

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析..... 廖晓农, 张小玲, 王迎春, 刘伟东, 杜佳, 赵玲慧 (2031)

阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究 苗红妍, 温天雪, 王跃思, 刘子锐, 王丽, 兰中东 (2045)

上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究 包良满, 雷前涛, 谈明光, 李晓林, 张桂林, 刘卫, 李燕 (2052)

七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究 马娟娟, 李真 (2060)

冬季东海、南黄海中 DMS 和 DMSP 浓度分布及影响因素研究 宋以柱, 张洪海, 杨桂朋 (2067)

大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价 徐姗姗, 李纯厚, 徐娇娇, 肖雅元, 林琳, 黄小平 (2075)

深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征 王鑫璇, 张鸿, 何龙, 沈金灿, 柴之芳, 杨波, 王艳萍 (2085)

表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析 孙玉川, 沈立成, 袁道先 (2091)

桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文 (2099)

汾河源区不同景观带水文过程研究 杨永刚, 李彩梅, 秦作栋, 邹松兵 (2108)

北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征 郭高轩, 琚宜文, 翟航, 许亮, 沈媛媛, 纪轶群 (2114)

光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用 章艳红, 叶淑君, 吴吉春 (2120)

紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应 陈维梁, 高扬, 林勇明, 朱波, 徐亚娟, 于贵瑞, 吴承祯 (2129)

基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究 陆宇超, 毕孟飞, 李泽利, 沙健, 王玉秋, 钱丽萍 (2139)

镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价 周晓红, 李义敏, 周艺, 卫安平, 周广顺, 肖思思 (2148)

两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响 杨文斌, 李阳, 孙共献 (2156)

湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化 武晓飞, 李大鹏 (2164)

不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响 王尚, 李大鹏 (2171)

池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究 吕元蛟, 李瑞娇, 张念, 赵峰, 谢从新, 张敏 (2178)

再悬浮过程中河流底泥 PAHs 的迁移与释放 王晓慧, 毕春娟, 韩景超 (2185)

低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响 赵士波, 孙荣国, 王定勇, 王小文, 张成 (2193)

活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂 刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛 (2201)

准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学 刘玉海, 叶招莲, 文颖频, 毕承路 (2209)

AF + BAF 用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究 涂勇, 刘伟京, 张耀辉, 徐军, 唐敏, 陈勇, 白永刚 (2216)

镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究 杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 常自强, 章竹君 (2223)

微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究 刘春, 年永嘉, 张静, 张明, 张磊, 龚鹏飞, 肖太民, 李星 (2230)

聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究 唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 刘建国, 汪群慧 (2236)

丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响 侍宽, 薛罡, 高品, 吴凡 (2241)

聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化 周振, 胡大龙, 乔卫敏, 陈冠翰, 蒋玲燕, 李震, 麦穗海 (2249)

鄱阳湖持久性有机污染物 (POPs) 长距离传输潜力模拟 弓晓峰, 向洪锐, 陈春丽, 周文斌, 王佳佳, 刘春英, 曾艳 (2256)

基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估 廖志恒, 孙家仁, 吴兑, 范绍佳, 任明忠, 吕家扬 (2264)

农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策 谭冰, 王铁宇, 李奇锋, 张海燕, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (2272)

渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价 王莎莎, 高丽荣, 田益玲, 朱帅, 张芹 (2281)

基于荧光传感器 F_{rex} 的特性检测水质环境中生物毒性物质 赵巍, 汪钊, 蔡强, 欧文斌, 孟凡国 (2287)

对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放 张元春, 梁文艳, 赵远, 李飞贞, 曹敬灿, 胡绍杰 (2294)

基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育 赵凤敏, 梅帅, 曹有福, 丁进锋, 徐嘉杰, 李树君 (2300)

酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究 刘莹, 王丽华, 郝春博, 李璐, 李思远, 冯传平 (2305)

河蚬 (*Corbicula fluminea*) 扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响 王雪, 赵大勇, 曾巾, 余多慰, 吴庆龙 (2314)

海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态 田琪, 王佳, 范晓蕾, 罗生军, 郭荣波, 邱艳玲 (2322)

DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响 吴义诚, 邓欢, 肖勇, 赵峰 (2328)

重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究 田江, 彭霞薇, 李霞, 孙雅君, 冯红梅, 江泽平 (2334)

1 株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性 王兆阳, 陈国耀, 姜珂, 许培雅 (2341)

黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响 江玲, 杨芸, 徐卫红, 王崇力, 陈蓉, 熊仕娟, 谢文文, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (2349)

黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应 李玲, 仇少君, 陈印平, 赵西梅, 刘京涛, 陆兆华 (2358)

宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征 蒋跃利, 赵彤, 闫浩, 黄懿梅 (2365)

长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响 张俊, 杨晓洪, 葛峰, 王娜, 焦少俊, 叶波平 (2374)

长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响 常同举, 崔孝强, 阮震, 赵秀兰 (2381)

伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价 赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 詹江渝, 杨剑虹 (2392)

江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价 张龙辉, 杜永芬, 王丹丹, 高抒, 高文华 (2401)

小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析 欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 耿晓君 (2411)

保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究 张赛, 王龙昌, 黄召存, 贾会娟, 冉春燕 (2419)

米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究 吴君君, 杨智杰, 翁发进, 刘小飞, 陈朝琪, 林伟盛, 王小红, 陈坦 (2426)

水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响 刘晓焯, 张洪, 李永峰 (2433)

《环境科学》征订启事 (2208) 《环境科学》征稿简则 (2400) 信息 (2084, 2200, 2229, 2391)

农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策

谭冰^{1,2}, 王铁宇^{1*}, 李奇锋¹, 张海燕³, 庞博¹, 朱朝云¹, 王道涵², 吕永龙¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2. 辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 阜新 123000; 3. 河北省张家口市环境保护研究所, 张家口 075000)

摘要: 苯系物主要包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯等, 是一类重要的环境污染物, 可以通过呼吸道、消化道和皮肤等进入人体, 对人体产生健康危害. 采用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用对河北省3个代表性农药企业场地内外土壤的苯系物进行分析, 研究了土壤中苯系物的污染特征与健康风险. 结果表明, A、B、C这3个企业场地土壤中的苯系物, 除苯和苯乙烯外, 甲苯、乙苯、二甲苯均有检出. 苯系物总含量分别在 673.50 ~ 32 363.50 ng·g⁻¹、nd ~ 6 461.80 ng·g⁻¹、461.70 ~ 8 740.80 ng·g⁻¹之间. 检出的甲苯和乙苯含量(4 619.50 ~ 7 234.30 ng·g⁻¹和 364.60 ~ 7 944.60 ng·g⁻¹)超过加拿大工业用地指导值(370 ng·g⁻¹和 82 ng·g⁻¹), 场地A生产区灰尘中二甲苯含量甚至超过荷兰土壤干预值(17 000 ng·g⁻¹). 对于场地外, 区域I(A周边)和区域II(B、C周边)土壤苯系物浓度分别在 nd ~ 645.81 ng·g⁻¹和 nd ~ 309.13 ng·g⁻¹之间, 均低于加拿大农业用地指导值. A、B、C场地内土壤中苯系物非致癌风险分别在 2.90E-06 ~ 1.32E-04、nd ~ 4.30E-05、1.29E-06 ~ 5.64E-05之间, 远小于1, 说明各场地土壤苯系物不存在明显的非致癌风险. 场地外区域I和II苯系物的总非致癌风险分别在 nd ~ 2.02E-06和 nd ~ 1.10E-06之间, 远低于1, 同时也低于对应场地内非致癌风险的平均值. 苯系物非致癌风险较高的区域主要集中在场地的下风向, 此外, 村庄和城镇周边土壤苯系物的非致癌风险略高于其他区域. 整体来看, 各场地内土壤和灰尘已受到不同程度的污染, 场地外的农业用地环境质量也有所下降. 据此, 提出了企业环境管理和职工安全防护的具体对策建议.

关键词: 污染场地; 苯系物; 土壤; 健康风险评估; 管理对策

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2272-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.06.032

Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory

TAN Bing^{1,2}, WANG Tie-yu¹, LI Qi-feng¹, ZHANG Hai-yan³, PANG Bo¹, ZHU Zhao-yun¹, WANG Dao-han², LÜ Yong-long¹

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3. Research Institute of Zhangjiakou Environmental Protection, Zhangjiakou 075000, China)

Abstract: Soil samples around three representative pesticide factories were collected in Zhangjiakou City, Hebei Province, and analyzed to identify their pollution characteristics and health risk of BTEX by purge-and trap and gas chromatography/mass spectroscopy method. Total concentrations of BTEX in soils in Plant A, B and C ranged from 673.50 to 32 363.50 ng·g⁻¹, nd to 6 461.80 ng·g⁻¹ and 461.70 to 8 740.80 ng·g⁻¹, respectively. Concentrations of detected toluene (4 619.50-7 234.30 ng·g⁻¹) and ethylbenzene (364.60-7 944.60 ng·g⁻¹) had exceeded the Canadian guidelines for industrial land (370 ng·g⁻¹ and 82 ng·g⁻¹), and concentration of xylene (19 799.40 ng·g⁻¹) in dust in production area of Plant A was larger than the Dutch soil intervention value (17 000 ng·g⁻¹). While concentrations of BTEX around Plant A (Region I) and Plant B and C (Region II) ranged from nd to 645.81 ng·g⁻¹, and nd to 309.13 ng·g⁻¹, respectively, which were below the Canadian guidelines for agricultural land. The non-carcinogenic risk of BTEX in Plant A (2.90E-06 - 1.32E-04), B (nd - 4.30E-05) and C (1.29E-06 - 5.64E-05) were all below 1, which suggested that no obvious health risk existed in each plant. The non-carcinogenic risks in Region I (nd - 2.02E-06) and Region II (nd - 1.10E-06) were below than 1, and also lower than those in factories. High risk areas were mainly concentrated in the downwind, moreover, soils around villages and towns were also with higher risk. In conclusion, soils and dusts in each factory had been polluted and the quality of agricultural land had been partly deteriorated. Finally, environmental management and occupational protection countermeasures were proposed based on the research results.

Key words: pesticide factory; BTEX; soils; health risk assessment; countermeasures

收稿日期: 2013-10-14; 修订日期: 2013-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171394); 国家科技基础性工作专项重点项目(2013FY111100); 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-TZ-12)

作者简介: 谭冰(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为区域污染风险评估与生态修复, E-mail: tanbing2011@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wangty@cees.ac.cn

苯系物(BTEX)广泛应用于石油化工、农药、涂料等行业,具有较强的挥发性和溶解性. 通常包括苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、二甲苯(xylene)和苯乙烯(styrene)等. BTEX在生产和生活过程中的广泛应用均可能导致其进入环境介质中,对空气、水体、土壤以及农作物等造成污染^[1]. 苯系物中苯已经被国际癌症研究中心确认为人类致癌物,甲苯、乙苯、二甲苯也有相关证据表明其对中枢神经系统有麻痹和刺激作用,可能会对人体产生致癌、致畸和致突变等作用^[2-4]. 近年来,关于场地苯系物污染与工人职业健康的研究不断升温,多集中在空气介质中^[5-7]. 除空气外,土壤也是苯系物的汇,大气和颗粒物中的苯系物,通过干湿沉降,进入到土壤,此外土壤中苯系物随着环境条件的变化有可能挥发进入大气. 但以往对土壤中挥发性物质的研究多集中在分析方法上^[8-10],对场地内部土壤中挥发性有机物污染的风险评价的研究较少^[11,12]. 此外国内现阶段针对挥发性有机物如苯系物等污染土壤尚缺乏相关标准和法规^[13],直接影响挥发性有机物污

染土壤的妥善处置和风险评价^[14]. 本文选取河北省张家口市3家代表性农药化工企业为研究对象,企业均生产除草剂类农药,生产过程中用到大量甲苯、二甲苯等芳香烃类有机物,已有研究表明该地区部分企业内各环境介质中存在一定程度的苯系物污染^[15],但针对土壤介质的污染场地内外环境对比分析和控制对策研究尚未开展,本文是污染企业挥发性有机物污染调查和风险评价系统工作的一部分,将对提升企业苯系物污染控制能力,探索场地污染苯系物质量标准和修复措施具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 研究企业概况

目标企业A、B、C均位于张家口市万全县境内,常年主导风向为西北风. 企业的主要产品为除草剂原药,生产过程中使用大量的有机溶剂,如甲醇、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯等(表1). 农药厂内存放大量的原辅料及产品,生产车间内各工艺环节均有可能产生苯系物的排放.

表1 各企业主要产品介绍

Table 1 Introduction of main products in the three factories included in this study

企业	主要产品	主要原辅料	主要反应过程
A	苯噻草酮(1 500 t·a ⁻¹)	氰化钠、二甲苯、硫酸、甲醇、乙酸乙酯、醋酸钠等	氯化反应、水解酯化、减压蒸馏、酯酯精馏、成啞反应、环合反应等
	烯草酮(500 t·a ⁻¹)	硫酸、甲醇钠、丙酰氯、乙酸乙酯、二氯丙烯、液碱、盐酸、甲苯等	精馏、氧化等反应
B	氨氯吡啶酸(900 t·a ⁻¹)	四氯腈、液氨、乙二醇甲醚、液碱、硫酸等	氨解、压滤、水解、酸化和蒸馏等
	二氯吡啶酸(600 t·a ⁻¹)	四氯腈、水合肼、硫酸、液碱等	酸解、碱解、冷却结晶、降膜脱水中和等
	氟氯吡氧乙酸(600 t·a ⁻¹)	五氯吡啶,氟化钾,环丁酮,甲苯,液氨,片碱,氯乙酸甲酯,仲辛醇,活性炭等	氟化、氨解、碱解、脱色、酯化和酯交换
C	三氯吡氧乙酸(300 t·a ⁻¹)	氯乙酸甲酯、二甲基甲酰胺、甲苯、活性炭、浓盐酸等	蒸馏、冷凝、脱色和精馏
	吡啶草胺(200 t·a ⁻¹)	n. i. ¹⁾	蒸馏、脱溶等
	双酰草胺(200 t·a ⁻¹)	n. i.	蒸馏、脱溶等

1) n. i. 表示缺少相关信息

1.2 样品的采集与分析

样品采集:在2012年5月进行. 厂区内土壤主要来自生活区和生产区,在有裸露土壤的地方采集,若无裸露土壤则采集地表灰尘. 由于场地条件限制,在A场地内采集了生活区土壤和灰尘样品,在生产区仅采集了灰尘样品. 在B场地生活和生产区内均采集了灰尘和土壤样品. C场地因无裸露土壤仅采集了生活和生产区的灰尘样品. 采样期间,A和B场地均为正常生产状态,C场地已停产大半年,生产区无任何生产活动. 厂外采集表层土壤(0~20

cm),在厂区的下风向,适当加密布点. 采集的样品置于棕色玻璃瓶中密封冷藏,在一周内分析. 场地内外样点分布如图1、图2所示.

样品分析:土壤样品采用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用的方法测定,具体可参照EPA Method 5035A的规定^[16].

主要仪器和设备:Agilent7890A/5975C气相色谱质谱联用仪,色谱柱是DB-VRX(60 m×0.25 mm×1.4 μm);TEKMAR ATOMX吹扫捕集-自动进样装置,吹扫捕集柱Vocarb 3000,自动进样装置

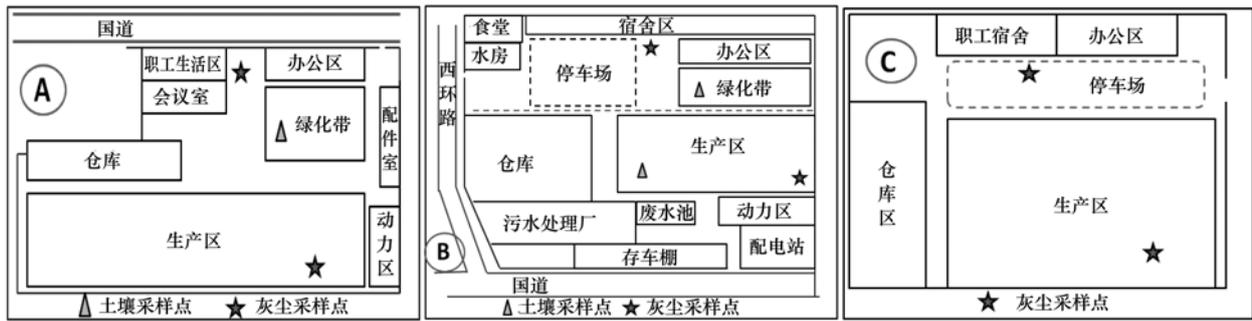


图1 各场地内采样点分布示意

Fig. 1 Sampling sites in each plant

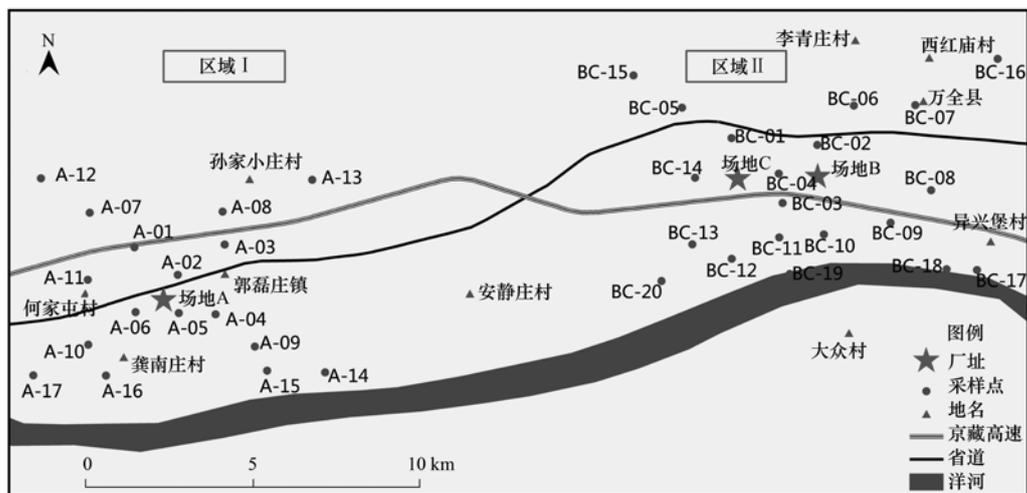


图2 场地外样点分布示意

Fig. 2 Location of sampling sites around each plant

Teledyne Tekmar Aquatek 70.

主要试剂:苯系物标准物质,含有苯、甲苯、乙苯、间(对)二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯的混合标准物质,各组分含量是 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 实验用水为超纯水.

吹扫程序参数设置:吹扫时间 11 min,吹扫流量 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,吹扫温度 25°C ,解析温度 250°C ,解析时间 2 min;解析流量 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;热清洗管路时间 2 min,温度 280°C 流量 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

色谱质谱参数条件:色谱柱 DB-VRX ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.4 \mu\text{m}$),分流比 10:1,恒压为 30 psi,进样口温度 200°C ,MS 接口温度为 255°C ,离子源温度 230°C ,扫描范围 15 ~ 550,溶剂延迟时间 3 min;GC 升温程序是初始温度 45°C 保持 10 min,然后以 $12^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 190°C ,保持 2 min,最后以 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 225°C 保持 1 min.

质量控制:参考美国 EPA 的标准方法进行 QA/QC 实验措施. 整个分析过程采用方法空白、基质

加标等监控,并用回收率指示物监测样品的制备和基质的影响. 苯系物的方法检出限为 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,回收率在 80% ~ 120% 之间,方法空白中无待测物检出.

1.3 健康风险评价

本研究拟采用 USEPA 的健康风险评价方法,同时考虑污染物的致癌效应和非致癌效应. 致癌风险通常用风险值 (Risk) 表示,表示暴露于环境下人群的癌症发生概率,通常以一定数量人口出现癌症患者的个体数表示,计算公式为^[17]:

$$\text{Risk} = \text{CDI} \times \text{SF} \quad (1)$$

$$\text{或 Risk} = 1 - \exp(-\text{CDI} \times \text{SF})$$

$$(\text{当 Risk} > 0.01 \text{ 时}) \quad (2)$$

非致癌风险通常用风险指数 (HI) 进行描述,用公式 $\text{HI} = \frac{\text{CDI}}{\text{RfD}}$ 计算,式中,CDI 为长期日摄入量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$,见公式(1) ~ (2); SF 为致癌物的斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$; RfD 为污染物的参考剂量,

$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$. 暴露于多种污染物的健康风险累加即可. 对于挥发性有机物, 长期日摄入剂量的计算主要考虑经口摄入、皮肤接触土壤颗粒和吸入土壤颗粒的途径, 计算公式分别为^[14,18,19]:

$$\text{CDI}_{\text{经口}} = \frac{c \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6}$$

$$\text{CDI}_{\text{皮肤}} = \frac{c \times \text{SA} \times \text{ABS} \times \text{AF} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6}$$

$$\text{CDI}_{\text{吸入}} = \frac{c \times \text{InhR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT} \times \text{PEF}}$$

式中, c 为土壤中污染物的浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; IR 为土壤摄入量, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$; SA 为皮肤接触表面积, $\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$; ABS 为污染物的皮肤吸收系数; AF 为皮肤对土壤的吸收系数, $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; InhR 为呼吸频率, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; PEF 为土壤尘产生因子, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; EF 为暴露频率, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; ED 为暴露时间, a; BW 为暴露人群平均体重, kg; AT 为平均作用时间, d.

2 结果与讨论

2.1 农药企业场地内土壤苯系物污染特征

3 家农药场地内土壤和灰尘样品中苯系物含量如表 2 所示, A、B、C 场地中苯系物总含量分别在 $673.50 \sim 32\,363.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{nd} \sim 6\,461.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $461.70 \sim 8\,740.80 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 苯系物最高含量在 A 场地生产区灰尘中检出 ($32\,363.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 而在 B 场地生活区土壤中并无苯系物的检出. 从表 1 可知, 除苯和苯乙烯外, 其余 3 种苯系物均有不同程度检出, 甲苯、乙苯检出率分别为 33.33%、66.67%, 而二甲苯检出率高达 88.89%, 说明二甲苯广泛存在于土壤和灰尘中, 而苯由于吸附能力相对较弱, 并不是广泛地存在于土壤中^[20].

调查的 3 个场地内, 灰尘样品中苯系物含量明显高于土壤中的含量, 这可能与灰尘粒径较小, 吸附能力较强. 且灰尘颗粒重量较轻, 容易受空气扰动, 被带离地面进入空气中漂浮的过程中可以吸附一部分空气中苯系物, 再通过大气沉降进入地面. 除 C 场地外, 在 A、B 场地内生活区土壤或灰尘样品中苯系物含量均低于生产区内土壤或灰尘样品中含量, 可能是因为生活区距离生产集中区较远, 苯系物在长距离运输过程中部分参与了光化学反应. 场地 C 生产区检出的苯系物含量低于生活区, 据调研, C 厂在采样时, 已停产大半年, 生产区并无直接排放源, 而该场地生活区靠近省级公路, 汽车尾气的排放可能是造成其生活区苯系物浓度较高的原因^[21,22].

由于国内目前缺少土壤中挥发性物质的相关环境质量标准, 国内学者主要参考 2011 年颁布的北京市《场地土壤环境风险评价筛选值》标准中的有关场地土壤污染物的规定^[23], 该标准在某种程度上更接近国内实际情况. 此外本研究也参照加拿大土壤质量指导值以及荷兰土壤中污染物干预值的相关规定^[24,25]. 从表 2 中可以看出检出的甲苯和乙苯的含量 ($4\,619.50 \sim 7\,234.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $364.60 \sim 7\,944.60 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 低于北京市场地土壤环境风险评价筛选值中的规定, 但均超过了加拿大土壤质量指导值中的相关规定 (分别为 $370 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $82 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 超标倍数分别在 12.48 ~ 19.55 和 4.45 ~ 96.89 之间. 此外, A 场地生产区灰尘中二甲苯的含量 ($19\,799.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 也超过了加拿大土壤质量指导值中工业用地的相关规定 ($11\,000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 相对于荷兰土壤质量干预值, 仅场地 A 生产区灰尘中二甲苯含量 ($19\,799.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 超过了对应干预值 ($17\,000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 超标倍数为 1.16, 其余各点苯系物含量均

表 2 万全化工企业厂区内土壤和灰尘中苯系物/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 2 Concentrations of BTEX in pesticide plants in Wanquan Chemical Company/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

名称	类型 ¹⁾	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	苯乙烯
A	SH-S	nd ²⁾	nd	364.60	308.90	nd
	SH-D	nd	nd	2 635.30	6 730.20	nd
	SC-D	nd	4 619.50	7 944.60	19 799.40	nd
B	SH-S	nd	nd	nd	nd	nd
	SC-S	nd	nd	nd	11.10	nd
	SH-D	nd	nd	383.50	394.70	nd
	SC-D	nd	5 640.80	462.50	358.50	nd
C	SH-D	nd	7 234.30	580.70	925.80	nd
	SC-D	nd	nd	nd	461.70	nd
北京	场地筛选值	1 400	3 300 000	860 000	100 000	2 700 000
加拿大	工业用地指导值	30	370	82	11 000	50 000
荷兰	干预值	1 100	32 000	110 000	17 000	86 000

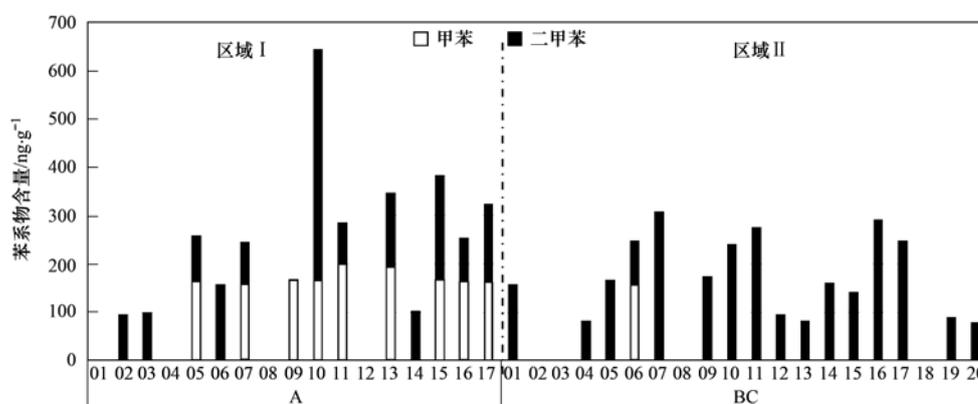
1) SH-S: 生活区土壤, SH-D: 生活区灰尘 SC-S: 生产区土壤, SC-D: 生产区灰尘; 2) “nd” 低于方法检出限 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$

低于该规定. 加拿大土壤质量指导值的制订是以支持和维护指定的土壤环境利用功能、保护环境中的生态受体或人类健康为目标,按各种土地用途分别制订. 该指导值代表理想状态是:处于或低于指导值水平的土壤将会提供一个健康的生态系统功能,能够维持场地现有的和可能在今后被生态受体和人类利用的功能,并可预期无可见的人体健康风险. 而荷兰土壤质量标准中干预值代表当高于该水平时说明土壤受到较严重污染,存在不可接受的潜在风险,需要立即采取修复措施的污染物浓度值^[26]. 由此可见,3家场地中苯系物的浓度水平已经对生态系统和人类产生了危害,存在着一定的生态和健康风险,个别点位存在着不可接受的潜在风险,需要采取进一步的风险评估以确定是否需要进行修复.

2.2 企业场地外土壤苯系物污染特征

由于B、C场地距离较近,根据3家企业地理位置的特点,厂外采样区域可以划分为2大区域:区域I和区域II(图2). A场地位于区域I内,B、C场地位于区域II内. 从图3可以看出,厂外所有区域中仅有甲苯和二甲苯的检出,区域I中甲苯和二甲

苯的检出率分别为52.94%和70.59%,区域II中仅BC-06点有甲苯的检出,检出率为5.00%,二甲苯检出率为80.00%. 从整个外部区域来看,二甲苯较高的检出率与场地内趋势大致一致,说明了二甲苯广泛分布在土壤中. 场地外苯系物总含量在 $nd \sim 645.81 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,其中甲苯含量在 $nd \sim 199.25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,二甲苯含量在 $nd \sim 479.15 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,远低于加拿大土壤质量指导值中农业用地的规定(甲苯: $370 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,二甲苯: $11\,000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)和荷兰土壤环境质量的干预值(甲苯: $32\,000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,二甲苯: $17\,000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 不同区域中,区域I中苯系物总含量($nd \sim 645.81 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)高于区域II中含量($nd \sim 309.13 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),这与场地内污染特征趋势保持一致. 总体来讲,厂外区域苯系物含量($nd \sim 645.81 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)远低于场地内苯系物的含量,但远高于沈阳浑河沿岸表层土壤中检测到的苯系物含量($nd \sim 14.55 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[27]和北京郊区土壤中苯系物含量($1.4 \sim 41.3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)^[28],由此可见,尽管厂外区域土壤中苯系物含量未超过相关标准规定,也远低于场地内的水平,但还是存在着潜在的风险,需要进一步进行评估.



横坐标为场地外样点编号,按场地所在地理位置划分为区域I(场地A周边)和区域II(场地B和C周边),分别对应编号为A-XX和BC-XX

图3 企业场地外土壤中苯系物含量

Fig. 3 Concentrations of BTEX in soils around the plants

2.3 土壤苯系物健康风险评价

场地内外评价参数在基于采样区域背景调查、USEPA暴露参数手册^[29]及国内外相关研究的基础上选取^[19,30,31]. 土壤摄入量IR取 $100 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$;转换系数CF为 10^{-6} ;皮肤接触表面积SA取 $2\,200 \text{ cm}^2\cdot\text{d}^{-1}$;皮肤吸收系数ABS对于有机物取0.1;皮肤对土壤的吸收系数AF取 $0.07 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$;呼吸频率InhR取 $20 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$;土壤尘产生因子PEF取 $1.32 \times 10^9 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$;暴露频率EF取 $300 \text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$;暴

露时间ED取25 a;人群平均体重取65 kg;平均作用时间AT对致癌风险取其平均寿命 $70 \times 365 \text{ d}$,非致癌风险取暴露期 $25 \times 365 \text{ d}$. 计算中使用的各种物质的化学剂毒理学参数(RfD和SF)参照文献[15]的取值. 由于场地内外土壤中均没有致癌物苯的检出,因此健康风险评价只需考虑非致癌风险即可. 参照EPA的规定,对于非致癌风险,当风险指数未超过1时不会对人体造成明显伤害.

2.3.1 场地内土壤苯系物健康风险评价

场地内土壤各样点苯系物非致癌风险如图 4 所示,其中 A、B、C 这 3 个场地土壤中苯系物非致癌风险分别在 $2.90\text{E}-06 \sim 1.32\text{E}-04$ (均值 $5.61\text{E}-05$)、 $\text{nd} \sim 4.30\text{E}-05$ (均值 $1.16\text{E}-05$)、 $1.29\text{E}-06 \sim 5.64\text{E}-05$ (均值 $2.88\text{E}-05$) 之间. 各样点的非致癌风险均小于 1, 说明各场地土壤苯系物不会对人类造成明显的非致癌风险. 其中 A 场地苯系物的非致癌风险明显高于 B 和 C. 此外,不同介质中,灰尘中苯系物的非致癌风险也明显高于土壤. 已有研究证明随着暴露年限的增加,厂内职工的非致癌风险也会明显增加^[15],因此对于 3 个场地而言,采取一定的措施去降低其潜在健康风险十分必要.

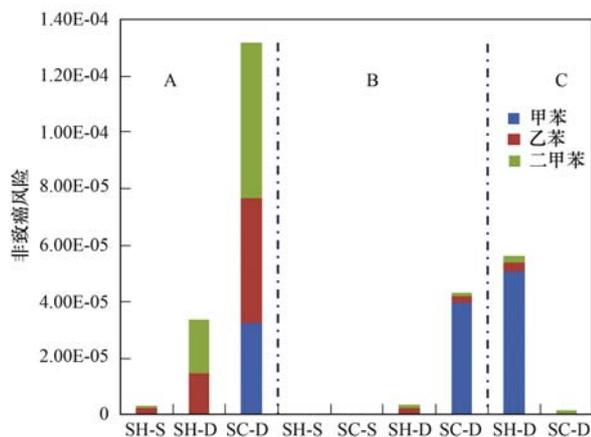


图 4 各场地内苯系物非致癌风险

Fig. 4 Non-carcinogenic risk of BTEX in soils in the plants

2.3.2 场地外土壤苯系物健康风险评价

图 5 和图 6 给出了场地外区域 I 和区域 II 的土壤苯系物非致癌风险. 区域 I 苯系物的总非致癌风险在 $\text{nd} \sim 2.02\text{E}-06$ 之间 (均值 $7.57\text{E}-07$), 区域 II 的总非致癌风险在 $\text{nd} \sim 1.10\text{E}-06$ 之间 (均值 $3.49\text{E}-07$), 各区域非致癌风险均远低于 1, 说明场地外区域中土壤苯系物不存在对于人类的明显的健康风险.

图 5 为场地 A 周边土壤苯系物非致癌风险的分布. 在检出苯系物的点位中, 甲苯所占比例在 $\text{nd} \sim 100\%$ 之间 (均值 53.11%), 二甲苯在 $\text{nd} \sim 100\%$ 之间 (均值 46.89%), 说明该区域中甲苯和二甲苯的非致癌风险的贡献率相近. 风险最大值点在 A-10 (HI: $2.02\text{E}-06$), 该点位位于村庄旁边的农田中, 采样季节正值春季农忙季节, 较为繁忙的交通运输的排放可能会产生一部分的苯系物污染. 由图 5 可知, 场地 A 周边的点位中苯系物非致癌风险的高低与该点位距离场地中心的远近并没有呈现出一定的相关关系, 距离 A 场地较近的点位中仅 A-05 有较

高的非致癌风险 (HI: $1.15\text{E}-06$). 而距离村庄较远的点位如 A-15、A-13 等则有较高的非致癌风险, 农忙季节较为繁忙的交通运输和村民的生产生活排放可能是造成这一现象的原因^[21,22]. 从图 5 中还可以看出, A 场地外非致癌风险较高的点位分布在场地的西南、西北和东南方向, 这可能与该地区长年盛行偏北风有关. 此外, A 场地周边土壤的平均健康风险 ($7.57\text{E}-07$) 远小于 A 厂内的均值 ($5.61\text{E}-05$), 这可能是由于苯系物在扩散过程中容易参与到大气的化学反应, 且土壤中苯系物极易随环境条件变化扩散到大气中去.

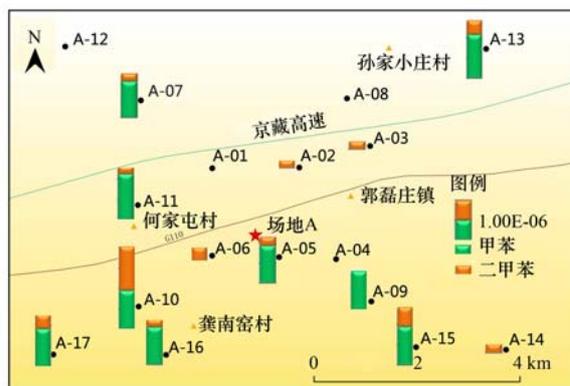


图 5 场地 A 周边土壤中苯系物的非致癌风险

Fig. 5 Non-carcinogenic risk of BTEX in soils around Plant A

图 6 为场地 B 和 C 周边土壤中苯系物非致癌风险的分布. 在检出苯系物的点位中, 区域 II 的总非致癌风险中甲苯所占比例在 $\text{nd} \sim 80.91\%$ 之间 (均值 5.06%), 二甲苯在 $19.09\% \sim 100.00\%$ 之间 (均值 94.94%), 由于区域 II 中甲苯的低检出率 (5.00%), 二甲苯为该区域中非致癌风险主要贡献者. 风险最大值点在 BC-06 (HI: $1.10\text{E}-06$), 该点位于孔家庄镇附近的农田中, 该镇是万全县政府所在地, 镇内交通和生产生活排放较为频繁. BC-07 点也具有较高的非致癌风险 (HI: $6.98\text{E}-07$), 该点位于孔家庄镇内某道路的旁边, 交通排放影响可能是造成该点土壤在苯系物健康风险较高的原因. 由图 6 可知, 场地 B 和 C 周边的点位中苯系物非致癌风险的高低与该点位距离场地的远近并没有呈现出一定的相关关系, 距离 2 个场地较近的 BC-02、BC-04、BC-03、BC-01 等点位并没有较高的风险. 而 B 和 C 场地周边土壤苯系物的非致癌风险较高的地区主要集中在场地的东北方向. 场地的东北方向为孔家庄镇所在地, 该镇繁忙的交通运输和密集的生产生活可能造成一定程度的苯系物排放, 因此该地区具有较高的非致癌风险. 此外, 场地的东南方向也

具有较高的非致癌风险,如点 BC-11、BC-10、BC-17,这可能与该地区长年盛行偏北风有关. B 和 C 场地周边土壤苯系物的也远小于 B 或者 C 场地内的平均值,由于在采样季节 C 场地已经停工了大半年,因此 C 场地无直接的生产排放. 因此 B、C 场地外土壤苯系物的分布除了受到场地 B 的影响外,交通运输和居民生产生活排放也有一定的贡献.

综上所述,各区域中苯系物非致癌风险较高的区域主要集中在下风向区域外,此外,村庄和城镇周边土壤苯系物的非致癌风险也有明显的较高的趋势. 说明该区域苯系物的分布除了受到一定场地排放的影响外,交通运输和居民生产生活排放也有一定的贡献. 区域 I 和区域 II 中苯系物的非致癌风险均远低于 1,对人体健康无明显伤害.

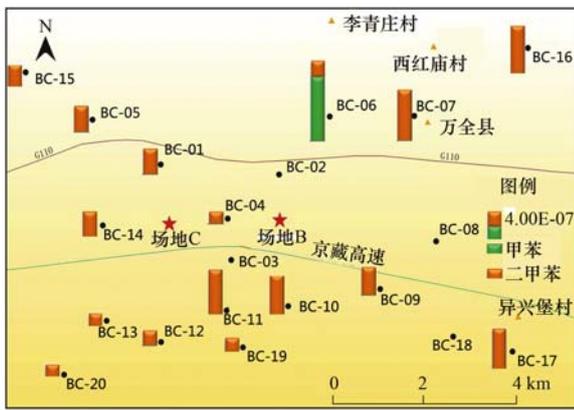


图 6 场地 B 和 C 周边土壤中苯系物的非致癌风险

Fig. 6 Non-carcinogenic risk of BTEX in soils around Plant B and C

但由于其土壤中苯系物含量高于沈阳浑河流域周边土壤和北京郊区土壤中的含量^[27],不排除化工厂的存在对其周边土壤造成了一定污染,说明该地区相对于普通农业耕作区还是存在着较严重的健康风险. 因此采取一定的措施去降低其潜在风险很有必要.

3 场地土壤苯系物污染管理对策及建议

从场地内外土壤苯系物分布可以说明,不排除 A、B、C 这 3 个场地的存在对周边土壤环境质量造成一定危害. 因此需从源头上加强管理,以降低周边环境的生态风险和居民的潜在健康风险.

图 7 给出了 A、B、C 场地的主要产品以及 3 个厂内生产工艺流程中可能存在的污染物类型,同时现场调研中获得的关于 3 个场地现有环境管理措施及存在问题也一并给出. 从中可以看出尽管各企业都采取了一些环境管理的措施,如设立专门环境安全管理部门、建立一系列环保管理制度等,但仍存在着一些问题,如企业对环境风险的意识并不够,未将企业内部和周边的土壤质量指标纳入监测体系中去,同时危险废物处理周期过长,容易对场地土壤环境造成潜在危害. 此外,考虑到企业产品的特性,各企业在职工安全健康管理的教育工作尚显不足,职工自我保护意识不够. 在基于前期调研的基础上,提出了企业土壤环境保护的措施和职工防护措施等意见.

(1)土壤修复 从本次调查来看,各场地内土壤和灰尘已经受到了不同程度的污染,场地外的农

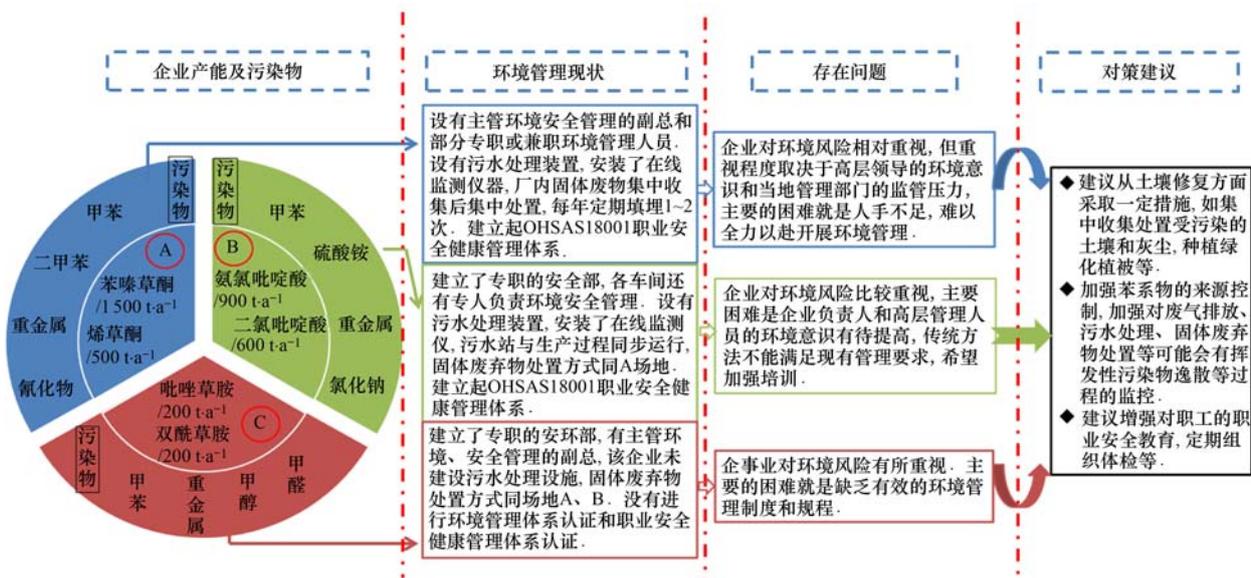


图 7 各企业主要产品以及环境管理现状

Fig. 7 Main products, potential pollutants and environmental management status in each plant

业用地环境质量也有所降低,依靠土壤自净能力很难完成土壤质量的改善,建议采用一定的技术手段.厂区内土壤应适当种植绿化植被,避免种植蔬菜或粮食等食用植物,利用土壤与植物的吸附作用降低土壤污染.同时还应考虑土壤淋洗、热解析等专业的技术手段去修复场地土壤的有机污染^[32].厂区内生活和生产区内灰尘应收集后集中处理,建议采用厂内危险固体废物的处理方式,送入填埋厂填埋.对于厂外居民,应该多种植对土壤环境有较好适应性的作物,如玉米、小麦、大豆、棉花等.

(2)来源控制 土壤中的苯系物,大部分来源于大气的干湿沉降.企业废气的排放应该是该地区主要的苯系物来源,因此要加强对厂内气体污染物的监测力度,除常规大气污染物外应加强对苯、甲苯等企业工艺特征污染气体的监测.设立多个废气监测点位,在有明显废气排放的节点进行实时动态监测,监测数据实时及时地反映到厂内相关领导处,以便及时迅速地对外突发事件做出反应.固体废弃物的不合理堆放也会污染土壤.建议各企业应对产生的危险废弃物在堆放前先做初级处理,堆放时要做好防渗、防泄漏等措施,经处理后再转移到固定的固体废弃物填埋厂进行填埋,同时必须要缩短固体废弃物的处置周期以尽可能降低其对土壤的污染.

(3)职业防护 除了从来源上严格控制土壤中苯系物含量外,还应加强职工职业健康防护的意识.建议加强对职工身体各部分的防护,例如,企业内职工工作时,应佩戴含有活性炭的口罩、防毒口罩或自吸过滤式防毒面具,减少土壤或灰尘的摄入量;佩戴玻璃纤维手套、防苯耐油手套,穿防静电工作服等防护服装,减少皮肤暴露面积;并对厂内员工定期组织体检,避免长期反复接触危险有机物.

4 结论

(1)选取河北省张家口三家农药企业为研究目标,对场地内外土壤中苯系物进行分析.结果显示场地内土壤和灰尘中检出的甲苯和乙苯以及部分点位的二甲苯含量超过了相关标准,说明各场地内苯系物浓度存在着对于生态系统和人体健康的潜在危害.各场地周边土壤苯系物中仅有甲苯和二甲苯的检出,含量均低于加拿大农业用地指导值,但高于普通农业耕作区检测到的苯系物含量,说明该地区存在着一定的风险.

(2)对场地内外各点位土壤中苯系物进行健康风险评价,结果表明,各场地内外非致癌风险指数均

小于1,说明该区域土壤中苯系物尚不存在对于人体明显的健康风险危害.

(3)场地外各区域土壤中苯系物的非致癌风险均远低于1,对人体健康无明显伤害.风险较高的区域主要集中在场地的下风向和村镇集中的区域.

(4)针对该地区苯系物污染明显高于普通农业区的现象,结合对场地内环境管理现状的分析,提出了企业土壤环境保护措施和职工安全防护的具体对策建议.

参考文献:

- [1] 奚旦立. 环境监测[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [2] IARC (International Agency for Research on Cancer). List of classifications by alphabetical order [EB/OL]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Classifications-AlphaOrder.pdf>.
- [3] 张红梅, 闫乐, 毛玉梅, 等. 北京市怀柔区职业人群2009年职业健康检查结果分析[J]. 职业和健康, 2011, 27(8): 888-889.
- [4] Kitwattanavong M, Prueksasit T, Morknoy D, et al. Health risk assessment of petrol station workers in the inner city of Bangkok, Thailand, to the exposure to BTEX and carbonyl compounds by Inhalation [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2013, 19(6): 1424-1439.
- [5] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物(VOCs)污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2777-2785.
- [6] Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 870-877.
- [7] Baltrėnas P, Baltrėnaitė E, Ščrevičienė V, et al. Atmospheric BTEX concentrations in the vicinity of the crude oil refinery of the Baltic region [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2011, 182(1-4): 115-127.
- [8] 鲁炳闻, 韩春媚, 周友亚, 等. 土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 812-816.
- [9] Esteve-Turrillas F A, Armenta S, Garrigues S, et al. Headspace-mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 587(1): 89-96.
- [10] Rosell M, Lacorte S, Barcelo D. Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1132(1-2): 28-38.
- [11] 王培俊, 刘俐, 李发生, 等. 西南某焦化场地土壤中典型污染物的特征分布[J]. 煤炭学报, 2011, 36(9): 1587-1592.
- [12] 湛宏伟, 陈鸿汉, 刘菲, 等. 污染场地健康风险评价的实例研究[J]. 地学前缘, 2006, 13(1): 230-235.

- [13] 李雪峰, 周启星. BTEX 的环境质量标准研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, **30**(2): 369-375.
- [14] 郭观林, 王世杰, 施烈焰, 等. 某废弃化工场地 VOC/SVOC 污染土壤健康风险分析[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 397-402.
- [15] 庞博, 王铁宇, 杜立宇, 等. 农药企业场地苯系物污染风险及调控对策[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2829-2836.
- [16] EPA Method 5035A. Closed-system purge-and-trap and extraction for volatile organics in soil and waste samples [EB/OL]. <http://www.epa.gov/sam/pdfs/EPA-5035a.pdf>.
- [17] US EPA. Guidelines for exposure assessment [EB/OL]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=15263>.
- [18] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评估[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [19] 臧振远, 赵毅, 尉黎, 等. 北京市某废弃化工厂的人类健康风险评估[J]. 生态毒理学报, 2008, **3**(1): 48-54.
- [20] Chen S, Brune W H. Global sensitivity analysis of ozone production and O₃-NO_x-VOC limitation based on field data [J]. Atmospheric Environment, 2012, **55**: 288-296.
- [21] 徐东群, 刘晨明, 李铮, 等. 机动车尾气造成的苯系物污染状况调查[J]. 环境与健康杂志, 2004, **21**(5): 305-307.
- [22] 赵若杰, 史建武, 韩斌, 等. 中国北方典型城市空气中苯系物的污染特征[J]. 环境化学, 2012, **31**(6): 777-782.
- [23] DB11/T 811-2011, 场地土壤环境风险评估筛选值[S].
- [24] CCME. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health [EB/OL]. <http://ceqg-reqceme.ca/>.
- [25] Soil Remediation Circular 2009. Groundwater Target Values, Intervention Values for soil remediation, Indicative Levels for severe contamination, soil type correction, and measurement regulations [EB/OL]. http://www.rwsleefomgeving.nl/publish/pages/93997/circulaire_april_2012_eng_def.pdf.
- [26] 张红振, 骆永明, 夏家淇, 等. 基于风险的土壤环境质量标准国际比较与启示[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 795-802.
- [27] 潘静, 黄毅, 杨永亮, 等. 沈阳地区地表水、浅层地下水及沿岸土壤中苯系物的污染分布[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(1): 14-19.
- [28] 刘慧, 朱优峰, 徐晓白, 等. 吹扫-捕集气质联用法测定北京郊区土壤中挥发性有机物[J]. 复旦学报(自然科学版), 2003, **42**(6): 856-860.
- [29] US EPA. Exposure factors handbook: 2011 edition [EB/OL]. <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/efh/front.pdf>.
- [30] US EPA. Dermal exposure assessment: principles and applications [EB/OL]. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=30001L2F.txt>.
- [31] 王喆, 刘少卿, 陈晓民, 等. 健康风险评估中中国人皮肤暴露面积的估算[J]. 安全与环境学报, 2008, **8**(4): 152-156.
- [32] 吴健, 沈根祥, 黄沈发. 挥发性有机物污染土壤工程修复技术研究进展[J]. 土壤通报, 2005, **36**(3): 430-435.

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiyi Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Flex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《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)

2014年6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行