

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 ..... 孙建林,常文静,陈正侠,曾辉(1513)

北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究 ..... 崔彤,程婧晨,何万清,任培芳,聂磊,徐东耀,潘涛(1523)

2006~2010年珠三角地区 SO<sub>2</sub> 特征分析 ..... 李菲,谭浩波,邓雪娇,邓涛,徐婉筠,冉靓,赵春生(1530)

环境空气 PM<sub>2.5</sub> 连续监测系统手工采样比对测试 ..... 王强,钟琪,迟颖,张杨,杨凯(1538)

燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 ..... 裴冰(1544)

南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应 ..... 方峰,王磊,席雪飞,胡佳俊,付小花,陆兵,徐殿胜(1550)

基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算 ..... 冯驰,金琦,王艳楠,赵丽娜,吕恒,李云梅(1557)

贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析 ..... 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,罗进,蒋浩(1565)

东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析 ..... 高磊,陈建耀,王江,柯志庭,朱爱萍,许凯(1573)

河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 ..... 刘肖,杨琰,彭涛,赵景耀,任小凤,张银环,聂旭东,李建仓,凌新有,张志钦(1582)

石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响 ..... 肖时珍,熊康宁,蓝家程,张晖,杨龙(1590)

旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异 ..... 赵瑞一,梁作兵,王尊波,于正良,江泽利(1598)

有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响 ..... 孙玉川,王永启,梁作兵,袁道先(1605)

山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究 ..... 曹霏霏,杨丽原,庞绪贵,王炳华,王云倩(1615)

摇蚊幼虫扰动下沉沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应 ..... 史晓丹,李勇,李大鹏,王忍,邓猛,黄勇(1622)

南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响 ..... 郝卓,高扬,张进忠,徐亚娟,于贵瑞(1630)

不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响 ..... 黄雪娇,刘晓晨,李振轮,石纹豪,杨珊(1639)

荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响 ..... 汪小雄,姜成春,李锦卫,汪晓军(1648)

黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用 ..... 陈亚楠,袁玲(1655)

饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制 ..... 丁春生,孟壮,徐洋洋,缪佳(1662)

水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性 ..... 凌晓,胡晨燕,程明,谷建(1668)

化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响 ..... 张灿,刘文君,史文,安代志,白森,徐稳(1674)

牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 ..... 马锋锋,赵保卫,刁静茹,钟金魁,李安邦(1678)

丁二酸改性茶油树木屑吸附附的研究 ..... 张晓峰,陈迪云,彭燕,刘永胜,熊雪莹(1686)

SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响 ..... 张静,肖太民,张晶,曹丽亚,杜亚威,刘春,张磊(1694)

TiO<sub>2</sub> 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制 ..... 郭宏生,刘亚楠,乔琪,魏红,董呈幸,薛洁,李克斌(1700)

新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能 ..... 王刚,杜凤龄,常青,徐敏(1707)

基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量 ..... 曾善文,王泽宇,高敬,刘东,张代钧,卢培利(1713)

分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制 ..... 黄帅,刘宏波,殷波,马惠君,符波,刘和,白洁(1720)

通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响 ..... 张喻,韩融,陆文静,王洪涛,明中远,王强,夏伟(1727)

生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究 ..... 吴青,崔延瑞,汤晓晓,杨慧娟,孙剑辉(1733)

百乐克(BIOLAK)活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析 ..... 田美,刘汉湖,申欣,赵方庆,陈帅,姚永佳(1739)

异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性 ..... 梁贤,任勇翔,杨垒,赵思琪,夏志红(1749)

菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学 ..... 任磊,史延华,贾阳,姚雪松,Ruth Nahurira,弥春霞,闫艳春(1757)

短短芽胞杆菌及其芽胞对苾的降解 ..... 刘芷辰,叶锦韶,彭辉,刘则华,邓庭进,尹华,廖丽萍(1763)

垃圾填埋场抗生素抗性基因初探 ..... 李蕾,徐晶,赵由才,宋立岩(1769)

不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查 ..... 麦晓蓓,陶然,杨扬,张敏,林剑华,满滢(1776)

硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响 ..... 柳蓉,龙焰,王立立,何婷,叶锦韶(1785)

山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性 ..... 严俊霞,李洪建,李君剑,武江星(1793)

施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响 ..... 姜继韶,郭胜利,王蕊,刘庆芳,王志齐,张彦军,李娜娜,李如剑,吴得峰,孙棋棋(1802)

宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估 ..... 张文超,吕森林,刘丁或,刘品威,米持真一,王效举,王青耀(1810)

宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义 ..... 张俊辉,王瑾,张健,房妮,夏敦胜(1818)

长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征 ..... 毛霞丽,陆扣萍,孙涛,张小凯,何丽芝,王海龙(1827)

矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响 ..... 李君剑,刘峰,周小梅(1836)

三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究 ..... 肖焯,黄志刚,武海涛,吕宪国(1842)

钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应 ..... 黄昭露,陈泉源,周娟,谢墨函(1849)

石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 ..... 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,王婷婷,张明辉(1856)

可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 ..... 卫泽斌,陈晓红,吴启堂,谭蒙(1864)

绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 ..... 金诚,赵转军,南忠仁,王胜利,武文飞,王厚成(1870)

硫酸对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响 ..... 王丹,李鑫,王代长,饶伟,杜光辉,杨军,化党领(1877)

臭氧对几种楠木气体交换参数的影响 ..... 李苗苗(1888)

某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索 ..... 蔡锋,赵士波,陈刚才,鲜思淑,杨清玲,周贤杰,余海(1902)

《环境科学》征订启事(1543) 《环境科学》征稿简则(1756) 信息(1667,1726,1809,1848)

# 深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究

孙建林<sup>1,2</sup>, 常文静<sup>1</sup>, 陈正侠<sup>2</sup>, 曾辉<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京大学深圳研究生院城市规划与设计学院, 深圳 518055; 2. 北京大学城市与环境学院生态学系, 北京 100871)

**摘要:** 利用 GC-MS 方法分析了卤代多环芳烃在深圳市大气颗粒物 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 中的含量水平. 所关注的 9 种卤代多环芳烃在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中的含量范围分别是 118 ~ 1 476 pg·m<sup>-3</sup> 和 89 ~ 407 pg·m<sup>-3</sup>. 在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 样品中, 9-BrAnt 的含量水平最高, 其次是 7-BrBaA 和 9, 10-Br<sub>2</sub>Ant. 深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃总含量水平表现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化规律, 但是各卤代多环芳烃单体含量水平的季节变化特征不同. 温度、降水量和相对湿度等气象条件可能是影响大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃含量水平季节变化特征的重要因素. 此外, PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的含量水平与母体多环芳烃之间存在显著的相关关系. 最后, 本研究估算了卤代多环芳烃的毒性当量, 大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的毒性当量变化范围分别是 17.6 ~ 86.2 pg·m<sup>-3</sup> 和 14.6 ~ 70.4 pg·m<sup>-3</sup>. 其中, 7-BrBaA 对卤代多环芳烃总毒性当量的贡献最大. 结果表明深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的总毒性当量低于母体多环芳烃.

**关键词:** 卤代多环芳烃; 母体多环芳烃; 大气颗粒物; 毒性当量; 深圳

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1513-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.05.001

## Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen

SUN Jian-lin<sup>1,2</sup>, CHANG Wen-jing<sup>1</sup>, CHEN Zheng-xia<sup>2</sup>, ZENG Hui<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Urban Planning and Design, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China; 2. Department of Ecology, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Concentrations of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAHs) in atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples collected from Shenzhen were determined using GC-MS. Total concentrations of nine HPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples ranged from 118 to 1 476 pg·m<sup>-3</sup> and 89 to 407 pg·m<sup>-3</sup>, respectively. In PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples, the concentration of 9-BrAnt was the highest, followed by 7-BrBaA and 9, 10-Br<sub>2</sub>Ant. Seasonal levels of total HPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples in Shenzhen decreased in the following order: winter > autumn > spring > summer, whereas concentrations of individual HPAHs showed different seasonal levels. Meteorological conditions, including temperature, precipitation, and relative humidity, might be important factors affecting the seasonal levels of HPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. In addition, there were significant correlations between concentrations of HPAHs and parent PAHs. Finally, the toxic equivalency quotients (TEQs) of HPAHs were estimated. The TEQs of HPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples ranged from 17.6 to 86.2 pg·m<sup>-3</sup> and 14.6 to 70.4 pg·m<sup>-3</sup>, respectively. Among individual HPAHs, 7-BrBaA contributed greatly to the total TEQs of HPAHs. Our results indicated that the total TEQs of HPAHs were lower than parent PAHs in atmospheric PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples in Shenzhen.

**Key words:** halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons; parent polycyclic aromatic hydrocarbons; atmospheric particulate matter; toxic equivalency quotients; Shenzhen

卤代多环芳烃 (halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons, HPAHs) 是由于卤素原子取代母体多环芳烃 (parent polycyclic aromatic hydrocarbons, PPAHs) 碳骨架上的氢原子而形成的一类新兴有机污染物<sup>[1, 2]</sup>. 已有研究表明卤代多环芳烃具有类似二噁英的生物毒性, 对环境和人体健康具有潜在影响, 逐渐引起环境学家的广泛关注<sup>[3-7]</sup>. 垃圾焚烧、汽车尾气排放和电子垃圾拆解被认为是环境中卤代多环芳烃的主要来源<sup>[1, 8-10]</sup>. 迄今为止, 卤代多环芳烃在大气、水、土壤和沉积物等环境介质中均有检出<sup>[5, 11-15]</sup>. 此外, 在大米、蔬菜和海产品等食物中也发现卤代多环芳烃的存在<sup>[3, 4, 6]</sup>. 越来越多的

证据表明卤代多环芳烃是一类广泛存在的环境污染物<sup>[1, 9, 10, 16, 17]</sup>. 然而, 目前关于卤代多环芳烃大气环境行为的认识还比较缺乏. 已有研究主要集中在日本静冈市大气颗粒物 (particulate matter, PM) 中卤代多环芳烃的含量水平、排放来源和季节变化特征等方面<sup>[12, 18-21]</sup>. 而关于中国大气颗粒物中卤代多环

收稿日期: 2014-11-11; 修订日期: 2014-12-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2012CB956303); 中国博士后科学基金项目 (2014M560853); 深圳市科技创新委员会项目 (ZDSY20120614145024623)

作者简介: 孙建林 (1985 ~), 男, 博士后, 主要研究方向为有机地球化学, E-mail: sunjl@pkusz.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: zenghui@pkusz.edu.cn

芳烃的含量水平和季节变化规律等问题的研究报道较少<sup>[22, 23]</sup>。此外,已有研究主要是针对大气总悬浮颗粒物中卤代多环芳烃的含量水平,而对于粒径较小的大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中的卤代多环芳烃关注较少<sup>[23]</sup>。因此,本研究选择广东省深圳市作为实验区,采集大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 样品,分析卤代多环芳烃的含量水平,探讨卤代多环芳烃的季节变化特征及其与母体多环芳烃的关系,并估算卤代多环芳烃的毒性当量,以期为进一步认识卤代多环芳烃的大气环境行为和人体呼吸暴露风险等问题提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

大气颗粒物样品 (PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>) 采集于北京大学深圳研究生院校区 (北纬 22°35'41.6", 东经 113°58'10.1"), 具体采样位置在行政楼楼顶平台, 距离地面约 20 m。样品采集所使用的仪器为两台 "KC-1000 型大流量 TSP 采样器" (青岛崂山电子仪器总厂有限公司), 并分别配备有 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 切割器。在 2012 年 9 月至 2013 年 8 月期间, 每个月连续采集颗粒物样品 7 次 (选取每个月的 10 号至 20 号之间的 7 d, PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 同时采集), 每次 24 h, 采样时间为上午 10:00 至次日上午 10:00, 采样速率约为 1.05 m<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>。采集颗粒物样品使用的是玻璃纤维滤膜 (glass fiber filters, 20.3 cm × 25.4 cm, 0.3 μm nominal pore size, Whatman, Maidstone, England)。在采样前, 玻璃纤维滤膜先在马弗炉内于 450℃ 的条件下焙烧 6 h 进行净化处理。采样结束后, 用铝箔将采集了颗粒物样品的玻璃纤维滤膜包裹起来, 再用双层封口袋密封, 并记录采样信息。所有样品立即运回实验室, 于零下 20℃ 的条件下保存备用。

### 1.2 试剂与标准品

卤代多环芳烃标准品中的 9-氯菲 (9-chlorophenanthrene, 9-ClPhe)、2-氯蒽 (2-chloroanthracene, 2-ClAnt) 和 9, 10-二氯蒽 (9, 10-dichloroanthracene, 9, 10-Cl<sub>2</sub>Ant) 购于 Aldrich (St. Louis, MO)。1-溴芘 (1-bromopyrene, 1-BrPyr)、2-溴芴 (2-bromofluorene, 2-BrFle)、9-溴菲 (9-bromophenanthrene, 9-BrPhe)、9-溴蒽 (9-bromoanthracene, 9-BrAnt) 和 9, 10-二溴蒽 (9, 10-dibromoanthracene, 9, 10-Br<sub>2</sub>Ant) 购于 Acros Organics (Geel, Belgium)。7-溴苯并 (a) 蒽 [7-bromobenz(a) anthracene, 7-BrBaA] 购于 Tokyo Kasei

Kogyo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)。多环芳烃标准品包括: 菲 (phenanthrene, Phe)、蒽 (anthracene, Ant)、芴 (fluorene, Fle)、芘 (pyrene, Pyr) 和 苯并 (a) 蒽 (benzo[a] anthracene, BaA)。内标 (2-fluorobiphenyl 和 p-terphenyl-d<sub>14</sub>) 和回收率指示物 (naphthalene-d<sub>8</sub>、acenaphthene-d<sub>10</sub>、phenanthrene-d<sub>10</sub>、chrysene-d<sub>12</sub> 和 perylene-d<sub>12</sub>) 购于 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)。硅胶 (80 ~ 100 目) 和氧化铝 (80 ~ 100 目) 先用甲醇索氏抽提 24 h, 再用二氯甲烷索氏抽提 24 h, 然后于通风厨内晾干备用。在使用以前, 硅胶和氧化铝分别在马弗炉内 180℃ 和 250℃ 条件下焙烧 12 h 活化, 然后再用 3% 质量比的蒸馏水去活化, 最后摇匀装在平底烧瓶中, 加正己烷密封, 并置于干燥器中平衡 12 h 备用。无水硫酸钠在马弗炉内于 450℃ 条件下焙烧 6 h 进行净化, 实验过程中所用有机溶剂 (二氯甲烷、正己烷和丙酮) 均于其沸点经过二次重蒸。

### 1.3 样品预处理

将玻璃纤维滤膜用手术剪刀剪成碎片, 加入已知量的回收率指示物, 然后用 200 mL 丙酮与正己烷体积比 1:1 的混合溶液索氏抽提 24 h。用旋转蒸发器将抽提液浓缩至约 2 mL, 然后用层析柱进行分离净化, 柱子的填料从下到上分别为 6 cm 氧化铝、12 cm 硅胶和 3 g 无水硫酸钠。先用 6 mL 的正己烷淋洗柱子, 淋洗液弃去。然后用 70 mL 体积比 7:3 的正己烷与二氯甲烷混合溶液淋洗柱子, 收集淋洗液, 先用旋转蒸发器进行浓缩, 然后再用柔和的氮气定容至 500 μL, 置于色谱进样瓶内。上机测试之前加入已知量的内标。

### 1.4 仪器分析

实验测试中使用的仪器是安捷伦气相色谱 (Agilent 7890A) 质谱 (Agilent 5795C) 联用仪。气相色谱使用的是 30 m 的 DB-5MS 色谱柱 (内径 0.25 mm, 涂层 0.25 μm; J&W Scientific, Folsom, CA)。进样时采用不分流模式, 载气为高纯氦气。进样时采用选择离子检测 (selected ions monitoring, SIM) 模式, 卤代多环芳烃与母体多环芳烃同步检测。色谱柱的升温程序为: 初始温度是 60℃, 以 10℃·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 200℃, 接着以 2℃·min<sup>-1</sup> 升温至 214℃, 然后以 5℃·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 254℃ (保持 2 min), 最后以 18℃·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 290℃ (保持 17 min)。

### 1.5 质量保证与质量控制

在采样过程中, 将干净的玻璃纤维滤膜放在

采样器旁边作为野外空白样. 在实验过程中, 每 12 个样品做一个方法空白、空白加标和基质加标等质量保证与控制实验, 目标物的含量采用内标法进行定量, 报道检测限设定为标准曲线的最低浓度. 所有样品中 naphthalene-d<sub>8</sub>、acenaphthene-d<sub>10</sub>、phenanthrene-d<sub>10</sub>、chrysene-d<sub>12</sub> 和 perylene-d<sub>12</sub> 的回收率数据分别是: 68% ± 17%、95% ± 8%、86% ± 11%、107% ± 13% 和 91% ± 10%. 目标物在方法空白样品中有少量检出, 目标物在空白加标实验中的回收率为 85% ~ 127%, 基质加标实验中目标物的回收率为 107% ~ 139%. 本研究报道的目标物含量以干重为标准, 未经回收率校正.

## 2 结果与讨论

### 2.1 卤代多环芳烃的含量水平

深圳市大气中 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的含量水平见图 1. 在采样期间, 大气中 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的月平均浓度最大值均出现在 2013 年 1 月, 分别为 124 μg·m<sup>-3</sup> 和 97 μg·m<sup>-3</sup>, 这可能是由于冬季大气颗粒物扩散能力较低以及采样期间出现雾霾天气. 其次是 2013 年 4 月, PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的月平均浓度分别为 117 μg·m<sup>-3</sup> 和 90 μg·m<sup>-3</sup>, 根据采样记录, 这可能是由于雾霾造成的影响. 总体来说, 深圳市大气中 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的年平均浓度分别是 78 μg·m<sup>-3</sup> 和 58 μg·m<sup>-3</sup>, 二者均高于中国《环境空气质量标准》(GB

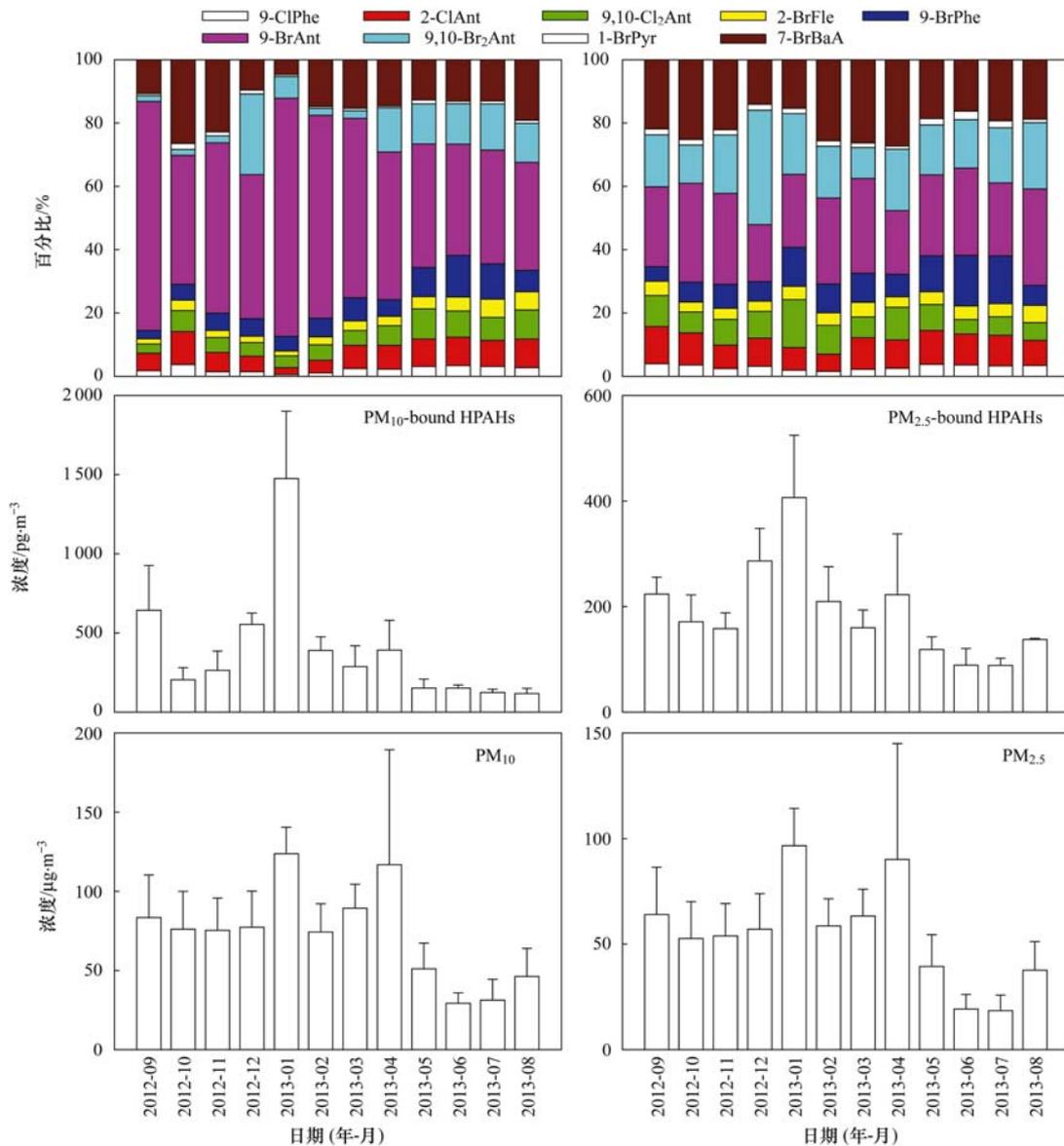


图 1 大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的浓度和组成

Fig. 1 Concentrations and profiles of HPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> samples

3095-2012)中规定的二级浓度限值( $PM_{10}$ 为  $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $PM_{2.5}$ 为  $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). 深圳市大气  $PM_{10}$ 的含量水平低于上海市( $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 而  $PM_{2.5}$ 的含量水平略高于上海市( $91 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[23]</sup>. 这些结果表明深圳市大气环境中存在一定程度的颗粒物污染, 尤其是粒径较小的细颗粒物  $PM_{2.5}$ .

深圳市大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中卤代多环芳烃的含量水平和成分组成分别见表1和图1. 在2012年9月至2013年8月期间, 深圳市大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中9种卤代多环芳烃的总含量( $\sum_9 \text{HPAHs}$ )变化范围分别是  $118 \sim 1476 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和  $89 \sim 407 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (图1). 大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中卤代多环芳烃的月平均含量均在2013年1月达到最大值. 在  $PM_{10}$ 样品中,

9-BrAnt的平均含量水平最高, 年平均值为  $237 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (表1), 占卤代多环芳烃总含量的50%(34%~75%), 其次是7-BrBaA(15%, 5%~26%)和9,10-Br<sub>2</sub>Ant(9%, 2%~25%)(图1). 在  $PM_{2.5}$ 样品中, 也是9-BrAnt的平均含量水平最高, 年平均值为  $47.23 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ (表1), 占卤代多环芳烃总含量的26%(18%~31%), 其次是7-BrBaA(20%, 14%~27%)和9,10-Br<sub>2</sub>Ant(18%, 10%~36%)(图1). 此外, 研究结果表明各卤代多环芳烃单体在大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 样品中的含量水平不同(表1). 除9,10-Br<sub>2</sub>Ant之外, 卤代多环芳烃单体在  $PM_{10}$ 样品中的年平均含量均略高于  $PM_{2.5}$ . 换句话说, 大多数卤代多环芳烃单体更倾向于附着在粒径较大的  $PM_{10}$ 上.

表1 大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中卤代多环芳烃单体的含量水平/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 1 Concentrations of individual HPAHs in atmospheric  $PM_{10}/PM_{2.5}$  samples/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

项目	时间	9-ClPhe	2-ClAnt	9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	2-BrFle	9-BrPhe	9-BrAnt	9,10-Br <sub>2</sub> Ant	1-BrPyr	7-BrBaA
$PM_{10}$	2012-09	11.5	35.5	18.8	10.8	16.8	465	12.1	3.87	69.0
	2012-10	7.50	21.3	13.5	6.73	10.2	83.1	3.89	3.85	53.9
	2012-11	3.72	16.3	12.3	5.91	14.3	142	5.82	3.22	60.2
	2012-12	7.89	27.7	23.3	11.0	30.9	251	141	7.02	53.1
	2013-01	7.85	32.9	54.2	23.5	67.8	1110	101	9.35	69.6
	2013-02	4.25	15.7	18.9	9.71	22.9	250	8.42	2.32	57.6
	2013-03	6.98	21.1	13.4	8.68	21.0	162	6.99	2.24	43.8
	2013-04	8.89	29.5	24.2	11.8	20.3	183	54.6	2.23	57.2
	2013-05	4.67	13.2	14.4	5.86	13.9	59.0	19.2	1.88	19.3
	2013-06	5.07	13.7	12.7	6.71	20.0	53.4	19.4	1.18	20.0
	2013-07	3.83	10.3	9.06	7.12	14.0	44.7	18.2	1.06	16.3
	2013-08	3.24	10.6	10.9	6.66	7.97	40.2	14.6	0.99	22.6
	年平均值	6.28	20.7	18.8	9.54	21.7	237	33.7	3.27	45.2
	$PM_{2.5}$	2012-09	8.85	26.3	22.0	10.0	10.4	56.4	36.8	4.17
2012-10		6.04	17.5	11.2	5.38	10.7	53.3	20.7	2.96	43.1
2012-11		3.88	11.8	12.8	5.52	11.9	45.6	29.1	2.66	35.0
2012-12		9.08	25.5	24.2	9.12	17.9	51.4	103	5.34	40.3
2013-01		7.74	29.2	61.5	17.1	50.0	93.7	78.3	6.56	62.4
2013-02		3.33	11.4	19.1	8.21	19.1	56.8	34.1	3.56	53.7
2013-03		3.51	16.0	10.5	7.37	14.7	47.9	15.8	2.10	42.1
2013-04		5.70	20.0	22.9	7.38	15.8	44.8	43.3	2.07	60.8
2013-05		4.50	12.7	9.68	4.78	13.4	30.2	18.6	2.42	22.0
2013-06		3.21	8.69	4.02	3.82	14.3	24.5	13.6	2.44	14.4
2013-07		2.95	8.58	5.17	3.68	13.3	20.5	15.4	1.99	17.1
2013-08		4.70	11.0	7.62	7.59	8.61	41.8	28.8	1.58	25.8
年平均值		5.29	16.5	17.6	7.50	16.7	47.2	36.5	3.15	38.8

在本研究中, 深圳市大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中3种氯代多环芳烃总含量的平均值( $\sum_3 \text{ClPAHs}$ )分别为  $45.8 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和  $39.7 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . 这些值比上海市大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中3种氯代多环芳烃的总含量( $\sum_3 \text{ClPAHs}$ ), 分别为  $2.42 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和  $2.07$

$\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 高出一个数量级<sup>[23]</sup>. 与国外研究相比, 深圳市大气中  $\sum_3 \text{ClPAHs}$ 的总含量比日本静冈市大气总悬浮颗粒物中3种氯代多环芳烃的含量水平( $0.86 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ )高出两个数量级<sup>[12]</sup>. 此外, 深圳市大气  $PM_{10}$ 和  $PM_{2.5}$ 中6种溴代多环芳烃的总含量( $\sum_6 \text{BrPAHs}$ )平均值分别为  $350 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和  $150$

$\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 这些值比日本静冈市大气总悬浮颗粒物中 6 种溴代多环芳烃的含量水平 ( $2.6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 高出两个数量级<sup>[12]</sup>. 目前尚无其他研究报道大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中溴代多环芳烃的含量水平. 研究结果表明深圳市大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃的污染较为严重.

## 2.2 卤代多环芳烃的季节变化特征

根据气象划分法, 本研究将深圳市季节划分为: 春季(3~5月)、夏季(6~8月)、秋季(9~11月)和冬季(12月~来年2月). 深圳市大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平的季节变化特征见图 2. 总体来说,  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中 9 种卤代多环芳烃的总含量表现出一致的季节变化规律, 即冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季. 但是, 具体到每一种卤代多环芳烃单体, 其含量水平的季节变化规律不同. 在  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中, 9-ClPhe 和 7-BrBaA 均表现出秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季的季节变化特征. 9,10-Cl<sub>2</sub>Ant 和 2-BrFlu 在  $\text{PM}_{10}$  中表现出冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季的季节变化规律, 而在  $\text{PM}_{2.5}$  中均表现出与卤代多环芳烃总含量一致的季节变化规律. 9-BrPhe 在  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中均表现出冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季的季节变化规律. 9,10-Br<sub>2</sub>Ant 在  $\text{PM}_{10}$  中均表现出冬季 > 春季 > 夏季 > 秋季的季节变化规律, 而在  $\text{PM}_{2.5}$  中表现出与卤代多环芳烃总含量一致的季节变化规律. 2-ClAnt、9-BrAnt 和 1-BrPyr 在  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中均表现出与卤代多环芳烃总含量一致的季节变化规律. 因此, 研究结果表明深圳市大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃总含量表现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化规律, 但是卤代多环芳烃各个单体含量水平的季节变化特征不同.

此外, 气象条件可能是影响大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平季节变化特征的重要因素. 笔者对温度、风速、降水量和相对湿度等气象

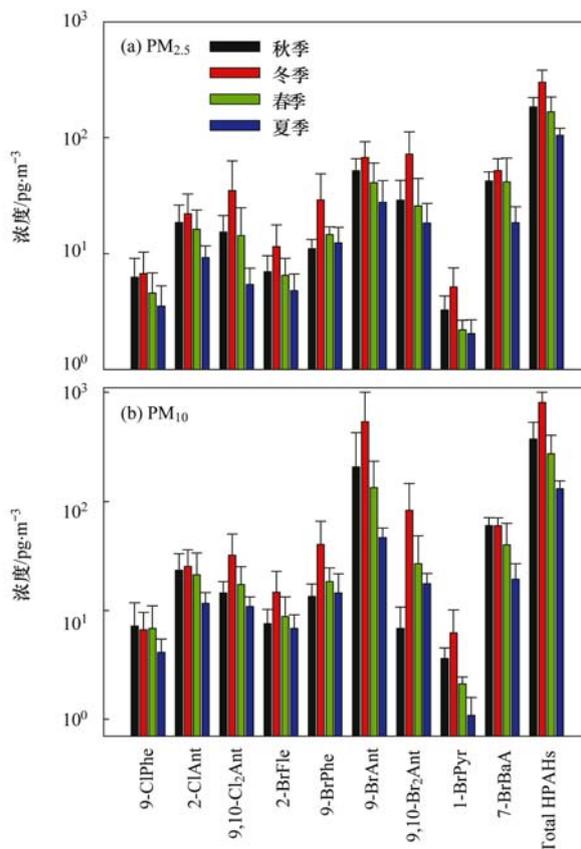


图 2 大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平的季节变化

Fig. 2 Seasonal variations of HPAHs concentrations in atmospheric  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$  samples

因素(相关资料从深圳市气象局网站获得)对大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平的影响进行了 Spearman 相关性分析, 相关系数矩阵见表 2. 研究结果表明温度、降水量和相对湿度与大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平之间存在显著的相关关系 ( $P < 0.01$  或  $P < 0.05$ ), 而风速与卤代多环芳烃含量水平之间无相关性 ( $P > 0.05$ ). 由于无法获取采样期间的风向数据, 本研究没有探讨风向对于大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平的影响.

表 2 大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量与气象因素之间的 Spearman 相关系数<sup>1)</sup>

Table 2 Spearman correlation coefficients between concentrations of HPAHs in atmospheric  $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$  and meteorological factors

项目	温度	降水量	风速	相对湿度	$\text{PM}_{10}$ 中的 HPAHs
降水量	0.692 *				
风速	0.269	0.506			
相对湿度	0.527	0.848 **	0.412		
$\text{PM}_{10}$ 中的 HPAHs	-0.713 **	-0.727 **	-0.183	-0.654 *	
$\text{PM}_{2.5}$ 中的 HPAHs	-0.734 **	-0.706 *	-0.151	-0.700 *	0.923 **

1) \*\* 表示  $P < 0.01$ , \* 表示  $P < 0.05$

## 2.3 卤代多环芳烃与母体多环芳烃的关系

研究卤代多环芳烃与母体多环芳烃之间的关系

可以进一步认识其排放来源<sup>[12, 20, 24]</sup>. 深圳市大气  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  中 5 种母体多环芳烃的含量水平和组

成见图3。在采样期间,PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中母体多环芳烃总含量( $\sum_5$ PPAHs)的变化范围分别是1 110 ~ 8 120 pg·m<sup>-3</sup>和868 ~ 7 380 pg·m<sup>-3</sup>,其最大值均出现在2013年1月。在PM<sub>10</sub>样品中,Pyr所占的比例最高(39.9%,30.8%~48.8%),其次是Phe(30.4%,18.7%~39.9%)。在PM<sub>2.5</sub>样品中,也是Pyr所占的比例最高(40.0%,28.4%~51.0%),其次是Phe(30.1%,18.8%~40.4%)。此外,PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中5种母体多环芳烃的含量水平均表现出冬季(5 160 pg·m<sup>-3</sup>) > 秋季(3 050 pg·m<sup>-3</sup>) > 春季(2 310 pg·m<sup>-3</sup>) > 夏季(1 180 pg·m<sup>-3</sup>)的季节变化

规律。

总体来说,大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中卤代多环芳烃的含量水平比母体多环芳烃低一个数量级。大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中卤代多环芳烃与母体多环芳烃之间的Spearman相关系数矩阵见表3。结果表明卤代多环芳烃与母体多环芳烃之间存在显著的相关关系( $P < 0.01$ )。此外,卤代多环芳烃各单体之间也表现出良好的相关性( $P < 0.01$ 或 $P < 0.05$ )。相关性分析表明卤代多环芳烃与母体多环芳烃可能具有相同的排放来源<sup>[18~20]</sup>。此外,已有研究表明母体多环芳烃的直接卤化也可能是大气环境中卤代多环芳烃的重要来源<sup>[12, 25, 26]</sup>。

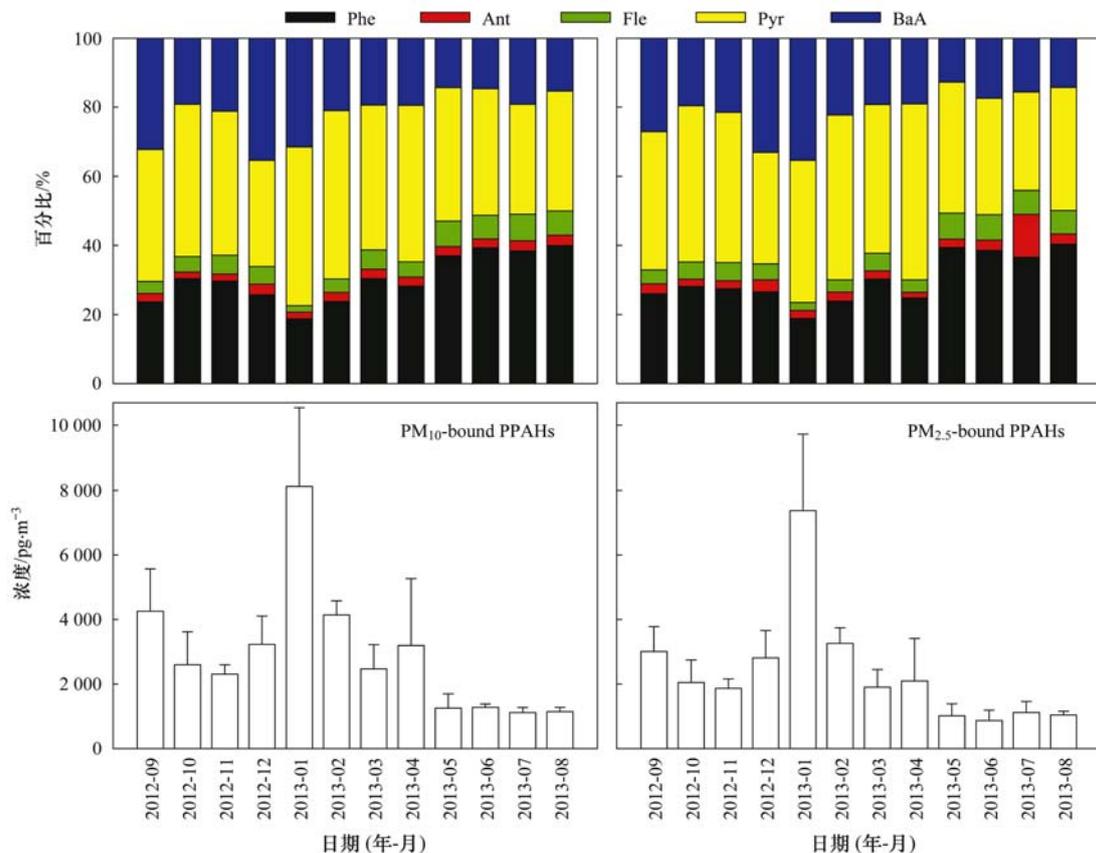


图3 大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中母体多环芳烃的浓度和组成

Fig. 3 Concentrations and profiles of PPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> samples

#### 2.4 卤代多环芳烃与母体多环芳烃的毒性当量

卤代多环芳烃具有类似二噁英的生物毒性<sup>[1]</sup>,大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中的卤代多环芳烃可能会通过呼吸暴露途径进入人体,进而对人体健康产生不利的影晌<sup>[22]</sup>。根据公式(1),笔者估算了大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中卤代多环芳烃的毒性当量(toxic equivalency quotients,TEQs)。

$$TEQ_s = \sum [c_i] \times REP \quad (1)$$

式中, $c_i$ 表示各卤代多环芳烃单体的平均含量水平,REP(relative potency values)表示卤代多环芳烃单体相对于BaP的相对效应值,9-ClPhe、2-ClAnt、9,10-Cl<sub>2</sub>Ant、2-BrFle、9-BrPhe、9-BrAnt、1-BrPyr和7-BrBaA的REP值分别是0.03、0.1、0.2、0.02、0.02、0.01、0.04和0.84<sup>[1, 12, 27]</sup>。估算结果不包括9,10-Br<sub>2</sub>Ant的毒性当量,因为缺少其REP值。

深圳市大气PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>中卤代多环芳烃毒性

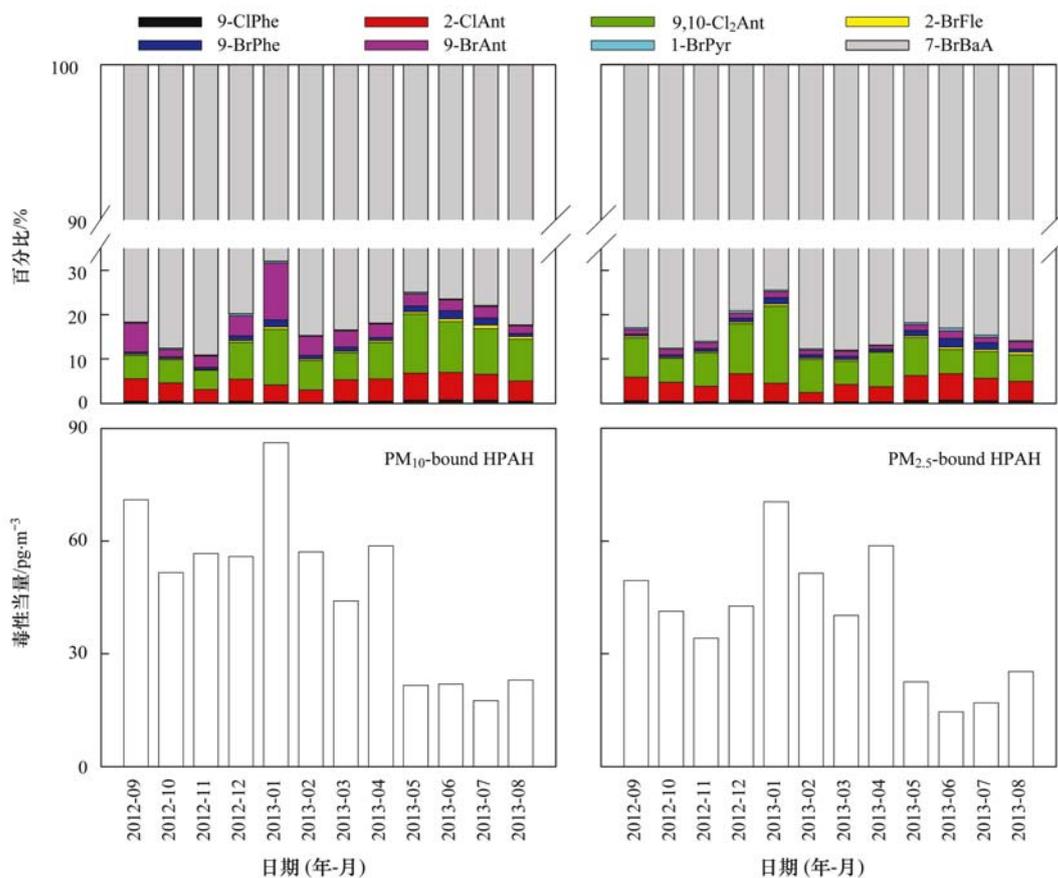
表 3 大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃与母体多环芳烃之间的 Spearman 相关系数<sup>1)</sup>Table 3 Spearman correlation coefficients among the HPAHs and PPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> samples

化合物	9-ClPhe	2-ClAnt	9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	2-BrFle	9-BrPhe	9-BrAnt	9,10-Br <sub>2</sub> Ant	7-BrBaA	1-BrPyr	Fle	Phe	Ant	Pyr
2-ClAnt	0.855 **												
9,10-Cl <sub>2</sub> Ant	0.661 **	0.764 **											
2-BrFle	0.654 **	0.740 **	0.803 **										
9-BrPhe	0.321 **	0.394 **	0.571 **	0.522 **									
9-BrAnt	0.595 **	0.745 **	0.736 **	0.736 **	0.597 **								
9,10-Br <sub>2</sub> Ant	0.432 **	0.402 **	0.539 **	0.481 **	0.357 **	0.221 *							
7-BrBaA	0.500 **	0.756 **	0.711 **	0.648 **	0.407 **	0.723 **	0.215 *						
1-BrPyr	0.451 **	0.586 **	0.606 **	0.487 **	0.399 **	0.461 **	0.344 **	0.601 **					
Fle	0.593 **	0.762 **	0.746 **	0.725 **	0.505 **	0.841 **	0.216 *	0.733 **	0.624 **				
Phe	0.636 **	0.809 **	0.815 **	0.776 **	0.530 **	0.822 **	0.272 *	0.841 **	0.653 **	0.914 **			
Ant	0.603 **	0.740 **	0.733 **	0.746 **	0.517 **	0.720 **	0.319 **	0.692 **	0.648 **	0.855 **	0.865 **		
Pyr	0.547 **	0.737 **	0.812 **	0.710 **	0.512 **	0.777 **	0.260 *	0.897 **	0.610 **	0.805 **	0.938 **	0.799 **	
BaA	0.617 **	0.761 **	0.810 **	0.761 **	0.595 **	0.781 **	0.399 **	0.812 **	0.703 **	0.834 **	0.912 **	0.886 **	0.906 **

1) \*\* 表示  $P < 0.01$ , \* 表示  $P < 0.05$

当量估算结果见图 4. 总体来说, 深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的毒性当量变化范围分别是 17.6 ~ 86.2  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 14.6 ~ 70.4  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 平均值分别是 47.1  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  和 39.0  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . 此外, PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃毒性当量的最大值均出现在 2013 年 1 月. 在 PM<sub>10</sub>

样品中, 7-BrBaA 的毒性当量所占比例最大, 达到卤代多环芳烃总毒性当量的 80.7% (67.9% ~ 89.2%), 其次是 9,10-Cl<sub>2</sub>Ant (8.4%, 4.3% ~ 13.3%) 和 2-ClAnt (4.7%, 2.8% ~ 6.2%). 在 PM<sub>2.5</sub> 样品中, 也是 7-BrBaA 的毒性当量所占比例最大, 达到卤代多环芳烃总毒性当量的 84.0%

图 4 大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的毒性当量和组成Fig. 4 Toxic equivalency quotients and profiles of HPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> samples

(74.4% ~ 88.0%), 其次是 9, 10-Cl<sub>2</sub>Ant (8.4%, 5.2% ~ 17.5%) 和 2-ClAnt (4.5%, 2.2% ~ 6.0%). 与其他研究相比较, 深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的毒性当量远高于日本静冈市大气总悬浮颗粒物中卤代多环芳烃的总毒性当量 (71.6 fg·m<sup>-3</sup>)<sup>[12]</sup>, 但是低于上海市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的总毒性当量 (分别为 128 pg·m<sup>-3</sup> 和 74.4 pg·m<sup>-3</sup>)<sup>[23]</sup>.

此外, 根据公式(2), 笔者估算了深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中 5 种母体多环芳烃的毒性当量.

$$TEQs = \sum [c_i] \times TEF \quad (2)$$

式中,  $c_i$  表示每一种母体多环芳烃单体的平均含量水平, TEF (toxicity equivalency factors) 表示母体多环芳烃单体相对于 BaP 的毒性当量因子, Phe、Ant、Fle、Pyr 和 BaA 的 TEF 值分别是 0.001、0.01、0.001、0.001 和 0.1<sup>[6, 27]</sup>.

深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中 5 种母体多环芳烃

的毒性当量估算结果见图 5. 总体来说, 深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中母体多环芳烃的毒性当量变化范围分别是 18.8 ~ 263 pg·m<sup>-3</sup> 和 14.0 ~ 267 pg·m<sup>-3</sup>, 平均值分别是 76.0 pg·m<sup>-3</sup> 和 62.8 pg·m<sup>-3</sup>. 此外, PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中母体多环芳烃毒性当量的最大值均出现在 2013 年 1 月. 在 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 样品中, BaA 的毒性当量所占比例最大, 分别占母体多环芳烃总毒性当量的 95.2% (92.9% ~ 97.5%) 和 94.6% (88.9% ~ 97.6%); 其次是 Pyr, 分别占母体多环芳烃总毒性当量的 1.88% (0.85% ~ 2.51%) 和 1.91% (0.95% ~ 2.75%). 总体来说, 深圳市大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中卤代多环芳烃的毒性当量低于母体多环芳烃. 一般地, 母体多环芳烃的毒性当量越大, 其相应的卤代多环芳烃的毒性当量也越大, 例如: BaA 占母体多环芳烃总毒性当量比例最大 (图 5), 相应地 7-BrBaA 占卤代多环芳烃总毒性当量的比例也最大 (图 4).

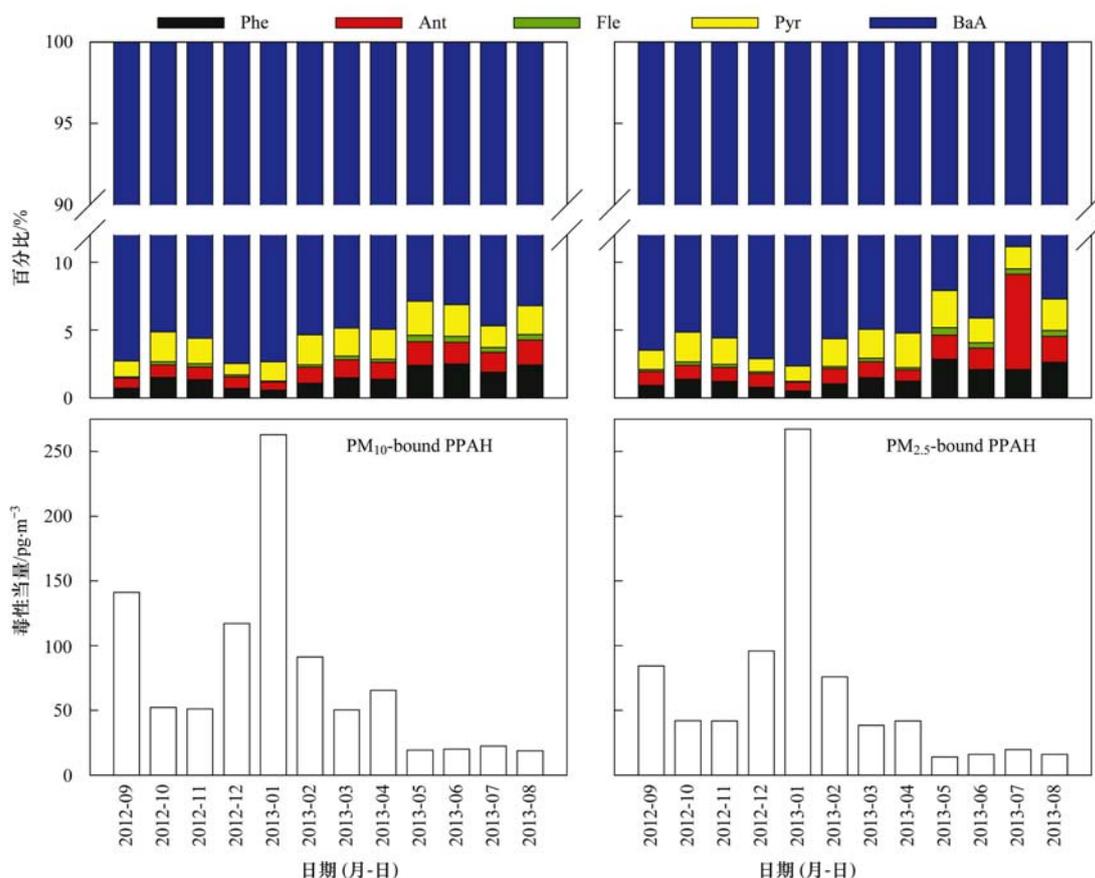


图 5 大气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 中母体多环芳烃的毒性当量和组成

Fig. 5 Toxic equivalency quotients and profiles of PPAHs in atmospheric PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> samples

## 2.5 研究展望

目前, 国内关于卤代多环芳烃大气环境行为的研究比较匮乏, 尤其是溴代多环芳烃<sup>[1]</sup>. 关于中国

大气环境中卤代多环芳烃的含量水平、排放来源、粒径分布、季节变化特征以及人体呼吸暴露水平等问题的研究报道较少<sup>[22, 23]</sup>. 鉴于卤代多环芳烃具

有潜在的生物毒性和人体健康风险, 中国亟需开展针对卤代多环芳烃大气环境行为与人体呼吸暴露评估等方面的基础研究工作。

### 3 结论

(1) 深圳市大气  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中卤代多环芳烃的总含量水平表现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化规律。温度、降水量和相对湿度等气象条件可能是影响大气  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中卤代多环芳烃含量水平季节变化特征的重要因素。

(2) 深圳市大气  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中卤代多环芳烃的含量水平与母体多环芳烃之间存在显著的相关关系 ( $P < 0.01$ )。结果表明卤代多环芳烃与母体多环芳烃可能具有相同的排放来源。

(3) 毒性当量估算结果表明深圳市大气  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中卤代多环芳烃的毒性当量低于母体多环芳烃。一般地, 母体多环芳烃的毒性当量越大, 其相应的卤代多环芳烃的毒性当量也越大。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Sun J L, Zeng H, Ni H G. Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment [J]. *Chemosphere*, 2013, **90** (6): 1751-1759.
- [ 2 ] 吴明红, 李刚, 马静, 等. 新型有机污染物氯代多环芳烃的研究进展 [J]. *自然杂志*, 2010, **32**(4): 217-223.
- [ 3 ] Ni H G, Guo J Y. Parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood from South China and implications for human exposure [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, **61**(8): 2013-2018.
- [ 4 ] Ding C, Ni H G, Zeng H. Human exposure to parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons via food consumption in Shenzhen, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 857-863.
- [ 5 ] Ni H G, Zeng E Y. Environmental and human exposure to soil chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized region [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, **31**(7): 1494-1500.
- [ 6 ] Ding C, Ni H G, Zeng H. Parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in rice and implications for human health in China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **168**: 80-86.
- [ 7 ] 马静, 吴明红, 徐刚, 等. 结构-活性关系对氯代多环芳烃性质的预测 [J]. *上海大学学报 (自然科学版)*, 2010, **16**(5): 536-540.
- [ 8 ] Haglund P, Alsberg T, Bergman A, *et al.* Analysis of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air, snow and automobile exhaust [J]. *Chemosphere*, 1987, **16**(10-12): 2441-2450.
- [ 9 ] Wang D, Piao M, Chu S, *et al.* Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons from polyvinylchloride combustion [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, **66** (3): 326-333.
- [ 10 ] Wang D, Xu X, Chu S, *et al.* Analysis and structure prediction of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons released from combustion of polyvinylchloride [J]. *Chemosphere*, 2003, **53** (5): 495-503.
- [ 11 ] Sun J L, Ni H G, Zeng H. Occurrence of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Shenzhen, South China and its relationship to urbanization [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13** (10): 2775-2781.
- [ 12 ] Ohura T, Sawada K, Amagai T, *et al.* Discovery of novel halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matters: occurrence, photostability, and AhR activity [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43** (7): 2269-2275.
- [ 13 ] Shiraiishi H, Pilkington N H, Otsuki A, *et al.* Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water [J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, **19** (7): 585-590.
- [ 14 ] 孙建林, 倪宏刚, 丁超, 等. 深圳茅洲河表层沉积物卤代多环芳烃污染研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33** (9): 3089-3096.
- [ 15 ] Ohura T, Sakakibara H, Watanabe I, *et al.* Spatial and vertical distributions of sedimentary halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in moderately polluted areas of Asia [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **196C**: 331-340.
- [ 16 ] Fu J X, Suuberg E M. Thermochemical properties and phase behavior of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, **31** (3): 486-493.
- [ 17 ] Ieda T, Ochiai N, Miyawaki T, *et al.* Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, **1218**(21): 3224-3232.
- [ 18 ] Ohura T, Kitazawa A, Amagai T, *et al.* Occurrence, profiles, and photostabilities of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulates in urban air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(1): 85-91.
- [ 19 ] Amagai T, Fujima S, Ohura T. Simultaneous determination of gaseous and particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in emissions from the scorching of polyvinylidene chloride film [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(11): 1983-1989.
- [ 20 ] Kitazawa A, Amagai T, Ohura T. Temporal trends and relationships of particulate chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in urban air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(15): 4592-4598.
- [ 21 ] Ohura T, Fujima S, Amagai T, *et al.* Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: seasonal levels, gas-particle partitioning, and origin [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(9): 3296-3302.

- [22] Wang J, Chen S J, Tian M, *et al.* Inhalation cancer risk associated with exposure to complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in an electronic waste and urban area in South China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(17): 9745-9752.
- [23] Ma J, Chen Z Y, Wu M H, *et al.* Airborne PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>-associated chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and their parent compounds in a suburban area in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(14): 7615-7623.
- [24] Sun J L, Ni H G, Zeng H. Ecological risk assessment of parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river in South China [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, **31**(8): 1867-1873.
- [25] Ma J, Horii Y, Cheng J P, *et al.* Chlorinated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples from an electronic waste recycling facility and a chemical industrial complex in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(3): 643-649.
- [26] Horii Y, Ok G, Ohura T, *et al.* Occurrence and profiles of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in waste incinerators [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(6): 1904-1909.
- [27] Sun J L, Wang Y B, Zeng H, *et al.* Parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in farmed cockroaches and implications for human exposure [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **111**: 256-262.

## CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen .....	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing .....	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010 .....	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM <sub>2.5</sub> Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM <sub>2.5</sub> in Ambient Air .....	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants .....	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors .....	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body .....	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province .....	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City .....	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China .....	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas .....	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season .....	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater .....	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province .....	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i> .....	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China .....	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water .....	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae .....	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water .....	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water .....	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water .....	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar .....	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid .....	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes .....	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO <sub>2</sub> -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism .....	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions .....	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements .....	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production .....	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test .....	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium .....	WU Qing, CUI Yan-ru, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome .....	TIAN Mei, LIU Han-lu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL .....	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2 .....	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i> .....	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill .....	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations .....	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH <sub>4</sub> on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils .....	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau .....	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau .....	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment .....	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment .....	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China .....	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas .....	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China .....	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants .....	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil .....	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA .....	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress .....	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice ( <i>Oryza sativa</i> L.) .....	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants .....	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident .....	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

# 《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015年5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行