

环境科学

(HUANJING KEXUE)

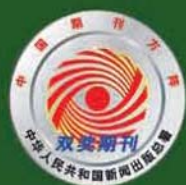
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邵义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征

何明靖^{1,2}, 李琦¹, 赵佳渊¹, 王登祥¹

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 本研究分析了东江工业水体中卤系阻燃剂的浓度、组成分布以及分配特征。结果表明多溴联苯醚 (PBDEs) 是水体中的主要的卤系阻燃剂, 占总卤系阻燃剂的 41.0%, 其质量浓度范围为 $1\,102.3 \sim 3\,666.9\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 BDE209 是颗粒相的主要成分。四溴双酚 A (TBBPA) 占总卤系阻燃剂的 32.4%, 其质量浓度范围为 $1\,120.9 \sim 2\,856.5\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他卤系阻燃剂如十溴二苯乙烷 (DBDPE)、德克隆 (DP) 和六溴环十二烷 (HBCDs) 分别占总卤系阻燃剂的 16.3%、7.3% 和 3.0%, 其质量浓度范围分别为 $397.7 \sim 1\,736.8$ 、 $235.7 \sim 778.1$ 和 $9.5 \sim 266.8\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在对水体溶解相和颗粒相分配的研究中发现, PBDEs、DBDPE、DP 和 HBCDs 主要存在于水体颗粒相中, 而 TBBPA 由于其较大的水溶性, 主要存在于溶解相中; 卤系阻燃剂的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 之间存在显著的相关性, 但是 $\lg K_{oc}$ 实测值与其理论预测值有一定差异, 这可能是受控于悬浮颗粒 (SPM) 含量和溶解有机碳 (DOC) 含量这两个因素, 此外, 颗粒相和溶解相之间分配是否达到平衡也是影响测量 $\lg K_{oc}$ 值的因素。

关键词: 卤系阻燃剂; 工业水体; 浓度; 分配; 东江

中图分类号: X131.2; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2539-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.016

Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River

HE Ming-jing^{1,2}, LI Qi¹, ZHAO Jia-yuan¹, WANG Deng-xiang¹

(1. College of Resources and Environment Science, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The concentrations and partitioning of Halogenated Flame Retardants (HFRs) were measured in industrial water of Dongjiang River. Polybrominated biphenyl ether (PBDEs) was the predominant pollutant accounting for 41.0% of the HFRs, dominated by BDE209 in the particulate phase, with the concentration ranging from $1\,102.3 \sim 3\,666.9\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$. The concentrations of Tetrabromobisphenol A (TBBPA) ranged from $1\,120.9 \sim 2\,856.5\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, accounting for 32.4% of total halogenated flame retardants. The concentrations of other flame retardants, such as Decabromodiphenyl ethane (DBDPE), dechlorane plus (DP) and Hexabromocyclododecanes (HBCDs), accounting for 16.3%, 7.3% and 3.0%, were in the ranges of $397.7 \sim 1\,736.8$, $235.7 \sim 778.1$ and $9.5 \sim 266.8\text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. PBDEs, DBDPE, DP and HBCDs mainly existed in the particle phase, while TBBPA mainly existed in the dissolved phase due to its higher water solubility. Significant correlation between $\lg K_{oc}$ and $\lg K_{ow}$ of HFRs was observed in the partitioning between the particulate phase and dissolved phase, but the observed organic carbon partition coefficients ($\lg K_{oc}$) were different from the predicted organic carbon partition coefficient ($\lg K_{oc}$), which may be controlled by the suspended particulate matter (SPM) content and dissolved organic carbon (DOC). In addition, whether the equilibrium was attained between dissolved phase and particle phase is another influencing factor for the observation.

Key words: halogenated flame retardant; industrial water; concentrations; partitioning; Dongjiang River

卤系阻燃剂 (halogenated flame retardants, HFRs) 是一类能阻止聚合物材料引燃或抑制火焰传播的含卤有机化合物, 由于其价格低廉, 阻燃效果好, 被广泛添加于塑料、纺织品和电子电器等产品中^[1]。根据卤原子不同, 卤系阻燃剂可以分为溴系阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs) 和氯系阻燃剂。卤系阻燃剂的污染是近几十年环境学界持续关注的问题。常见的卤系阻燃剂包括多溴联苯醚 (PBDEs)、四溴双酚 A (TBBPA)、六溴环十二烷 (HBCD)、德克隆 (DP)、十溴二苯乙烷 (DBDPE) 等。

近二三十年关于 PBDEs 的研究已经证实

PBDEs 是一类具有环境持久性、长距离迁移性、生物可利用性和生物毒性等持久性有机污染物 (POPs) 所具有的特征^[1~3]。PBDEs 五溴和八溴工业品在 2009 年已正式列入斯德哥尔摩关于持久性有机污染物公约的持久性有机污染物名单^[4]。DBDPE 作为十溴联苯醚的替代品, 已开始大量生产

收稿日期: 2016-01-13; 修订日期: 2016-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41403078); 中国博士后基金项目 (2014M552299); 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2014C190, XDJK2016B042); 重庆博士后特别项目 (Xm2014104)

作者简介: 何明靖 (1985 ~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail: mjhe@swu.edu.cn

和使用,它们已广泛出现在环境介质和生物样品中^[5-8]. TBBPA 和 HBCDs 是目前国际上生产和使用量最大的含溴阻燃剂^[9]. HBCDs 的广泛使用及其毒性已对环境造成严重威胁,被斯德哥尔摩公约列为受害物质. 尽管 DP 已经有 40 多年的使用历史,然而直到 2006 年,DP 才在北美五大湖地区沉积物及鱼体中被检出^[10]. 随后,DP 在环境和人体中普遍检出,已经成为环境中广泛存在的污染物. 最近,在极地空气样品中也检测到该污染物,表明 DP 也是一种全球性的污染物质^[11].

珠江三角洲地区由于其发达的制造业及作为全球电子垃圾的重要集散地和回收处理地,成为 HFRs 潜在的高污染区. 前期的一些研究结果发现,东江三角洲地区河流沉积物中 BFRs 类阻燃剂含量处于现有报道的高值区^[12,13],工业废水和生活污水的排放是河流污染物的主要来源^[14]. 而目前关于东江水体卤系阻燃剂的浓度以及在水体中的分布与分配行为研究较少. 本研究的主要目的是通过分析东江三角洲工业水体中卤系阻燃剂的浓度,了解卤系阻燃剂的组成和分布,初步探讨卤系阻燃剂在水体中的分布与分配.

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

表层水样于 2010 年 9 月在东江支流工业密集河段采集,具体的采样点位置见图 1,样品的基本信息见表 1. 水样采自表层以下 0.5 m,采样的设备为不锈钢潜水泵. 用棕色玻璃瓶灌装采样,采样体积 40 L. 另取 1 L 水用于测定颗粒有机碳(POC)含量、

溶解有机碳(DOC)含量. 样品收集后于当天送回实验室,并立即进行样品萃取处理.

表 1 采样信息基本情况

Table 1 Information of samples				
采样点编号	经度 (E)/(°)	纬度 (N)/(°)	体积/L	pH
C4	113. 62	23. 07	40	7. 8
C5	113. 64	23. 08	40	7. 6
C6	113. 63	23. 09	40	7. 7
E5	113. 64	23. 02	40	7. 6
E6	113. 65	23. 04	40	7. 8

水样运回实验室后,经玻璃纤维膜过滤,水样分为溶解相和颗粒相. 溶解相用医用硅胶管引入 XAD 色谱柱. 吸附有 PBDEs 和 HBCDs 等有机污染物的 XAD 混合树脂先用 25 mL 甲醇,再用 50 mL 的二氯甲烷洗脱. 将 XAD 树脂转移至平底烧瓶,先用 50 mL 甲醇超声抽提 3 次,再用 25 mL 二氯甲烷超声抽提 3 次. 把所有的洗出液和超声抽提液混合,转移至分液漏斗(Teflon 材质),加入 PBDEs 和 HBCDs 回收率指示物,然后加入 175 mL 饱和 NaCl 溶液,用 50 mL 的二氯甲烷反萃取 3 次. 萃取液最后加入 10 mL 蒸馏水再萃取 3 次,去除剩余甲醇. 合并所有的萃取液,用旋转蒸发仪(Zymak Turbo Vap 500)浓缩至 1 mL 左右,转换溶剂为正己烷,定容为 10 mL. 溶液分为可整除体积,分别浓缩,再经过多层复合硅胶柱纯化,并用 50 mL 二氯甲烷/正己烷混合溶剂(1:1,体积比)进行洗脱,分别得到含有 PBDEs、DBDPE、DP 和 HBCDs、TBBPA 的洗脱液,分别浓缩至 1 mL 左右,分别转换溶剂为正己烷和甲烷,氮吹定容至 200 μ L,分别加入一定量的 PBDEs 和

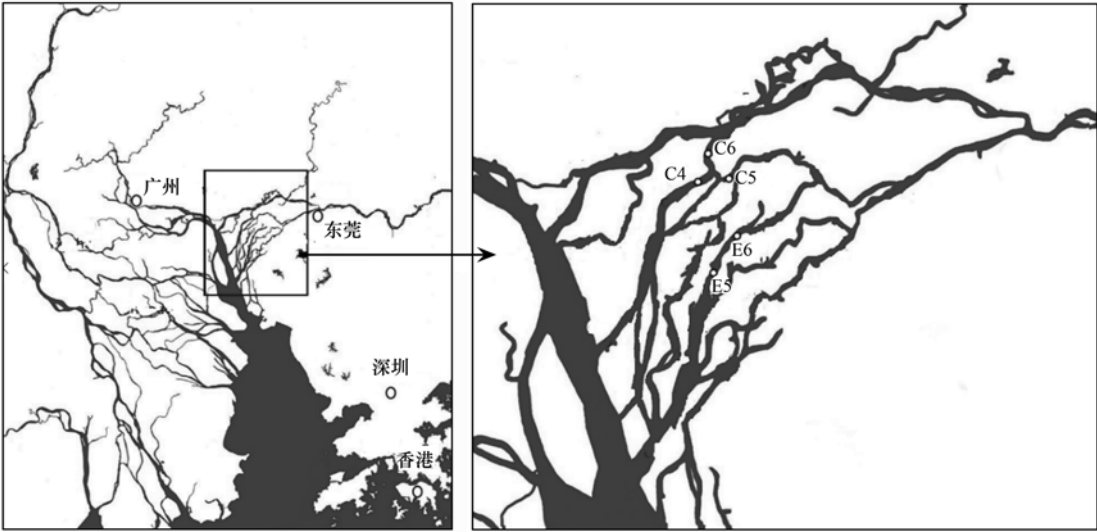


图 1 采样位置示意

Fig. 1 Location of the sampling site in the Dongjiang River

HBCDs 内标。

滤膜(颗粒相)冷冻干燥、称重后,用 200 mL 丙酮/正己烷混合溶剂(1:1, 体积比)于 60℃ 索氏抽提 24 h, 提取液中加入活性铜片除硫。抽提液旋转浓缩之后分体积, 分别加入回收率指示物, 过柱纯化及定容同上。

1.2 仪器分析

本次检测的卤系阻燃剂目标化合物包括: PBDEs 单体(BDE28、47、66、99、100、153、154、138、183、208、207、206 和 209)、DBDPE、DP (*syn*-和 *anti*-DP)、TBBPA 和 HBCDs (α -、 β -和 γ -HBCD)。对于 3~7 溴代的 LPBDEs (Lower-PBDEs) (BDE28、47、66、100、99、85、154、153、183) 和 DP 采用 Agilent 6890 GC-5975B MS, 负化学电离 (NCI), 单扫模式 (SIM) 分析测定。使用 DB-XLB (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) 色谱柱进行分离。对于 9~10 溴代的 HPBDEs (Higher-PBDEs) (BDE208、207、206、209) 和 DBDPE 的分析测定采用岛津气相色谱-质谱联用仪 (Shimadzu GCMS-QP2010), 负化学电离 (NCI), 单扫模式 (SIM) 下完成。色谱柱为: DB-5HT (15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10 μ m)。DP、BDE209 和 ^{13}C -BDE209 的定量检测离子分别为 653.8、486.7、494.7, 其他化合物为 79, 柱温程序见文献[15]。

1.3 质量控制与质量保证

每个分析样品中均加入回收率指示物 ($^{13}\text{C}_{12}$ -BDE209、BDE77、BDE 181、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 和 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -、 β -、 γ -HBCD), 以控制整个流程的回收率。在进行样品分析的同时, 进行方法空白、空白加标、基质加标、及样品平行样等质量保证与控制措施。在空白加标中 13 种 PBDEs 单体 (BDE28、47、66、99、100、153、154、138、183、208、207、206 和 209)、DBDPE、DP (*syn*-和 *anti*-DP)、TBBPA 和 HBCDs (α -、 β -和 γ -HBCD) 的平均回收率为 99%~114%、89%、82%~89%、59%、97~106%, 相对偏差小于 10%; 基质加标中 13 种 PBDEs 单体、DBDPE、DP、TBBPA 和 HBCDs 的平均回收率为 102%~118%、97%、78%~88%、56%、92%~90%, 相对偏差小于 15%; 样品中 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB141、BDE77、BDE181、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 和 $^{13}\text{C}_{12}$ - α -、 β -、 γ -HBCD 的回收率分别为 $95.2\% \pm 1.1\%$ 、 $107.8\% \pm 1.0\%$ 、 $100.6\% \pm 1.7\%$ 、 $53.6\% \pm 3.2\%$ 和 $82.7\% \pm 2.9\%$ 。在方法空白中偶有目标化合物检出, 在最后的的结果中均经过空白扣除, 但没有经过回收率校正。

化合物的定量采用内标法和多点校正曲线法, 每个化合物的校正曲线的相关系数均大于 0.99。本实验的方法检出限 (method detection limits, MDLs) 被定义为 10 倍信噪比, 不同化合物的检出限介于 0.1~4.0 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

2 结果与讨论

2.1 水体中卤系阻燃剂浓度与组成特征

水体中不同 HFRs 的组成质量分数见图 2。可以看出, 以十溴联苯醚为主的 PBDEs 所占份额最高, 占总卤系阻燃剂的 41.0%, 说明当地工业活动还是以使用传统型的 PBDEs 阻燃剂为主, TBBPA 占总卤系阻燃剂的 32.4%, DBDPE 所占质量分数为 16.3%, DP 和 HBCDs 所占质量分数分别为 7.3% 和 3.0%, 这一结果表明 DP 和 HBCDs 在所研究的区域使用量较少。DBDPE 作为十溴联苯醚的替代品, 随着 PBDEs 生产和使用限制越来越严格, DBDPE 的使用量将会出现持续地增加趋势。现有研究已证实 DBDPE 能在生物体内富集并发生代谢^[16], 因此需要加强对 DBDPE 污染的监测以控制相关的生态风险。

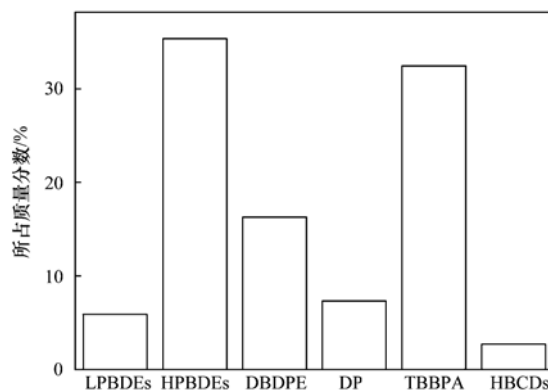


图2 水体中卤系阻燃剂的组成

Fig. 2 Composition of halogenated flame retardants in Dongjiang River

PBDEs、DBPDE、*syn*-DP、*anti*-DP、TBBPA 和 HBCDs 在水体中(溶解相和颗粒相)的浓度水平见表 2。在所有检测的 PBDEs 单体中, BDE138 在溶解相中未检出。在溶解相中, $\sum$ LPBDEs 和 $\sum$ HPBDEs 的浓度范围分别为 47.7~68.4 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 58.2~98.9 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在颗粒相中, PBDEs 所有单体均被检出, $\sum$ LPBDE 和 $\sum$ HPBDE 的浓度范围分别为 196.8~394.5 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 750.9~3268.9 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于低溴代单体具有相对较高的水溶性,

在水体溶解相中主要以低溴代单体为主^[17]. 从三溴到七溴, BDE47 和 BDE99 是溶解相中的主要单体(图 3), 其他的 BDEs 单体相对丰度相差不大; 颗粒相中 BDE154 的相对丰度位居第一位, 其次是

BDE47 和 BDE99. 而对于高溴代 PBDEs 单体, BDE209 在颗粒相中是最主要的单体, 占到了 75% 以上, 而在溶解相中 BDE209 仅占到 20%, 这可能与 BDE209 较低的溶解度以及较高的 $\lg K_{ow}$ 值有关.

表 2 水体中卤系阻燃剂的含量/ $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Concentration of HFRs in water from the Dongjiang River/ $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	采样点	$\sum$ LPBDEs	$\sum$ HPBDEs	DBDPE	<i>syn</i> -DP	<i>anti</i> -DP	DP	TBBPA	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	$\sum$ HBCD	DOC / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	POC /%
溶解相	C4	68.4	58.2	13.3	0.57	2.7	3.3	1 718.8	27.6	7.1	36.2	71.0	1.3	—
	C5	51.6	65.7	19.9	0.49	2.4	2.9	2 830.4	21.7	6.2	54.6	82.4	1.4	—
	C6	57.3	75.7	13.4	nd	1.2	1.2	1 111.6	9.5	0.0	0.0	9.5	1.1	—
	E5	55.2	98.9	13.0	0.11	2.6	2.7	1 611.2	7.5	1.8	4.1	13.4	1.3	—
	E6	47.7	65.7	37.7	nd	1.8	1.8	1 473.2	13.9	2.3	5.7	22.0	1.2	—
颗粒相	C4	224.8	750.9	565.0	100.0	357.8	457.9	nd	nd	nd	58.9	58.9	—	1.1
	C5	280.7	3 268.9	1 716.9	145.2	630.0	775.2	26.1	nd	nd	184.4	184.4	—	1.2
	C6	394.5	1 131.7	384.3	51.2	183.3	234.5	9.3	nd	nd	nd	nd	—	1.0
	E5	220.9	1 934.5	871.3	54.8	205.6	260.5	nd	nd	nd	96.0	96.0	—	1.1
	E6	196.8	2 121.0	774.6	55.9	188.5	244.4	nd	80.8	18.6	95.3	194.7	—	1.1

迄今为止关于水体样品中 PBDEs 的浓度数据报道不多. 余梅^[18]对珠江口伶仃洋水体中的 PBDEs 进行了研究, 其结果与本研究大致在一个数量级上. Guan 等^[19]对珠江河口八大口门 PBDEs 的通量研究所得的数据明显高于本研究, $\sum_{17}$ BDE 浓度范围是 344 ~ 68 000 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, BDE209 的浓度范围高达 335 ~ 65 200 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高出本研究近一个数量级. 引起差异的主要原因可能是由于河口具有的“过滤器”作用. 其采样位置位于珠江八大口门的入海口处, 河流流经入海口时, 吸附有大量 PBDEs 的 POPs 悬浮颗粒物迅速沉降, 从而导致了其较高的浓度.

Oros 等^[20]对 San Francisco 河口水体中 PBDEs 进行了测定, 其 PBDEs 总含量(包括溶解相和颗粒相)位于 0.2 ~ 513 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 明显低于本研究. Wurl 等^[21]在香港邻近海域对 PBDEs 的浓度进行了报道, 其浓度范围为 71 ~ 297 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 BDE209 未被检出, 其浓度范围与本研究的报道范围(不包括 $\sum$ HPBDE)基本一致. 在安大略湖水体中^[22], BDE28、47、99、153、154 和 183 的总和范围是 4 ~ 13 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 浓度明显低于本研究的结果.

DBDPE 在水体溶解相和颗粒相中均有检出, 其浓度范围分别为 13 ~ 37.7 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 384.3 ~ 1 716.9 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其 DBDPE 总含量为 397.7 ~ 1 736.8 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$. 曾艳红等^[23]对东江下游排污口的污水样品的研究中发现了较高浓度的 DBDPE, 其浓度范围为 9.1 ~ 991 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 超过了 BDE209 的含

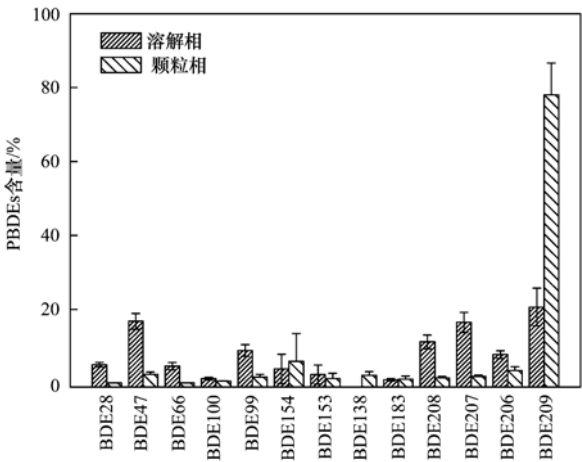


图 3 东江水体中 PBDEs 同系物组成特征

Fig. 3 PBDEs congeners profile in water of Dongjiang River

量, 说明了在东莞地区, DBDPE 作为 BDE209 的替代品, 正在大量的使用. 对溶解相和颗粒相中的 DBDPE 与 BDE209 的比值分析表明, 无论是溶解相(0.70)还是颗粒相(0.53), 其比值均明显高于此区域沉积物中 DBDPE 与 BDE209 含量的比值^[13]. 由于沉积物样品反映的是多年的沉积情况, 而颗粒相却反映此区域目前的排放情况, 这一结果显示 DBDPE 的排放量处在一个上升阶段, 这与曾艳红等^[23]对排污水体的研究是一致的.

DP 在所有样品中均有检出, 在溶解相中的浓度范围为 1.2 ~ 3.3 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 2.4 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$; 在颗粒相中的浓度范围为 234.5 ~ 775.2 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$. DP 存在顺式(*syn*-)和反式(*anti*-)两种异构体, 通常以反式所占比例(f_{anti})来表示 DP 的组成, f_{anti} 的计算方

法为 *anti*-DP 除以 *anti*-DP 与 *syn*-DP 之和. 溶解相中的 f_{anti} 值为 0.87 ± 0.04 , 颗粒相中的 f_{anti} 值为 0.79 ± 0.01 , 这与东江排污口污水中 DP 的组成相似 (0.74 ± 0.08)^[23]. 也与我国 DP 工业品中的 f_{anti} 值 ($0.70 \sim 0.87$) 基本一致^[24], 表明了在水体中不存在明显的异构体选择性降解. 在本研究中, 溶解相中的 f_{anti} 值高于颗粒相中的 f_{anti} 值, 造成这种现象的原因可能是由于 *anti*-DP 和 *syn*-DP 的溶解度有所不同, 但目前, 并不清楚哪一种单体的溶解度高^[25].

在水体溶解相中, α -HBCD 在所有 5 个样品中均有检出, 其浓度范围为 $7.5 \sim 27.6 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$. β -HBCD 和 γ -HBCD 在 4 个样品中有检出, 其浓度范围分别为 $1.8 \sim 7.1 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.1 \sim 54.6 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$. α -HBCD 在溶解相中所占的比例范围为 $26.3\% \sim 63.2\%$, 这可能是由于 α -HBCD 相比于 β -HBCD 和 γ -HBCD 这两个异构体, 有着更大的水溶性 (α -HBCD: $48.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; β -HBCD: $14.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; γ -HBCD: $2.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). TBBPA 在溶解相中的浓度范围为 $111.6 \sim 2830.4 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 高出 HBCDs 的浓度近 2 个数量级, 造成差异的原因可能是 TBBPA 相比 HBCDs 有着更小的 $\lg K_{\text{ow}}$ 值 (TBBPA: 4.5; HBCDs: 5.6). TBBPA 在溶解相中的浓度甚至高出 PBDEs 的浓度一个数量级, 这个结果表明, 尽管 TBBPA 主要作为反应型的阻燃剂使用, 但是其可以很容易地从产品中释放进入环境并随之进行一系列的环境迁移, 引起较为严重的环境问题. 在颗粒相中, γ -HBCD 在所有 5 个样品中的 4 个样品中有所检出, 其浓度范围为 $58.9 \sim 184.4 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$. α -HBCD 和 β -HBCD 仅在一个样品中检出. TBBPA 在颗粒相中的浓度范围 $\text{nd} \sim 26.1 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$.

目前关于 DBDPE、TBBPA 和 HBCDs 在水体中的报道几乎没有, 本研究中 HBCDs 的总含量 (包括溶解相和颗粒相) 位于 $9.5 \sim 266.8 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 与英国淡水湖泊水体的 HBCDs 含量 ($80 \sim 270 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$) 在同一浓度水平上, 但本研究的 TBBPA 平均浓度 ($1750 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$) 稍高于英国淡水湖泊所报道的平均浓度 ($960 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[26]. 到目前为止, 关于 DP 在水体中的研究仅在我国的一些河流水体和大西洋中有所报道, 在我国的大连和哈尔滨, DP 的浓度范围为 $0.2 \sim 2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[27-29]; 在我国东江排污口污水中测得的 DP 浓度为 $0.17 \sim 26.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[23]; 在格陵兰岛海洋水体中测得的 DP 浓度仅为 $0.0013 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[11]. 本研究所测得的 DP 的浓度范围为 $0.24 \sim 0.78 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 与我国其他河流水体中的浓度范围

一致, 远低于排污口污水的浓度, 表明 DP 在我国河流水体中分布大致相同, 来源可能都是通过大气沉降或者河流运输, 并没有明显的污染源.

2.2 卤系阻燃剂在溶解相和颗粒相中的分布与分配

有机污染物在颗粒相与溶解相中的分布与分配行为是决定水体中 HFRs 命运的重要过程, 同时也是控制 HFRs 在水体环境中分布和归宿的重要因素.

水体中不同污染物在颗粒相与溶解相中的分配情况见图 4. 对于三溴代到七溴代 PBDEs 单体, 颗粒相中 PBDEs 含量占总 PBDEs 含量的 $76.7\% \sim 87.3\%$, 均值为 81.8% ; 对于高溴代单体 (BDE208、207、206 和 209), 颗粒相中 PBDEs 含量占总 PBDEs 含量的 $92.8\% \sim 98.0\%$, 均值为 95.3% . 表明了水体中的 PBDEs 主要存在于颗粒物中. Wurl 等^[21]在对香港海域表层水的研究结果表明 PBDEs 主要存在于溶解相中; 在 Michigan 湖, 颗粒相中 PBDEs 的含量占总 PBDEs 的含量也低于 20% ^[17]; 而在土耳其 Izmir 湾, 颗粒相中 PBDEs 含量占到了总含量的 $50\% \sim 53\%$ ^[30], 甚至在 San Francisco 河口水体中 PBDEs 在颗粒相中占到了 $78\% \sim 93\%$ ^[20]. 不同的研究结果表明了 PBDEs 在水体溶解相与颗粒相中的分布并不存在某一固定的模式, 可能会随水体性质的变化而变化, 例如 SPM (suspend particulate matter) 含量、水体 DOC (dissolved organic carbon) 含量、颗粒相 POC (particulate organic carbon) 含量及水体盐度等因素. 对于 DBDPE 和 DP, 颗粒相中的含量占总含量的 $95.4\% \sim 99.0\%$, 表明这两类化合物主要存在于颗粒相中, 这可能与他们拥有较大的 $\lg K_{\text{ow}}$ 值有关. 目前, 关于 HBCDs 和 TBBPA 在水体

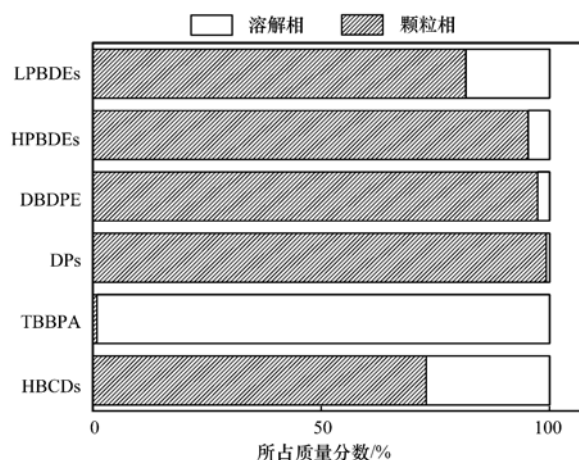


图 4 卤系阻燃剂在颗粒相和溶解相中的分配

Fig. 4 Partitioning of HFRs between particulate phase and dissolved phase

中颗粒相和溶解相中的分配的文献报道还很少, Harrad 等^[26]在对英国湖泊中的 HBCDs 和 TBBPA 的研究中发现,溶解相中的 HBCDs 和 TBBPA 分别占到总量的 47% 和 61%。而在本研究中, HBCDs 和 TBBPA 在溶解相中的含量分别占到了总量的 27.0% 和 99.2%, 说明 HBCDs 主要是存在于颗粒相的, 而 TBBPA 主要存在于溶解相中。本研究中 HBCDs 和 TBBPA 在颗粒相和溶解相中的分配与 Harrad 等^[26]的报道有所差异, 可能是由于不同区域的水体性质有所不同。

在水环境中, 一般常用分配系数 K_p ($K_p = c_p/c_i$, c_s : 颗粒相浓度; c_i : 溶解相浓度) 和有机碳归一化分配系数 K_{oc} ($K_{oc} = K_p/f_{oc}$, f_{oc} : 有机碳质量分数) 来评价有机污染物在水环境中的分布。 K_{oc} 的值既可以通过实地测定, 也可以通过有机物的辛醇/水分配系数利用线性自由能关系计算得到。由于实际测到的分配系数受环境中众多因素的影响, 如“硬碳”的超强吸附作用, 溶解有机碳的增溶作用等, 从而与理论值存在较大的差异^[31]。PBDEs 单体的 $\lg K_p$ 值主要集中在 2.8 ~ 7.3 之间, 并且随着溴原子数的增多, $\lg K_p$ 有一个增大的趋势(图 5)。有机碳归一化后的 PBDEs 单体分配系数 $\lg K_{oc}$ (有机碳归一化分配系数 $K_{oc} = K_p/f_{oc}$, f_{oc} : 有机碳百分含量)。由于 HFRs 的亲脂性, 如果水体中 HFRs 在颗粒相和溶解相的分配达到了平衡, 那么 $\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_{ow}$ 应该呈线性相关, 而且斜率接近 1^[32]。本研究将 $\lg K_{oc}$ 和 $\lg K_{ow}$ 进行了相关性分析(图 6), $\lg K_{ow}$ 的值引用于文献[33, 34]。统计结果显示, 本研究计算所得的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 有显著性相关($r^2 = 0.26$, $P = 0.05$)。本研究

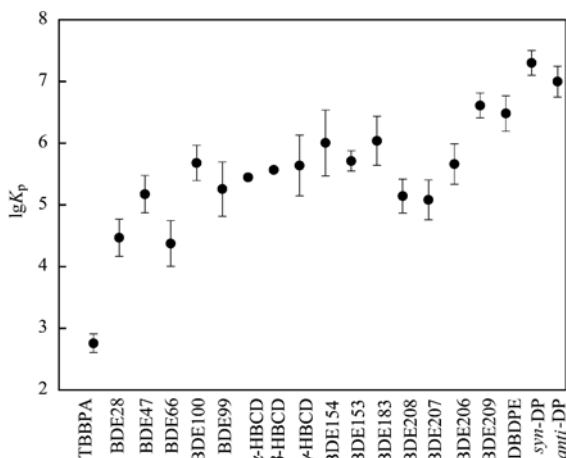


图 5 卤系阻燃剂在颗粒相和溶解相中的分配系数

Fig. 5 The $\lg K_p$ of HFRs between particulate phase and dissolved phase in water from Dongjiang River

中, 当化合物的 $\lg K_{ow} < 7.6$ 时, 其 $\lg K_{oc}$ 值都明显大于 Karickhoff 等^[35]利用线性自由能关系推算出来的理论预测值(BDE66 除外), $\lg K_{ow} > 7.6$ 时, 其 $\lg K_{oc}$ 值却小于理论预测值。在前期关于 PBDEs 在珠江河口水柱的研究中显示了大多数的 PBDEs 单体的 $\lg K_{oc}$ 值都小于理论预测值, 造成 $\lg K_{oc}$ 值小于理论预测值的原因可能是水体中溶解有机碳对有机污染物的增溶作用^[31]。 $\lg K_{ow}$ 越大, 倾向于分配进入溶解有机碳中的量越多。从而造成其实测分配系数小于理论预测值。本研究中溶解有机碳含量(1.1 ~ 1.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值: 1.3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 低于 Chen 等^[31]在珠江口测得的有机碳含量(1.1 ~ 6.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值: 1.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 再者, 本研究中的悬浮颗粒总含量(均值: 14.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 低于珠江河口的值(66 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 而有研究已经证实由于颗粒物的浓度效应, 悬浮颗粒物的含量越高, 其越不容易分配到颗粒物中^[36]。上述两个因素的综合可能是造成本研究实测值与 Chen 等^[31]实测值存在差异的主要原因。此外, 水体与颗粒物间的分配是否达到平衡也是影响测定值的一个重要因素。

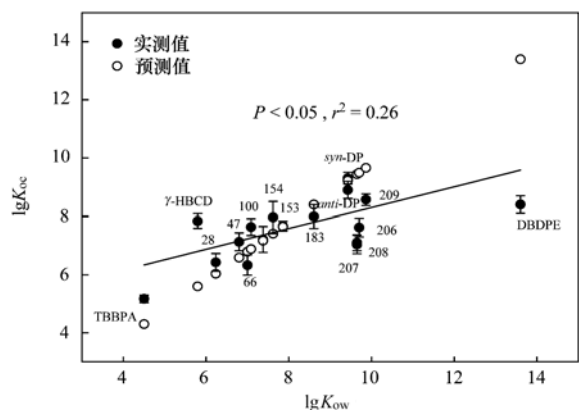


图 6 卤系阻燃剂的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 的相关性

Fig. 6 Correlation between measured $\lg K_{oc}$ and $\lg K_{ow}$ of HFRs

3 结论

东江工业河段水体中 6 种卤系阻燃剂普遍检出, 其总浓度范围为 3 990.4 ~ 9 305.1 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$, PBDEs 是水体中的主要污染物, 其次为 TBBPA 和 DBDPE。在对水体溶解相和颗粒相分配的研究中发现, PBDEs、DBDPE、DP 和 HBCDs 主要存在于水体颗粒相中, 而 TBBPA 由于其较大的水溶性, 主要存在于溶解相中; HFRs 的 $\lg K_{oc}$ 与 $\lg K_{ow}$ 存在显著的相关性, 但是 $\lg K_{oc}$ 实测值与其理论预测值有一定差异, 这可能是受控于悬浮颗粒(SPM)含量和溶解有

机碳(DOC)含量这两个因素,此外,颗粒相和溶解相之间分配是否达到平衡也是影响测量 $\lg K_{oc}$ 值的因素之一.

参考文献:

- [1] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(5): 583-624.
- [2] Covaci A, Harrad S, Abdallah M A E, *et al.* Novel brominated flame retardants; a review of their analysis, environmental fate and behaviour[J]. *Environment International*, 2011, **37**(2): 532-556.
- [3] Zota A R, Linderholm L, Park J S, *et al.* Temporal comparison of PBDEs, OH-PBDEs, PCBs, and OH-PCBs in the serum of second trimester pregnant women recruited from San Francisco General Hospital, California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(20): 11776-11784.
- [4] Zhu B Q, Lai N L S, Wai T C, *et al.* Changes of accumulation profiles from PBDEs to brominated and chlorinated alternatives in marine mammals from the South China Sea [J]. *Environment International*, 2014, **66**: 65-70.
- [5] Gauthier L T, Potter D, Hebert C E, *et al.* Temporal trends and spatial distribution of non-polybrominated diphenyl ether flame retardants in the eggs of colonial populations of great lakes herring gulls[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(2): 312-317.
- [6] Zhu L Y, Hites R A. Brominated flame retardants in tree bark from North America[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(12): 3711-3716.
- [7] Chen S J, Feng A H, He M J, *et al.* Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China; comparison with historical data [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **444**: 205-211.
- [8] Ricklund N, Kierkegaard A, McLachlan M S. Levels and potential sources of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in lake and marine sediments in Sweden[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(6): 1987-1991.
- [9] Covaci A, Gerecke A C, Law R J, *et al.* Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(12): 3679-3688.
- [10] Hoh E, Zhu L Y, Hites R A. Dechlorane Plus, a chlorinated flame retardant, in the Great Lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(4): 1184-1189.
- [11] Möller A, Xie Z Y, Sturm R, *et al.* Large-scale distribution and transport of dechlorane plus in air and seawater from the Arctic to Antarctica[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(23): 8977-8982.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 等. 用长链烷基苯示踪生活污水对珠江三角洲水域的污染[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(4): 414-417.
- [15] 陈社军, 麦碧娴, 曾永平, 等. 沉积物中多溴联苯醚的测定[J]. *环境化学*, 2005, **24**(4): 474-477.
- [16] Kierkegaard A, Björklund J, Fridén U. Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(12): 3247-3253.
- [17] Streets S S, Henderson S A, Stoner A D, *et al.* Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7263-7269.
- [18] 余梅. 珠江口及附近海域水体和生物体中多溴联苯醚与有机氯污染物的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2009.
- [19] Guan Y F, Wang J Z, Ni H G, *et al.* Riverine inputs of polybrominated diphenyl ethers from the Pearl River Delta (China) to the coastal ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(17): 6007-6013.
- [20] Oros D R, Hoover D, Rodigari F, *et al.* Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(1): 33-41.
- [21] Wurl O, Lam P K S, Obbard J P. Occurrence and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the dissolved and suspended phases of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(9): 1660-1666.
- [22] 汤保华, 祝凌燕, 周启星. 多溴二苯醚(PBDEs)对环境的污染及其生态化学行为[J]. *生态学杂志*, 2008, **27**(1): 96-104.
- [23] 曾艳红, 罗孝俊, 孙毓鑫, 等. 东江下游入河排污水卤系阻燃剂质量浓度及排放通量[J]. *环境科学*, 2011, **32**(10): 2891-2895.
- [24] Sun Y X, Luo X J, Wu J P, *et al.* Species-and tissue-specific accumulation of Dechlorane Plus in three terrestrial passerine bird species from the Pearl River Delta, South China [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(4): 445-451.
- [25] Wu J P, Zhang Y, Luo X J, *et al.* Isomer-specific bioaccumulation and trophic transfer of Dechlorane Plus in the freshwater food web from a highly contaminated site, South China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(2): 606-611.
- [26] Harrad S, Abdallah M A E, Rose N L, *et al.* Current-use brominated flame retardants in water, sediment, and fish from English lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(24): 9077-9083.
- [27] Jia H L, Sun Y Q, Liu X J, *et al.* Concentration and

- bioaccumulation of dechlorane compounds in coastal environment of northern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 2613-2618.
- [28] Ma W L, Liu L Y, Qi H, *et al.* Dechlorane Plus in multimedia in northeastern Chinese urban region [J]. *Environment International*, 2011, **37**(1): 66-70.
- [29] Qi H, Liu L Y, Jia H L, *et al.* Dechlorane Plus in surficial water and sediment in a Northeastern Chinese river[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(7): 2305-2308.
- [30] Cetin B, Odabasi M. Air-water exchange and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers at a coastal site in Izmir Bay, Turkey[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(3): 785-791.
- [31] Chen M Y, Yu M, Luo X J, *et al.* The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(1): 29-35.
- [32] Totten L A, Brunciak P A, Gigliotti C L, *et al.* Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey harbor estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(19): 3834-3840.
- [33] Bao L J, You J, Zeng E Y. Sorption of PBDE in low-density polyethylene film: implications for bioavailability of BDE-209 [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(8): 1731-1738.
- [34] Zhang Y, Luo X J, Wu J P, *et al.* Contaminant pattern and bioaccumulation of legacy and emerging organohalogen pollutants in the aquatic biota from an e-waste recycling region in South China[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, **29**(4): 852-859.
- [35] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. *Water Research*, 1979, **13**(3): 241-248.
- [36] O'Connor D J, Connolly J P. The effect of concentration and adsorbing solids on the partition coefficient[J]. *Water Research*, 1980, **14**(10): 1517-1523.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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