

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第3期

Vol.33 No.3

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究 陈颖军,蔡伟伟,黄国培,李军,张干(673)

天山典型冰川区雪冰中碳质气溶胶浓度特征研究 王圣杰,张明军,王飞腾,李忠勤(679)

兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究 赵素平,余晔,陈晋北,刘娜,何建军(687)

不同交通状况下道路边大气颗粒物数浓度粒径分布特征 杨柳,吴焯,宋少洁,郝吉明(694)

南京市夏季大气气溶胶新粒子生成事件分析 王红磊,朱彬,沈利娟,康汉青,刁一伟(701)

西北干旱区降水中 $\delta^{18}O$ 变化特征及其水汽输送 李小飞,张明军,李亚举,王圣杰,黄小燕,马潜,马雷宁(711)

海南东部河口和近岸海域总溶解态无机砷的分布及季节变化 曹秀红,任景玲,张桂玲,张金娥,杜金洲,朱德弟(720)

大辽河口痕量元素砷的河口混合行为 简慧敏,姚庆祯,于立霞,田琳(727)

渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价 徐亚岩,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁(732)

青岛近岸表层海水中PAHs的分布特征及物源初步解析 李先国,邓伟,周晓,唐旭利,魏新运,王岩(741)

广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降 孔祥胜,祁士华,黄保健,张原,李杰(746)

上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别 董辰寅,张卫国,王冠,马鸿磊,刘圆,刘莹,叶雷平,俞立中(754)

溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用 王树芳,王丽亚,王晓红,林沛,刘久荣,辛宝东,贺国平(760)

地下水污染风险评估中特征污染物量化方法探讨 王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(771)

用于地下水回灌的再生水预处理工艺研究 高滢滢,张薛,赵璇,赵刚(777)

菲律宾蛤仔养殖对胶州湾沉积物-水界面生源要素迁移的影响 邓可,刘素美,张桂玲,陆小兰,张经(782)

南京市九乡河流域景观格局空间分异对河流水质的影响 胡和兵,刘红玉,郝敬锋,安静(794)

上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征 王楠,毛亮,黄海波,张进忠,周培(802)

不同粒径地表街尘中重金属在径流冲刷中的迁移转化 何小艳,赵洪涛,李叙勇,连宾,王小梅(810)

新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究 何丽君,马邕文,王金泉,李东亚,王艳(817)

改性膨润土应急截留液态有机物的性能及机制 李宇,刘贤君,张兴旺,雷乐成(825)

卵圆卡盾藻香港株过氧化氢产生的影响因素研究 江涛,吴霓,钟艳,江天久(832)

芽孢杆菌B1胞外活性物质对球形棕囊藻的溶藻特性研究 李蕾,赵玲,尹平河(838)

底泥对洋河水库微囊藻和鱼腥藻生长影响的研究 储昭升,张玉宝,金相灿,徐颖,杨红君(844)

新型无极准分子光源深度处理水相中含N-杂环化合物 叶招莲,汪斌,路娟娟,李峰,张仁熙(849)

La/Ce掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究 郑辉,戴启洲,王家德,陈建孟(857)

DTT对三苯基甲烷染料脱色的研究 潘涛,刘大伟,任随周,郭俊,孙国萍(866)

pH及络合剂对亚铁活化 $S_2O_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究 张成,王金泉,马邕文,王艳,黄明智,兰明(871)

臭氧降解高浓度腐殖酸动力学 郑可,周少奇,杨梅梅(879)

采用体积信息熵表征颗粒污泥系统稳定性及其稳定机制 李志华,姬晓琴,李胜,谢磊,赵海龙,王晓昌(885)

活性污泥的理化性质与絮凝调理投药量的关系 李婷,王毅力,冯晶,徐萌(889)

不同颗粒龄的好氧颗粒污泥性能的研究 周曼,杨昌柱,濮文虹,罗应东,龚建宇(896)

颗粒粒径与数量对硝化与反硝化过程的影响 李志华,曾金锋,李胜,姬晓琴,王晓昌(903)

氧化沟不同曝气模式对氮磷去除性能的优化与比较 郭昌梓,彭党聪,陈雪梅,王丹(910)

生物沥浸的酸化效应对城市污泥脱水性能的影响 朱海凤,周立祥,王电站(916)

2种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物研究 钱殷,全向春,裴元生,马景赞,陶锬(922)

微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响 范分良,黄平容,唐勇军,李兆君,梁永超(932)

干旱沙区人工固沙植被演变过程中土壤有机碳氮储量及其分布特征 贾晓红,李新荣,周玉燕,李元寿(938)

密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究 王淑芳,王效科,欧阳志云(946)

外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响 莫艳华,汤佳,张仁铎,李方舟(952)

低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用 姚佳佳,康福星,高彦征(958)

液固比对土壤洗涤去除多环芳烃效果的影响 吴威,姜林,陈家军,彭胜(965)

基于PPI的土地利用优化研究 武晓峰,李婷(971)

若尔盖高原湿地藻类多样性研究 陈曦,刘如钢,王艳芬,张洪勋(979)

3种杀真菌剂对AM真菌侵染和黄芩生长的影响 贺学礼,王平,马丽,孟静静(987)

崇明东滩夏季沉积物厌氧氨氧化菌群落结构与空间分布特征 郑艳玲,侯立军,陆敏,谢冰,刘敏,李勇,赵慧(992)

厌氧条件下2,2',4,4'-四溴联苯醚的微生物降解 卢晓霞,陈超琪,张姝,欧阳,尹力,吴蔚(1000)

重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响 熊士昌,尹华,彭辉,何宝燕,龙焰,叶锦韶,张娜,彭素芬(1008)

有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究 林玉珍,曾光明,张娉,陈明,蒋敏,张嘉超,鲁伦慧,刘利锋(1015)

高效木薯渣分解复合菌群RXS的构建及其发酵特性研究 何江,毛忠贵,张庆华,张建华,唐蕾,张宏建(1020)

四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征 童子林,刘元璐,胡真虎,袁守军(1028)

上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究 陈闯,邓良伟,信欣,郑丹,刘刘,孔垂雪(1033)

《环境科学》征稿简则(878) 《环境科学》征订启事(1007) 信息(759, 770, 870, 1027)

广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降

孔祥胜^{1,2,3}, 祁士华², 黄保健¹, 张原², 李杰¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 2. 中国地质大学(武汉)教育部生物地质和环境地质重点实验室, 武汉 430074; 3. 中国地质科学院岩溶生态系统与石漠化治理重点开放实验室, 桂林 541004)

摘要: 为研究大气多环芳烃(PAHs)的沉降对广西乐业大石围天坑群喀斯特生态环境的影响,选择典型的大石围天坑,采用大气干湿采样器分季节进行了为期 1 a(2007-03~2008-03)的大气干湿沉降样品采集,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定了 16 种 PAHs 优先控制污染物. 结果表明,大气干湿沉降中 PAHs 的干湿沉降通量为 $132.36 \sim 1\,655.27 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 平均值为 $855.00 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 大石围天坑的 PAHs 沉降量为 $51.98 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$; PAHs 的组成以苯并[b]荧蒽、蒽、苯并[a]芘、苯并[k]荧蒽、葱、菲、萘 7 种为主, 占总量 PAHs 的 78.5%; 大气 PAHs 沉降通量的空间分布为东垭口 > 南垭口 > 西峰 > 北垭口; 不同季节的沉降通量为春季 > 夏季 > 秋季 > 冬季, 春、夏季 PAHs 沉降通量高于秋、冬季 4.6 倍, 春、夏季以 4~6 环 PAHs 为主, 而秋、冬季以 2~3 环 PAHs 为主; 研究区大气 PAHs 沉降通量与降雨量、风向、风速、温度气象因子及污染源的方位密切相关; 大石围天坑群大气 PAHs 沉降通量在春季、夏季呈季节性增高可能来源于高气温、低海拔的广西工业发达地区.

关键词: 多环芳烃; 喀斯特; 大石围天坑; 大气干湿沉降; 广西乐业

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)03-0746-08

Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi

KONG Xiang-sheng^{1,2,3}, QI Shi-hua², HUANG Bao-jian¹, ZHANG Yuan², LI jie¹

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, Ministry of Education, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China; 3. Key Open Laboratory of Karst Ecosystem and Rocky Desertification Control, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to understand atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons impact on ecological environment of Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye County, Guangxi (National Geological Park), the dry and wet deposition samples around Dashiwei Tiankeng were collected by season for a year, and were analyzed utilizing GC-MS for 16 EPA PAHs. The results showed that PAH depositional fluxes ranged from $132.36 \sim 1\,655.27 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, with an average value of $855.00 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. Weight of PAHs which deposited into Dashiwei Tiankeng was $51.98 \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$, and the dominant PAH compounds are benzo[b]fluoranthene, chrysene, benzo[a]pyrene, benzo[k]fluoranthene, anthracene, phenanthrene and naphthalene. Spatial distribution of PAHs around Dashiwei Tiankeng was: the east valley entrance > the south valley entrance > the north valley entrance > the west peak; seasonal variability of PAH depositional fluxes was: spring > summer > autumn > winter. Deposition fluxes of PAHs were 4.6 times higher in spring and summer than those in autumn and winter. The dominant PAH compounds were 4-6 rings PAHs in spring and summer, but the dominant PAH compounds were 2-3 rings PAHs in autumn and winter. PAH depositional fluxes in this study area were closely related with precipitation, wind direction, temperature, wind speed and location of pollution sources. PAHs increased in spring and summer in Dashiwei Karst Tiankeng Group, this could be transported by atmospheric movement from higher air temperature and lower elevation areas where industry developed in Guangxi.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); karst; Dashiwei Tiankeng; dry and wet depositions; Leye Guangxi

多环芳烃(PAHs)是持久性有机污染物(POPs)的重要组成部分之一,是最早被发现的致癌有机化合物^[1],在环境中具有广泛的分布. 多环芳烃经大气干湿沉降作用进入地表土壤、水体和生物体等环境介质中,通过食物链对生态系统和人类健康造成潜在的威胁^[2]. 对于远离污染源、相对洁净的地区,大气传输与干湿沉降是环境中 PAHs 的最主要来源过程^[3~6]. 在大气中,2~3 环的 PAHs 更多地存在于气相中,而 4~6 环的 PAHs 则更多地吸附在颗粒物

上^[7]. 与其他地区相比,喀斯特地区具有特殊的地表和地下双层空间环境^[8],由于地下与地表存在温度差异,形成类似偏远地区如北极^[9]、南极^[10]、青藏高原^[11]以及冰川^[12]等特色地域的 POPs“冷陷阱效应”. 喀斯特山区生态环境犹如沙漠一样具有脆弱

收稿日期: 2011-04-26; 修订日期: 2011-09-06

基金项目: 中国地质科学院岩溶地质研究所所控项目(200720); 国家自然科学基金项目(40473043)

作者简介: 孔祥胜(1965~),男,博士研究生,高级工程师,主要研究方向环境有机污染化学, E-mail: karstkxs@126.com

性,并有独特的地下洞穴生物多样性^[13,14],一旦遭受破坏则难以修复。漏斗是喀斯特区最普遍的形态之一,常与地下河或洞穴相连接,广西大石围天坑群是典型的巨大塌陷型漏斗,PAHs 可通过大气干湿沉降随气流传输至地下河或洞穴中,进而影响地下生态系统。目前,偏远山区喀斯特地域 PAHs 的大气干湿沉降研究尚未见报道。前期,Theodore 等^[15]对广西乐业大石围漏斗(天坑)群土壤中 PAHs 作了初步研究表明,由于喀斯特天坑内、外形成的温度差异,坑底浓度高于坑口,对 POPs 具有冷凝作用。为了进一步地研究大气传输的 PAHs 对偏远的、相对低气温、高海拔的大石围天坑群生态环境的影响,本研究选择广西乐业大石围天坑为地点,布设 5 个大气干湿沉降采样点,分季节进行了为期 1 a 的连续观测、采样和测试,探讨了喀斯特天坑群 PAHs 大气干湿沉降通量、组成、来源及其影响因素,以期为保护西南喀斯特山区生态环境提供基础研究。

1 研究区域概况

大石围天坑群位于广西乐业县,地处我国三大地形阶梯中第二阶梯的贵州高原向广西盆地倾降过渡的斜坡地带,海拔高程在 900 ~ 1 500 m 之间,

属于高峰丛深洼地岩溶地貌。研究区距离北回归线(23°26'21.45")北侧约 160 km。大石围天坑群东南方向直线距离广西首府南宁市 300 km、百色市 100 km、乐业县城 11 km;西北方向直线距离贵州省首府贵阳市 210 km。研究区域发育有广西四大地下河之一的百朗地下河,强烈的地下河与碳酸盐岩的溶蚀作用发育了大石围塌陷型天坑群 28 个。大石围天坑呈梨状,四周直立封闭,最大深度 613 m,东西长 600 m,南北宽 420 m,顶部面积 $1.67 \times 10^5 \text{ m}^2$,底部面积 $1.05 \times 10^5 \text{ m}^2$,容积 $7.475 \times 10^7 \text{ m}^3$ 。乐业县大石围天坑群集中分布区月平均温度 7.5 ~ 23.4℃,年平均气温 16.6℃;年平均雨日 185 d,降雨量 1 400 mm;年平均日照 1 446 h,日照率 32%。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2007 年 3 月 ~ 2008 年 3 月,对大石围天坑分季节进行一个环境年的大气干湿沉降观测采样,在大石围顶部周围分别布设东垭口(E)、北垭口(N)、西峰(W)、南垭口西侧(S1)、南垭口东侧(S2) 5 个采样点,海拔高程分别为 1 425、1 410、1 256、1 281、1 277 m。大气干湿采样器的漏斗直径为 16 cm,距离

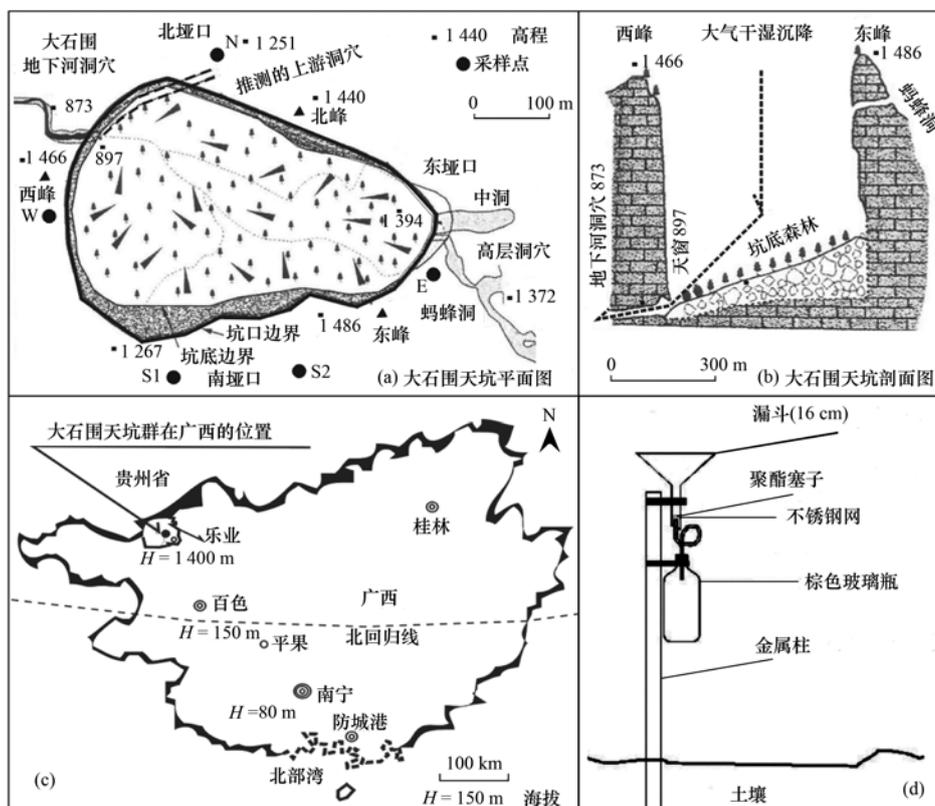


图 1 大气干湿沉降采样点布设和采集装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling locations and the dry and wet deposition sampler

地面 1 m; 玻璃瓶容积为 2 500 mL, 内加 50 mL 去离子水和 20% 硫酸铜 5 mL 做杀菌剂和抑制藻类生长, 并用锡箔包裹遮光. 本研究共采集到大气干湿沉降样品 16 个, 样品采集后现场迅速包装密封, 带回实验室进行液固分离, 将降水和降尘样品于 -20°C 冷冻保存至分析. 采样点布设及大气干湿采样装置见图 1(a)、1(d). 相似的采样装置和程序见文献 [5, 16].

2.2 材料与分析

2.2.1 主要试剂与标准

有机试剂: 二氯甲烷和正己烷(农残级)、丙酮(HPLC 级); 无水硫酸钠(分析纯), 在 450°C 的马弗炉中焙烧 4 h, 干燥备用; 硅胶、氧化铝: 100~200 目(层析用), 用二氯甲烷经索氏提取器抽提 72 h 后, 60°C 下烘干, 硅胶在 180°C 、氧化铝在 240°C 分别活化 12 h, 待冷至室温时再加入其重量的 3% 的去离子水降活性, 平衡后储于干燥器中备用. PAH 回收指示物(美国 Supco): 含二氢苊- d_{10} 、萘- d_8 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 和芘- d_{12} . 内标标准: 六甲基苯.

2.2.2 样品的提取和净化

将干湿沉降样品用石英过滤器进行降尘与降水的分离, 降尘放置于干燥器中干燥后称重, 通过过滤前后重量获得降尘的净重. 每个样品取样 1 000 mL, 分 2 次进行, 每次 500 mL, 准确量取降水于分液漏斗中, 加入 25 mL 二氯甲烷及 PAH 回收率指示物(二氢苊- d_{10} 、萘- d_8 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} 和芘- d_{12}), 充分混合摇匀后静置分层, 用无水硫酸钠漏斗将二氯甲烷相分离到平底烧瓶中, 再加入 25 mL 二氯甲烷重复上述操作萃取 3 次. 最后用二氯甲烷淋洗无水硫酸钠, 淋洗液也一并收集于平底烧瓶中. 将收集到的液体旋转浓缩至约 2 mL, 加入 1 mL 的正己烷后, 用硅胶/氧化铝层析柱(1 cm 内径) 净化(层析柱为干法装柱, 由下至上装入 6 cm 的硅胶及 3 cm 的氧化铝). 浓缩液过柱分离后, 用 25 mL 的二氯甲烷/正己烷(2:3, 体积比) 混合液淋洗柱体, 过柱后的液体再继续浓缩至 0.5 mL, 然后转移至 2 mL 的细胞瓶中, 氮吹至 0.2 mL, 加入 4 μL 内标物(六甲基苯)放入冰箱中待测. 采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 6890N GC/5975MSD) 定量分析.

降尘样品连同石英过滤器, 加入 120 mL 二氯甲烷及 PAH 回收率指示物, 采用索氏萃取法用二氯甲烷循环蒸馏 24 h, 同时在使用收集样品的烧瓶中加入铜片脱硫, 萃取物被浓缩至 5 mL, 以下步骤同降水分析.

16 种 PAHs 测试指标为: 2~3 环为萘(Nap)、蒽(An)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒹(Ant)、芘(Per)、苊(Chr)、苯并[a]芘(BaP)、苯并[b]芘(BbP)、苯并[k]芘(BkP), 5 环为苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]芘(DaP), 六环为苯并[ghi]芘(BgP).

2.2.3 质量控制与质量保证

实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施参见文献[17]. 整个分析过程按方法空白、加标空白、基质加标及平行样进行质量保证和质量控制. 方法空白样为每批样品分析一个空白样, 空白样中没有目标化合物, 均低于检出限; 每个样品在萃取或索氏抽提前加入回收率指示物来控制样品制备损耗和基质影响, 回收率平均值应为 82%, 范围为 72%~102%; 样品的平行性控制在 20% 以内; 方法检出限为 $0.1 \sim 1.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 结果与讨论

3.1 大气干湿沉降物 PAHs 的沉降通量和组成

大石围天坑大气干湿沉降物中 PAHs 的沉降通量见表 1. 大气干湿沉降物中全部 16 种 PAHs 均被检出, 除茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]芘、苯并[ghi]芘这 3 种化合物检出率分别为 87.5%、56.2% 和 79.9% 外, 其余 13 种检出率均为 100%, 说明 PAHs 的检出率较高.

根据距离大石围天坑群 11 km 的乐业县城多年月平均降雨量计算, 春、夏、秋、冬季平均降雨量分别为 360、723、243、45 mm, 对应季节大气降水中 \sum PAHs 浓度分别为 615.91、310.43、95.87、108.81 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 春、夏、秋、冬季大气降尘的沉降通量分别为 0.258、0.021、0.056、0.134 $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 全年降尘沉降通量为 42.68 $\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$. 春、夏、秋、冬季降尘中 \sum PAHs 浓度分别为 3 470.64、13 980.40、7 028.00、854.02 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 6 333.27 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 此值远小于何星存等^[18]报道的广西柳州市大气颗粒物中的 \sum PAHs 浓度(432.41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 其中夏季降尘中 \sum PAHs 浓度最高; 经计算, 春、夏、秋、冬季大气干湿沉降中 \sum PAHs 的沉降通量分别为 1 655.27、1 152.79、479.57、132.36 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值为 855.00 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [312.1 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$]. 其中 2~3 环的为 310.03 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 4 环的为 415.94

表 1 大石围天坑大气干湿 PAHs 沉降通量/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$

Table 1 Dry and wet depositions fluxes of PAHs from Dashiwei Tiankeng/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$

PAHs	春季	夏季	秋季	冬季
Nap	76.18	115.45	73.26	7.49
Acy	8.04	9.54	8.02	1.08
Ace	5.16	8.40	5.09	1.62
Flu	10.07	11.50	55.86	5.36
Phe	58.20	83.05	134.98	29.81
Ant	70.21	88.35	141.54	31.37
FlA	94.85	61.56	28.87	15.18
Pyr	40.83	49.73	15.97	8.99
BaA	85.94	56.76	4.28	3.50
Chr	229.74	150.90	4.77	3.16
BbF	427.11	230.48	1.94	7.33
BkF	202.96	128.94	1.74	8.66
BaP	232.89	131.39	2.51	6.56
InP	37.41	7.25	0.46	0.97
DaA	28.87	5.74	0.01	0.42
BgP	46.75	13.71	0.25	0.86
\sum PAHs	1 655.27	1 152.79	479.57	132.36
2~3 环 \sum PAHs	322.73	377.85	447.62	91.90
4 环 \sum PAHs	986.59	616.80	28.73	31.63
5~6 环 \sum PAHs	345.94	158.10	3.23	8.82

$\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 5~6 环的为 $129.02 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. 按大石围天坑顶部面积 $1.67 \times 10^5 \text{ m}^2$ 计算, 研究期间经大气降水和降尘沉降到大石围天坑内的 \sum PHAs 沉降量为 51.98 g.

如图 2 所示, 大气干湿沉降 PAHs 的成份谱, 主要以苯并[b]荧蒹(19.5%)、蒽(11.4%)、苯并[a]

芘(10.9%)、苯并[k]荧蒹(10.0%)蒽(9.7%)、菲(9.0%)、萘(8.0%)为主. 最大值出现在春季, 最小值为冬季. 国际癌症研究机构(IARC)提出的 6 种潜在致癌物 BaA、BbF、BkF、BaP、InP 和 DbA 的沉降通量为 $403.54 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 占总沉降通量的 47.2%.

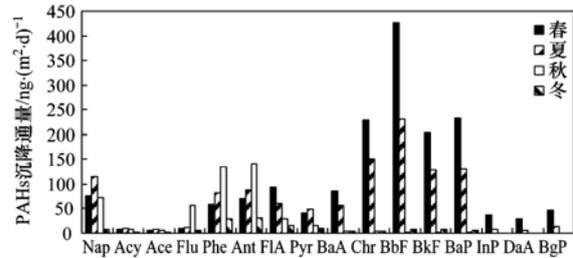


图 2 大气干湿沉降物中 PAHs 的成份谱

Fig. 2 Components of 16 PAHs in the wet and dry deposition

与国内外其他地区相比(见表 2), 本研究扣除易挥发的 Nap 后, 大气降尘中 \sum PAHs (15) 的沉降通量为 $124.87 \sim 1 579.09 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [平均值为 $824.95 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]. 与城市(市郊)和工业区域相比, 明显低于我国的广州、华北地区、北京东南郊, 与韩国 Gijiang-Gun、Daeyeon-dong、法国巴黎市区相当, 高于香港和法国巴黎郊区. 与特殊地域的极地、冰川、欧洲高山湖泊相比, 明显低于斯洛文尼亚的 Starolesnianske 湖, 与美国的 Michigan 相当, 明显高于挪威的北极 Svalbard 湖、葡萄牙的 Escura 高山湖泊以及珠穆朗玛峰的冰川柱芯.

表 2 大气干湿 \sum PAHs (15) 沉降通量与其他地区的比较

Table 2 Comparison of atmospheric depositional fluxes of \sum PAHs (15) in the study area with other world locations

地点	\sum PAHs (15) ¹⁾ 通量/ $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	采样时间(年份)	文献	备注 ²⁾
广州周边城市	1 114	2001~2002	[19]	U
香港	85	2001~2002	[19]	U
北京东南郊	5 900~49 300	2005~2006	[20]	S
华北地区(城市)	6 300~16 400	2005~2006	[21]	U
华北地区(对照点)	1 000~1 600	2005~2006	[21]	R
Gijiang-Gun(Korea)	178.08~1 260.2(506.85) ³⁾	2002~2004	[16]	S
Daeyeon-dong(Korea)	175.6~1 671.2(808.22)	2002~2004	[16]	U
Paris urban(France)	157~1 294	1999~2000	[5]	U
Paris rural(France)	50	1999~2000	[5]	S
Lake Svalbard(Norwegian Arctic)	14.79~391.8(154.79)	2005	[22]	R
Lake Starolesnianske(Slovakia)	4 657.5	1999	[4]	R
Lake Escura(Portugal)	284.9	1999	[4]	R
Lake Michigan(USA)	1 369.9~2 191.8	1996	[23]	R
Ice core Mt. Everest, Himalayas	80~200	2005	[12]	R
广西乐业大石围天坑	124.87~1 579.09(824.95)	2007~2008	本研究	R

1) \sum PAHs (15) 表示除萘外的 15 种 PAH 之和; 2) U 表示城市区域, S 表示市郊区域, R 表示偏远区域; 3) 括弧内的数据为平均值

3.2 PAHs 大气干湿沉降通量的空间分布

如图 3 所示,给出了大石围天坑不同地形(东垭口、南垭口、北垭口、西峰)与春、夏、秋、冬 4 个季节大气干湿沉降通量的关系. 全年大气干湿沉降物中 \sum PAHs 沉降通量空间分布大小依次为:南垭口 [$1411.41 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] \approx 东垭口 [$1392.39 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 北垭口 [$622.68 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 西峰 [$389.85 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$], 这与文献[15]报道的大石围天坑坑口相应的 4 个采样位置土壤中 \sum PAHs 浓度的空间分布相一致,即东垭口 ($88.94 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 南垭口 ($60.77 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 北垭口 ($57.88 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > 西峰 ($23.40 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 各季节大气干湿沉降物中 PAHs 沉降通量为春季:东垭口 [$4605.29 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 北垭口 [$1068.13 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] \approx 南垭口 [$1053.59 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 西峰 [$602.94 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]; 夏季:南垭口 [$1813.20 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 北垭口 [$1113.45 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 东垭口 [$632.76 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 西峰 [$391.68 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]; 秋季:南垭口 [$1367.45 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 北垭口 [$198.86 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] \approx 东垭口 [$177.13 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] \approx 西峰 [$174.89 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]; 冬季:东垭口 [$154.38 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] > 北垭口 [$110.29 \text{ ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] (西峰、南垭口采样器遭人为破坏,缺数据).

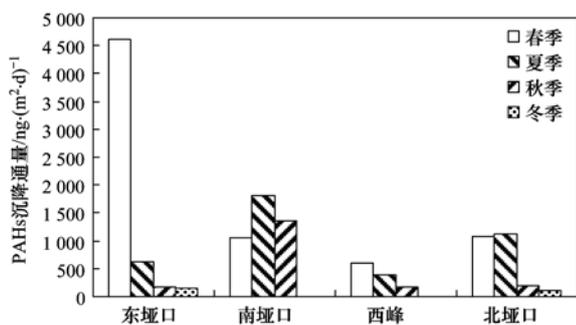


图 3 大石围天坑大气 PAHs 沉降通量的空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of deposition fluxes of PAHs in Dashiwei Tiankeng

从地形地貌分析,如图 1(a)所示.大石围天坑位于沿东向的古河道和南北向的沟谷交汇处,其周边分布有 3 个垭口(东垭口、南垭口和北垭口)与 3 个山峰(东峰、西峰和北峰),大石围天坑最大深度 613 m,东西长 600 m,南北宽 420 m,顶部面积 $1.67 \times 10^5 \text{ m}^2$,底部面积 $1.05 \times 10^5 \text{ m}^2$,其底部与发达的百朗地下河系统相连接,由于天坑和地下河内、外温

度在不同季节,或昼夜的差别,从而产生坑内、洞内空气不同方向的运动,(即称为岩溶洞穴的“烟囱效应”)[8].经观察,大石围天坑内温度低于坑口外部,因此在大石围天坑(包括地下河)及附近形成局部的“冷陷阱效应”,南垭口、东垭口、北垭口采样点均布设在天坑的边沿地带,“冷陷阱效应”低温、高湿度的影响,同时垭口也是山谷空气流动的地带,因此位于垭口地带的大气干湿 \sum PAHs 沉降通量要高于山峰地带.另一方面,从太阳辐射量分析,阳光辐射和温度这 2 个因子的协同作用有利于 PAH 的光降解作用[24,25],垭口地带由于山峰的遮挡受阳光辐射相对较少,而山峰地带接受相对多的阳光辐射,PAHs 发生较强的光解反应,因此西峰上的采样点在春、夏、秋季节均显示最低的 \sum PAHs 沉降通量.各采样点高程为东垭口 1425 m、南垭口 1281 m、西峰 1410 m、北垭口 1256 m,图 3 显示采样点高程与 PAHs 沉降通量没有显著相关性.

3.3 PAHs 大气干湿沉降通量与气象参数的关系

文献[16,19~21]报道大气 PAHs 干湿沉降通量与季节变化和气象参数(即温度、湿度、气压、降雨量、风速风向)存在相关性.叶兆贤等[19]等报道了 PAHs 干湿沉降与湿热因子和干冷因子有关.图 4 所示,PAHs 大气沉降通量随降雨量和季节的关系,大石围天坑的 PAHs 大气干湿沉降通量随春、夏、秋、冬季节变化呈现明显地降低,但夏季降雨量增高,反而使 PAHs 沉降通量降低.总体上看,春、夏季 PAHs 大气干湿沉降通量高于秋、冬季 4.6 倍,这一结果与上述文献报道的中国华北地区、珠江三角洲地区的城市和郊区的秋、冬季明显高于春、秋季恰恰相反.为此,本研究结合气象参数作如下分析.

大石围天坑群位于偏远的桂西北山区远离城市和工业区,春、夏、秋、冬的多年季平均气温为 18.3、23.9、17.5、8.6℃.春、夏季较高气温促进了 PAHs 的挥发作用进行,使 PAHs 易于从污染源区扩散,或随大气运动远距离传输,在温度相对低的地区发生沉降作用,并产生组份间的分异现象[6];同时,高温使低环数 PAHs 更趋向于挥发进入气相中,因此大气干湿沉降物中检测出较高的 4~6 环 PAHs,分别占 80.5% 和 67.2%.秋、冬季相对温度低且少雨,大部分 4~6 环 PAHs 呈近距离迁移,而大部分 2~3 环 PAHs 继续远距离传输;同时,沉降颗粒物中相对富集低环数 PAHs 的大粒径颗粒物较多,且较低的气温也有利于低环数 PAHs 向颗粒物中富集,

从而导致沉降颗粒物中低环数多环芳烃相对含量的增高^[26,27],因此秋、冬季以 2~3 环 PAHs 为主,分别占 93.3% 和 69.4%。采样期间 2007 年 12 月~2008 年 1 月冬季,中国南方广西、贵州省份发生严重的冰雪灾害,各地燃煤紧缺,供电系统处于半瘫痪状态,排放进入大气中的 PAHs 相对较低且冰冻低温天气不利于 PAHs 的扩散和远距离迁移,因此大石围天坑冬季 PAHs 的干湿沉降通量比最高时春季的小 12.5 倍,可以作为当地的一个背景值。总的来说,温度虽然不是直接影响 PAHs 沉降通量的主要因子,但对 PAHs 污染物的迁移、沉降以及干湿沉降物 PAHs 组份起到重要的作用。图 4 中夏季气温、降雨量均高于春季,反而使夏季 PAHs 的沉降通量低于春季,其原因是一方面气温高有利于 PAHs 扩散、迁移达到研究区域;另一方面夏季降雨量大于春季的 50%, PAHs 随大气传输沿途受到降雨的去除作用,夏季高于春季,这与文献[20,28]报道的降雨量 PAH 的沉降通量初期呈正相关,但随后因被开始的降雨所清除而呈负的或较小相关的结果相一致。因此降雨量是影响研究区大气干湿沉降 PAHs 沉降通量的主要因子,气温为间接因子。

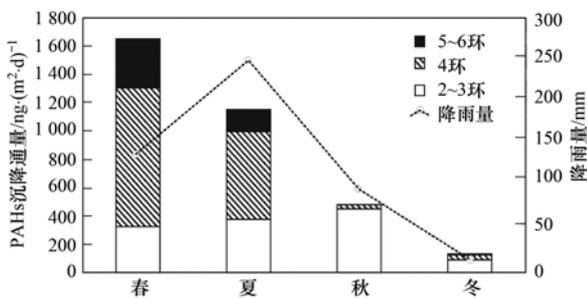


图 4 大气 PAHs 沉降通量随降雨量和季节的变化

Fig. 4 Relationship of PAHs deposition fluxes with seasons and precipitation

风速风向也是控制 PAHs 大气干湿沉降的一个重要因子。张树才等^[20]报道不同风向与 PAHs 干湿沉降的相关性,且较低风速有利于降尘的沉降,当风速逐渐增加,沉降速率逐渐减少。李军等^[28]报道气态中 PAHs 的浓度值与风向有关。图 5(a) 给出了乐业气象站风向玫瑰图,其中显示研究区主导风向为 SSE,其次为 N、NNW、NE 和 WSW 这 4 个风向;如图 5(b) 所示给出了乐业气象站风速玫瑰图,其中显示全年 N、NE、E、SE、S、SW、W、NW 这 8 个方向的年平均风速分别为 1.9、1.2、1.1、1.6、1.6、0.9、0.9、1.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,风向风速资料显示来自东南、北、

西北风向的频率居多,且风速较大,不利于降尘的沉降。乐业县春、夏季(3~9 月)盛行南、东南风,秋、冬季(10~2 月)盛行北、西北风。PAHs 的大气沉降通量春、夏季明显大于秋、冬季。春、夏季较大的风速可能有利于 PAHs 的远距离传输到达偏远的大石围天坑,在降雨的去除作用下而增加沉降量。而秋、冬季较大的风速而少雨,却有较低的 PAHs 干湿沉降通量。从图 1(c) 看出,在乐业大石围天坑区域的东南方向按距离远近依次分布有南宁市(300 km)、平果县(200 km)、百色市(100 km)、乐业县(11 km),北、西北方向分布有贵阳市(200 km)、安顺市(150 km)、紫云县(100 km)、望谟县(50 km),因此春、夏季大石围天坑较高的 PAHs 大气干湿沉降主要来源于东南方向的广西境内,而秋、冬季较低的 PAHs 大气干湿沉降则来源于北面经济欠发达的贵州省境内。因此风向、风速、污染源方位是影响研究区大气干湿沉降 PAHs 沉降通量的主要因子。

综上所述,大石围天坑群的 PAHs 干湿沉降通量是降雨量、风向、风速、温度及污染源方位综合作用的结果。

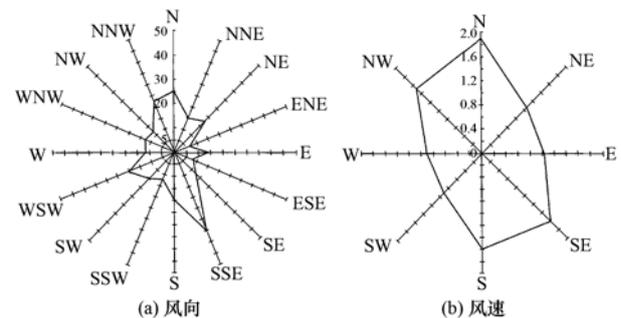


图 5 乐业县风向和风速玫瑰图

Fig. 5 Maps of wind direction and speed in Leye

3.4 大气干湿沉降中 PAHs 的来源分析

大石围天坑群大气 PAHs 沉降通量在春季、夏季呈季节性增高是否来源于广西工业发达地区,本研究作如下分析:从大尺度角度分析,POPs 大气远距离迁移、传输遵循 Wania 建立的 POPs 全球蒸馏模型^[6],即 POPs 在全球上的迁移呈现从热温带地区向寒冷地区迁移的现象。也就是说,半挥发性有机污染物将在高温地区蒸发,在低温地区冷凝,结果全球低温地区(如极地、高山)将成为 POPs 的富集区^[6,29]。由于环境温度随着地面海拔高度增高而降低,所以海拔较高的山地可以用来证实这种假说。在欧洲^[4]、北美洲^[30]、南美洲^[31]等世界不同地方都证明了这一个现象。尤其是 Daly 等^[32]建立的山地土-

气交换模式进一步指出气流的上升运动增加了降雨量,从而增加了湿沉降;低气温有利于 POPs 分配到微粒子上的干沉降,同时也有利于 POPs 气溶胶的沉降.乐业县大石围天坑群地处桂西北偏远高寒山区,春、夏季多受南或东南方向的海洋温热湿季风的影响,秋、冬季主要受北、西北风的干冷季风的影响.研究区东南方向北部湾沿海的钦州和防城港以及沿江地区南宁、百色为广西的重要的工业区,均分布于北回归线以南或附近高温,低海拔的广西盆地内,而北回归线又是热带与温带的分界线,是 POPs 挥发、沉降的重要地带.大石围天坑群的海拔高程为 1 200 ~ 1 400 m,降雨量为 1 400 mm;而南宁、百色盆地的海拔高程仅有 80 ~ 150 m,降雨量为 1 300 mm;直线距离也仅 100 km,乐业县多年平均气温(17℃)低于广西盆地(22℃)5℃^[33],温度梯度为 0.5℃/100 m,降雨量比广西盆地内高 100 mm;类比上述众多研究者的 POPs 山地研究,广西沿海、沿江工业发达地区排放的 PAHs 污染物有可能随东南方向的海洋温湿气流向低温、高海拔的山区迁移、沉降,因此大石围天坑群大气 PAHs 沉降通量在春季、夏季呈季节性增高可能来源于高温、低海拔的广西工业发达地区.

4 结 论

(1)大石围天坑春、夏、秋、冬的 PAHs 大气干湿沉降通量分别为 1 655.27、1 152.79、479.57、132.36 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值为 855.00 $\text{ng}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ [312.1 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{a})^{-1}$]; PAHs 组成主要以苯并[b]荧蒹、蒽、苯并[a]芘、苯并[k]荧蒹、蒹、菲、萘为主.与其他地区相比,大石围天坑群高于偏远的北极、珠穆朗玛峰和一些欧洲高山湖泊,明显低于城市和工业区域.

(2)大石围天坑 PAHs 大气干湿沉降通量的空间分布为东垭口 > 南垭口 > 北垭口 > 西峰. PAHs 干湿沉降通量与大石围天坑采样点的地形密切相关;大石围天坑 PAHs 干湿沉降通量的季节分布为春季 > 夏季 > 秋季 > 冬季,春、夏季以 4 ~ 6 环 PAHs 为主,而秋、冬季以 2 ~ 3 环 PAHs 为主.

(3)降雨量、风向、风速、温度和污染源的位置是大石围天坑大气 PAHs 沉降通量的重要影响因素.广西沿海、沿江经济发展可能是大石围天坑春、夏季大气 PAHs 沉降通量季节性增高的主要来源.

致谢:感谢中国地质大学(武汉)环境学院邢新丽博士后及杨丹、张俊鹏、许峰、高媛博士等在实验

室有机污染物分析工作中的帮助.

参考文献:

- [1] IARC (International Agency for Research on Cancer). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans [M]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 1991. 43-53.
- [2] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. Environmental Science and Technology, 1992, **26**(7): 1278-1284.
- [3] Hoff R M, Strachan W M J, Sweet C W, *et al.* Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994 [J]. Atmospheric Environment, 1996, **30**(20): 3505-3527.
- [4] Fernández P, Vilanova R M, Grimalt J O, *et al.* Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(21): 3716-3722.
- [5] Garban B, Blanchoud H, Motelay-Massei A, *et al.* Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(34): 5395-5403.
- [6] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants-control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(9): 390A-396A.
- [7] 祁士华, 傅家谟, 盛国英, 等. 澳门大气降尘中优控多环芳烃研究 [J]. 环境科学研究, 2001, **14**(1): 9-13.
- [8] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1988.
- [9] Hunga H, Blanchard P, Halsall C J, *et al.* Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring [J]. Science of the Total Environment, 2005, **342**(1-3): 119-144.
- [10] Martins C C, Bicego M C, Rose N L, *et al.* Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(1): 192-200.
- [11] 祁士华, 张干, 刘建华, 等. 拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**(4): 349-352.
- [12] Wang X P, Xu B Q, Kang S C, *et al.* The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(27): 6669-6709.
- [13] 李学珍, 焦忠久, 牛长缨, 等. 广西乐业县洞穴动物物种多样性调查初报 [A]. 见: 陈伟海, 朱德浩, 朱学稳. 洞穴探

- 险、研究、开发与保护——全国洞穴学术会议论文集[C]. 北京: 地质出版社, 2008. 378-385.
- [14] 朱学稳, 黄保健, 朱德浩, 等. 广西乐业大石围天坑群发现探测 定义与研究[M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2003.
- [15] Theodore O I, Qi S H, Kong X S, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Datuo Karst Tiankeng of South China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, **30**(5): 423-429.
- [16] Moon H B, Kannan K, Lee S J, *et al.* Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004 [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, **51**(4): 494-502.
- [17] 林峥, 麦碧娴, 张干, 等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, **18**(2): 115-121.
- [18] 何星存, 陈孟林, 杨崇毅, 等. 柳州市大气颗粒物中多环芳烃的种类和时空分布特征及来源[J]. *中国环境监测*, 2005, **21**(3): 73-75.
- [19] 叶兆贤, 张干, 邹世春, 等. 珠三角大气多环芳烃 (PAHs) 的干湿沉降[J]. *中山大学学报 (自然科学版)*, 2005, **44**(1): 49-52.
- [20] 张树才, 王开颜, 沈亚婷, 等. 北京东南郊大气降尘中的多环芳烃[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(4): 1568-1574.
- [21] 赵靖宇, 王文涛, 王伟, 等. 华北地区城镇多环芳烃干沉降特征[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(7): 1358-1362.
- [22] Jiao L P, Zheng G J, Minh T B, *et al.* Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes[J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(4): 1342-1351.
- [23] Simeik M F, Eisenreich S J, Golden K A, *et al.* Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(10): 3039-3046.
- [24] Nadal M, Wargent J J, Jones K C, *et al.* Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs: preliminary results [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, **55**(3): 241-252.
- [25] 余刚, 牛军峰, 黄俊, 等. 持久性有机污染物——新的全球性环境问题[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 91-105.
- [26] Kaupp H, McLachlan M S. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition [J]. *Atmosphere Environment*, 1998, **33**(1): 85-95.
- [27] Kaupp H, McLachlan M S. Distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles [J]. *Atmosphere Environment*, 2000, **34**(1): 73-83.
- [28] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. *环境科学*, 2004, **25**(3): 7-13.
- [29] Gouin T, Mackay D, Jones K C, *et al.* Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **128**(1-2): 139-148.
- [30] Blais J M, Schindler D W, Muir D C G, *et al.* Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada [J]. *Nature*, 1998, **395**(6702): 585-588.
- [31] Borghini F, Grimalt J O, Sanchez-Hernandez J C, *et al.* Organochlorine compounds in soils and sediments of the mountain Andean Lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **136**(2): 253-266.
- [32] Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(2): 385-398.
- [33] 蒙远文, 蒋伯仁, 韦相轩, 等. 广西天气及其预报[M]. 北京: 气象出版社, 1989.

CONTENTS

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China	CHEN Ying-jun, CAI Wei-wei, HUANG Guo-pei, <i>et al.</i> (673)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Concentration in Snow and Ice of Glaciers in Tianshan Mountains	WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, WANG Fei-teng, <i>et al.</i> (679)
Size Distribution Properties of Atmospheric Aerosol Particles During Summer and Autumn in Lanzhou	ZHAO Su-ping, YU Ye, CHEN Jin-bei, <i>et al.</i> (687)
Particle Number Size Distribution near a Major Road with Different Traffic Conditions	YANG Liu, WU Ye, SONG Shao-jie, <i>et al.</i> (694)
Atmospheric Particle Formation Events in Nanjing During Summer 2010	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (701)
Characteristics of $\delta^{18}O$ in Precipitation and Moisture Transports over the Arid Region in Northwest China	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, LI Ya-ju, <i>et al.</i> (711)
Distributions and Seasonal Variations of Total Dissolved Inorganic Arsenic in the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	CAO Xiu-hong, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (720)
Mixing Behavior of Arsenic in the Daliaohe Estuary	JIAN Hui-min, YAO Qing-zheng, YU Li-xia, <i>et al.</i> (727)
Variation Characteristics and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bohai Bay	XU Ya-yan, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (732)
Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment	LI Xian-guo, DENG Wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (741)
Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, HUANG Bao-jian, <i>et al.</i> (746)
Lead Isotope Signatures and Source Identification in Urban Soil of Baoshan District, Shanghai	DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, <i>et al.</i> (754)
Solute Transport Modeling Application in Groundwater Organic Contaminant Source Identification	WANG Shu-fang, WANG Li-ya, WANG Xiao-hong, <i>et al.</i> (760)
Quantitative Method of Representative Contaminants in Groundwater Pollution Risk Assessment	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (771)
Study on the Advanced Pre-treatments of Reclaimed Water Used for Groundwater Recharge	GAO Yu-tuan, ZHANG Xue, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (777)
Influence of <i>Ruditapes philippinarum</i> Aquaculture on Benthic Fluxes of Biogenic Elements in Jiaozhou Bay	DENG Ke, LIU Su-mei, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (782)
Influence of Spatial Difference on Water Quality in Jiuxiang River Watershed, Nanjing	HU He-bing, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (794)
Temporal and Spatial Variation of Non-Point Source Nitrogen in Surface Water in Urban Agricultural Region of Shanghai	WANG Nan, MAO Liang, HUANG Hai-bo, <i>et al.</i> (802)
Migration and Transformation of Heavy Metals in Street Dusts with Different Particle Sizes During Urban Runoff	HE Xiao-yan, ZHAO Hong-tao, LI Xu-yong, <i>et al.</i> (810)
Treatment Studies of Industrial Rainoff With a New Type of Constructed Wetland	HE Li-jun, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (817)
Emergent Retention of Organic Liquid by Modified Bentonites: Property and Mechanism	LI Yu, LIU Xian-jun, ZHANG Xing-wang, <i>et al.</i> (825)
Production of Peroxide Hydrogen in <i>Chattonella ovata</i> Hong Kong Strain	JIANG Tao, WU Ni, ZHONG Yan, <i>et al.</i> (832)
Characteristics Study of Extracellular Active Substance of <i>Bacillus</i> sp. B1 on <i>Phaeocystis globosa</i>	LI Qiang, ZHAO Ling, YIN Ping-he (838)
Effects of Sediment on the Growth of <i>Microcystis</i> and <i>Anabaena</i> in Yanghe Reservoir	CHU Zhao-sheng, ZHANG Yu-bao, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (844)
New-Type Electroless Excilamp for Advanced Treatment on Nitrogen-Heterocyclic Compounds (NHCs) in Aqueous Solution	YE Zhao-lian, WANG Bin, LU Juan-juan, <i>et al.</i> (849)
Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes	ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (857)
Study on Decolorization of Triphenylmethane Dyes by DTT	PAN Tao, LIU Da-wei, REN Sui-zhou, <i>et al.</i> (866)
Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate	ZHANG Cheng, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (871)
Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances	ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, YANG Mei-mei (879)
Index of Stability and Its Mechanisms of Aerobic Granular System Using Volume-based Information Entropy	LI Zhi-hua, JI Xiao-qin, LI Sheng, <i>et al.</i> (885)
Relationship Between Physicochemical Characteristics of Activated Sludge and Polymer Conditioning Dosage	LI Ting, WANG Yi-li, FENG Jing, <i>et al.</i> (889)
Research of Aerobic Granule Characteristics with Different Granule Age	ZHOU Man, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (896)
Effect of Size and Number of Aerobic Granules on Nitrification and Denitrification	LI Zhi-hua, ZENG Jin-feng, LI Sheng, <i>et al.</i> (903)
Optimization and Comparison of Nitrogen and Phosphorus Removal by Different Aeration Modes in Oxidation Ditch	GUO Chang-zi, PENG Dang-cong, CHENG Xue-mei, <i>et al.</i> (910)
Effect of Acidification on the Dewaterability of Sewage Sludge in Bioleaching	ZHU Hai-feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan (916)
Microbial Ecology Analysis of the Biofilm from Two Biological Contact Oxidation Processes with Different Performance	QIAN Yin, QUAN Xiang-chun, PEI Yuan-sheng, <i>et al.</i> (922)
Altered Microbial Communities Change Soil Respiration Rates and Their Temperature Sensitivity	FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, <i>et al.</i> (932)
Storages and Distributed Patterns of Soil Organic Carbon and Total Nitrogen During the Succession of Artificial Sand-Binding Vegetation in Arid Desert Ecosystem	JIA Xiao-hong, LI Xin-rong, ZHOU Yu-yan, <i>et al.</i> (938)
Factors Controlling Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Densities in the Upstream Watershed of Miyun Reservoir, North China	WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun (946)
Impact of Microbial Aggregating Agents on Soil Aggregate Stability Under Addition of Exogenous Nutrients	MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, <i>et al.</i> (952)
Adsorption of Aflatoxin on Montmorillonite Modified by Low-Molecular-Weight Humic Acids	YAO Jia-jia, KANG Fu-xing, GAO Yan-zheng (958)
Influence of Operating Parameters on Surfactant-enhanced Washing to Remedy PAHs Contaminated Soil	WU Wei, JIANG Lin, CHEN Jia-jun, <i>et al.</i> (965)
Study on the Land Use Optimization Based on PPI	WU Xiao-feng, LI Ting (971)
Research on Algal Diversity in Zoige Alpine Wetland	CHEN Xi, LIU Ru-yin, WANG Yan-fen, <i>et al.</i> (979)
Effects of Three Fungicides on Arbuscular Mycorrhizal Fungal Infection and Growth of <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi	HE Xue-li, WANG Ping, MA Li, <i>et al.</i> (987)
Community Structure and Spatial Distribution of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria in the Sediments of Chongming Eastern Tidal Flat in Summer	ZHENG Yan-ling, HOU Li-jun, LU Min, <i>et al.</i> (992)
Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether Under Anaerobic Condition	LU Xiao-xia, CHEN Chao-qi, ZHANG Shu, <i>et al.</i> (1000)
Effect of Heavy Metals on Degradation of BDE-209 by White-rot Fungus	XIONG Shi-chang, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (1008)
Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation	LIN Yu-zhen, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (1015)
Construction of a Microbial Consortium RXS with High Degradation Ability for Cassava Residues and Studies on Its Fermentative Characteristics	HE Jiang, MAO Zhong-gui, ZHANG Qing-hua, <i>et al.</i> (1020)
Anaerobic Digestion of Animal Manure Contaminated by Tetracyclines	TONG Zi-lin, LIU Yuan-lu, HU Zhen-hu, <i>et al.</i> (1028)
Continuous Dry Fermentation of Pig Manure Using Up Plug-Flow Type Anaerobic Reactor	CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, <i>et al.</i> (1033)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年3月15日 33卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 3 Mar. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行