率降低,在颗粒相中相反。结果表明,水相中的 PAH 主要通过降解作用去除,分子量越高(环数增加),生物降解性越差,辅助于吸附作用;而颗粒相中主要通过吸附作用去除,分子量越高,lgK_{ow} 值越高,吸附作用越强。对于总相(水相和颗粒相)中不同结构目标物的去除率变化不大,MPAH 略高于 OPAH,PAH 随着环数的增加略增高,表明活性污泥法对于 PAH 和 SPAH 类物质的去除途径主要为吸附以及生物降解。

2.3 污水处理厂中 PAH 的来源解析

水体中多环芳烃同分异构体的组成可用来指示其来源^[31]。若 Ant/178 > 0.1,说明主要来源于燃烧, Ant/178 < 0.1,则主要来源于石油排放;若 Fla/202 > 0.5,主要来源于木柴和煤的燃烧; Fla/202 < 0.4,主要来源于石油污染;若 BaA/228 > 0.35,主要来源于燃烧, BaA/228 < 0.2,主要来源于石油排放;若 IcdP/276 > 0.5 主要来源于石油燃烧,若 IcdP/276 < 0.2,则主要来源于木柴和煤的燃烧。图 4 列出了 5 座污水处理厂进水中这 4 类同分异构体的比例,水相和总相中 Ant/178 分布在 0.1 左右,颗粒相中的 Ant/178 均大于 0.1;水相和总相中 Fla/202 大于 0.5,颗粒相中分布在 0.5 左右;三相中的 BaA/228 均大于 0.35;水相中的 IcdP/276 高于 0.5,

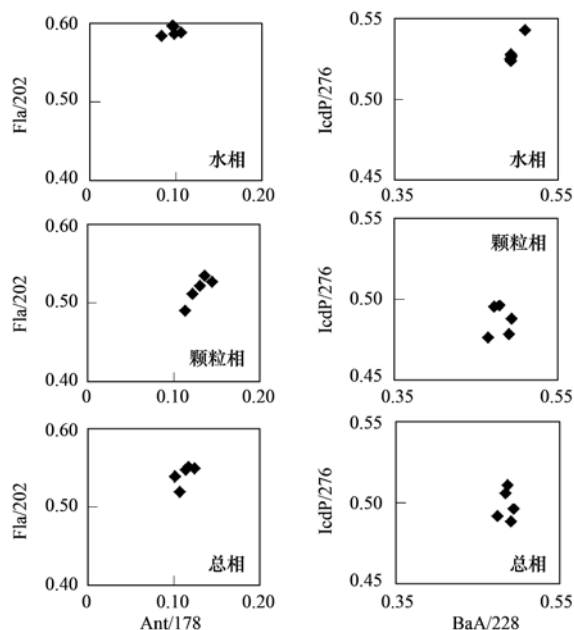


图 4 PAH 来源判断

Fig. 4 Source appointment of PAH in the influent

颗粒相中低于 0.5,总相中在 0.5 左右. 结果表明,北京地区污水处理厂进水中 PAH 主要来自于木柴和煤的燃烧,部分来自于石油燃烧,只有很小部分来自于石油排放. 合肥污水处理厂中 PAH 也主要来源于木柴和煤的燃烧^[32],而部分广东污水处理厂中 PAH 既来自于燃料燃烧,又来自于石油排放^[33],可见,珠江三角洲地区多有船只通航,从而石油污染较重,而内陆地区 PAH 多来源于燃料的不完全燃烧.

2.4 PAH 与 SPAH 在污水处理厂进出水中的季节变化

将污水处理厂出水中 MPAH、OPAH 和 PAH

(秋季)与夏季和冬季^[29]对比,结果显示,2010 年 10 月 4 座污水处理厂出水中各类目标物的质量浓度高于 2011 年 8 月和 2011 年 12 月(图 5). 将污水处理厂 A 进水中目标物(秋季)与在夏冬两季对比,秋季水相中目标物的质量浓度($1.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)高于夏冬两季($0.37 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.06 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[10]. 虽然 10 月还未进入取暖期,但 SPAH 和 PAH 质量浓度高于取暖期,这可能由于该季节降水量较少,从而质量浓度较高. 8 月目标物质量浓度低于 12 月,这是由于 12 月取暖期 PAH 和 SPAH 的排放量较大所致^[29].

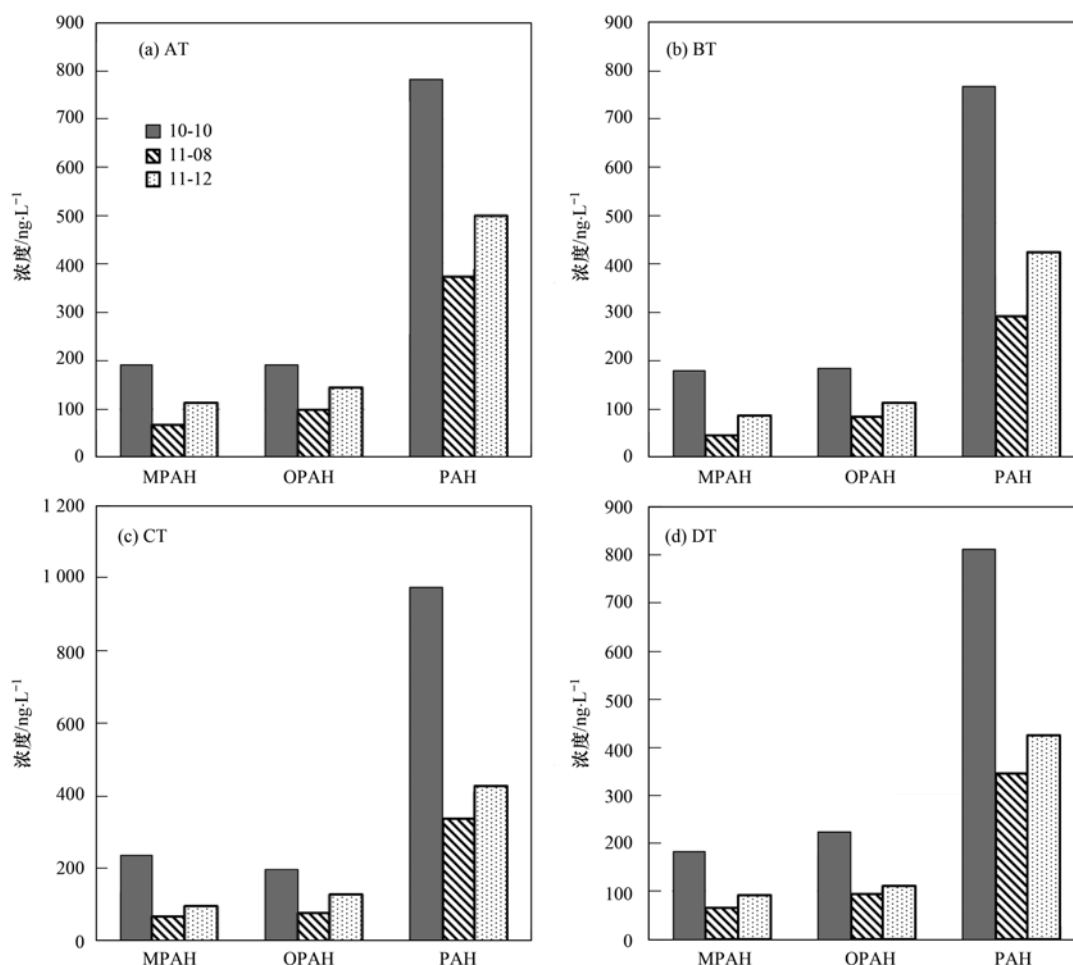


图 5 4 座污水处理厂出水中 MPAH、OPAH 和 PAH 的季节变化

Fig. 5 Seasonal variation of MPAH, OPAH and PAH in the effluent of 4 wastewater treatment plants

3 结论

(1)除 PAH 外,在污水处理厂进出水中还发现有 MPAH 和 OPAH 的存在,但未检测到 NPAH. 进水水相和颗粒相中总质量浓度 PAH 为 $1.94 \sim 4.34 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, SPAH 为 $1.16 \sim 2.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,出水水相和颗粒相中总质量浓度 PAH 为 $0.77 \sim 0.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,

SPAH 为 $0.39 \sim 0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 北京地区污水处理厂 PAH 质量浓度水平与国内其它地区相当,高于国外污水处理厂进水质量浓度,但处于同一数量级. MPAH 的质量浓度一般低于其相应母体 PAH,而 OPAH 质量浓度一般高于其相应母体 PAH.

(2)活性污泥法对于 PAH 和 SPAH 类物质的去除途径主要为吸附及生物降解. 部分 OPAH 可能在

污水生物处理过程中由母体 PAH 转化生成,并有积累。北京地区污水处理厂中 PAH 主要来源于木柴和煤的燃烧,部分来自于石油燃烧,只有小部分来源于石油排放。PAH 和 SPAH 在污水处理厂中的质量浓度秋季高于冬季高于夏季。

(3)大部分的目标物在污水处理厂中的去除率已达 53% ~ 83%,污水处理厂出水中的 PAH 和 SPAH 是北京地区纳污河流中此类污染物的最主要来源,同时,大部分目标物随河水灌溉排入天津农田区,对人体健康造成潜在危害。因此,需要对污水处理厂处理工艺进行升级改造,从而提升对 PAH 和 SPAH 类物质的去除效果。

参考文献:

- [1] Talcott R, Wei E. Airborne mutagens bioassayed in salmonella typhimurium[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1977, **58**(2): 449-451.
- [2] Durant J L, Busby Jr W F, Lafleur A L, *et al.* Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology, 1996, **371**(3-4): 123-157.
- [3] Tokiwa H, Ohnishi Y, Rosenkranz H S. Mutagenicity and carcinogenicity of nitroarenes and their sources in the environment [J]. Critical Reviews in Toxicology, 1986, **17**(1): 23-58.
- [4] Xu X B, Nachtman J P, Jin Z L, *et al.* Isolation and identification of mutagenic nitro-pah in diesel-exhaust particulates [J]. Analytica Chimica Acta, 1982, **136**: 163-174.
- [5] 占洁, 杨颜, 柳杜鹃, 等. 大气中硝基多环芳烃的研究进展 [J]. 中国科学: 地球科学, 2012, **42**(1): 1-9.
- [6] Knecht A L, Goodale B C, Truong L, *et al.* Comparative developmental toxicity of environmentally relevant oxygenated PAHs[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2013, **271**(2): 266-275.
- [7] 余刚, 徐晓白. 硝基多环芳烃的正辛醇-水分配系数[J]. 环境化学, 1993, **12**(4): 299-303.
- [8] 马明生, 徐晓白, 康致泉, 等. 城市水样中首次检出痕量硝基多环芳烃(NO_2 -PAH)[J]. 环境化学, 1994, **13**(6): 543-549.
- [9] Hung C H, Ho H P, Lin M T, *et al.* Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. Journal of Chromatography A, 2012, **1265**: 1-6.
- [10] Pernet-Coudrier B, Qi W X, Liu H J, *et al.* Sources and pathways of nutrients in the semi-arid region of Beijing-Tianjin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(10): 5294-5301.
- [11] 姚林林, 张彩香, 李佳乐, 等. 污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1553-1560.
- [12] 何江涛, 金爱芳, 陈素暖, 等. 北京东南郊污灌区 PAHs 垂向分布规律[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1260-1266.
- [13] 马路, 刘俊建, 王晓昌, 等. 污水处理厂各工艺阶段多环芳烃变化规律研究[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(9): 2037-2041.
- [14] 杜兵, 张彭义, 张祖麟, 等. 北京市某典型污水处理厂中内分泌干扰物的初步调查[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 114-116.
- [15] 徐艳玲, 程永清, 秦华宇, 等. 有机微污染物在污水处理过程中的变化研究[J]. 环境污染与防治, 2006, **28**(11): 804-806, 817.
- [16] Jiries A, Hussain H, Lintelmann J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak province, Jordan [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, **121**(1-4): 217-228.
- [17] Fatone F, Di Fabio S, Bolzonella D, *et al.* Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs) [J]. Water Research, 2011, **45**(1): 93-104.
- [18] Manoli E, Samara C. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment Plant [J]. Journal of Environmental Quality, 1999, **28**(1): 176-187.
- [19] Vogelsang C, Grung M, Jantsch T G, *et al.* Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway [J]. Water Research, 2006, **40**(19): 3559-3570.
- [20] Bergqvist P A, Augulyté L, Jurjoniené V. PAH and PCB removal efficiencies in Umeå (Sweden) and Šiauliai (Lithuania) municipal wastewater treatment plants[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2006, **175**(1-4): 291-303.
- [21] Pham T T, Proulx S. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence river[J]. Water Research, 1997, **31**(8): 1887-1896.
- [22] Melcer H, Steel P, Bedford W K. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic nitrogen compounds in a municipal treatment plant [J]. Water Environment Research, 1995, **67**(6): 926-934.
- [23] Ozaki N, Takamura Y, Kojima K, *et al.* Loading and removal of PAHs in a wastewater treatment plant in a separated sewer system [J]. Water Research, 2015, **80**: 337-345.
- [24] Qi W X, Liu H J, Pernet-Coudrier B, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, WWTPs effluents and in the recipient waters of Beijing, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(6): 4254-4260.
- [25] Qiao M, Qi W X, Liu H J, *et al.* Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area[J]. Science of the Total Environment, 2014, **481**: 178-185.

- [26] Chapman O L, Heckert D C, Reasoner J W, *et al.* Photochemical studies on 9-nitroanthracene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, **88**(23): 5550-5554.
- [27] Lundstedt S, White P A, Lemieux C L, *et al.* Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites [J]. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 2007, **36**(6): 475-485.
- [28] Bamford H A, Baker J E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(15): 2077-2091.
- [29] Qiao M, Qi W X, Liu H J, *et al.* Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 2014, **52**: 11-19.
- [30] Haritash A K, Kaushik C P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 1-15.
- [31] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33**(4): 489-515.
- [32] Wang X W, Xi B D, Huo S L, *et al.* Characterization, treatment and releases of PBDEs and PAHs in a typical municipal sewage treatment plant situated beside an urban river, East China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(7): 1281-1290.
- [33] Zeng X Y, Lin Z, Gui H Y, *et al.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic carbons in sludges from wastewater treatment plants in Guangdong, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, **169**(1-4): 89-100.

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