

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源 李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)

河北张家口市大气污染观测研究 邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)

大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟 黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)

膜生物反应器处理甲苯性能及机制 叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)

厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)

北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究 徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)

枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价 李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)

三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险 吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)

东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)

三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征 安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)

长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价 王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)

江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性 李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁骥, 沈新强 (2607)

扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响 李大鹏, 黄勇 (2614)

干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用 张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)

常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响 李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)

温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应 周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)

沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征 于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)

城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响 杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)

基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究 边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)

基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析 白凤姣, 李天宏 (2667)

黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应 卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)

强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)

九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测 王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)

布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究 孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)

曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究 彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)

城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析 郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)

IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析 朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)

原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化 郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)

UV/H₂O₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)

蛋白核小球藻 *Chlorella pyrenoidosa*-15 的异养培养条件优化及污水养殖 王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)

“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究 戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)

树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色 戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)

TiO₂/PS/Fe₃O₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能 王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)

微波加热下苯的催化氧化性能研究 张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)

纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究 高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)

好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述 苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺红, 沈俊 (2773)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)

微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响 宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)

实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化 饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)

西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态 吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)

典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究 尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)

土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响 胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)

土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应 张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)

可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复 张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)

广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)

北京市近郊区土壤砷累积特征 戚浩, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)

抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究 陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)

臭氧污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响 寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)

尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响 陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)

铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究 胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)

pH 和 Ni²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响 罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)

铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究 刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)

环丙沙星在潮土中的吸附特性 崔皓, 王淑平 (2895)

中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究 洪塗, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)

H₂S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状 郝郑平, 姜广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)

《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源

李琦路^{1,2}, 李军^{1*}, 刘向¹, 徐维海³, 张干¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301)

摘要: 通过“实验三号”开放航次在南海北部采集了 32 个大气样品, 用气相色谱/质谱联用仪分析了样品中的多溴联苯醚 (PBDEs) 同系物, 并对其含量、组成特征、空间分布及主要来源进行了研究. 结果表明, 南海北部大气中 7 种 PBDEs 总浓度为 0.07 ~ 35.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 四溴 (BDE-47) 和五溴 (BDE-99 和 -100) 化合物为主要组成, 分别约占 PBDEs 总量的 51.5% 和 36.9%, 显示工业五溴联苯醚的使用是其主要来源; 中国东南沿海和菲律宾附近 PBDEs 浓度较高, 南海靠近越南中部海域大气 PBDEs 含量较低. 后推气流轨迹分析指出: 我国东南沿海, 特别是珠江三角洲, 以及我国台湾和菲律宾等地区陆源污染物的外溢是引起南海北部地区 PBDEs 浓度较高的主要原因.

关键词: BDE-47; BDE-99; 中国南海; 大气传输; 后推气流轨迹

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2533-05

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea

LI Qi-lu^{1,2}, LI Jun¹, LIU Xiang¹, XU Wei-hai³, ZHANG Gan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China)

Abstract: A total of 32 air samples collected during a Shiyao III voyage over the northern South China Sea (SCS) were analyzed for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by gas chromatography/mass spectrometry. The concentrations of \sum_7 PBDEs ranged from 0.07 to 35.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. The \sum_7 PBDEs were dominated by tetra-(BDE-47) and penta-(BDE-99 and -100) components, which accounted for 51.5% and 36.9%, respectively. This result indicated that the widely used commercial penta-BDE product was the original source. The higher concentrations of PBDEs were monitored close to the coastline of the South China and Philippine, while the lower concentrations were found over the SCS adjacent to central coast of Vietnam. Back trajectory analysis showed that the high PBDE concentrations observed in air over the northern SCS may be related to the continental pollutant outflows from the southeast coast of China, especially the Pearl River Delta, Taiwan and Philippine, by prevailing northeast wind transport.

Key words: BDE-47; BDE-99; South China Sea; atmospheric transport; back-trajectory

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类广泛应用于电子原件、涂料、塑料制品、纺织品和建材领域的溴代阻燃剂. PBDEs 具有半挥发性、难降解性、持久性和生物富集性, 并能对生态系统造成潜在危害, 已被列入《斯德哥尔摩公约》限制使用的可持久性有机污染物黑名单. 这类化合物能较稳定地存在于各环境介质中, 并能通过大气长距离迁移到远离陆地的海洋大气中, 如在北太平洋^[1]、印度洋^[2]和大西洋^[3]的大气中均检测到 PBDEs.

南海作为世界第三大陆缘海, 毗邻南中国及众多东南亚国家. 近年来, 该地区人体、近岸沉积物和海洋生物中均检出较高含量的 PBDEs^[4-6]. 随着经济高速的发展, 该地区对工业 PBDEs 的需求量亦日

益增加^[7]. 此外, 中国南部及部分东南亚国家是全球电子垃圾的汇集区, 据报道, 每年全球约 80% 的电子垃圾被转移到中国南方和东南亚国家, 从而成为该地区重要的 PBDEs 污染源^[8]. 本研究分析了南海北部大气中 PBDEs 的含量、组成和分布特征, 并对其主要来源及空间分布的影响因素进行探讨.

1 材料与方法

1.1 样品采集

通过 2005 年 9 月 6 ~ 22 日的“实验三号”开放

收稿日期: 2011-10-13; 修订日期: 2012-01-12

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-Q02-01); 国家自然科学基金项目 (41073080)

作者简介: 李琦路 (1983 ~), 男, 博士, 主要研究方向为持久性有机污染物环境监测, E-mail: lqblue@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: junli@gig.ac.cn

航次,在南海北部采集了 32 个大气样品(图 1). 所用大流量采样器迎风放置于前甲板上,白天和夜间各采集 1 个样品,样品采集时间为 8 h,采样体积约为 140 m³. 在玻璃纤维膜(有效孔径 0.7 μm, Whatman, USA)下串接聚氨酯泡沫(PUF, 直径 6.5

cm,高 7.5 cm,密度 0.030 g·cm⁻³),用于采集大气气相 PBDEs 样品. 采样前,PUF 分别用干净的甲醇和丙酮索式抽提 24 h,再用二氯甲烷索式抽提 48 h,真空干燥后密封待用. 样品采集后,PUF 用干净铝箔包裹并置于 -20℃ 下保存至分析.

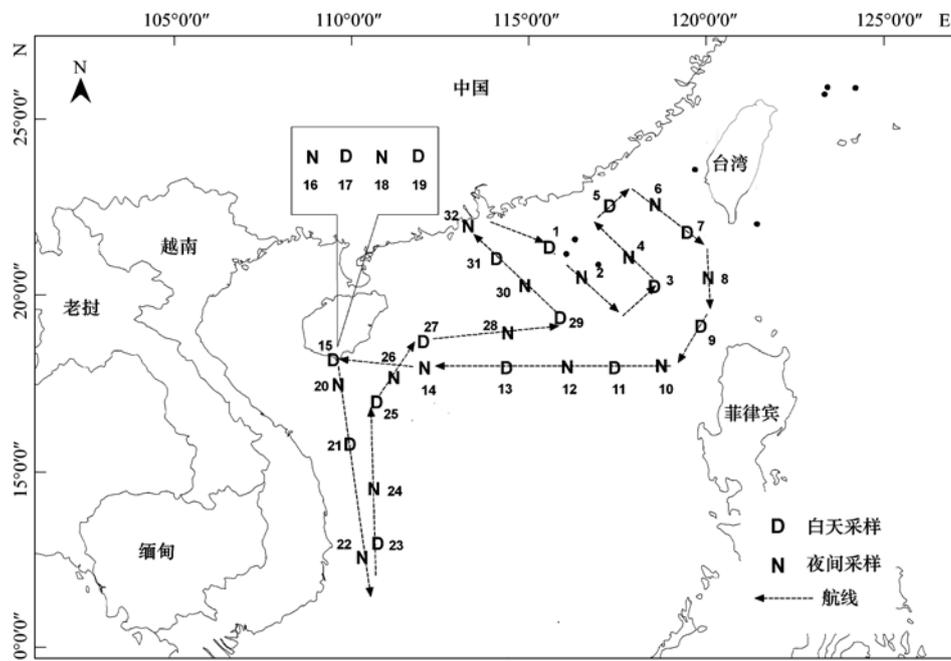


图 1 南海北部大气样品采样示意

Fig. 1 Air sampling over the northern South China Sea

1.2 样品处理

采样后的 PUF 加入一定量的回收率指示物 ¹³C₁₂-PCB138 和 ¹²C-PCB209,用二氯甲烷索氏抽提 48 h,抽提液经旋转蒸发器浓缩并转换至 1 mL 正己烷溶液,然后通过层析柱(玻璃柱内径为 8 mm,依次充填 3 g 的 3% 去活化氧化铝、5 g 的 3% 去活化硅胶、6 g 的 50% 硫酸硅胶和 1 g 的无水硫酸钠)净化,用 50 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比 1:1)混合液淋洗,收集液通过氮吹浓缩至约 25 μL,加入 20 ng BDE-77 作为定量内标.

1.3 样品分析

分析目标物质分别为:BDE-28、-47、-66、-99、-100、-138、-153、-154 和-183(AccuStandards, New Haven, CT). 采用气相色谱/质谱联用仪(Agilent-5975 GC-MS)检测,离子源为负化学源,电离模式为电子捕获负化学电离(ECNI). 不分流进样 1 μL,色谱柱为 DB-5MS(柱长 30 m,内径 0.25 mm,液膜厚度 0.25 μm),升温程序分别为:110℃ 下保留 1 min,然后以 8℃·min⁻¹ 的速率升至 180℃ 并保留 1 min,再以 2℃·min⁻¹ 的速率升至 240℃ 保留 5 min,再以

2℃·min⁻¹ 的速率升至 280℃ 保留 25min,再以 5℃·min⁻¹ 的速率升至 290℃ 保留 13min,详细分析方法参见文献[9].

1.4 质量控制与质量保证

仪器检测限(IDL)定义为 3 倍信噪比(S:N=3),当色谱峰 S/N≥3,认为该化合物可检出. 方法检测限(MDL)定义为 3 倍的 IDL. 实验室空白和野外空白中样品均无目标物检出. 穿透实验中下层 PUF 无目标物检出,表明目标化合物未从上层 PUF 穿透. ¹³C₁₂-PCB138 和 ¹²C-PCB209 的回收率分别为 76.0% ± 11.0% 和 85.0% ± 7.00%. PBDEs 浓度未经回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 含量水平

南海北部大气中气态 PBDEs 同系物的含量水平列于表 1. 从中可见,PBDEs 的总浓度为 0.07 ~ 35.9 pg·m⁻³,其中四溴化合物 BDE-47 的平均浓度最高,达(5.01 ± 3.71) pg·m⁻³,占 PBDEs 总浓度的(46.8 ± 13.7)%. 其次为五溴的 BDE-99,平均浓度为(3.18 ±

3.04) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PBDEs 总浓度的 (28.4 ± 7.02)%。再次为五溴的 BDE-100, 平均浓度为 (0.69 ± 0.56) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PBDEs 总浓度的 (8.24 ± 5.68)%。

根据 PBDEs 各同系物的 K_{OA} 可知, 本研究所检出的 7 种 PBDE 同系物主要以气态形式存在于大气

中^[10]. 与其他海域大气中气相 PBDEs 的含量相比 (见表 2), 南海北部大气 PBDEs 浓度略高于印度洋^[2]、大西洋和南大洋^[3]、波罗的海^[11] 和东格陵兰海^[12], 总体而言南海北部大气 PBDEs 浓度处于较高水平。

表 1 南海北部大气气相 PBDE 同系物的浓度

Table 1 Gaseous concentrations of each PBDE congener in air over the northern SCS

| 类型 | 同系物 | 含量/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 均值/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 中值/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 检出数(<i>n</i>) |
|----|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| 三溴 | BDE-28 | 0.09 ~ 1.28 | 0.62 ± 0.32 | 0.57 | 29 |
| 四溴 | BDE-47 | 0.07 ~ 15.1 | 5.01 ± 3.71 | 4.41 | 32 |
| 五溴 | BDE-100 | 0.09 ~ 2.63 | 0.69 ± 0.56 | 0.46 | 29 |
| | BDE-99 | 0.09 ~ 14.4 | 3.18 ± 3.04 | 1.96 | 30 |
| 六溴 | BDE-154 | 0.07 ~ 0.92 | 0.22 ± 0.20 | 0.14 | 30 |
| | BDE-153 | 0.07 ~ 1.21 | 0.31 ± 0.26 | 0.25 | 26 |
| 七溴 | BDE-183 | 0.04 ~ 0.64 | 0.14 ± 0.13 | 0.09 | 5 |
| | ∑ PBDEs | 0.07 ~ 35.9 | 10.1 ± 7.86 | 7.81 | 32 |

表 2 南海北部大气气相 PBDEs 与其他研究的比较

Table 2 Gaseous PBDEs in air over the northern SCS compared with precious studies on other seas

| 项目 | 浓度/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 均值/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 同系物种类 | 文献 |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|------|
| 南海北部 | 0.07 ~ 35.9 | 10.1 | 7 | 本研究 |
| 印度洋 | 1.00 ~ 15.1 | 4.96 | 7 | [2] |
| 波罗的海 | 0.40 ~ 11.0 | 3.10 | 9 | [11] |
| 大西洋和南大洋 | 0.40 ~ 3.30 | 1.45 | 9 | [3] |
| 东格陵兰海 | 0.08 ~ 1.76 | 0.59 | 9 | [12] |

2.2 组成特征

工业五溴联苯醚的组成以 BDE-47、-99 和-100 为主, 含少量 BDE-153 和-154, 工业八溴联苯醚则以 BDE-183 为主^[13]. 表 1 分析结果表明: 南海北部大气中的 PBDEs 以四溴 (BDE-47) 和五溴 (BDE-99 和-100) 组分为主, 分别占总量的 51.5% 和 36.9%, 并含少量的六溴 (BDE-153 和-154) 组分, 占总量的 6.81%, 总体上与工业五溴联苯醚的组成比较吻合, 反映了南海北部大气中的气态 PBDEs 主要来源于工业五溴联苯醚的使用。

运用 SPSS 软件对 PBDEs 各同系物进行相关性分析, 结果列于表 3. 从中可见, BDE-28、-47、-100、-99、-154 和-153 之间都存在显著的相关性 ($P <$

0.001), 特别是 BDE-47、-100、-99、-154 和-153 之间的相关系数 (r) 基本都在 0.8 以上, 也表明这些化合物来自于相同的污染源, 即工业五溴联苯醚. BDE-183 和其他同系物之间没有相关性, 且与多数同系物的相关系数为负值, 表明 BDE-183 的来源与其他同系物有所不同。

2.3 空间分布和来源分析

空间分布特征如图 2 所示, 结果表明: 较高浓度的样品多数分布于中国沿海和菲律宾之间海域, 而在南海靠近越南中部海域采集到的样品浓度较低. 海洋大气中污染物的含量高低受到多种因素影响, 而陆源气团携带污染物的外溢往往是造成浓度高低变化的主要原因^[14]. 利用 NOAA 实验室的 Hybrid

表 3 南海北部大气气相 PBDE 同系物的相关性¹⁾

Table 3 Correlation matrix for each gaseous PBDE congener in air over the northern SCS

| | BDE-28 | BDE-47 | BDE-100 | BDE-99 | BDE-154 | BDE-153 | BDE-183 |
|---------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------------|
| BDE-28 | 1 | 0.701 ** | 0.759 ** | 0.766 ** | 0.784 ** | 0.768 ** | 0.005 ^{NS} |
| BDE-47 | | 1 | 0.931 ** | 0.887 ** | 0.814 ** | 0.787 ** | 0.021 ^{NS} |
| BDE-100 | | | 1 | 0.989 ** | 0.945 ** | 0.922 ** | -0.123 ^{NS} |
| BDE-99 | | | | 1 | 0.970 ** | 0.940 ** | -0.178 ^{NS} |
| BDE-154 | | | | | 1 | 0.950 ** | -0.789 ^{NS} |
| BDE-153 | | | | | | 1 | -0.164 ^{NS} |
| BDE-183 | | | | | | | 1 |

1) ** 表示 $P < 0.01$; NS 表示无相关

Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (Hysplit 后推气流轨迹模型)可反演气团的主要来源地和途径地区,有助于进一步了解污染物的大气迁移. 在 100、500、1 000 m 高度计算各样品采样期间的 5 d 后推气流轨迹,结果发现:当气团途经以珠三角为代表的我国东南沿海和台湾时,所采集的样品(如 6

和 32 号样品)中 PBDEs 含量较高,这与 Wang 等^[15]在我国台湾和 Jaward 等^[16]在中国的研究结果相符;而当气团经过南海海面到达采样点时(南海靠近越南中部海域样品),由于无明显陆源气团来源,样品中 PBDEs 浓度较低. 因此认为,陆源污染气团的外溢是造成南海北部空间分布差异的主要原因.

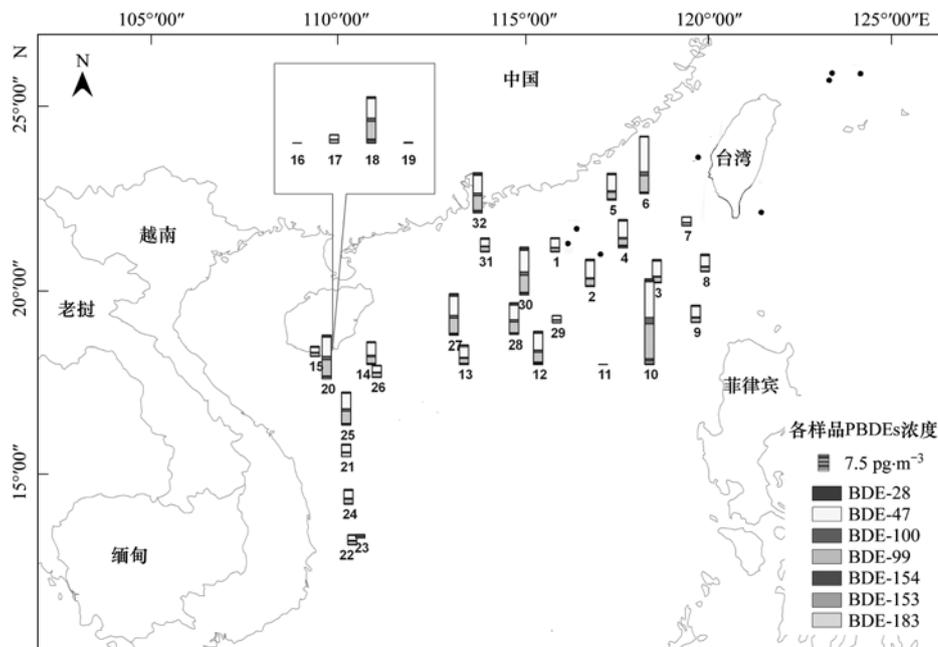


图 2 南海北部大气各样品中气相 PBDEs 的浓度

Fig. 2 Gaseous concentrations of PBDEs congeners in each sample over the northern SCS

我国东南沿海和台湾是 PBDEs 工业品使用的主要地区^[7,17],这可能是导致南海北部大气中 PBDEs 浓度较高的原因之一.此外,电子垃圾回收及电子产品生产过程中释放的 PBDEs 也是该地区大气污染的重要来源^[7].中国南部每年进口约 14 ~ 17.5 万 t 的电子垃圾^[8],同时我国珠三角和台湾还是世界上重要的电子产品生产地,这都可能是南海北部大气中 PBDEs 浓度较高的原因.除此之外,有文献报道各种开放式的燃烧,如垃圾焚烧、生物质燃烧、火灾和人为燃烧(篝火)等也可因高温促使历史残留的 PBDEs 加速向大气排放^[18~20].而卫星火点图(<http://firefly.geog.umd.edu/firemap/>)显示 10 号样品采样期间(2005 年 9 月 10 日),在靠近采样区的菲律宾吕宋岛西北部有火点存在,同时后推气流轨迹显示大气气团经过该地区,可能是导致 10 号样品 PBDEs 浓度异常高的原因.

3 结论

(1)南海北部大气 \sum_7 PBDE 的浓度在 0.07 ~

35.9 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围,均值为 $(10.1 \pm 7.86) \text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. BDE-47、-99 和 -100 是主要化合物,分别占总量的 46.8%、28.4% 和 8.24%.

(2)南海北部大气中低溴 PBDEs 主要来源于工业五溴联苯醚的使用.

(3)中国东南沿海和菲律宾附近 PBDEs 含量较高,南海靠近越南中部海域大气 PBDEs 含量较低;后推气流轨迹分析显示,中国(以珠三角为代表的东南沿海)、我国台湾和菲律宾陆源污染物的外溢是引起南海北部地区 PBDEs 浓度较高的主要原因.

参考文献:

- [1] Wang X M, Ding X, Mai B X, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(20): 7803-7809.
- [2] Wurl O, Potter J R, Durville C, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) over the open Indian Ocean[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(29): 5558-5565.
- [3] Xie Z Y, Möller A, Ahrens L, *et al.* Brominated flame

- retardants in seawater and atmosphere of the Atlantic and the Southern Ocean [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(5): 1820-1826.
- [4] Haraguchi K, Koizumi A, Inoue K, *et al.* Levels and regional trends of persistent organochlorines and polybrominated diphenyl ethers in Asian breast milk demonstrate POPs signatures unique to individual countries [J]. *Environment International*, 2009, **35**(7): 1072-1079.
- [5] Mai B X, Chen S J, Luo X J, *et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(10): 3521-3527.
- [6] Sudaryanto A, Isobe T, Takahashi S, *et al.* Assessment of persistent organic pollutants in sediments from Lower Mekong River Basin [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(5): 679-686.
- [7] Wang Y W, Jiang G B, Lam P K S, *et al.* Polybrominated diphenyl ether in the East Asian environment: A critical review [J]. *Environment International*, 2007, **33**(7): 963-973.
- [8] Robinson B H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **408**(2): 183-191.
- [9] Li J, Liu X, Yu L L, *et al.* Comparing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in airborne particles in Guangzhou and Hong Kong: sources, seasonal variations and inland outflow [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, **11**(6): 1185-1191.
- [10] Cetin B, Odabasi M. Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(6): 1067-1078.
- [11] Ter Schure A F H, Larsson P, Agrell C, *et al.* Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(5): 1282-1287.
- [12] Möller A, Xie Z Y, Sturm R, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants in air and seawater of the European Arctic [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(6): 1577-1583.
- [13] Su Y S, Hung H, Sverko E, *et al.* Multi-year measurements of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Arctic atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(38): 8725-8735.
- [14] Zhang G, Li J, Cheng H R, *et al.* Distribution of organochlorine pesticides in the northern South China Sea; implications for land outflow and air-sea exchange [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(11): 3884-3890.
- [15] Wang L C, Lee W J, Lee W S, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in various atmospheric environments of Taiwan: Their levels, source identification and influence of combustion sources [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(7): 936-942.
- [16] Jaward F M, Zhang G, Nam J J, *et al.* Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(22): 8638-8645.
- [17] Peng J H, Huang C W, Weng Y M, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(10): 1990-1997.
- [18] Wyrzykowska-Ceradini B, Gullett B K, Tabor D, *et al.* Waste combustion as a source of ambient air polybrominated diphenylethers (PBDEs) [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(24): 4008-4014.
- [19] Farrar N J, Smith K E C, Lee R G M, *et al.* Atmospheric emissions of polybrominated diphenyl ethers and other persistent organic pollutants during a major anthropogenic combustion event [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(6): 1681-1685.
- [20] Estrellan C R, Iino F. Toxic emissions from open burning [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(3): 193-207.

CONTENTS

| | |
|--|--|
| Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea | LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533) |
| Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei | SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538) |
| Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane | HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551) |
| Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors | YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558) |
| Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting | ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563) |
| Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water | XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569) |
| Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods | LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574) |
| Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir | WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580) |
| Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake | CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586) |
| Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas | AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592) |
| Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River | WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599) |
| Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province | LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607) |
| Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake | LI Da-peng, HUANG Yong (2614) |
| Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay | ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621) |
| Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir | LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628) |
| Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City | ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634) |
| Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area | YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644) |
| Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions | YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652) |
| Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS | BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659) |
| GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen | BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667) |
| Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area | WEI Wei, JIA Fu-yang, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674) |
| Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal | ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680) |
| Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River | WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685) |
| Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season | SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691) |
| Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter | PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701) |
| Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch | GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709) |
| Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater | ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715) |
| Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization | ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723) |
| Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process | LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728) |
| Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment | WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735) |
| Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System | DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741) |
| Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green | QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747) |
| Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery | WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752) |
| Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating | ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759) |
| Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge | GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766) |
| Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge | SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773) |
| Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment | YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780) |
| Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching | SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786) |
| Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions | RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793) |
| Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China | WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804) |
| Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils | YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810) |
| Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil | HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817) |
| Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs | ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825) |
| Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i> | ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832) |
| Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China | CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840) |
| Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing | QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849) |
| Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks | CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855) |
| Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat | KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862) |
| Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption | LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868) |
| Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces | HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875) |
| Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica | LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882) |
| Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite | LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889) |
| Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols | CUI Hao, WANG Shu-ping (2895) |
| Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures | HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901) |
| Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts | HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909) |

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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