

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第12期

Vol.36 No.12

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(卷终)

2014年APEC前后北京城区PM _{2.5} 中水溶性离子特征分析	杨懂艳,刘保献,张大伟,石爱军,周健楠,景宽,富佳明	(4325)
2013年北京市不同方位PM _{2.5} 背景浓度研究	李云婷,程念亮,张大伟,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,陈晨	(4331)
APEC期间北京空气质量改善对比分析	李文涛,高庆先,刘俊蓉,李亮,高文康,苏布达	(4340)
嘉兴市春季PM ₁₀ 、主要污染气体和气溶胶粒径分布的周末效应	沈利娟,王红磊,吕升,李莉,张孝寒,章国骏,王翥	(4348)
烟花燃放对珠三角地区春节期间空气质量的影响	赵伟,范绍佳,谢文彰,孙家仁	(4358)
典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡	张雅惠,张成,王定勇,罗程钟,杨熹,徐凤	(4366)
上海市公园绿地树叶对大气重金属污染的磁学响应	刘飞,褚慧敏,郑祥民	(4374)
重庆金佛山降雪中飞灰单颗粒特征及来源解析	于正良,杨平恒,景伟力,袁道先,任坤,李林立	(4381)
利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究	梅瑜,成卓韦,王家德,陆胤	(4389)
低浓度CO ₂ 在聚苯胺/Y分子筛复合材料上的吸附	刘凤玲,卢霞,张慧,葛鑫,刘杰,张泳真	(4396)
红壤丘陵区冬季大气湿沉降化学特征及森林冠层对其截留作用机制	郝卓,高扬,张进忠,于贵瑞	(4403)
中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征	安思危,孙涛,马明,王定勇	(4414)
基于Landsat 8影像估算新安江水库光合有效辐射衰减系数	张毅博,张运林,查勇,施坤,周永强,刘明亮	(4420)
白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征	郭凯,赵文,王珊,戴玉新,张荣坤,李东明	(4430)
小关水库夏季浮游植物功能群对富营养化特征的响应	李磊,李秋华,焦树林,李钥,肖晶,邓龙,孙荣国,高永春,骆兰	(4436)
湖泊基质客土改良的环境效应:对芦苇生长及光合荧光特性的影响	余居华,钟继承,范成新,黄蔚,商景阁,古小治	(4444)
贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义	沈蔚,王建力,王家录,蒋先淑,毛庆亚,陈挚秋,刘肖	(4455)
碧水岩地下河中微量金属元素对降雨的响应特征及来源分析	邹艳娥,蒋萍萍,张强,汤庆佳,康志强,龚晓萍,陈长杰,俞建国	(4464)
钱塘江(杭州段)表层水中全氟化化合物的残留水平及分布特征	张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,李华,吴敏华,张伟,潘见阳	(4471)
长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价	田奇昌,唐洪波,夏丹,王莎莎,高丽荣	(4479)
城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估:以永康市为例	齐鹏,余树全,张超,梁立成,车继鲁	(4486)
柠檬酸对三峡水库消落区土壤中汞活化及甲基化的影响	覃蔡清,梁丽,游蕊,邓晗,王定勇	(4494)
微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响	左乐,吕昌伟,何江,王伟颖,颜道浩	(4501)
扰动和加藻共同作用下太湖沉积物中形态磷变化规律	陈俊,李大鹏,朱培颖,黄勇,王忍	(4509)
生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应	张树楠,肖润林,刘锋,吴金水	(4516)
开放系统下方解石对磷的去除	李振炫,刁家勇,黄利东,陈艳芳,刘大刚,许正文	(4523)
铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系	李秋梅,陈静,李海宁,张晓蕾,张高生	(4531)
基于优质碳源提供的CMBR复合工艺短程硝化-反硝化除磷研究	程继辉,吴鹏,程朝阳,沈耀良	(4539)
ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验	周健,黄勇,袁怡,刘忻,李祥,沈杰,杨朋兵	(4546)
基于GIS的天津市饮用水水质健康风险评价	符刚,曾强,赵亮,张玥,冯宝佳,王睿,张磊,王洋,侯常春	(4553)
北京自备井水源内毒素污染及与其他水质参数的相关分析	张灿,刘文君,敖澍,史云,安代志,刘治平	(4561)
广州市小学生多环芳烃内暴露水平	苏慧,赵波,张素坤,刘珊,任明忠,李杰,石小霞	(4567)
构建三元混合污染物的三维等效图	刘雪,刘树深,刘海玲	(4574)
化学提取法表征污染土壤中PAHs老化规律和蚯蚓富集特征	张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,刘总堂,李娇,王代长,蒋新	(4582)
不同取样尺度下华北落叶松人工林土壤呼吸的空间变异性	严俊霞,梁雅南,李洪建,李君剑	(4591)
基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图	施亚星,吴绍华,周生路,王春辉,陈浩	(4600)
土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究	谢伟强,李小明,陈灿,陈寻峰,钟宇,钟振宇,万勇,王琰	(4609)
纳米氧化锌、硫酸锌和AM真菌对玉米生长的影响	李帅,刘雪琴,王发园,苗艳芳	(4615)
蜈蚣草中砷与砷的赋存特征及其相互作用	张玉秀,马旭,廖晓勇,阎秀兰,马栋,龚雪刚	(4623)
纳米沸石对土壤Cd形态及大白菜Cd吸收的影响	熊仕娟,徐卫红,谢文文,陈蓉,陈永勤,迟苏琳,陈序根,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体	(4630)
黑麦草、丛枝菌根对番茄Cd吸收、土壤Cd形态的影响	陈永勤,江玲,徐卫红,迟苏琳,陈序根,谢文文,熊仕娟,张进忠,熊治庭	(4642)
耐盐类固醇激素降解菌交替赤杆菌MH-B5的降解特性、降解途径及其固定化	马聪,秦丹,孙倩,于昌平	(4651)
浙江省瓯江氨氧化古菌和氨氧化细菌分布及多样性特征	李虎,黄福义,苏建强,洪有为,俞慎	(4659)
缙云山马尾松林和柑橘林土壤微生物PLFA沿海拔梯度的变化	曾清苹,何丙辉,毛巧芝,吴耀鹏,黄祺,李源	(4667)
华北平原耕作土壤特性对基因工程菌迁移的影响	张静,刘平,刘春,陈晓轩,张磊	(4676)
再生铜冶炼过程多氯萘与二噁英类排放特征分析与控制技术评估	田亚静,姜晨,吴广龙,丁琼,王铁宇,吕永龙	(4682)
《环境科学》第36卷(2015年)总目录		(4690)
《环境科学》征订启事(4347)	《环境科学》征稿简则(4454)	信息(4463,4530,4573,4581)

钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征

张明¹, 唐访良^{1*}, 俞雅云¹, 徐建芬¹, 李华², 吴敏华², 张伟¹, 潘见阳¹

(1. 杭州市环境监测中心站, 杭州 310007; 2. 建德市环境监测站, 杭州 311600)

摘要: 为探究钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物(PFCs)的污染特征,应用固相萃取净化、富集与超高效液相色谱-串联质谱联用相结合的方法,对14个监测断面采集于2014年7月和2015年1月的表层水样品中16种PFCs进行了分析,研究其残留水平和分布规律。监测结果显示钱塘江(杭州段)表层水有8种PFCs不同程度的检出,包括C₄和C₈全氟烷基磺酸以及C₄~C₉全氟烷基羧酸,均为中短链PFCs。∑PFCs质量浓度范围为0.98~609 ng·L⁻¹,其中全氟辛酸(PFOA)质量浓度范围0.59~538 ng·L⁻¹,为主要污染因子,全氟辛烷磺酸(PFOS)检出浓度较低,为0~2.48 ng·L⁻¹。污染物空间分布略有差异,位于上游兰江的兰江口和将军岩断面检出浓度较高,总体上呈现上游高于下游的趋势。特征组分含量比率显示流域内工业废水排放是水体中PFCs残留的主要来源。钱塘江(杭州段)水体中PFCs污染与钱塘江流域上游产业布局密切相关,主要污染输入来自上游兰江,沿途吸纳的含PFCs的污水对水体污染有一定影响。研究结果表明钱塘江水体中存在着广泛的PFCs特别是PFOA污染,需要有关部门引起足够的重视。

关键词: 全氟化合物; 表层水; 钱塘江; 污染特征; 超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号: X131.2; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)12-4471-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.12.019

Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section

ZHANG Ming¹, TANG Fang-liang^{1*}, YU Ya-yun¹, XU Jian-fen¹, LI Hua², WU Min-hua², ZHANG Wei¹, PAN Jian-yang¹

(1. Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou 310007, China; 2. Jiande Environmental Monitoring Station, Hangzhou 311600, China)

Abstract: This study studied the pollution characteristics of perfluorinated compounds (PFCs) in Qiantang River in Hangzhou section (QR). Surface water samples, collected in July 2014 and January 2015 from 14 sites in QR were analyzed for 16 PFCs. All samples were prepared by solid-phase extraction with Oasis WAX cartridges and analyzed using the ultra performance liquid chromatography interfaced to tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that 8 medium-and short-chain PFCs including C₄ and C₈ perfluorinated sulfonates (PFSAs) and C₄-C₉ perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) were detected in the surface waters. The total concentrations of PFCs ranged from 0.98 to 609 ng·L⁻¹, while perfluorooctanoic acid (PFOA) dominated, with range of 0.59-538 ng·L⁻¹, and perfluorooctane sulfonate (PFOS) was detected at lower levels, ranging from 0 to 2.48 ng·L⁻¹. The spatial distribution of PFCs varied, and the pollutant concentrations at the sampling sites located in upstream of the river such as Lanjiangkou and Jiangjunyan were relatively high, ∑PFCs concentration showed a decreasing trend from the upstream to the downstream. According to the ratio of feature components, PFCs in surface water of QR originated largely from the input of direct sewage emissions. Taken together, the PFCs pollution was highly correlated with the upstream of Qiantang River valley's industry distribution, and most of the mass load in the investigated river was attributed to upstream running water with a minor influence from the wastewater discharges along the river basin. Overall, the results presented here indicated that greater attention should be given to the contamination of PFCs, especially for PFOA in water body of QR.

Key words: PFCs; surface water; Qiantang River; pollution characteristics; UPLC-MS/MS

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)作为一种人造材料在日常消费品、清洗溶液、防水织物、纸张、乳化剂等领域应用广泛^[1, 2], 而其在环境中难降解, 可远距离传输, 并能随食物链在动物和人体中累积、放大, 使得该类化合物在全球范围内的各种环境介质中均有检出^[3~5]。研究表明, 该类物质具有致畸、致癌及神经毒性等多种毒性效应, 并

具有内分泌干扰特性, 其对人体健康的潜在危害引起了全球范围的广泛关注^[6~8]。全氟辛烷磺酸

收稿日期: 2015-06-23; 修订日期: 2015-07-16

基金项目: 杭州市社会发展科研攻关项目(20130533B02); 杭州市环境保护科技项目(2013HZHB002)

作者简介: 张明(1981~), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为环境监测及环境科研, E-mail: zjuzhang@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: TangFL001@163.com

(perfluorooctanesulfonate, PFOS) 及其盐亦于 2009 年 5 月增列入《斯德哥尔摩公约》POPs 黑名单^[9], 将人们对环境中 PFCs 的监测及其风险评估引向了一个新的高度. 我国正处于工业、农业快速发展的阶段, 许多行业大量使用全氟表面活性剂, 因此我国也必然存在 PFCs 的污染问题^[10~12], 需要尽快开展相关方面的研究工作.

由于大部分 PFCs 具有较低的蒸气压、较高水溶性和很强的表面活性, PFCs 主要在各种水体的表层水中累积, 水体环境既是 PFCs 的汇, 也是重要污染传输源^[3, 13~15]. 因此, 了解 PFCs 在水环境中的分布特征极为重要. 迄今为止, 已有大量的研究探讨了 PFCs 在世界各地各种类型水体表层水中累积水平与累积特征^[16~25]. 钱塘江是浙江省最大的水系和主要饮用水源, 对沿岸经济和社会发展具有极其重要的影响, 因此其水环境质量一直受到广泛关注. 目前, 钱塘江水质常规有机污染物的监测主要涉及 BOD₅、COD 以及挥发酚等的质量浓度, 近年来, 其水体中酚类、多环芳烃等有毒有害有机物的污染研究工作逐步开展^[26, 27], 但是鲜有关于 PFCs 污染的相关报道. 本研究对钱塘江(杭州段)水体中的 16 种 PFCs 进行了测定, 探讨其时空分布特征和污染来源, 以期为钱塘江今后的水环境保护积累重要的基础资料, 提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 标准样品与试剂

16 种 PFCs 混合标准溶液系列(美国 Waters 公

司, 500 mg·L⁻¹, 186004624), 包含: 全氟丁酸(perfluorobutyric acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)、全氟十二烷酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)、全氟十三烷酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四烷酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟丁基磺酸(perfluorobutanesulphonic acid, PFBS)、全氟己基磺酸钾(perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟庚基磺酸(perfluoroheptanesulfonic acid, PFHpS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)、全氟癸基磺酸(perfluorodecanesulfonic acid, PFDS). 甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司), 乙酸铵(99%)(色谱纯, 美国 Tedia 公司), 实验用水为 Milli-Q 纯净水.

1.2 样品采集与处理

分别于钱塘江丰水期(2014 年 7 月)和枯水期(2015 年 1 月)进行现场采样, 选取钱塘江(杭州段)干流及其 3 条主要支流共 14 个采样点(图 1), 各采样点位详细情况见表 1. 每个样点采集表层水(水面以下 0.5 m)2 L, 混匀后装入聚丙烯广口瓶. 带回实验室的地表水样品立刻经 0.7 μm 玻璃纤维滤膜去除颗粒物质. 取 500 mL 样品过 Waters WAX 固相萃取柱(柱子分别用 5 mL 甲醇, 5 mL

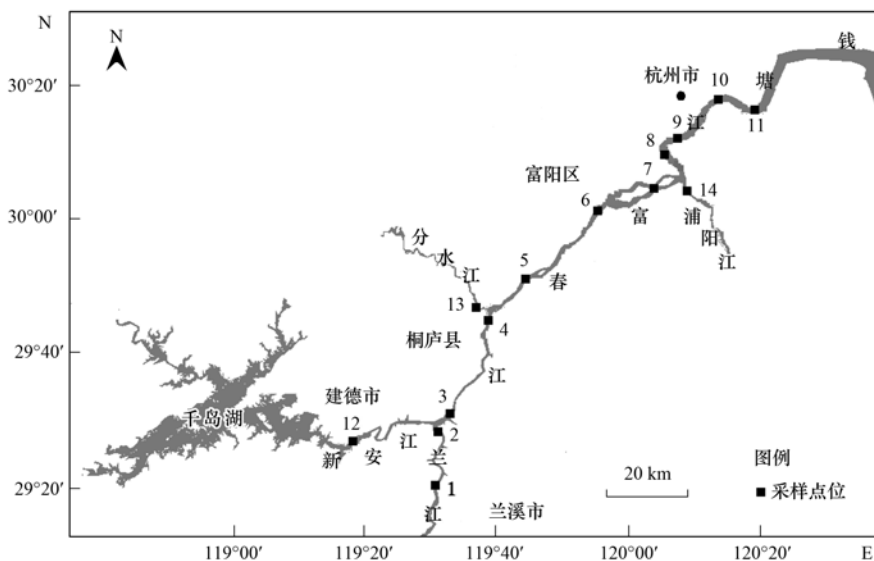


图 1 钱塘江(杭州段)表层水采样点分布

Fig. 1 Map of sampling sites of Qiantang River in Hangzhou section

1% 氨水甲醇溶液,5 mL 去离子水预处理),然后用 5 mL 20% 甲醇淋洗,最后依次用 4 mL 甲醇、4 mL 1% 氨水甲醇溶液洗脱.洗脱液氮吹浓缩至干,残留物用 1 mL 50% 甲醇水溶液溶解后,过 0.2 μm

GHP 微孔滤膜,待 UPLC-ESI-MS/MS 分析.若水样不能及时处理,则 0.7 μm 玻璃纤维滤膜过滤后置于聚丙烯瓶中冷冻保存,检测前解冻放至室温再经 SPE 处理.

表 1 钱塘江(杭州段)采样点位置

Table 1 Sampling sites of Qiantang River in Hangzhou section

编号	点位	纬度	经度	采样点位情况
1	将军岩	N 29°32'36"	E 119°32'20"	浙江省控断面;市际交接断面,兰江金华来水水质监控断面
2	兰江口	N 29°31'47"	E 119°30'59"	浙江省控断面;兰江(汇入富春江前)水质监控断面
3	严东关	N 29°21'58"	E 119°31'02"	浙江省控断面;兰江和新安江交汇后水质监控断面
4	桐庐	N 29°45'37"	E 119°38'55"	杭州市控断面;富春江桐庐境内水质监控断面
5	窄溪	N 29°40'28"	E 119°43'29"	杭州市控断面;桐庐县和富阳区县际交接断面
6	富阳	N 30°02'13"	E 119°56'26"	浙江省控断面;富春江富阳境内水质监控断面
7	渔山	N 30°04'02"	E 119°05'22"	杭州市控断面;富阳区和杭州市主城区区交接断面
8	九溪水厂	N 30°10'36"	E 120°07'09"	杭州市控断面;杭州市主城区饮用水水源地
9	闸口	N 30°11'55"	E 120°08'33"	国控断面;钱塘江杭州市主城区段水质监控断面
10	七堡	N 30°17'20"	E 120°16'12"	国控断面;钱塘江杭州市主城区段水质监控断面
11	猪头角	N 30°17'02"	E 120°18'39"	国控断面;钱塘江入海水质监控断面
12	洋溪渡	N 29°30'27"	E 119°18'32"	浙江省控断面;新安江千岛湖下泄水水质监控断面
13	桐君山	N 29°48'58"	E 119°40'0"	浙江省控断面;分水江(汇入富春江前)水质监控断面
14	浦阳江出口	N 30°04'21"	E 120°11'17"	国控断面;浦阳江(汇入钱塘江前)水质监控断面

1.3 色谱分析

参照文献[28]的方法,采用超高效液相色谱仪-串联三重四极杆质谱仪(Waters UPLC-Xevo TQMS)测定样品;色谱柱:Waters ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm,1.7 μm);流动相为 2 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液,流动相 B 为 2 mmol·L⁻¹ 乙酸铵甲醇.梯度洗脱:0~0.5 min,25% B;0.5~4.5 min,25%~55% B;4.5~5.0 min,55%~95% B;5.0~6.0 min,95% B;6.0~6.5 min,95%~25% B.流速:0.4 mL·min⁻¹;柱温:40℃;样品室温度:10℃;进样体积:5.0 μL .电喷雾电离源(ESI);负离子扫描;多反应监测(MRM)模式;毛细管电压:3.0 kV;离子源温度:150℃;脱溶剂温度:500℃;脱溶剂气流量(氮气):800 L·h⁻¹;锥孔气流量(氮气):30 L·h⁻¹;碰撞气流量(氩气):0.15 mL·min⁻¹.

1.4 质量控制与保证

为避免引入高背景值,实验全过程避免使用聚四氟乙烯材质的色谱管路和器皿,本研究采用的色谱管路为全 peek 塑料管路.为控制样品前处理过程可能带来的外源性污染,样品检测的同时完成方法空白,空白基质为 18.2 M Ω ·cm 的超纯水,只检出 PFOA(质量浓度 0.09 ng·L⁻¹),所有实验结果均为扣除空白基质后的数据.16 种 PFCs 加标回收率范围为 67.6%~109%,相对标准偏差范围为 2.9%~

12%,符合美国 EPA 的要求(回收率范围 100%±40%).16 种 PFCs 在 1.0~100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围的线性相关系数(r)在 0.998 7~0.999 9 之间,检测限范围为 0.06~0.48 ng·L⁻¹,满足分析要求.

1.5 统计分析

本研究中,样品低于检出限的质量浓度计为 0,数据分析使用 SPSS 13.0 软件(SPSS Inc.,2005),使用 Spearman 相关系数分析样品中各种全氟化合物质量浓度的相关性.

2 结果与讨论

2.1 钱塘江水体中 PFCs 污染水平

对 2014 年 7 月及 2015 年 1 月采自钱塘江(杭州段)14 个监测断面的表层水样品中 16 种 PFCs 质量浓度进行分析,所有水样中共检出 8 种 PFCs,包括 C₄ 和 C₈ 这 2 种全氟烷基磺酸(perfluorosulphonic acids,PFSAs)以及 C₄~C₉ 等 6 种全氟烷基羧酸(perfluorocarboxylic acids,PFCAs),具体见表 2.2014 年 7 月样品中 $\sum$ PFCs 质量浓度范围为 0.98~122 ng·L⁻¹,2015 年 1 月为 1.46~609 ng·L⁻¹.8 种 PFCs 的检出率(%)呈 PFOA(100)>PFBA=PFPA(96)>PFOS(93)>PFHpA(89)>PFHxA(82)>PFBS(54)>PFNA(50)的顺序.若依碳链长短把 PFCs 分为短链(C≤6)、中链(7≤C≤10)和长链(C≥11)3 类,本研究中检测到的几种 PFCs 全部为中

短链的化合物,主要污染物为 PFOA、PFHxA、PFBA 及 PFHpA,而长链的化合物如 PFUnDA、PFDoDA、PFTrDA、PFTeDA 等均未在样品中检测到。钱塘江(杭州段)表层水中 PFCs 的百分含量组成见图 2,丰水期各 PFCs 平均百分含量由大至小依次为 PFOA (83.8%) > PFHxA (4.80%) > PFPA (3.06%) > PFHpA (2.74%) > PFBA (2.21%) > PFBS (1.46%) > PFOS (1.24%) > PFNA (0.71%),而枯水期则是 PFOA (88.6%) > PFHxA (6.81%) > PFBA (1.66%) > PFHpA (1.58%) > PFPA (0.67%) > PFOS (0.37%) > PFNA (0.15%) > PFBS (0.13%)。

表 2 钱塘江(杭州段)表层水体中 PFCs 检出率和残留水平¹⁾/ng·L⁻¹

Table 2 Detection rate and residue levels of PFCs in the surface water from Qiantang River in Hangzhou section/ng·L⁻¹

采样点位	采样时间	全氟羧酸(PFCAs)							全氟磺酸(PFSAs)			$\sum$ PFCs
		PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	$\sum$ PFCs	PFBS	PFOS	$\sum$ PFCs	
将军岩	丰水期	0.92	0.90	4.63	2.65	106	0.26	115	ND ¹	0.48	0.48	115
	枯水期	12.9	5.31	38.4	10.6	538	0.58	606	0.53	2.48	3.01	609
兰江口	丰水期	0.88	0.88	4.14	2.65	112	0.39	121	ND	0.63	0.63	122
	枯水期	10.2	4.44	31.9	8.96	452	ND	507	ND	1.48	1.48	508
严东关	丰水期	0.90	0.81	3.60	2.13	76.9	ND	84.3	ND	0.71	0.71	85.0
	枯水期	4.32	1.60	10.8	2.48	275	ND	294	0.16	0.80	0.96	295
桐庐	丰水期	1.02	2.09	1.39	1.02	21.2	ND	26.7	ND	0.36	0.36	27.1
	枯水期	3.71	1.26	16.7	3.51	246	ND	271	0.16	0.24	0.40	271
窄溪	丰水期	1.46	3.26	1.45	0.86	19.6	ND	26.6	ND	0.70	0.70	27.3
	枯水期	3.86	1.11	17.6	3.57	252	ND	278	0.11	0.32	0.43	278
富阳	丰水期	0.73	0.43	1.79	1.23	42.2	0.40	46.8	ND	0.71	0.71	47.5
	枯水期	5.89	2.40	30.1	5.17	354	0.70	398	0.18	1.29	1.47	399
渔山	丰水期	0.78	0.41	1.96	0.92	49.8	ND	53.9	ND	0.65	0.65	54.5
	枯水期	5.54	2.03	18.8	4.86	309	0.37	340	0.57	1.00	1.57	342
九溪水厂	丰水期	0.58	0.43	1.53	1.04	35.2	0.27	39.0	ND	0.59	0.59	39.6
	枯水期	4.70	1.64	18.2	3.67	285	0.28	313	0.58	1.31	1.89	315
闸口	丰水期	1.22	3.59	1.55	0.94	27.7	0.29	35.3	0.33	0.23	0.56	35.9
	枯水期	5.01	2.07	19.3	4.40	290	ND	321	0.54	1.18	1.72	323
七堡	丰水期	1.11	2.18	1.39	1.26	23.2	0.40	29.5	1.11	0.39	1.50	31.0
	枯水期	5.03	1.69	18.3	3.95	288	0.33	317	0.47	1.38	1.85	319
猪头角	丰水期	0.96	1.67	0.98	0.88	19.0	ND	23.5	0.59	0.35	0.94	24.4
	枯水期	5.52	1.83	21	4.34	316	0.46	349	0.68	2.02	2.70	352
洋溪渡	丰水期	ND	0.39	ND	ND	0.59	ND	0.98	ND	ND	ND	0.98
	枯水期	0.41	ND	ND	ND	1.05	ND	1.46	ND	ND	ND	1.46
桐君山	丰水期	0.78	2.06	ND	0.29	2.24	0.34	5.71	ND	1.08	1.08	6.79
	枯水期	0.43	0.20	ND	ND	1.36	ND	1.99	ND	0.26	0.26	2.25
浦阳江出口	丰水期	1.95	0.72	ND	0.58	6.98	0.27	10.5	1.19	0.84	2.03	12.5
	枯水期	4.40	1.38	12.5	3.16	243	ND	264	0.34	1.63	1.97	266

1) “ND”表示未检出,统计时浓度以 0 计

本研究中,钱塘江表层水中 PFOA 质量浓度范围分别为 0.59 ~ 538 ng·L⁻¹,均值 157 ng·L⁻¹,PFOS 的质量浓度范围分别为 ND ~ 2.48 ng·L⁻¹,均

现有研究报道表明不同地区的地表水中 PFCs 单体的质量浓度有所差异,如 So 等^[17]研究了珠江和长江水体中 10 种全氟化合物的贡献率,发现珠江流域水体中 PFOA 对总全氟化合物的贡献率较小(4.4% ~ 26.7%),而在长江流域水体中 PFOA 的贡献率则在 48.1% ~ 98%,并说明导致这种差异的原因是工业生产中使用的物质不同。从图 2 可知,本研究区域水样中 PFOA 占 $\sum$ PFCs 的 33.0% ~ 93.2%,远高于其他检出 PFCs,显示 PFOA 为钱塘江表层水中 PFCs 的特征污染因子,也说明了流域内工业生产中使用的 PFCs 主要成分为 PFOA。

值 0.86 ng·L⁻¹。与国内外其它淡水河流水体相比(表 3),钱塘江表层水中 PFOA 的污染水平高于松花江、珠江广州段、长江(重庆段、宜昌段和南京

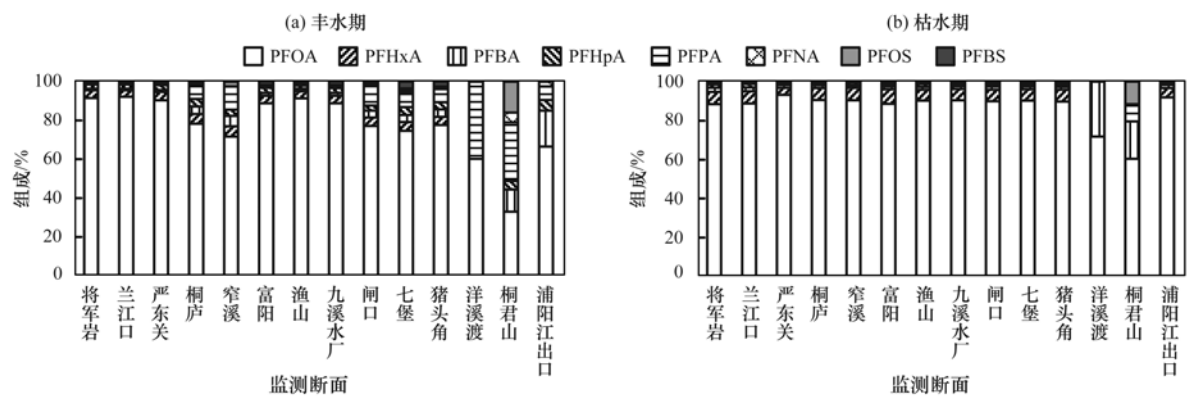


图2 塘江(杭州段)表层水体中8种PFCs的百分组成

Fig. 2 Percentage compositions of 8 PFCs species in surface water samples from Qiantang River in Hangzhou section

表3 文献报道淡水河流水体中PFOA和PFOS质量浓度比较¹⁾

采样水体	PFOA/ng·L ⁻¹	PFOS/ng·L ⁻¹	文献
钱塘江杭州段	0.59~538(157)	ND~2.48(0.86)	本研究
松花江	0.02~2.68(0.17)	0.06~8.04(1.22)	[16]
珠江广州段	0.85~13(4.28)	0.9~99(23.05)	[17]
长江重庆段	23~35(29.5)	ND~0.39(0.22)	[17]
长江宜昌段	4.1~5.3(4.5)	0.29~0.82(0.50)	[17]
长江南京段	2.0~2.6(2.25)	0.33~0.39(0.36)	[17]
长江上海段	22~260(101.17)	0.62~14.0(5.14)	[17]
辽河	ND~27.9(10.9)	ND~6.6(0.33)	[18]
浑河	2.68~9.13(6.86)	0.40~3.32(1.66)	[19]
海河	4.4~42(15)	2.0~7.6(3.7)	[20]
汉江武汉段	ND~256(81.0)	ND~88.9(51.8)	[21]
汾河太原段	2.49~4.79	3.54~16.23	[22]
日本Tama和Yodo河	1.9~110(58.6)	<5.2~10(6.54)	[23]
法国Orge河	8.6~10.0(9.4)	15.2~19.6(17.4)	[24]
意大利Po河	1~1270	1~25	[25]

1) 括号内为化合物的平均值;“ND”表示未检出

段)、辽河、浑河、海河、汾河太原段及法国的 Orge 河,低于意大利 Po 河,与长江上海段、汉江武汉段以及日本的 Tama 和 Yodo 河污染水平处于同一数量级;PFOS 的污染水平则略高于长江(重庆段、宜昌段和南京段),低于珠江广州段、长江上海段、汉江武汉段、汾河太原段、日本的 Tama 和 Yodo 河、法国 Orge 河及意大利 Po 河,与松花江、辽河、浑河、海河的污染水平相当。

2.2 钱塘江水体中 PFCs 污染时空分布特征

两批次钱塘江(杭州段)表层水中 $\sum$ PFCs 监测结果显示,采自 2015 年 1 月的表层水中 $\sum$ PFCs 平均值为 306 ng·L⁻¹,是 2014 年 7 月平均值 45.0 ng·L⁻¹ 的 6.8 倍(表 2)。研究区域各监测断面水体中 $\sum$ PFCs 质量浓度分布情况如图 3 所示。从时间分布上来看,除了桐君山断面 $\sum$ PFCs 质量浓度丰

水期(2014 年月)略高于枯水期(2015 年 1 月),其余各监测断面 $\sum$ PFCs 质量浓度均是枯水期高于丰水期。所有 14 个监测断面枯水期水样 $\sum$ PFCs 质量浓度均值为丰水期的 8 倍,整体呈现点源污染特征。通常 4~7 月钱塘江流域雨水较多,而根据文献[29],在丰水期采样前期即 2014 年 6 月钱塘江(富春江坝址以上)来水量比常年同期更是偏多 4 成,江水的稀释作用可能是丰水期钱塘江水体中 $\sum$ PFCs 质量浓度相对较低的主要原因。枯水期则由于径流量小,进入水体的污染物得不到一定水量的扩散稀释,使得污染物质量浓度偏高。从空间分布来看,钱塘江干流各监测断面水体中 $\sum$ PFCs 质量浓度检出较高,3 条主要支流中位于浦阳江的监测断面浦阳江出口 $\sum$ PFCs 检出浓度略高,而位于

新安江和分水江的监测断面水样中 $\sum$ PFCs 质量浓度则处于低污染水平。从图 3 可以看出,两批次钱塘江表层水中 $\sum$ PFCs 质量浓度分布情况基本一致,呈现上游高于下游的趋势。对于钱塘江干流,丰水期和枯水期 $\sum$ PFCs 质量浓度的检出峰值分别出现在兰江口和将军岩断面,而最低值均位于桐庐断面。由于新安江水(约占钱塘江总流量的 1/3)的稀释作用,汇入主要支流新安江后的监测断面严东关水体中 $\sum$ PFCs 比上游断面下降约四成左右。

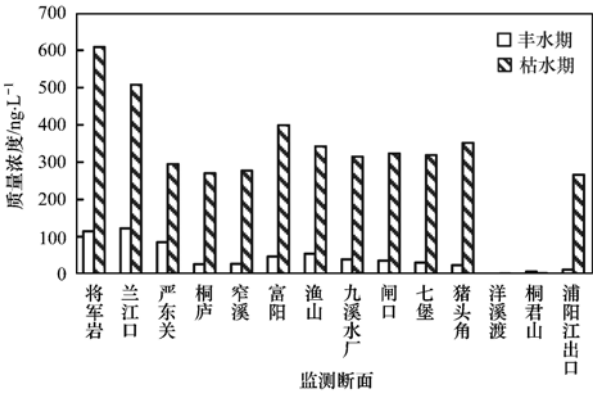


图3 钱塘江(杭州段)表层水中 $\sum$ PFCs 质量浓度的分布特征

Fig. 3 Spatial distribution of $\sum$ PFCs in surface waters of Qiantang River in Hangzhou section

干流各监测断面除了位于富阳区境内的富阳和渔山略高外,其余干流水体中 $\sum$ PFCs 基本处于同一浓度水平。

2.3 PFCs 各单体之间的相关性来源分析

钱塘江(杭州段)不同监测断面表层水中检出的 PFCs 主要单体质量浓度相关关系见表 4(丰水期)和表 5(枯水期)。丰水期 PFBS 因检出率较低,相关性分析结果不具备统计学意义外,其余各 PFCs 单体呈现正相关关系的有 PFBA 与 PFPA ($r = 0.647, P < 0.01$)、PFHxA 与 PFHpA ($r = 0.648, P < 0.05$)、PFHxA 与 PFOA ($r = 0.952, P < 0.01$)、PFHpA 与 PFOA ($r = 0.867, P < 0.01$)。枯水期检出的 8 种 PFCs 单体除了 PFBS 外,其余各单体相互之间均有较为显著的相关性。丰水期和枯水期相关性分析结果差异较大,可能是因为两个采样期水体中 PFCs 污染来源略有差异。结合 PFCs 污染时空分布特征,可认为钱塘江表层水中 PFCs 污染以上游兰江的输入为主,沿途接纳的含 PFCs 的工农业污水对水体污染有一定影响。丰水期则可能由于雨水冲刷等原因造成流域内面源污染较重,从而影响水体中污染物的分布特征。无论是丰水期还是枯水期,PFHxA 和 PFHpA 均与主要污染成分 PFOA 具有显著的相关性,说明这些化合物具有同源性,可能与

表 4 丰水期水体中各 PFC 单体之间的相关性分析¹⁾

Table 4 Pearson's correlation coefficient matrix for PFC concentrations in water samples during wet season								
	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFOS
PFBA	1	0.647 **	-0.442	-0.281	-0.426	-0.181	/	-0.526
PFPA		1	-0.461	-0.160	-0.114	0.097	/	-0.440
PFHxA			1	0.648 *	0.952 **	-0.406	/	0.479
PFHpA				1	0.867 **	0.121	/	-0.077
PFOA					1	-0.024	/	0.112
PFNA						1	/	0.252
PFBS							1	/
PFOS								1

1) ** 表示 $P < 0.01$, * 表示 $P < 0.05$; “/”表示数据不足不参与统计

表 5 枯水期水体中各 PFC 单体之间的相关性分析¹⁾

Table 5 Pearson's correlation coefficient matrix for PFC concentrations in water samples during dry season								
	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFOS
PFBA	1	0.956 **	0.909 **	0.923 **	0.965 **	0.886 *	0.492	0.825 **
PFPA		1	0.909 **	0.923 **	0.956 **	0.886 *	0.486	0.762 **
PFHxA			1	0.972 **	0.951 **	0.943 **	0.511	0.791 **
PFHpA				1	0.937 **	0.886 *	0.462	0.682 *
PFOA					1	0.943 **	0.541	0.846 **
PFNA						1	-0.429	0.143
PFBS							1	0.650 *
PFOS								1

1) ** 表示 $P < 0.01$, * 表示 $P < 0.05$

PFCs相关产品生产过程、PFCs降解行为及其前体物质的迁移转化规律有关,因为 PFOA 可进一步降解形成 $C_4 \sim C_7$ 的 PFCAs。

水环境中 PFCs 污染水平与人类生活和区域性工业化程度有关。PFCs 广泛用于聚合物添加剂、表面活性剂、泡沫灭火剂等诸多生存领域,许多产品直接与人类生活密切相关。另外,用于调聚法生产直链全氟羧酸与磺酸盐类产品的前体氟调聚醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs)具有较高的蒸气压,易挥发,可随大气传输并被氧化,进而合成或降解生成更长链或更短链的 PFCAs,并经沉降进入水体^[30]。因此,含 PFCs 的工业废水和生活污水、大量使用的泡沫灭火剂以及大气沉降均有可能是水环境中 PFCs 污染的主要来源。研究表明某些 PFC 单体之间的残留比例能够表征其污染来源。Young 等^[31]从北极圈取得雪样并研究其 PFCs 的残留特征,该类样本中的 PFCs 仅来自于大气中的氟调聚醇类化合物的降解,发现 PFNA 和 PFOA 呈非常显著正相关,其斜率约为 1。而 Ahrens 等^[32]在研究大西洋 PFCs 来源时同样发现 PFNA 和 PFOA 呈正相关,进而发现若 PFNA 和 PFOA 相关关系的斜率越接近于 1,其来自大气沉降的可能性越大。本研究对同时检出 PFNA 和 PFOA 的水样监测结果进行统计,发现 PFNA/PFOA 比率丰水期为 0.002 ~ 0.152,枯水期则均小于 0.002,表明研究区域表层水中 PFCs 存在除大气沉降外更重要的污染源。Simcik 等^[33]发现 PFHpA/PFOA 比率随着非大气沉降污染源距离增加而越高,指出高 PFHpA/PFOA 比率可作为示踪 PFCs 来自于大气沉降的证据,本研究中除部分未检出 PFHpA 监测断面外,其余各断面 PFHpA/PFOA 比率均较低(0.009 ~ 0.129),同样表明污水排放是钱塘江表层水体中 PFCs 残留的主要来源。同一监测断面水样中 PFNA/PFOA、PFHpA/PFOA 比率均是丰水期高于枯水期,则说明雨季大气中 PFCs 沉降对水体污染特征影响略高。

本研究中,钱塘江(杭州段)表层水中 $\sum$ PFCs 质量浓度在总体上呈现上游高于下游的趋势,这可能是由区域和流域污染源分布所致,位于钱塘江上游的衢江流域内有着浙江省乃至国内著名的氟化工产业聚集区,生产过程中产生的 PFCs 可能通过工业废水和生活污水的直接排放等途径进入衢江流域周边的河网,并经衢江、兰江最后进入钱塘江,成为钱塘江水体 PFCs 污染的主要污染源。钱塘江干流

富阳和渔山断面 $\sum$ PFCs 质量浓度较高,表明富阳区境内可能有较为明显的污染源存在。另外,本研究还发现,枯水期浦阳江出口断面同样有较高 PFCs 检出,说明浦阳江沿岸同样有一定的污染输入。

3 结论

(1) 钱塘江(杭州段)水体中已存在广泛的 PFCs 污染,有 8 种中、短链的 PFCs 不同程度的检出,包括 C_4 和 C_8 全氟烷基磺酸以及 $C_4 \sim C_9$ 全氟烷基羧酸,主要残留单体为 PFOA、PFHxA、PFHpA 和 PFPA,尤以 PFOA 最为显著,可作为评价钱塘江表层水中 PFCs 污染状况的典型污染物。 $\sum$ PFCs 质量浓度范围为 0.98 ~ 609 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 PFOA 质量浓度范围 0.59 ~ 538 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFOS 为 ND ~ 2.48 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与国内外其它淡水河流水体相比 PFOA 检出浓度相对较高,PFOS 则处于低污染水平。表层水中 PFOA、PFHxA 和 PFHpA 具有相似的环境行为,则可能与 PFCs 相关产品生产过程、PFCs 降解行为及其前体物质的迁移转化规律有关。PFNA/PFOA、PFHpA/PFOA 等特征组分含量比率显示流域内工业污水排放是水体中 PFCs 残留的主要来源。

(2) 钱塘江(杭州段)水体中 PFCs 污染枯水期明显高于丰水期,主要原因可能为雨季江水的稀释作用。空间分布上干流各监测断面水体中 $\sum$ PFCs 质量浓度高于 3 条主要支流的监测断面,干流各监测断面水体中 PFCs 污染总体上呈现上游高于下游的趋势,这可能是由区域和流域污染源分布所致。总的来说,钱塘江(杭州段)水体中 PFCs 污染与钱塘江流域上游产业布局密切相关,主要污染输入来自上游兰江,沿途吸纳的含 PFCs 的污水对水体污染有一定影响,富阳区境内可能有较为明显的污染源存在。

参考文献:

- [1] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (2): 386-392.
- [2] Ahrens L, Shoeib M, Harner T, *et al.* Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (19): 8098-8105.
- [3] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (1): 32-44.
- [4] Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic

- environment: a review of their occurrence and fate[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(1): 20-31.
- [5] 王杰明, 潘媛媛, 史亚利, 等. 北京城区降雪中全氟化合物的污染水平[J]. *中国科学: 化学*, 2011, **41**(5): 900-906.
- [6] Lau C, Anitole K, Hodes C, *et al.* Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings[J]. *Toxicological Sciences*, 2007, **99**(2): 366-394.
- [7] Giesy J P, Naile J E, Khim J S, *et al.* Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, **202**(1): 1-52.
- [8] Eschauzier C, Beerendonk E, Scholte-Veenendaal P, *et al.* Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(3): 1708-1715.
- [9] SCPOPs. Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Fourth meeting [EB/OL]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>, 2009-05-08.
- [10] 陈春丽, 王铁宇, 吕永龙, 等. 河流及污水处理厂全氟化合物排放估算[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1073-1080.
- [11] 杨兰琴, 冯雷雨, 陈银广. 中国水环境中全氟化合物的污染水平及控制策略[J]. *化工进展*, 2012, **31**(10): 2304-2312.
- [12] Zhang W, Zhang Y T, Taniyasu S, *et al.* Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in municipal wastewater treatment plants in economically developed areas of China[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **176**: 10-17.
- [13] 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 等. 东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2586-2591.
- [14] 张大文, 王冬根, 张莉, 等. 太湖梅梁湾全氟化合物污染现状研究[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(12): 2978-2985.
- [15] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 深圳近岸海域全氟化合物的污染特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2028-2037.
- [16] 刘冰, 金一和, 于棋麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛酸磺酸和全氟辛酸污染现状调查[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(3): 480-486.
- [17] So M K, Miyake Y, Yeung W Y, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(11): 2085-2095.
- [18] Yang L P, Zhu L Y, Liu Z T. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(6): 806-814.
- [19] Sun H W, Li F S, Zhang T, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis [J]. *Water Research*, 2011, **45**(15): 4483-4490.
- [20] Li F S, Sun H W, Hao Z N, *et al.* Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(2): 265-271.
- [21] Wang B B, Cao M H, Zhu H D, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China[J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(3): 468-473.
- [22] 东口朋宽, 史江红, 张晖, 等. 汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4211-4217.
- [23] Senthikumar K, Ohi E, Sajwan K, *et al.* Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, **79**(4): 427-431.
- [24] Labadie P, Chevreuil M. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 391-397.
- [25] Loos R, Locoro G, Huber T, *et al.* Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy[J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2): 306-313.
- [26] 陈海荣, 朱利中, 杨坤, 等. 钱塘江水系中酚类化合物的浓度水平及污染特征[J]. *中国环境科学*, 2005, **25**(6): 729-732.
- [27] 陈宇云, 朱利中. 钱塘江地表水多环芳烃的时空分布特征研究[J]. *广东农业科学*, 2011, **38**(3): 148-150.
- [28] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定地表水中 16 种全氟有机化合物[J]. *色谱*, 2014, **32**(5): 472-476.
- [29] 浙江省水文局. 浙江省 2014 年 6 月水雨情简况[EB/OL]. (2014-07-02). <http://www.zjsw.cn/document.aspx?id=1652717>.
- [30] Wang N, Szostek B, Buck R C, *et al.* Fluorotelomer alcohol biodegradation—direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(19): 7516-7528.
- [31] Young C J, Furdul V I, Franklin J, *et al.* Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(10): 3455-3461.
- [32] Ahrens L, Barber J L, Xie Z Y, *et al.* Longitudinal and latitudinal distribution of perfluoroalkyl compounds in the surface water of the Atlantic Ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3122-3127.
- [33] Simcik M F, Dorweiler K J. Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(22): 8678-8683.

CONTENTS

Characterization of Water-soluble Ions in PM _{2.5} of Beijing During 2014 APEC	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4325)
PM _{2.5} Background Concentration at Different Directions in Beijing in 2013	LI Yun-ting, CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4331)
Comparative Analysis on the Improvement of Air Quality in Beijing During APEC	LI Wen-tao, GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, <i>et al.</i> (4340)
Weekend Effect in Distributions of Particulate Matters, Main Gas Pollutants and Aerosol Size in Spring of Jiaxing	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (4348)
Influence of Burning Fireworks on Air Quality During the Spring Festival in the Pearl River Delta	ZHAO Wei, FAN Shao-jia, XIE Wen-zhang, <i>et al.</i> (4358)
Characteristic of Mercury Emissions and Mass Balance of the Typical Iron and Steel Industry	ZHANG Ya-hui, ZHANG Cheng, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4366)
Magnetic Response of Dust-loaded Leaves in Parks of Shanghai to Atmospheric Heavy Metal Pollution	LIU Fei, CHU Hui-min, ZHENG Xiang-min (4374)
Characteristics and Resources of Fly Ash Particles in the Snowpack of Jinfo Mountain, Chongqing	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, JING Wei-li, <i>et al.</i> (4381)
Removal of Mixed Waste Gases by a Biotrickling Filter Packed with a Novel Combined Packing Material	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4389)
Low-Concentration CO ₂ Adsorption on Polyaniline/Zelite Y Composites	LIU Feng-ling, LU Xia, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4396)
Chemical Characteristics of Atmospheric Wet Deposition in Winter and Its Forestry Canopy Interception Mechanism in Red Soil Hilly Area	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4403)
Dynamic Characteristics of Base Cations During Wet Deposition in Evergreen Broad-leaf Forest Ecosystem	AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, <i>et al.</i> (4414)
Estimation of Diffuse Attenuation Coefficient of Photosynthetically Active Radiation in Xin'anjiang Reservoir Based on Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (4420)
Spatial Distribution of Stable Isotopes in Particle Organic Matters and Sediments from Baishi Reservoirs	GUO Kai, ZHAO Wen, WANG Shan, <i>et al.</i> (4430)
Response of Phytoplankton Functional Groups to Eutrophication in Summer at Xiaoguan Reservoir	LI Lei, LI Qiu-hua, JIAO Shu-lin, <i>et al.</i> (4436)
Environmental Effect of Substrate Amelioration on Lake; Effects on <i>Phragmites communis</i> Growth and Photosynthetic Fluorescence Characteristics	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (4444)
Variation Characteristics of Cave Water Hydrogeochemistry in Naduo Cave of Guizhou and Its Implications for Environment Research	SHEN Wei, WANG Jian-li, WANG Jia-lu, <i>et al.</i> (4455)
Response Mechanism of Trace Metals in the Bishuiyan Subterranean River to the Rainfall and Their Source Analysis	ZOU Yan-e, JIANG Ping-ping, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4464)
Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (4471)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Surface Sediments from Middle Reaches of the Yangtze River	TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, <i>et al.</i> (4479)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Urban Surface Water Sediments from Yongkang	QI Peng, YU Shu-quan, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4486)
Effects of Citric Acid on Activation and Methylation of Mercury in the Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	QIN Cai-qing, LIANG Li, YOU Rui, <i>et al.</i> (4494)
Impacts of Microorganisms on Degradation and Release Characteristics of Organic Phosphorus in Lake Sediments During Freezing Season	ZUO Le, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (4501)
Sedimentary Phosphorus Forms Under Disturbances and Algae in Taihu Lake	CHEN Jun, LI Da-peng, ZHU Pei-ying, <i>et al.</i> (4509)
Interception Effect of Vegetated Drainage Ditch on Nitrogen and Phosphorus from Drainage Ditches	ZHANG Shu-nan, XIAO Run-lin, LIU Feng, <i>et al.</i> (4516)
Removal of Phosphate by Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, DIAO Jia-yong, HUANG Li-dong, <i>et al.</i> (4523)
Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties	LI Qiu-mei, CHEN Jing, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4531)
Shortcut Nitrosation-Denitrifying Phosphorus Removal Based on High-quality Carbon Source in Combined Process of CAMBR	CHENG Ji-hui, WU Peng, CHENG Chao-yang, <i>et al.</i> (4539)
Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4546)
Health Risk Assessment of Drinking Water Quality in Tianjin Based on GIS	FU Gang, ZENG Qiang, ZHAO Liang, <i>et al.</i> (4553)
Endotoxin Contamination and Correlation with Other Water Quality Parameters of Groundwater from Self-Contained Wells in Beijing	ZHANG Can, LIU Wen-jun, AO Lu, <i>et al.</i> (4561)
Internal Exposure Levels of PAHs of Primary School Students in Guangzhou	SU Hui, ZHAO Bo, ZHANG Su-kun, <i>et al.</i> (4567)
Construction of Three-Dimensional Isobologram for Ternary Pollutant Mixtures	LIU Xue, LIU Shu-shen, LIU Hai-ling (4574)
Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (4582)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Larch Plantation of North China at Different Sampling Scales	YAN Jun-xia, LIANG Ya-nan, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (4591)
Mapping Critical Loads of Heavy Metals for Soil Based on Different Environmental Effects	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (4600)
Stabilization Treatment of Pb and Zn in Contaminated Soils and Mechanism Studies	XIE Wei-qiang, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (4609)
Effects of ZnO Nanoparticles, ZnSO ₄ and Arbuscular Mycorrhizal Fungus on the Growth of Maize	LI Shuai, LIU Xue-qin, WANG Fa-yuan, <i>et al.</i> (4615)
Occurrence Characteristics of Pyrene and Arsenate and Their Interaction in <i>Pteris vittata</i> L.	ZHANG Yu-xiu, MA Xu, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (4623)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage	XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, <i>et al.</i> (4630)
Effect of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhizal on Cd Absorption by Varieties of Tomatoes and Cadmium Forms in Soil	CHEN Yong-qin, JIANG Ling, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4642)
Degradation of Steroidal Hormones by Salt-tolerant <i>Altererythrobacter</i> Strain MH-B5; Degradation Characteristics, Metabolites and Its Immobilization	MA Cong, QIN Dan, SUN Qian, <i>et al.</i> (4651)
Distribution and Diversity of Ammonium-oxidizing Archaea and Ammonium-oxidizing Bacteria in Surface Sediments of Oujiang River	LI Hu, HUANG Fu-yi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4659)
Effects of Different Altitudes on Soil Microbial PLFA and Enzyme Activity in Two Kinds of Forests	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, MAO Qiao-zhi, <i>et al.</i> (4667)
Effects of Cultivation Soil Properties on the Transport of Genetically Engineered Microorganism in Huabei Plain	ZHANG Jing, LIU Ping, LIU Chun, <i>et al.</i> (4676)
Assessment of Emission and Co-Reduction of PCDD/Fs and PCNs in the Secondary Copper Production Sector	TIAN Ya-jing, JIANG Chen, WU Guang-long, <i>et al.</i> (4682)

《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12月15日 第36卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 12 Dec. 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