

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险

陈宣宇^{1,2}, 薛南冬^{2*}, 张石磊², 李发生², 龚道新¹, 刘博², 孟磊²

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 在流经某废旧电器拆解区域的河段中采集沉积物样品, 研究了该区域河流中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征和生态风险. 结果表明, 在所有沉积物样品中 PBDEs 含量在 $101 \sim 20\,400 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 平均浓度为 $3\,700 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中主要单体为 BDE209, 在 23 个样品中的平均比例达到 94% 以上; 在河流中分布呈现出上游和下游低, 中游高, 而下游平均浓度比上游高的趋势, 在拆解园区附近浓度达到最高; 与其它地区相比, 该地区 PBDEs 污染相对较为严重; 废旧电器的拆解是该区域沉积物中 PBDEs 污染主要来源. 经测算, 当地近 40 年的拆解活动中共向该河流中排放了多溴联苯醚 0.39 t, 其中 BDE209 为 0.36 t; 采用危害商数法对沉积物中 PBDEs 进行了初步的生态风险评估, 结果表明, 该河流沉积物中 OctaBDEs 和 DecaBDEs 生态风险较低, 而 PentaBDEs 则风险较高, 可能对环境造成危害.

关键词: 多溴联苯醚; 沉积物; 生态风险评价; 污染特征; 废旧电器拆解区

中图分类号: X52; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3731-09 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.10.013

Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area

CHEN Xuan-yu^{1,2}, XUE Nan-dong², ZHANG Shi-lei², LI Fa-sheng², GONG Dao-xin¹, LIU Bo², MENG Lei²

(1. School of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were determined in sediments collected from a river which through an electrical equipment dismantling area. The results showed that concentrations of PBDEs ranged from 101 to 20 400 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ with an average of 3 700 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, and BDE209 was the most dominant homologue accounted for more than 94% of all detected homologues. The concentration of PBDEs was higher in the middle of river than that in upstream and downstream and the average concentration in downstream was higher than the upstream, with a peak of concentration in the area near by dismantling industrial park. PBDEs pollution in this region is relatively serious compared with other regions. It was estimated that 0.39 t PBDEs (including 0.36 t BDE209) was discharged into the river as a result of dismantling industrial activities in last 40 years. A preliminary ecological risk assessment for PBDEs in sediments was conducted by hazard quotient method, the results showed that the OctaBDEs and DecaBDEs were in a low ecological risk, while the PentaBDEs was in a particularly high risk and could cause great harm to the environment.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); sediments; ecological risk; Pollution characteristics; waste electrical appliances dismantling area

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是一类以溴取代联苯醚中的氢原子为基础的芳香族有机物, 常被作为防火阻燃剂广泛地添加在塑料、聚氨酯泡沫、电子电器元件、设备及纺织品中. PBDEs 的化学性质稳定, 具有低水溶性、低挥发性、高亲脂性等特点, 容易在环境中积累, 对人体具有潜在的致癌作用, 并对神经、内分泌和免疫系统有毒害作用^[1~5], 因而被视为一类具有生态风险的新型环境有机污染物.

PBDEs 普遍存在于空气、土壤、水体 (包括底泥) 以及动物肌体中^[6~9], 分布范围几乎遍及全球. 水体沉积物被认为是许多持久性有机污染

物 (POPs) 最为重要的蓄积库与汇. 富集在沉积物中的 PBDEs 可以通过底栖生物食物链向更高一级的生物体内浓缩富集. 同时, 由于其疏水亲脂性, PBDEs 与其它 POPs 一样, 易于吸附在沉积物颗粒上. 因此, 当水体沉积物被水生生物食入, 或在水体中再悬浮、分散时, 它又可以被视为 PBDEs 在水体中污染的可能来源^[10,11]. 我国拆

收稿日期: 2014-03-13; 修订日期: 2014-04-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2012AA06A304); 环境保护公益性行业科研专项 (201109017)

作者简介: 陈宣宇 (1990~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤中持久性有机污染物环境化学行为, E-mail: 1360758538@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: ndxue2013@gmail.com

解业起始于 20 世纪 70 年代末期,一些地方由于长期的、大量的拆解活动已导致严重的环境污染问题^[12,13],而目前研究电子废弃物 PBDEs 污染报道较多^[14,15],针对电器拆解所导致的 PBDEs 污染关注较少. 本文对浙江省东部某电器拆解集中区域内河流沉积物中 PBDEs 的污染特征、分布规律及生态风险等进行研究,以期为环境管理和修复提供支撑.

1 材料与方法

1.1 研究地区与样品采集

以流经废旧电器拆解区域的河流某河段作为研究对象(如图 1),该河流位于浙江省东部,有多条支流,支流周边多为农田,该研究河段是河流干流,其上游是小型拆解作坊集中区域,以变压器拆解为主;下游的小型拆解作坊集中区域则以拆解变压器、老扁机、下挡料、线路板等固体废弃物为主. 2013 年 3 月,使用抓斗式采样器在该河流采集了 22 个表层沉积物样品(0~15 cm),采样点沿河流自下而上采样点依次编号为 D1~D22,在上游支流处采集对照

样品一个,编号为 D23,样品采集后装入 1 000 mL 具塞玻璃广口瓶中,−20℃ 保存.

1.2 样品处理

样品经冷冻干燥、研磨过 80 目筛,放入棕色玻璃瓶于干燥器中保存;准确称取 10.00 g 土样和 20 g 硅藻土,充分混匀,再转移至萃取池中进行加速溶剂萃取(ASE):萃取溶剂正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1),温度 100℃,压力 217.7 kPa,静态时间 5 min,淋洗体积为 60% 池体积,氮气吹扫时间为 90 s,静态萃取 3 次,萃取液经旋转浓缩后,采用混合硅胶柱纯化,硅胶柱由下至上依次填充 5 g 无水硫酸钠,1 g 含水 3.3% 的去活硅胶,15 g 酸化硅胶(质量分数 44% 硫酸酸化;填料的用量需要根据样品状况和数量进行调节),2g 含水 3.3% 的去活硅胶和 5 g 无水硫酸钠. 样品加到预淋洗好的多层纯化柱上用 150 mL 二氯甲烷/正己烷(1/9)洗脱,洗脱液在 550 mbar 和 60℃ 的条件下旋转浓缩至 1~2 mL,再氮吹浓缩后,定容至 100 μL 待分析.

1.3 样品分析

色谱条件:进样口温度为 280℃,载气为高纯氮气,柱流速 1.5 mL·min^{−1},不分流进样. 一至七溴 BDEs 用 DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,J&W Scientific)分析. 程序升温条件:初始温度 100℃,保持 2 min;以 20℃·min^{−1}升至 200℃保持 10 min,以 2℃·min^{−1}升至 250℃,保持 5 min;再以 5℃·min^{−1}升至 290℃,保持 15 min,最后以 20℃·min^{−1}的速率升到 300℃,保持 15 min. 八至十溴 BDEs 使用 DB-5HT 色谱柱(15 m×0.25 mm×0.10 μm,J&W Scientific)分析. 升温程序:90℃保持 1 min,然后以 10℃·min^{−1}的速率升至 220℃,保持 3 min,再以 20℃·min^{−1}的速率升至 300℃,保持 10 min.

质谱条件:负化学电离源(NCI);接口温度 280℃,离子源温度 250℃,四极杆温度 150℃,反应气为甲烷;数据采集采用选择离子模式(SIM). 一至九溴 BDEs 特征离子 m/z 为 79 和 81; BDE209 特征离子 m/z 为 79、81、486.7 和 488.7; 13C12-BDE209 特征离子 m/z 为 415.6 和 494.6.

定性与定量分析:利用特征离子和保留时间进行定性分析,建立标准校正曲线,外标法进行定量分析.

1.4 质量控制

采样过程中防止交叉污染,在两个采样点之

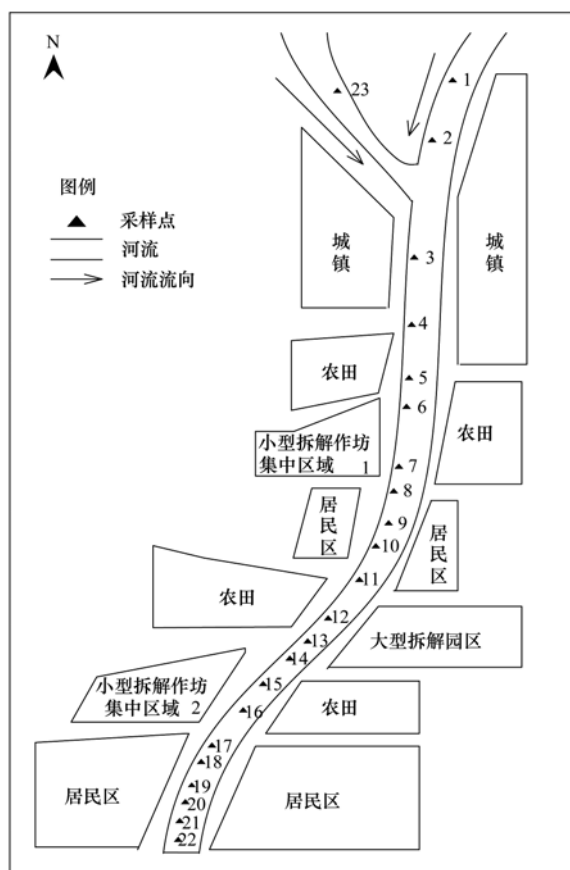


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Location of sampling sites

间的采样设备进行清洁,并采集平行样、空白样、运输样和清洗空白样,避免采样设备、保存、运输及外部环境条件等因素对实验结果产生影响.

在分析过程中,每 10 个样品加 1 个方法空白样,以检测溶剂和玻璃器皿的清洁程度并确保系统无污染;每批样品加 1 个基质加标样,以监测该批样品基质对测定结果的影响,基质组分加标回收率为 70%~110%;每个样品包括空白样均添加回收率指示物,回收率在 70%~130%之间;每批样品加 1 个平行样,以监测结果的重现性,样品平行样最大

相对误差小于 10%.

2 结果与分析

2.1 PBDEs 的含量及分布状况

表 1 列出了各沉积物样品中目标污染物的分析结果. PBDEs 在采集的 23 个样品中均被检出, $\sum_7$ PBDEs (BDE28, BDE47, BDE100, BDE99, BDE154, BDE153, BDE183) 和 BDE209 的含量水平范围分别是 1.34~2 100 ng·g⁻¹ 和 101~19 600 ng·g⁻¹;总浓度范围在 101~20 400 ng·g⁻¹之间,平均浓度为 3 700 ng·g⁻¹.

表 1 沉积物中 PBDE 及 PBDE 同系物的浓度¹⁾/ng·g⁻¹
Table 1 Concentrations of PBDEs in sediment/ng·g⁻¹

样品	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183	$\sum_7$ PBDEs	BDE209	$\sum$ PBDEs
D1	0.34	1.19	0.37	2.21	0.79	1.34	2.51	8.74	440	448
D2	0.25	0.78	0.42	1.32	0.55	4.11	1.71	9.12	456	465
D3	0.23	0.74	0.34	1.08	0.4	0.41	1.46	4.66	179	183
D4	0.31	1.23	0.31	1.96	0.53	1.46	2.29	8.08	342	350
D5	0.16	0.69	0.33	0.4	0.23	ND	1.31	3.12	626	629
D6	0.35	1.11	1.24	1.67	0.49	2.91	1.61	9.37	401	410
D7	7.55	45.4	15.2	51.8	5.43	21.4	28.7	175	4 300	4 480
D8	6.68	9.08	4.62	10.6	2.21	14.7	12.9	60.8	1 610	1 670
D9	0.75	3.06	1.92	4.95	0.89	3.94	6.86	22.4	936	958
D10	1.66	7.46	6.14	9.37	2.07	6.55	6.61	39.9	591	630
D11	1.69	18.3	8.46	44.1	71.6	278	1 670	2 100	9 730	11 800
D12	21.5	95.7	65	108	24.8	154	424	893	11 600	12 500
D13	4.4	34.1	10.5	41.2	16.7	74.6	333	514	5 950	6 460
D14	10.7	110	48.6	159	89.1	104	244	765	19 600	20 400
D15	4.27	7.61	16.9	16.5	15.4	19.2	56.3	136	3 620	3 760
D16	0.81	4.35	0.98	6.25	7.28	3.16	6.25	29	554	583
D17	9.92	60.2	8.05	70.3	14.1	36	61.1	259	3 500	3 760
D18	14.7	68.2	29.3	89.3	20.8	31.3	60	313	4 500	4 810
D19	10.2	48.3	15.7	56.4	10.9	23.7	40.6	205	2 330	2 540
D20	9.72	68	6.41	74.1	11.5	26.3	49	245	1 830	2 080
D21	3.36	19.6	2.36	20.6	6.52	10.8	28.3	91.5	1 350	1 440
D22	22.1	128	20.9	165	32.1	53.2	174	595	4 030	4 620
D23	0.06	0.25	ND	0.27	0.13	ND	0.63	1.34	100	101
范围	0.06~22.1	0.25~128	ND~48.6	0.27~165	0.13~89.1	ND~74.6	0.63~1 650	1.34~2 100	100~19 600	101~20 400
均值	5.73	31.9	11.5	40.7	14.5	37.9	140	281.92	3 420	3 700

1) ND 表示未检出

河流沉积物中 PBDEs 的浓度差异较大,总体呈现出上游和下游低、中游高的趋势,且下游浓度比上游浓度较高(如图 2).在变压器市场附近河段上游,PBDEs 浓度相对较低,之后开始显著升高,在拆解园区附近达到最高浓度 20 400 ng·g⁻¹,超过对照点浓度的 200 倍,表明该河段底泥受到 PBDEs 的严重污染.在河流流出拆解园区后底泥 PBDEs 浓度有所降低但仍保持在较高水平,流出段最大浓度达到 4 810 ng·g⁻¹,表明拆解核心区 PBDEs 的输入使

得其在底泥中不断积累,并开始向下游迁移.在下游的这些高污染点中,有的靠近大型拆解园区,有的附近有小型拆解作坊或曾经是废弃物拆解点,表明 PBDEs 污染与电器废物的拆解活动有关.

2.2 与其它地区沉积物中的 PBDEs 含量对比

在研究区域河流沉积物中 $\sum_7$ PBDEs 和 BDE209 的含量水平范围分别是 1.34~2 100 ng·g⁻¹和 101~19 600 ng·g⁻¹;总浓度范围在 101~20 400 ng·g⁻¹之间,平均浓度为 3 700 ng·g⁻¹,这与

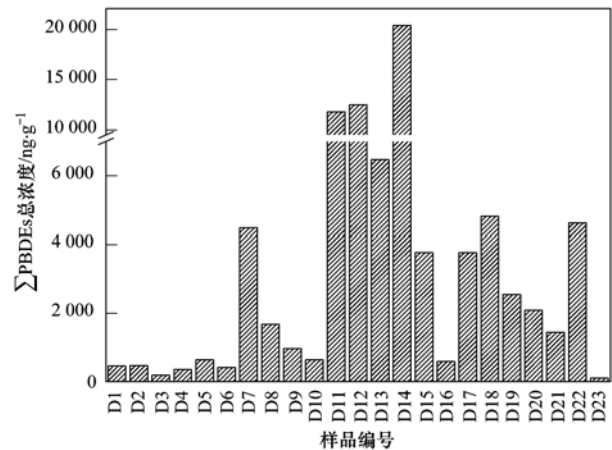


图 2 PBDE 在河流中浓度分布

Fig. 2 Distribution of PBDE in the river

表 2 与世界其它地区沉积物中 PBDEs 的含量对比¹⁾/ng·g⁻¹

Table 2 Comparison of PBDEs levels in sediments from the studied area with those from other areas around the world/ng·g⁻¹

研究地点(国家)	∑ PBDEs (不含 BDE209)	BDE209	∑ PBDEs (包含 BDE209)	采样时间(年)	文献
Hadley 湖(美国)	5.2 ~ 37.6(13.9)	19 ~ 36(28.8)		2004	[16]
Tees 河河口(英国)		0.6 ~ 339	1.3 ~ 1 271	1999	[17]
Scheldt 河(荷兰)	0.6 ~ 17.6(2.4)	4 ~ 510(22)		2003	[18]
Viskan 河(瑞典)	8 ~ 50	68 ~ 7 100		1998	[19]
Cinca 河(西班牙)	0.4 ~ 34.1	2.1 ~ 39.9		2004	[20]
工业园(澳大利亚)		12 000		2007	[21]
东江、珠江(中国)	1.1 ~ 94.7(20.7)	10.5 ~ 7 341(1 198)		2005	[22]
珠江口(中国)	0.33 ~ 21.8(3.1)	0.6 ~ 112(18.5)		2005	[22]
南海北部(中国)	0.04 ~ 4.5(0.46)	0.41 ~ 9.1(2.7)		2005	[22]
环渤海沉积物(中国)	0.074 ~ 5.24	0.3 ~ 2 776.5		2008	[23]
广东贵屿(中国)			4 434 ~ 16 088	2010	[24]
广东清远(中国)	3.35	1.41 ~ 125(16.5)	0.43 ~ 141(9.26)	2007	[25]
广东佛山(中国)		56 ~ 337(171)	62 ~ 349(178)	2012	[26]
浙江东部(中国)	1.34 ~ 2 100(294)	100 ~ 19 600(3 567)	101 ~ 20 400	2013	本研究

1) 括号内的数据为平均浓度

2.3 PBDEs 的同系物组成模式及来源分析

环境中的 PBDEs 同系物的分布模式与其来源有很大相关性,本研究共检测了 8 种 PBDEs 的同系物,8 种同系物在沉积物中的丰度各不相同,其中 BDE209 是最主要的同系物,检出率达 100%,其含量要远高于其他同系物的含量,在 23 个样品中的平均比例达到 94% 以上,这一数据与国内其它电子废弃物拆解场地相比含量偏高,如陈社军等^[22]测得广东清远电子废弃物拆解场地底泥中 BDE209 占总含量的 79%。本研究中,BDE209 为最主要的同系物,而 BDE209 是十溴联苯醚的主要成分,这可能与十溴联苯醚是目前市场上使用数量最多,应用范围最广的多溴联苯醚产品有关。在不含 BDE209 的低溴代 PBDEs 中,含量最高的是 BDE183,平均占 31%,其次依次为 BDE99、BDE47、BDE153,分别占 20%、

国内外其它地区相比(表 2),该地区的 PBDEs 污染较为严重。在河流上游,PBDEs 总浓度与英国 Tees 河河口污染水平大致相当,污染相对较轻;但在流入拆解园区所在区域后,PBDEs 含量急剧升高,达到较高水平,甚至超过了广东贵屿(电子废物拆解区)的污染水平。在上游污染水平较低的区域,BDE209 浓度范围在 100 ~ 626 ng·g⁻¹ 之间,这一数据与荷兰 Scheldt 河、英国 Tees 河河口大致相当,低于瑞典 Viskan 河、澳大利亚工业园、中国的东江、珠江及环渤海地区的浓度,但要高于美国 Hadley 湖、西班牙 Cinca 河,中国的清远、佛山等地;而在下游 BDE209 的浓度达到 554 ~ 19 600 ng·g⁻¹ 范围,这一污染水平与其它地区沉积物中 PBDEs 的含量对比处在较高水平(见表 2)。

16% 和 15% (图 3)。可见,除 BDE209 外,BDE183 在该地区沉积物中也具有较高丰度,尤其在拆解园区附近的样品中 BDE183 的丰度较其他样品更高,而 BDE183 为八溴联苯醚的主要成分,说明在拆解的废弃物中八溴联苯醚使用较多。从表 3 可知,八溴联苯醚主要添加在电脑、电视机、开关、保险丝等产品中,因此推测,拆解园区内所拆解的废弃物品种也以该类产品为多。BDE99、BDE47、BDE153 在该地区沉积物中含量较低,它们都是五溴联苯醚的主要成分,而五溴联苯醚主要添加在橡胶、油漆类产品中,这与该地区主要从事废弃物拆解的产业结构相符合。此外,由于十溴联苯醚产品主要在中国及东亚的日本和韩国使用,而欧美国家则以使用五溴和八溴联苯醚为主,该地区废弃物 60% 左右从日本进口,35% 左右来自于美国和欧洲,少量来自韩国,

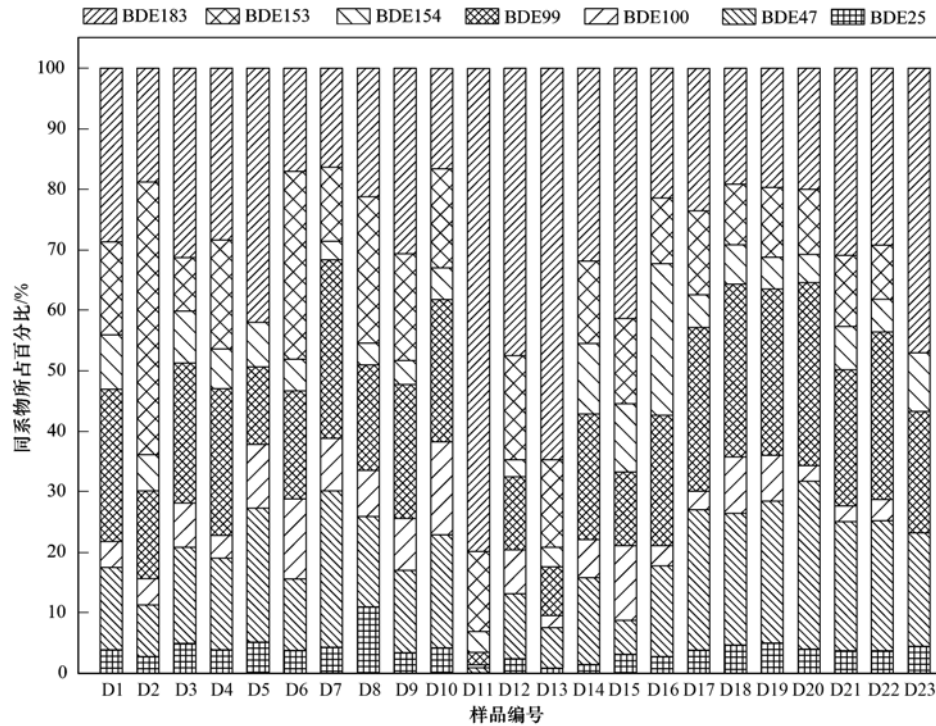


图3 不同样点PBDEs同系物的组成分布

Fig. 3 Distribution profile of PBDEs in sediments from different sampling sites

表3 工业多溴联苯醚在高分子材料中的应用及其终端产品^[27]

Table 3 Use of commercial PBDEs in polymer products

塑料/树脂	终端产品	DeBDEs	OcBDEs	PeBDEs
ABS	电视机、计算机外壳、电视盒		√ ¹⁾	
环氧树脂	电脑、电子部件	√		
酚醛树脂	计算机、电子产品	√		√
聚丙烯腈	照明面板	√		
聚酰胺	电脑、连接器	√	√	
聚对苯二酸丁二醇酯	开关、保险丝	√	√	
聚乙烯/交联聚乙烯	电力电缆、加热管绝缘部分、容器	√		
聚对苯二酸乙二醇酯	继电器、线圈	√		
PP	电子装置	√		
PS/HIPS	办公设备	√	√	
PVC	电线、电缆	√		
聚氨酯	家具、隔音材料、仿木材料			√
橡胶	传动带、绝热发泡管	√		√
油漆	容器、配件保护层	√		√

1) √ 表示 PBDEs 在该类高分子材料中有应用

这与该地区沉积物中 PBDEs 的同系物组成模式相一致,也表明进口废旧电器拆解活动是该区域沉积物中 PBDEs 污染的主要来源.

2.4 PBDEs 蓄积量估算

由于 PBDEs 具有疏水亲脂性,导致环境中的多溴联苯醚主要蓄积在沉积物中,通常沉积物被认为是环境中 PBDEs 的一个蓄积库. 因此,对沉积物中的 PBDEs 蓄积量进行估算可以粗略了解该区域多

溴联苯醚的输入情况,为 PBDEs 环境管理提供理论支持.

根据 Zou 等^[28] 的研究,沉积物中的 PBDEs 蓄积量可以通过下列公式进行估算:

$$I = cAdp \tag{1}$$

式中, I 为区域内土壤蓄积总量,单位为 kg; c 为区域内沉积物样品中目标物质的平均含量(dw),单位为 $g \cdot kg^{-1}$; A 为区域面积,单位 km^2 ; d 为采样土壤的深

度,单位 m; ρ 为干燥沉积物平均密度,单位 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. 为了计算方便,通过单位换算将上式优化为:

$$I = kcAd\rho \tag{2}$$

式中, k 为转化系数, $k = 10^{-5}$, I 、 c 、 d 、 ρ 的单位分别为 t、 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、cm 和 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,面积单位仍为 km^2 .

在本研究中采样深度为 15 cm,干燥底泥的平均密度为 $1.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,区域面积为 0.42 km^2 . 通过式(2)的计算结果表明沉积在该河流中的 PBDEs 为 0.39 t,其中 BDE209 的储量为 0.36 t. 因此,输入该河段表层 15 cm 沉积物中蓄积的 PBDEs 大约为 0.39 t. 在此研究中,计算所采用密度为干燥底泥的平均密度,未考虑含水率等因素,因此可能导致估算的 PBDEs 蓄积量较实际蓄积量偏低. 另外,尽管 PBDEs 在环境介质中移动性差且难降解,但也不排除输入到河流中的 PBDEs 部分可能被冲到下游,或部分被转移到沉积深层,或部分已经被降解. 因此,可以推测当地自 20 世纪 70 年代初开始至今 40 a 的废旧电器拆解活动总共向该河流中至少排放了

0.39 t PBDEs.

3 沉积物中 PBDEs 的生态风险评估

由于许多栖生在沉积物中的底栖生物物种处于水生食物链的最底端,PBDEs 对它们造成的危害有可能通过食物链向水生高等动物体内富集,并在一定程度上直接威胁水生生态系统甚至人类的健康. 因此,有必要对本研究区域水体沉积物中 PBDEs 可能对底栖生物造成的生态风险进行评估.

考虑到 PBDEs 同系物众多,共有 209 种,且不同同系物对生态系统表现出不同的毒性,而目前广泛使用的 PBDEs 产品主要有五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚. 表 4 所列出主要的 PBDEs 工业品的同系物成分组成. 本研究将三至五溴联苯醚归为 PentaBDEs,六至九溴联苯醚归为 OctaBDEs,十溴联苯醚归为 DecaBDEs,针对这三大类 PBDEs 的毒性进行生态风险评估. 测得的水体沉积物中 PBDEs 浓度按这三类列表如表 5.

表 4 主要工业品 PBDEs 的同系物成分组成^[27]/%

Table 4 General compositions of main commercial PBDEs/%

工业品名	溴原子数						
	4	5	6	7	8	9	10
PeBDEs	24 ~ 38	50 ~ 60	4 ~ 8	—	—	—	—
OcBDEs	—	—	10 ~ 12	44	31 ~ 35	10 ~ 11	<1
DeBDEs	—	—	—	—	—	<3	97 ~ 98

表 5 三类商业用 PBDEs 在不同河段沉积物中的浓度/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 5 Concentrations of three commercial categories of PBDE in sediments form different sections/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

采样点编号	PentaBDEs	OctaBDEs	DecaBDEs
D1	4.10	4.64	440
D2	2.75	6.37	456
D3	2.39	2.27	179
D4	3.81	4.28	342
D5	1.58	1.54	626
D6	4.37	5.00	401
D7	120	55.5	4 300
D8	30.9	29.8	1 610
D9	10.7	11.7	936
D10	24.6	15.2	591
D11	72.6	2 020	9 730
D12	290	603	11 600
D13	90.2	424	5 950
D14	328	437	19 600
D15	45.23	90.9	3 620
D16	12.4	16.7	554
D17	148	111	35 000
D18	202	112	4 500
D19	131	75.2	2 330
D20	158	86.8	1 830
D21	45.9	45.6	1 350
D22	336	259.3	4 030
D23	0.58	0.76	100

关于 PBDEs 生态风险评估的研究相对较少,目前,一些学者参考 PCBs 生态风险评价的方法^[29,30]采用危害商数法来表征 PBDEs 生态风险^[29,31,32]. 危害商数法是根据选定的生态受体和引用的毒性数据,对目标污染物进行危害商数(HQ)的计算并根据 HQ 值对潜在风险进行评估的一种方法. 根据美国环境保护署(US EPA)和加拿大环境部(Environment Canada)提供的方法^[33],应用广泛存在于沉积物或潮湿的土壤中的环节动物门的成年红虫(*Lumbriculus variegates*)作为本研究的目标生态受体对 PBDEs 的长期暴露风险值进行估算. PBDEs 的危害商数(HQ)计算公式如下:

$$HQ = \frac{c}{c_{\text{PNE}}}$$

$$c_{\text{PNE}} = \frac{c_{\text{NOE}}}{\text{AF}}$$

式中, c 为 PBDEs 在沉积物中测得的实际浓度值(见表 5); c_{PNE} (predicted no effect concentration) 为预测无效应浓度; c_{NOE} (no observed effect concentration)

为实验测定的单种族无影响的 PBDEs 临界浓度; AF 为评价因子或者不确定系数.

评价因子的取值与污染物毒性数据的多寡有关,欧盟风险评价技术指南^[35]对评价因子 AF 的取值给出了明确的选取原则(如表 6). 由于目前关于 PBDEs 的毒性数据较少,只有加拿大环境部^[34]提供 PBDEs 对成年红虫的毒性数据, PentaBDEs、

OctaBDEs 和 DecaBDEs 的 NOEC 数值分别为 3. 1、1 340和4 536 mg·kg⁻¹. 对照表 6 所列情况可知,本研究属于第二种情况,因此取评价因子为 100, PentaBDEs、OctaBDEs 和 DecaBDEs 的 PNEC 数值则分别为 0. 031、13. 40 和 45. 36 mg·kg⁻¹. 由该数值计算得出的水体沉积物中 PBDEs 的危害商数值如表 7 所示.

表 6 推导预测无效应浓度(PNEC)所用的评价因子(AF)的取值

Table 6 Values of assessment factor (AF) for derivation of predicted no effect concentrations		
序号	现有毒性数据情况	AF
1	3 个营养级中至少有 1 种生物急性 L(E)C ₅₀ 数据 ¹⁾	1 000
2	1 种生物的慢性 NOEC 数据	100
3	代表 2 个营养级的 2 种生物(一般为鱼、溞和藻中任意 2 种)的慢性 NOEC 数据	50
4	至少代表 3 个营养级的 3 种生物(一般为鱼、溞和藻)的慢性 NOEC 数据	10
5	3 门 8 科的慢性 NOEC 数据,采用物种敏感度分布曲线(SSD)法	5~1
6	野外毒性数据或生态系统模拟	视具体情况而定

1) L(E)C₅₀ 为半致死(效应) 浓度

表 7 沉积物中 PBDEs 的危害商数值
Table 7 Estimated hazard quotients of three commercial categories of PBDE in sediments

采样点	PentaBDEs	OctaBDEs	DecaBDEs
D1	0. 132 3	0. 000 3	0. 009 7
D2	0. 088 7	0. 000 5	0. 010 1
D3	0. 077 1	0. 000 2	0. 003 9
D4	0. 122 6	0. 000 3	0. 007 5
D5	0. 051	0. 000 1	0. 013 8
D6	0. 141	0. 000 4	0. 008 8
D7	3. 869 4	0. 004 1	0. 094 8
D8	0. 999 4	0. 002 2	0. 035 5
D9	0. 344 5	0. 000 9	0. 020 6
D10	0. 794 5	0. 001 1	0. 013
D11	2. 340 3	0. 150 7	0. 214 5
D12	9. 361 3	0. 044 9	0. 255 7
D13	2. 909 7	0. 031 6	0. 131 2
D14	10. 590 3	0. 032 6	0. 432 1
D15	1. 460 6	0. 006 8	0. 079 8
D16	0. 399 7	0. 001 2	0. 012 2
D17	4. 789 4	0. 008 3	0. 077 2
D18	6. 500 0	0. 008 4	0. 099 2
D19	4. 212 9	0. 005 6	0. 051 4
D20	5. 104 2	0. 006 5	0. 040 3
D21	1. 481 3	0. 003 4	0. 029 8
D22	10. 838 7	0. 019 3	0. 088 8
D23	0. 018 7	0	0

根据商值法表征的原理, HQ < 1 时,无生态风险, HQ 为 1~5 时为低等风险, 5~10 为中等风险, ≥10 则为高等风险. 由表 7 可以看出,该河流沉积物中 OctaBDEs 和 DecaBDEs 的危害商数值均小于 1,生态风险水平较低,而在 23 个采样点中 PentaBDEs 有两处为高等风险, 3 处为中等风险, 7

处为低等风险,在河流上游除变压器市场附近的 D7 点外其他均无生态风险,变压器市场附近则为低等风险,说明变压器市场的活动对当地生态安全存在一定危害. 在流经拆解园区后的 12 个采样点中除 D16 点外其余均有生态风险,其中拆解园区附近为风险高,之后逐渐有所降低. 本研究仅对底泥中的 PBDEs 进行了生态风险评估,而由于在一般情况下底泥难以与人体接触,人体暴露水平较低,因此没有对人体健康风险进行评价. 但基于该河段底泥中存在较高浓度 PBDEs,因此在河流进行疏浚等操作时,应该尽可能避免直接与污染底泥接触,减少人体暴露风险,减少对生态环境及身体健康危害.

4 结论

- (1) PBDEs 在所有沉积物样品中都有检出,总浓度范围在 101~20 400 ng·g⁻¹之间,平均浓度为 3 700 ng·g⁻¹. 该区域沉积物中 PBDEs 浓度已处于较高水平,废旧电器的拆解是污染主要来源.
- (2)沉积物中 PBDEs 含量差异较大,分布上总体呈现出上游和下游低,中游高的趋势,且下游平均浓度比上游高. 而同系物组成则以 BDE209 为主,其次为 BDE183、BDE47 和 BDE99.

(3)大致估算该段河流表层沉积物中共蓄积了多溴联苯醚 0. 39 t,其中 BDE209 为 0. 36 t. 通过初步的生态风险评估发现 OctaBDEs 和 DecaBDEs 生态风险较低,而 PentaBDEs 则具有较高生态风险.

参考文献:

[1] Routti H, Letcher R J, Chu S, et al. Polybrominated diphenyl

- ethers and their hydroxylated analogues in ringed seals (*Phoca hispida*) from svalbard and the Baltic sea [J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(10): 3494-3499.
- [2] Leung A O W, Luksemburg W J, Wong A S, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China [J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(8): 2730-2737.
- [3] Darnerud P O, Risberg S. Tissue localisation of tetra- and pentabromodiphenyl ether congeners (BDE-47, -85 and -99) in perinatal and adult C57BL mice [J]. Chemosphere, 2006, **62**(3): 48-493.
- [4] Darnerud P O, Wong J, Bergman A, *et al.* Common viral infection affects pentabrominated diphenyl ether (PBDE) distribution and metabolic and hormonal activities in mice [J]. Toxicology, 2005, **210**(2-3): 159-167.
- [5] Branchi I, Capone F, Vitalone A, *et al.* Early developmental exposure to BDE 99 or Aroclor 1254 affects neurobehavioural profile: interference from the administration route [J]. Neurotoxicology, 2005, **26**(2): 183-192.
- [6] Corsolini S, Covaci A, Ademollo N, *et al.* Occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adélie penguin food web, Antarctica [J]. Environmental Pollution, 2006, **140**(2): 371-382.
- [7] Akutsu K, Kitagawa M, Nakazawa H, *et al.* Time-trend (1973-2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk [J]. Chemosphere, 2003, **53**(6): 645-654.
- [8] Wolkers H, van Bavel B, Derocher A E, *et al.* Congener specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenylethers in two arctic food chains [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(6): 1667-1674.
- [9] Betts K S. Flame-proofing the Arctic [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(9): 188A-192A.
- [10] Wang Z, Ma X D, Lin Z S, *et al.* Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China [J]. Chemosphere, 2009, **74**(7): 896-901.
- [11] Ikononou M G, Rayne S, Addison R F. Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000 [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(9): 1886-1892.
- [12] Wu M H, Tang L, Xu G, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in surface sediments from principal watersheds of Shanghai, China: levels, distribution, influencing factors, and risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(4): 2651-2660.
- [13] 王学彤, 王飞, 贾金盼, 等. 电子废物拆解区河流沉积物中多溴二苯醚的污染水平、分布及来源 [J]. 环境科学, 2011, **32**(4): 1088-1093.
- [14] Zhao Y X, Qin X F, Li Y, *et al.* Diffusion of polybrominated diphenyl ether (PBDE) from an e-waste recycling area to the surrounding regions in Southeast China [J]. Chemosphere, 2009, **76**(11): 1470-1476.
- [15] Zhang X L, Luo X J, Chen S J, *et al.* Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(6): 1917-1923.
- [16] Song W L, Ford J C, Li A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(12): 3286-3293.
- [17] Allchin C R, Law R J, Morris S. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK [J]. Environmental Pollution, 1999, **105**(2): 197-207.
- [18] De Boer J, Wester P G, Van Der Horst A, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands [J]. Environmental Pollution, 2003, **122**(1): 63-74.
- [19] Sellström U, Kierkegaard A, De Wit C, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river [J]. Environmental Toxicology and chemistry, 1998, **17**(6): 1065-1072.
- [20] Eljarrat E, De La Cal A, Raldua D, *et al.* Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain) [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(9): 2603-2608.
- [21] Eljarrat E, Labandeira A, Marsh G, *et al.* Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park [J]. Chemosphere, 2007, **69**(8): 1278-1286.
- [22] 陈社军, 麦碧娴, 曾永平, 等. 珠江三角洲及南海北部海域表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征 [J]. 环境科学学报, 2005, **25**(9): 1265-1271.
- [23] 林忠胜, 马新东, 张庆华, 等. 环渤海沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的研究 [J]. 海洋环境科学, 2008, **27**(增刊2): 24-27.
- [24] 陈社军, 田密, 罗勇, 等. 多溴联苯醚在电子废弃物拆卸地沉积物中的垂直分布 [J]. 环境科学, 2010, **31**(12): 3088-3092.
- [25] Luo Q, Cai Z W, Wong M H. Polybrominated diphenyl ethers in fish and sediment from river polluted by electronic waste [J]. Science of the Total Environment, 2007, **383**(1-3): 115-127.
- [26] 邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 等. 典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布 [J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 580-586.
- [27] 唐量. 多溴联苯醚及十溴二苯乙烷在上海市典型环境介质中的分布及生态风险评估 [D]. 上海: 上海大学, 2012. 21-22.
- [28] Zou M Y, Ran Y, Gong J, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of the Pearl River Delta, China: occurrence,

- inventory, and fate[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(24): 8262-8267.
- [29] Zhang L, Li J G, Zhao Y F, *et al.* PBDEs and indicator PCBs in foods from China: levels, dietary intake and risk assessment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, **61**(26): 6544-6551.
- [30] Zhang Q, Ye J, Chen J, *et al.* Risk assessment of polychlorinated biphenyls and heavy metals in soils of an abandoned e-waste site in China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **185**: 258-265
- [31] Wang W, Zheng J S, Chan C Y, *et al.* Health risk assessment of exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) contained in residential air particulate and dust in Guangzhou and Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **89**: 786-796.
- [32] Brain R A, Sanderson H, Sibley P K, *et al.* Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, **64**(2): 128-135.
- [33] 王志增, 赵文晋, 马小凡, 等. 珠江口水环境中多溴联苯醚生态风险分析[J]. *环境保护科学*, 2010, **36**(4): 65-68.
- [34] 周玳, 张文华, 王连生, 等. 毒物风险评价外推方法[J]. *环境科学进展*, 1995, **3**(2): 42-48.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2013年9月27日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2012年度中国科技论文统计结果.统计结果显示2012年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分77.8,排名第一,总被引频次6489,影响因子1.156.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分.这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较.根据发布的统计结果,2012年度《环境科学》综合评价总分77.8,在被统计的30种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propenolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytic Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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