

环境科学

(HUANJING KEXUE)

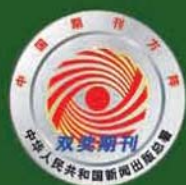
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

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

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邵义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄糖生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

岩溶地下河水中多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析

谢正兰¹, 孙玉川^{1,2*}, 张媚¹, 廖昱¹, 江泽利¹, 王尊波¹, 梁作兵¹

(1. 西南大学地理科学学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 国土资源部/广西岩溶动力学重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 为探究重庆青木关岩溶地下河水中多环芳烃(PAHs)和脂肪酸的含量组成、分布特征、来源及污染水平, 2013 年雨季和旱季分别于地下河中进行水样采集, 并利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对水样中 PAHs 和脂肪酸的组分进行定量分析。结果表明, 青木关地下河水中 PAHs 和脂肪酸的含量范围分别为 77.3 ~ 702 ng·L⁻¹ 和 3 302 ~ 45 254 ng·L⁻¹。组成上, PAHs 以 2 ~ 3 环为主, 其比例高于 90%, 脂肪酸碳数范围为 C₁₀ ~ C₂₈, 以饱和直链脂肪酸为主, 其次为单不饱和脂肪酸。分布特征上, 雨季: 地下河水中各采样点 PAHs 的含量差异较小, 脂肪酸的含量在入口、出露处和出口呈现依次降低的趋势, 其中出露处和出口脂肪酸的含量较为接近; 旱季: 地下河水中 PAHs 含量在入口、出露处和出口呈现先降后升的趋势, 脂肪酸含量在各采样点较为接近。总体上, 地下河水中 PAHs 和脂肪酸的含量都表现为雨季显著高于旱季。来源分析表明, 青木关地下河水中 PAHs 主要来源于该河流域煤和木材、农作物秸秆等生物质的燃烧; 脂肪酸主要来自该流域内硅藻、绿藻等水生藻类和细菌, 其中以水生藻类的贡献占主导。地下河水受到 PAHs 中轻度污染, 相对于旱季, 雨季污染更严重。

关键词: 岩溶地下河; 多环芳烃; 脂肪酸; 组成; 分布特征; 来源

中图分类号: X131.2; X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2547-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.017

Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River

XIE Zheng-lan¹, SUN Yu-chuan^{1,2*}, ZHANG Mei¹, LIAO Yu¹, JIANG Ze-li¹, WANG Zun-bo¹, LIANG Zuo-bing¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Land and Resources & Guangxi, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to explore the contents, composition, distribution characteristics, sources and pollution level of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) and fatty acids in water of Qingmuguan karst underground river in Chongqing, water samples were respectively collected from underground river in rainy season and dry season, 2013 and polycyclic aromatic hydrocarbons, fatty acids of the water samples were quantitatively analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometer(GC-MS). The results showed that the contents of PAHs and fatty acids in water of Qingmuguan karst underground river ranged from 77.3 to 702 ng·L⁻¹ and 3 302 to 45 254 ng·L⁻¹, respectively. In terms of composition, the PAHs profiles were dominated by (2-3) rings PAHs in water samples, which accounted for more than 90% of the total PAHs contents, while the carbon numbers of fatty acids ranged from C₁₀ to C₂₈, and fatty acids profiles were dominated by saturated straight chain fatty acids, followed by mono-unsaturated fatty acids. In terms of the distribution characteristics, the contents of PAHs had minor difference at each sample point in water of underground river in rainy season. At the entrance, exposed and exits, the contents of fatty acids reduced in turn, moreover the contents of fatty acids were close at the exposed and exits. dry season; at the entrance, exposed and exits, the contents of PAHs in water of underground river decreased firstly and then increased. The contents of fatty acids were close at each sample point in water of underground river. As a whole, the contents of PAHs and fatty acids in water of underground river in rainy season were significantly higher than those in dry season. Source analysis indicated that the PAHs in water of Qingmuguan underground river were mainly originated from the combustion of coal and biomass(wood, crop straw, etc) at the underground river catchment. The fatty acids were mainly originated from aquatic algae(diatoms and green alga, etc), and bacteria, with the contribution of aquatic algae dominated. The water of underground river was suffered the middle to mild pollution by PAHs, and compared with the dry season, the rainy season was more severely polluted.

Key words: karst underground river; polycyclic aromatic hydrocarbons; fatty acids; composition; distribution characteristics; sources

收稿日期: 2015-12-11; 修订日期: 2016-01-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(XDJK2013B021); 西南大学博士基金项目(SWU110258); 应对全球气候变化地质调查综合研究项目(12120113006700); 重庆市科委院士专项(cstc2013jcyjjs20001)

作者简介: 谢正兰(1989 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为岩溶学与环境变化, E-mail: 18781669822@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunyc@swu.edu.cn

我国西南岩溶区(包括云南、贵州、广西、重庆、四川、湖南和湖北等7个省、市、自治区)面积约有50万 km^2 ,蕴藏着丰富的地下水资源,这些水资源对当地的社会经济发展起着至关重要的作用^[1].岩溶区可溶性岩石以化学风化为主,留下成土物质极少,加之地表土被不连续、土壤层较薄,且岩溶含水介质具有内在结构不均一的特性,导致其渗透性强,对地表污染物质的过滤作用极弱,因而污染物特别是在降水期间,容易通过落水洞、竖井、裂隙等通道直接进入岩溶含水层或地下河,较短时间内以地表岩溶泉或地下河出口的形式排出,对当地居民的用水造成影响^[2~5].

有机质是指含有生命机能的物质,它是生命产生的物质基础,广泛存在于自然界中.自然水体中的有机质主要有两种来源^[6,7]:①陆地高等植被腐烂产生的有机质、植物根系分泌物和土壤中微生物为外源(陆源),水体中自身生物产量(包括水生动植物、细菌等生物)为内源(水生生物源),外源与内源合称为自然源.②人类活动产生的有机污染物,称为人为源.类脂化合物中,多环芳烃、脂肪酸分别为典型的人为源和自然源有机质,其中多环芳烃主要来源于煤、石油等化石燃料及木材等生物质和其他有机材料的不完全燃烧,脂肪酸主要来自藻类、细菌及高等植物等生物体,二者由于其自身特性,均具有较强的示踪性,已在有机质的迁移分布、来源识别等研究中得到广泛应用^[8~11].目前已有相关研究^[3,12~15]对重庆青木关岩溶地下河中无机质的分布运移、含量组成、来源特征等进行了探讨,本文试以该地下河为研究对象,通过分析地下河水中多环芳烃、脂肪酸两种有机质的含量组成、分布特征、来源及污染水平,加深对地下河水中物质的时空分布、运移机制及来源等方面的认识,以期对脆弱的岩溶生态系统水土保持、地下水开发和利用等方面提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

重庆青木关岩溶地下河流域位于重庆市北碚区、沙坪坝区和璧山县的交界处,属于川东平行岭谷华蓥山山系缙云山区,地理坐标为 $106^{\circ}16'48''\sim 106^{\circ}20'10''\text{E}$, $29^{\circ}40'40''\sim 29^{\circ}47'00''\text{N}$,流域面积约为13.4 km^2 .研究区背斜成山,向斜成谷,呈“一山二岭一槽”式的典型岩溶槽谷景观,区内地层主要由下三叠统嘉陵江组(T_{1j})厚层块状灰岩、白云岩、

白云质灰岩夹角砾状灰岩,以及中三叠统雷口坡组(T_{21})白云质灰岩、白云岩及泥灰岩,夹角砾状灰岩及灰绿、黄绿色页岩碳酸盐岩组成.碳酸盐岩为背斜核部,两侧被上三叠统须家河组(T_{3xj})灰色长石英砂岩夹灰黑色炭质页岩及煤层包围.区内地势北高南低,碳酸盐岩地层发育着一条自NNE向SSW流动的地下河,长约7.4 km,地下河主要入口为岩口落水洞,上游甘家槽洼地内集水主要通过岩口落水洞流入地下河,地下河主要在其流域最南端姜家泉(海拔约320 m)排泄,出露后注入青木溪,最终流入嘉陵江.

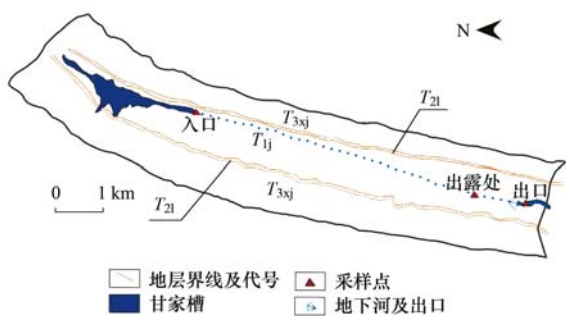
该区气候属于亚热带湿润季风气候,冬暖夏热,雨量充沛,多年平均气温为16.5 $^{\circ}\text{C}$,年均降水量为1250 mm,降水主要集中在雨季:4~10月,特别是6~8月;旱季:11月到次年3月降水较少.区内植被主要有亚热带常绿针叶林(如马尾松、杉树和竹林等)和阔叶林(大量为灌木丛,具有旱生、喜钙等特点),土壤类型主要为石灰土.区内人类活动以农业生产为主,耕地面积约占流域面积的30%.

1.2 样品的采集

根据青木关地下河的分布特点,分别在地下河的主要入口处(岩口:落水洞)、地下河出露处(姜家龙洞:天窗)和出口处(姜家泉)设置3个采样点(图1).采样时间为2013年7月(雨季)和11月(旱季),7月多环芳烃水样和脂肪酸水样分别是在强降雨期间和强降雨之后采集的;11月两水样采样期间都为晴天.多环芳烃:直接用现场润洗多次的1 L带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶采集水样,采样过程中不能引入气泡,水样装满至瓶口上有一弯月面时旋紧瓶盖,然后翻转瓶子检查,如发现气泡,则重新取样,水样置于便携式冰箱中避光冷藏运输,尽快送至实验室,放入冰箱于4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,于7 d内完成前处理.脂肪酸:用事先清洗干净(用去离子水清洗3遍,然后放入450 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱灼烧6 h)并现场润洗多次的4 L带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖棕色玻璃瓶采集水样,水样中加入1 mL($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)的 HgCl_2 ,抑制水中微生物的生长;之后的操作与多环芳烃相同.

1.3 试剂和材料

样品分析所用的正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯均为农残级,购自美国Fisher公司.玻璃纤维膜(Whatman GF/F,有效孔径0.7 μm)于450 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧6 h,无水硫酸钠(分析纯)于550 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灼烧8 h,分别置于干燥器中冷却密封备用.硅



据文献[1]修改

图1 采样点分布示意

Fig. 1 Location of the sampling sites

胶和氧化铝经二氯甲烷抽提 72 h 后, 分别于 130℃ 和 450℃ 活化 24 h, 待冷却至常温后再加入其质量 3% 的超纯水降活, 平衡过夜, 加入正己烷后储于干燥器中备用; 脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h 后风干, 密封干燥备用。盐酸用二氯甲烷萃取 6 次后备用。美国 EPA 规定的 16 种优控 PAHs 混标购自德国 Dr. Ehrnstorfer 公司; 5 种回收率指示物为: 氘代萘 (Nap-D₈)、氘代二氢萘 (Ace-D₁₀)、氘代菲 (Phe-D₁₀)、氘代蒽 (Chry-D₁₂)、氘代芘 (Per-D₁₂), 内标物为六甲基苯 (HMB), 购自美国 Supelco 公司。脂肪酸回收率指示物氘代十六烷酸购自德国 Dr. Ehrnstorfer 公司; 内标物氘代正二十四烷 (C₂₄D₅₀), 购自美国 Supelco 公司。

1.4 样品处理与分析

1.4.1 水样中多环芳烃和脂肪酸的提取

多环芳烃: 水样多环芳烃的提取采用美国 EPA525.2 的方法进行。取经过 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤的水样 1 L, 加入 2 μL 回收率指示物和甲醇 5 mL, 摇匀, 用铝箔封口, 使用全自动固相萃取仪 (型号为 SPE-DEX 4790, 购自美国 Horizon 公司) 萃取, 用 50 mL 鸡心瓶收集提取液。固相萃取后的液体用自动真空控制旋转蒸发仪 (型号为 Hei-VAP precision ML, 购自德国 Heidolph 公司) 浓缩至 5 mL, 过无水硫酸钠柱脱水, 并用 100 mL 鸡心瓶收集滤液, 待液体降至与无水硫酸钠上方平行时, 用少量正己烷冲洗柱壁。将收集的液体浓缩至 5 mL, 然后过硅胶柱, 收集的液体经浓缩置换溶剂后转移至 2 mL 细胞瓶中, 用柔和氮气吹至 0.2 mL 后, 加入内标物 4 μL, 放入 -26℃ 冰箱中待测。

脂肪酸: 取经过 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤的水样 4 L, 装入棕色瓶中, 用净化后的盐酸酸化至 pH < 2, 摇匀, 使用全自动固相萃取仪萃取 (C18 膜, 直径 47 mm, 3M 公司), 提取液用 50 mL 鸡心瓶收集,

提取液依次经过皂化、甲基化后, 用正己烷萃取其中的脂肪酸, 然后经干燥、浓缩后, 氮吹至 0.2 mL, 加入内标物 2 μL, 放入 -26℃ 冰箱中待测。

1.4.2 多环芳烃和脂肪酸分析

多环芳烃的检测采用 GC-MS (Agilent, 7890A/5975C), 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 分析。载气为高纯氦气, 流速为 1 mL·min⁻¹, 进样口温度 280℃, 升温程序为初始温度 50℃, 保持 1 min 后以 20℃·min⁻¹ 升温至 200℃, 然后再以 10℃·min⁻¹ 的速度升温至 290℃, 保持 15 min。无分流进样, 进样量 1 μL。EI 电离源 70 eV, 离子源温度 300℃, 同时采集全扫描数据和选择离子扫描数据, 以全扫描数据定性, 选择离子扫描数据定量。使用内标法进行定量分析。

脂肪酸的检测也采用 GC-MS 分析 (Agilent, 7890A/5975C), 色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 (30.0 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。载气为高纯氦气, 流速为 1 mL·min⁻¹, 进样口温度 280℃, 升温程序为初始温度 50℃, 保持 1 min 后以 20℃·min⁻¹ 升温至 200℃, 然后再以 10℃·min⁻¹ 的速度升温至 290℃, 保持 15 min。无分流进样, 进样量 1 μL。EI 电离源 70 eV, 离子源温度 230℃。采集全扫描数据。使用内标法进行定量分析。

1.5 质量控制与质量保证

多环芳烃每分析 10 个样品同时做空白样品、加标样品、加标平行样品和样品平行样。每个样品在萃取前加入回收率指示物, 用于检测实验过程中的损失情况, 空白样品用于确认实验结果的再现性。该方法除 Nap 回收率较低外 (平均值为 53%), 其它 PAHs 的回收率介于 78% ~ 110% 之间, 且平行样品的相对标准偏差均小于 12%, 以 1 L 水样计算的方法检出下限范围为 0.2 ~ 1.5 ng·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 地下河水中多环芳烃的分布特征及来源分析

2.1.1 地下河水中多环芳烃的含量及分布特征

表 1 为青木关地下河水中 PAHs 的含量统计结果。从中可知, 地下河水中 PAHs 的含量范围为 77.3 ~ 702 ng·L⁻¹, 平均值为 398 ng·L⁻¹, 最高值和最低值分别出现在雨季出口采样点和旱季出露处采样点。2 ~ 3 环 (Nap、Acy、Ace、Flu、Phe、Ant) 及 4 环 (Fla) 7 种 PAHs 在所有水样中均有检出, 4 环 (Pyr) 在部分水样中有所检出, 其余 4 ~ 6 环 (BaA、Chry、BbF、BkF、BaP、InP、DaA、BgP) 8 种 PAHs

表 1 青木关地下河水中 PAHs 含量¹⁾/ng·L⁻¹

Table 1 Concentrations of PAHs in waters of Qingmuguan underground river/ng·L⁻¹

化合物	雨季			旱季		
	入口	出露处	出口	入口	出露处	出口
Nap	100	94.8	91.3	98.2	42.8	73.0
Acy	157	101	148	8.52	3.60	5.74
Ace	53.5	55.8	54.8	10.0	4.76	7.10
Flu	239	346	317	32.2	14.0	23.1
Phe	43.7	28.3	35.8	20.4	11.3	18.7
Ant	2.02	66.8	54.6	1.11	0.54	1.38
Fla	10.6	3.53	0.76	1.14	0.34	1.45
Pyr	4.36	1.89	n. d	n. d	n. d	0.29
BaA	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
Chry	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
BbF	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
BkF	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
BaP	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
InP	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
DaA	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
BgP	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d
∑ PAHs	610	698	702	172	77.3	131

1) nd 表示低于检测限

在水样中均未检出. 地下河水中 Nap、Acy、Flu 含量相对较高,为主要检出物.

从 PAHs 的空间分布来看(表 1),雨季:青木关地下河水中各采样点 PAHs 的含量差异较小,其中,出露处和出口的 PAHs 差异很小,分别为 698 ng·L⁻¹和 702 ng·L⁻¹,入口 PAHs 的含量为 610 ng·L⁻¹,相对较低.这主要与地下河流域的岩溶地质背景及季节性强降水有关,杨平恒等^[16]采用在线高分辨技术进行多次人工示踪实验,初步判断地下河区域存在规模较大的单一岩溶管道.根据 2008 年 9 月至 2010 年 8 月 2 个水文年的降雨数据分析,青木关地下岩溶管道流的水文类型属于气象型,对降雨响应非常及时,降雨期间,河水流动迅速,流量很大,但降雨结束后,河水流动变缓,流量也迅速回落^[17].有研究表明^[18,19],在强降雨期间,青木关地下河出口处的岩溶泉水除主要来自入口落水洞处地表水外,还有少量来自中下游通过土壤层、裂隙、溶缝等进入地下河的土壤水、地表水和裂隙水.地下河出口与入口相距较远,但与出露处相隔很近,本次采样正是在雨季强降雨期间,因此,出口 PAHs 的含量与入口具有一定差异,但与出露处很接近.旱季:青木关地下河水中各采样点 PAHs 的含量差异较明显,入口、出露处和出口 3 个采样点 PAHs 的含量分别为 172、77.3 和 131 ng·L⁻¹,呈现先降后升的趋势.这可能主要与地下河水的补给途径有关,贺秋芳等^[19]利用氮及其相关微生物探讨地下水的补给途径表明,雨

季时为经落水洞流入地下河的地表径流补给岩溶管道,而旱季时地下水主要是地表下渗的裂隙水补给,因此,旱季出露处的河水只有少量来自入口而大部分则是沿途裂隙水补给,最终导致这两个采样点的 PAHs 含量具有一定差异.出口 PAHs 的含量明显高于出露处,主要与出口周围的环境有关.出口为一个典型岩溶泉,周围聚居了大量居民,平时人们生活中产生一定的汽车尾气、燃烧烟尘、生活污水、煤炭废渣等环境污染物.雨季,尤其是强降雨期间,地下河水源充足,因此出口岩溶泉水量多,且更新快,污染物对出口 PAHs 的含量影响很小,但旱季,地下河流量小,甚至出现断流,因此出口泉水不足,更新缓慢,污染物对出口 PAHs 的含量影响较大.

降雨期间,岩溶区地下河流域雨水、地表水和地下水转化非常迅速,雨水成为地表径流后将冲刷淋溶地表及土壤中的溶质迅速运移至地下,导致地下河中溶质增加,同时地下河水量增多,产生稀释效应,尤其是连续降雨或暴雨时,这种双重影响更为明显^[17].总体而言,据表 1 可知,青木关地下河水中 PAHs 的含量表现为雨季显著高于旱季,由此表明,地下河水中 PAHs 的含量受降雨冲刷淋溶的影响大于稀释效应.

图 2 为雨季和旱季青木关地下河水中 PAHs 的分布特征.从中可知,2、3、4 环 PAHs 的含量范围分别为 42.8 ~ 100、34.2 ~ 610、0.34 ~ 15.0 ng·L⁻¹,即在各水样中,3 环含量差异较大,2、4 环

含量差异相对较小。旱季和雨季地下河水中, 2、3、4 环 PAHs 含量与 PAHs 总量都具有相似的分布特征, 即雨季各采样点 2、3、4 环 PAHs 含量差异均较小, 旱季 2、3、4 环 PAHs 含量在入口、出露处和出口都呈现先降后升的趋势。

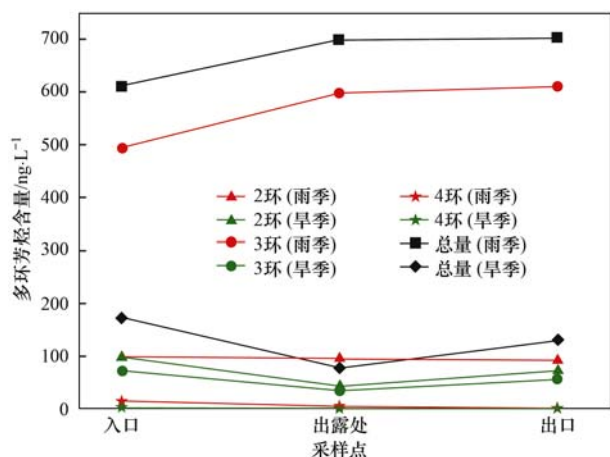


图2 地下河水中 PAHs 的分布

Fig. 2 Distribution of PAHs in the water of underground river

2.1.2 地下河水中多环芳烃的组成及来源分析

图3为青木关地下河水中 PAHs 的组成特征。从中可知, 无论旱季或雨季, 地下河水中 PAHs 均以 2~3 环为主, 其比例(质量分数)均高于 90%, 4 环所占比例很低。雨季地下河水中 2 环 PAHs 所占比例为 10%~20%, 3 环高达 80%~90%, 而旱季地下河水中 2 环 PAHs 所占比例增至 50%~60%, 3 环则降至 40%~50%, 即雨季 3 环 PAHs 的比例明显高于旱季, 而 2 环的比例则相应小于旱季。这主要与 PAHs 的迁移有关, 相对于 2 环 PAHs, 3 环 PAHs 憎水亲脂性更强, 在土壤中更难迁移。在强降雨期间, 一方面雨水将冲刷带走大量表层土壤中的 3 环 PAHs 进入落水洞, 从而汇入地下河水中, 另一方面岩溶区土层较薄, 降雨使土壤的渗透力增强, 3 环 PAHs 更易通过土壤、裂隙、溶缝等进入地下河, 从而出现雨季 3 环 PAHs 的比例明显高于旱季的现象。

环境中 PAHs 的来源主要包括化石燃料、生物质燃料的不完全燃烧和汽车尾气的排放, 以及原油在开采、运输、生产和使用过程中的泄漏及排污^[20]。母体 PAHs 中同分异构体由于具有相似的物理化学性质, 其在环境中的分配和稀释行为也相似, 所以同分异构体比值从排放源到受体环境能够保持一致, 因此已有较多学者运用同分异构体比值法分析环境中 PAHs 的来源^[21~25], 目前此比值法运用于 PAHs 污染源分析已比较成熟^[26]。常用的同分异构

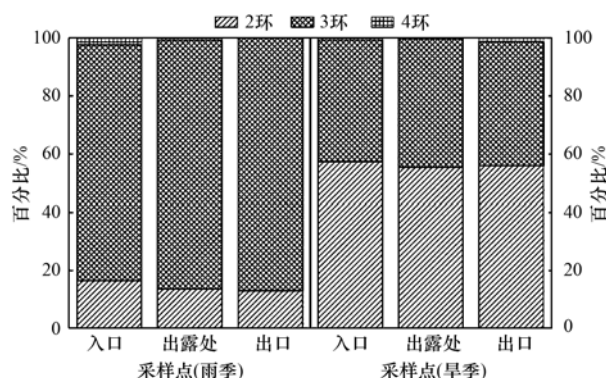


图3 地下河水中 PAHs 的组成

Fig. 3 Composition of PAHs in the water of underground river

体比值有 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chry})$ 、 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 和 $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BgP})$, 由于在地下河水中只检测到 2~3 环的 PAHs 和 4 环的 Fla、Pyr, 且 Ant 相对于 Phe 更易光解, 导致其来源指示误差较大, 所以在此仅运用 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值来判断 PAHs 来源。根据 Yunker 等^[27]的研究, $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) < 0.4$ 表明 PAHs 主要来自石油源, $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr}) > 0.5$ 表明 PAHs 主要来自煤和生物质的燃烧源, 比值介于 0.4~0.5 之间则为石油燃烧源。Pyr 在部分水样中低于检测限, Fla、Pyr 均有检出的水样中: 入口、出露处和出口 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值分别为 0.71、0.65 和 0.83, 由此可知, 地下河各采样点 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值均大于 0.5, 表明青木关地下河水中 PAHs 主要来源于煤和生物质的燃烧。据实地调查, 地下河流域人类活动以农业生产为主, 林地、水田和旱地面积占流域总面积的 90% 以上, 此地居民生活中均以木材、农作物秸秆等生物质为主要燃料, 其次, 也有部分居民将煤作为燃料, 这些物质燃烧过程中产生的 PAHs 应该是地下河水中 PAHs 的主要来源。

2.1.3 地下河水中多环芳烃污染水平

有研究者将水中溶解态 PAHs 污染分为 4 类: 微污染 ($10 \sim 50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、轻污染 ($50 \sim 250 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、中等污染 ($250 \sim 1000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和重污染 ($> 1000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)^[28]。按此分类标准, 结合表 1 可知, 雨季和旱季青木关地下河水中 PAHs 污染水平分别为中等污染和轻污染。

表 2 列出了我国饮用水水质标准、荷兰地下水水质标准及加拿大水质标准中规定的多环芳烃限值。根据以上标准, 结合表 1 可知, 所有水样中的 PAHs 和 BaP 均未超过我国生活饮用水卫生标准规定的限值, 地下河部分水样中 Nap、Phe、Ant、Fla

含量超过了荷兰地下水标准中规定的限值,地下河水中的所有 PAH 单体在采样期间均未超过加拿大水质标准限值.

总体上,青木关地下河水受到 PAHs 中轻度污染,水中部分低环 PAH 单体含量超标,相对于旱季,雨季地下河水中 PAHs 污染更严重.

表 2 多环芳烃水质标准/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Standards for water quality of PAHs/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

水质标准 ¹⁾	Nap	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	InP	DaA	BgP	PAHs
中国	— ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	2000
荷兰	100	20	20	5	—	2	2	—	1	1	0.4	—	2	—
加拿大	200	200	200	—	200	10	—	10	—	10	10	10	—	—

1) 中国 2006 年生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006); 荷兰地下水水质标准(1990); 加拿大水质标准(1991); 2) “—”表示空缺

2.2 地下河水中脂肪酸的分布特征及来源分析

2.2.1 地下河水中脂肪酸的组成及分布特征

表 3 为青木关地下河水中脂肪酸的含量统计结果. 从中可知,地下河水中脂肪酸碳数范围为 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{28}$,脂肪酸总量范围在 $3\,302 \sim 45\,254\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,平均值为 $14\,106\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中饱和直链脂肪酸、饱和支链脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的含量范围分别为 $2\,397 \sim 14\,457$ 、 $97.2 \sim 2\,465$ 、 $734 \sim 14\,528$ 和 $86.5 \sim 13\,804\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

图 4 为青木关地下河水中各脂肪酸的组成特征,从中可知,地下河水中脂肪酸组成以饱和直链脂肪酸为主,其所占比例范围为 $31.95\% \sim 75.77\%$,其次单不饱和脂肪酸比例范围在 $19.05\% \sim 34.74\%$ 之间,多不饱和脂肪酸(除雨季入口采样点)和支链脂肪酸所占比例均低于 10% . 与雨季相比较,旱季地下河水中饱和直链脂肪酸比例相对更大,而两种不饱和脂肪酸比例则相对更小.

表 3 青木关地下河水中脂肪酸含量¹⁾/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 3 Concentrations of fatty acids in waters of Qingmuguan underground river/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

脂肪酸 ¹⁾	雨季			旱季		
	入口	出露处	出口	入口	出露处	出口
SSFA	14 457	9 115	6 954	3 054	2 379	3 541
BSFA	2 465	760	202	97.2	102	128
MUFA	14 528	3 914	4 480	772	734	913
PUFA	13 804	670	1 261	130	86.5	91.4
T-FA	45 254	14 459	12 897	4 053	3 302	4 673

1) SSFA 表示“饱和直链脂肪酸”; BSFA 表示“饱和支链脂肪酸”; MUFA 表示“单不饱和脂肪酸”; PUFA 表示“多不饱和脂肪酸”; T-FA 表示“脂肪酸含量总量”

从脂肪酸的空间分布特征来看(表 3),雨季:青木关地下河水中脂肪酸的含量在入口、出露处和出口呈现依次降低的趋势,其中出露处和出口脂肪酸的含量较为接近,分别为 $14\,459\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12\,897$

$\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,但二者的含量明显低于入口(含量为 $45\,254\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),其主要原因可能是脂肪酸随地下河水运移过程中发生了降解. 从青木关地下河的相关研究可知^[14,19],地下河域岩溶管道水流畅通,且无岔道或大型溶潭,雨季地下河水主要来源于经入口落水洞流入地下河的地表径流. 脂肪酸水样是在强降雨之后进行采集的,这时地下河水的流量、流速相对降雨期间显著减小,为脂肪酸发生降解提供了条件. 与饱和脂肪酸相比,不饱和脂肪酸在环境中稳定性差,更容易被降解,因此利用 UFA/SFA(不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸)比值可以指示脂肪酸的降解程度^[29]. 地下河水中入口 UFA/SFA 比值为 1.67 ,而出口岩溶泉中该比值下降到 0.80 ,表明脂肪酸随地下河水运移过程中明显发生了降解. 旱季:地下河水中入口、出露处和出口脂肪酸的含量较为接近,

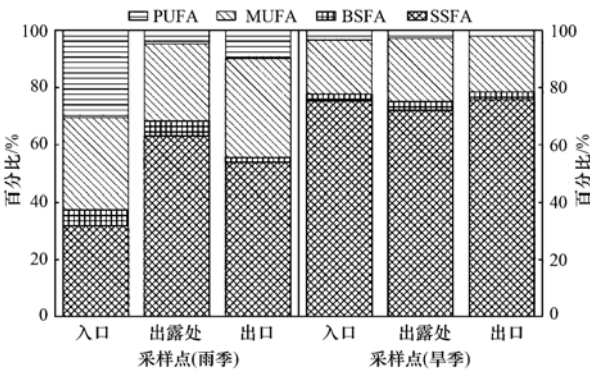


图 4 地下河水中脂肪酸的组成

Fig. 4 Composition of Fatty Acids in the water of underground river

分别为4 053、3 302和4 673 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。旱季地下河水主要来源于地表下渗的裂隙水^[19],各采样点的UFA/SFA 比值均在 0.30 左右,表明地下河水中脂肪酸的分布可能主要与其来源途径有关。总体上,据表 3 可知,青木关地下河水中脂肪酸的含量也表现为雨季显著高于旱季,这可能主要与季节有关。相对于旱季,地下河流域雨季气温高,降雨丰富,有利于生物体生长,流域内生物体是地下河水中脂肪酸的主要来源,因此,雨季地下河水中脂肪酸含量高

于旱季。

图 5 为各水样中饱和直链脂肪酸单体的含量组成,从中可知,地下河水中饱和直链脂肪酸的碳数分布范围为 $\text{C}_{10:0} \sim \text{C}_{28:0}$,以 $\text{C}_{16:0}$ 含量最高(范围在 2 180 ~ 14 456 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间),为主峰碳,其次 $\text{C}_{18:0}$ 含量较高。饱和直链脂肪酸呈现为单峰型分布,低碳数化合物(≤ 20)含量显著高于高碳数,高碳数单体中以 $\text{C}_{21:0}$ 和 $\text{C}_{22:0}$ 含量相对较高,低碳数饱和直链脂肪酸表现出明显的偶碳优势。

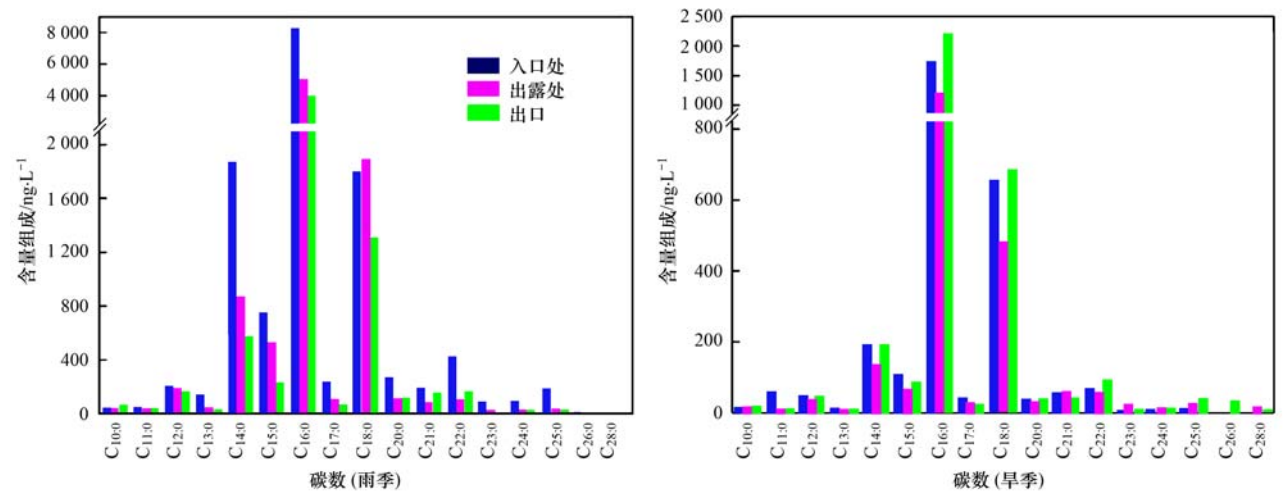


图 5 各水样中饱和直链脂肪酸单体的含量

Fig. 5 Contents of saturated straight chain Fatty Acids monomers in various water samples

2.2.2 地下河水中脂肪酸的来源分析

脂肪酸广泛存在于生物体中,是一种有效的藻类、细菌及高等植物等有机体的生物标志物^[30],本研究将结合脂肪酸的含量组成及特征指数进行有机质来源分析。根据 Bourbonniere 等^[31]的研究, TAR_{FA} [$\text{TAR}_{\text{FA}} = (\text{C}_{24:0} + \text{C}_{26:0} + \text{C}_{28:0})/(\text{C}_{12:0} + \text{C}_{14:0} + \text{C}_{16:0})$] 值可用于区分总脂肪酸组成中陆源输入和水生生物源输入的比例。

此外,也有研究以脂肪酸 $\text{L}/\text{H}(\sum \text{C}_{21:0}^-/\sum \text{C}_{21:0}^+)$ 值和 P_{aq} [$P_{\text{aq}} = (\text{C}_{24:0} + \text{C}_{26:0} + \text{C}_{28:0})/(\text{C}_{14:0} + \text{C}_{16:0} + \text{C}_{18:0})$] 值来反映陆源输入和内源输入相对含量的变化^[32]。从表 4 可知,青木关地下河水中脂肪酸的 TAR_{FA} 值介于 0.01 ~ 0.02 之间, L/H 和 P_{aq} 值的变化范围分别为 16.0 ~ 49.6 和 0 ~ 0.02,表明地下河水中脂肪酸均以内源输入为主,存在少量陆源输入。

表 4 青木关地下河水中脂肪酸分子特征指数¹⁾

Table 4 Molecular characteristic indices of fatty acids in waters of Qingmuguan underground river

脂肪酸	雨季			旱季		
	入口	出露处	出口	入口	出露处	出口
TAR_{FA}	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
L/H	17.2	49.6	28.8	32.4	16.0	16.5
P_{aq}	0	0.01	0.02	0.01	0	0.01
$\text{C}_{\text{细菌}}/\text{T-FA}/\%$	6.49	8.21	5.61	7.48	7.86	7.23
$\text{C}_{18:2\omega6}/\text{PUFA}/\%$	43.4	68.0	56.9	65.0	61.9	63.2

1) $\text{C}_{\text{细菌}} = \sum \text{BSFA}(\text{C}_{15} \sim \text{C}_{19}) + \text{C}_{15:0} + \text{C}_{17:0} + \text{C}_{18:1\omega7}$

一般认为, $\text{C}_{12:0} \sim \text{C}_{20:0}$ 短链饱和脂肪酸主要来自浮游生物和细菌^[7]。有研究发现以 $\text{C}_{16:0}$ 、 $\text{C}_{18:0}$ 为主,含量丰富且具偶碳优势的 $\text{C}_{12:0} \sim \text{C}_{20:0}$ 偶碳数脂

肪酸主要来源于淡水和湖泊中的藻类表层叶蜡^[33],从饱和直链脂肪酸单体的含量组成(图 5)可知,地下河流域水中的藻类是河水中 $\text{C}_{12:0} \sim \text{C}_{20:0}$ 偶碳数脂

肪酸的主要来源. 对单体脂肪酸来说, $C_{15} \sim C_{19}$ 支链脂肪酸是细菌的主要组成成分, 此外, 奇数直链饱和脂肪酸(主要是 $C_{15,0}$ 和 $C_{17,0}$) 及 $C_{18,1\omega7}$ 也来源于细菌^[7,34], 本研究将这三类脂肪酸定义为细菌源脂肪酸, 从表 4 可知, 地下河水中细菌源脂肪酸占总脂肪酸的比重范围在 5.61% ~ 8.21% 之间. 不饱和脂肪酸除 $C_{18,1\omega7}$ 外, 主要来自藻类^[6], 本研究中单不饱和脂肪酸以 $C_{16,1\omega7}$ 、 $C_{16,1\omega9}$ 、 $C_{18,1\omega7}$ 和 $C_{18,1\omega9}$ 为主, 其中 $C_{16,1\omega9}$ 为主要来源于硅藻的脂肪酸^[35], $C_{16,1\omega7}$ 和 $C_{18,1\omega9}$ 来自硅藻、绿藻、蓝藻等混合源^[36]. 多不饱和脂肪酸中只检出了 C_{16} 、 C_{18} 、和 C_{20} , 其中 $C_{18,2\omega6}$ 在多不饱和脂肪酸中所占比重均大于 40% (表 4), $C_{18,3\omega3}$ 、 $C_{20,5\omega3}$ 等所占比重较小, 有研究认为 $C_{18,2\omega6}$ 和 $C_{18,3\omega3}$ 是绿藻的特征脂肪酸^[37]. $C_{20,5\omega3}$ 主要来自硅藻或鞭毛藻, 由于水样中未检测出 $C_{22,6\omega3}$, 表明地下河水中的 $C_{20,5\omega3}$ 以硅藻来源为主^[38]. 与短链脂肪酸一起检测出来的长链饱和脂肪酸($C_{22,0} \sim C_{28,0}$) 含量较低, 主要来源于陆地高等植物^[39]. 综合分析认为, 青木关地下河水中的脂肪酸主要来自该流域内硅藻、绿藻等水生藻类和细菌, 其中以水生藻类的贡献占主导.

3 结论

(1) 青木关地下河水中 PAHs 和脂肪酸的含量范围分别为 $77.3 \sim 702 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3\ 302 \sim 45\ 254 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 组成上, PAHs 以 2 ~ 3 环为主, 其比例高于 90%, 雨季 3 环 PAHs 的比例明显高于旱季, 脂肪酸碳数范围为 $C_{10} \sim C_{28}$, 以饱和直链脂肪酸为主, 其次为单不饱和脂肪酸. 地下河水受到 PAHs 中轻度污染, 相对于旱季, 雨季污染更严重.

(2) 分布特征上, 雨季: 在地下河域单一岩溶管道背景下, 地下河水中 PAHs 受季节性强降水影响, 其含量在各采样点差异较小, 脂肪酸随地下河水运移过程中发生降解, 地下河水中其含量在入口、出露处和出口呈现依次降低的趋势, 其中出露处和出口脂肪酸的含量较为接近. 旱季: 岩溶裂隙水为地下水的主要补给源, 地下河水中 PAHs 含量在入口、出露处和出口呈现先降后升的趋势, 脂肪酸含量在各采样点较为接近. 总体上, 地下河水中 PAHs 和脂肪酸的含量都表现为雨季显著高于旱季.

(3) 相关分析表明, 青木关地下河水中 PAHs 主要来源于该河流域煤和木材、农作物秸秆等生物质的燃烧, 脂肪酸主要来自该流域内硅藻、绿藻等

水生藻类和细菌, 其中以水生藻类的贡献占主导.

致谢: 衷心感谢西南大学地理科学学院赵瑞一、吕现福、余琴、于正良、刘跃等在野外采样过程中的大力帮助!

参考文献:

- [1] 梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 等. 青木关地下河系统中不同含水介质下正构烷烃对比研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2857-2862.
- [2] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环: 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] 杨平恒, 袁道先, 任幼蓉, 等. 川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中 NO_3^- 的存储和运移[J]. 环境科学, 2012, **33**(9): 3124-3131.
- [4] 何守阳, 朱立军, 董志芬, 等. 典型岩溶地下水系统地球化学敏感性研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(5): 1176-1182.
- [5] Göppert N, Goldscheider N. Solute and colloid transport in karst conduits under low-and high-flow conditions[J]. Groundwater, 2008, **46**(1): 61-68.
- [6] 彭溶. 应用脂类化合物研究北黄海沉积物有机碳的埋藏特征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [7] 李凤. 东海赤潮高发区与舟山群岛沉积物中脂类物质的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [8] Liu F, Yang Q S, Hu Y J, et al. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, **84**(1-2): 401-410.
- [9] Aziz F, Syed J H, Malik R N, et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Soan River, Pakistan: insights into distribution, composition, sources and ecological risk assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **109**: 77-84.
- [10] Lu Y H, Canuel E A, Bauer J E, et al. Effects of watershed land use on sources and nutritional value of particulate organic matter in temperate headwater streams[J]. Aquatic Sciences, 2014, **76**(3): 419-436.
- [11] Lazzara R, Fernandes D, Faria M, et al. Changes in lipid content and fatty acid composition along the reproductive cycle of the freshwater mussel *Dreissena polymorpha*: its modulation by clofibrate exposure[J]. Science of the Total Environment, 2012, **432**: 195-201.
- [12] 汪智军, 杨平恒, 旷颖伦, 等. 基于 ^{15}N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3548-3554.
- [13] 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 等. 降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 123-130.
- [14] 杨平恒, 旷颖伦, 袁文昊, 等. 降雨条件下典型岩溶流域地下水中的物质运移[J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3249-3255.
- [15] 杨平恒, 袁道先, 袁文昊, 等. 以 PCA 揭示降雨期间岩溶地下水水文地球化学的形成[J]. 科学通报, 2010, **55**(9): 788-797.

- [16] 杨平恒, 罗鉴银, 彭稳, 等. 在线技术在岩溶地下水示踪试验中的应用——以青木关地下河系统岩口落水洞至姜家泉段为例[J]. 中国岩溶, 2008, **27**(3): 215-220.
- [17] 汪智军. 青木关岩溶流域水-土系统碳氮同位素特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [18] 苟鹏飞, 蒋勇军, 扈志勇, 等. 典型岩溶地下水系统暴雨条件下水文水化学动态变化研究[J]. 水文地质工程地质, 2010, **37**(5): 20-25.
- [19] 贺秋芳, 杨平恒, 袁文昊, 等. 微生物与化学示踪岩溶地下水补给源和途径[J]. 水文地质工程地质, 2009, **36**(3): 33-38.
- [20] 师阳, 孙玉川, 梁作兵, 等. 重庆金佛山土壤中 PAHs 含量的海拔梯度分布及来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1417-1424.
- [21] Alam M J, Yuan D X, Jiang Y J, *et al.* Sources and transports of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Nanshan Underground River, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, **71**(4): 1967-1976.
- [22] 孙玉川, 沈立成, 袁道先. 表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2091-2098.
- [23] Chen S J, Luo X J, Mai B X, *et al.* Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the pearl river estuary and the Northern South China Sea[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 709-714.
- [24] Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources[J]. Environmental Pollution, 2012, **162**: 110-119.
- [25] 孔祥胜, 祁士华, Oramah I T, 等. 广西大石围天坑群地下河水中多环芳烃的污染特征[J]. 环境科学, 2011, **32**(4): 1081-1087.
- [26] 蓝家程. 岩溶地下水系统中多环芳烃的迁移、分配及生态风险研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [27] 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.
- [28] 陈宇云. 钱塘江水体中多环芳烃的时空分布, 污染来源及生物有效性[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [29] 梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 等. 重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化[J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3213-3219.
- [30] Hu J F, Zhang H B, Peng P A. Fatty acid composition of surface sediments in the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2006, **66**(1-2): 346-356.
- [31] Bourbonniere R A, Meyers P A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie[J]. Limnology and Oceanography, 1996, **41**(2): 352-359.
- [32] 房吉敦, 吴丰昌, 熊永强, 等. 滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征[J]. 地球化学, 2009, **38**(1): 96-104.
- [33] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes[J]. Organic Geochemistry, 2003, **34**(2): 261-289.
- [34] Zou L, Sun M Y, Guo L D. Temporal variations of organic carbon inputs into the upper Yukon River: evidence from fatty acids and their stable carbon isotopic compositions in dissolved, colloidal and particulate phases[J]. Organic Geochemistry, 2006, **37**(8): 944-956.
- [35] Lebreton B, Richard P, Galois R, *et al.* Trophic importance of diatoms in an intertidal *Zostera noltii* seagrass bed: evidence from stable isotope and fatty acid analyses[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2011, **92**(1): 140-153.
- [36] 张玉君, 潘进芬, 蒲新明. 海洋浮游植物的脂肪酸: 组成、功能及其生态学意义[J]. 海洋通报, 2011, **30**(1): 113-120.
- [37] Khotimchenko S V, Vaskovsky V E, Titlyanova T V. Fatty acids of marine algae from the Pacific coast of North California[J]. Botanica Marina, 2002, **45**(1): 17-22.
- [38] Budge S M, Parrish C C, Mckenzie C H. Fatty acid composition of phytoplankton, settling particulate matter and sediments at a sheltered bivalve aquaculture site[J]. Marine Chemistry, 2001, **76**(4): 285-303.
- [39] Ishiwatari R, Yamamoto S, Shinoyama S. Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 Kyr: a comparison with pollen records[J]. Organic Geochemistry, 2006, **37**(12): 1787-1802.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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