

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估	李晓晓, 张强, 邓建国, 蒋靖坤, 郝吉明 (3095)
钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征	张进生, 吴建会, 马威, 冯银厂 (3102)
常州市大气 PM _{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析	顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 毕承路, 苏亚兰, 叶招莲, 盖鑫磊 (3110)
兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源	尉媛丽, 刘攀亮, 于周锁, 高宏, 毛潇萱, 马建民, 黄韬 (3120)
株洲市大气降尘中元素特征及来源分析	王世豪, 张凯, 柴发合, 钟学才, 周广柱, 杨晴, 柯馨妹 (3130)
传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征	徐敏, 何万清, 聂磊, 韩力慧, 潘涛, 石爱军 (3139)
基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征	史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 曹鑫悦, 张伟, 吴辉, 姚志良 (3146)
基于 wavelet-SVM 的 PM ₁₀ 浓度时序数据预测	王平, 张红, 秦作栋, 姚清晨, 耿红 (3153)
广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算	黄学良, 张洲, 杨威强, 李晟, 朱明, 方华, 何俊杰, 陈俊文, 万承浩, 张艳利, 刘国光, 黄祖照, 王宇骏, 王新明 (3162)
沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响	李鸿涛, 祁建华, 董立杰, 高冬梅 (3169)
典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价	芦会杰 (3178)
杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征	张明, 唐访良, 俞雅雲, 徐建芬, 陈金汉, 余波, 周姗, 张伟 (3185)
黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征	聂明华, 晏彩霞, 杨毅, 周俊良, 刘敏 (3192)
漓江地表水体有机碳来源	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (3200)
夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响	吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇 (3209)
城市不同功能区地表水重金属污染特性比较: 以宁波为例	徐美娟, 童桂华, 孙丹, 李建新, 虞效益 (3218)
地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例	张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华 (3225)
人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析	李如忠, 叶舟, 高苏蒂, 郑悦 (3235)
长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义	刘军, 臧家业, 冉祥滨, 赵晨英, 刘季花, 王小静 (3243)
三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系	陈成龙, 高明, 木志坚, 倪九派, 祁乐 (3254)
黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估: 以羊圈沟坝系流域为例	鄂馨卉, 汪亚峰, 高扬, 陈利顶, 陈世博, 陈维梁 (3264)
新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制	李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘咏 (3273)
藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响	张大为, 徐慧, 王希, 门彬, 王东升, 段晋明 (3281)
汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析	向蓉, 李巧玉, 喻焱, 张洪波, 董聪聪, 施军琼, 吴忠兴 (3290)
石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析	宋云龙, 张金松, 郭小雅, 朱佳, 王丽, 陶益, 张丽 (3302)
不同湿地模型中根系微生物的多样性	王林, 李冰, 余家辉, 朱加宾, 朱健 (3312)
北海湖微生物群落结构随季节变化特征	张雅洁, 李珂, 朱浩然, 张洪勋 (3319)
基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析	张海耿, 宋红桥, 顾川川, 单建军, 张宇雷, 倪琦 (3330)
高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析	孟婷, 杨宏 (3339)
基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理	韩松芳, 金文标, 涂仁杰, 陈洪一 (3347)
生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果	王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 刘天中 (3354)
微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水	刘春, 周洪政, 张静, 陈晓轩, 张磊, 郭延凯 (3362)
pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响	于德爽, 周同, 李津, 王晓霞, 吴国栋, 王骁静 (3369)
酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性	周正, 林兴, 王凡, 顾澄伟, 沈婧, 袁砚, 金润 (3377)
模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性	康乃馨, 朱能武, 郭雯颖, 何志心 (3385)
采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程	王利君, 李志华, 韩冬, 张天宇, 杨成建 (3393)
CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动	张婷, 吴鹏, 沈耀良, 闫刚, 徐乐中, Samwine Thomas (3399)
硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径	完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 刘忻, 姚鹏程, 张文静 (3406)
不同 TOC/NH ₄ ⁺ -N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响	王凡, 刘凯, 林兴, 周正, 李祥, 黄勇 (3415)
盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响	谭潇, 黄靛, 杨平, 涂奔州 (3422)
CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (3429)
胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的影响	刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 李浩榕, 杨萍萍, 曹雅娟 (3435)
不同施肥方式下紫色土 N ₂ O 与 NO _x 的排放特征	胡磊, 刘韵, 朱波 (3442)
地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响	张凯莉, 郝庆菊, 冯迪, 石将来, 石孝均, 江长胜 (3451)
模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响	张翠景, 沈菊培, 孙翼飞, 王军涛, 杨中领, 韩红艳, 张丽梅, 万师强, 贺正 (3463)
长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征	徐白璐, 钟文辉, 黄欠如, 秦红益, 邓欢, 韩成 (3473)
施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响	郭安宁, 段桂兰, 赵中秋, 唐仲, 王杨扬, 王伯勋 (3483)
水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应	魏亮, 汤珍珠, 祝贞科, 蔡观, 葛体达, 王久荣, 吴金水 (3489)
凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素	张彦军 (3497)
西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义	王新, 夏敦胜, 王博, 陈红, 刘浩 (3507)
小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd ²⁺ 活性	张如玉, 刘海波, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎 (3519)
交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响	汪婷, 丁锐, 黄丹妮, 祝子逸, 章军, 叶怀庄, 徐迎春, 金永堂 (3529)
外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响	杨萍萍, 尹华, 彭辉, 唐少宇, 卢妙, 刘皓 (3536)
中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价	刘巍, 田金平, 陈吕军 (3544)
《环境科学》征稿简则 (3280) 《环境科学》征订启事 (3301) 信息 (3353, 3472, 3535)	

杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征

张明¹, 唐访良^{1*}, 俞雅云¹, 徐建芬¹, 陈金汉², 余波¹, 周珊¹, 张伟¹

(1. 杭州市环境监测中心站, 杭州 310007; 2. 萧山区环境监测站, 杭州 311201)

摘要: 通过调查杭州降雪中 16 种全氟化合物 (PFCs) 的质量浓度, 考察了杭州地区大气中 PFCs 的污染状况. 2016 年 1 月 20 ~ 22 日, 在杭州市城区及主要郊县建成区共计 11 个采样点采集降雪样品, 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, 测定样品中 PFCs 质量浓度. 所有采样点降雪均有不同浓度的 PFCs 检出, 全部样品共检出包括 C₄ 和 C₈ 全氟烷基磺酸以及 C₄~C₆、C₈ 和 C₉ 全氟烷基羧酸等 7 种中短链 PFCs. $\sum$ PFCs 质量浓度范围为 2.85 ~ 35.1 ng·L⁻¹, 其中全氟辛酸 (PFOA) 质量浓度范围 2.15 ~ 23.0 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 ~ 0.46 ng·L⁻¹. 与国内外其它地区相比杭州降雪中 PFOA 含量居于中等水平, PFOS 含量则处于相对较低水平. 污染物空间分布城区略高于郊县, 其中富阳最高, 建德和淳安较低. 本次调查, 在研究区域降雪中普遍检出以 PFOA 为主较高浓度的 PFCs, 表明湿沉降已经成为杭州地区土壤、地表水和地下水等生态系统 PFCs 污染一个不可忽视的污染源, 需要有关部门引起足够的重视. 研究结果揭示了杭州地区大气中广泛存在以 PFOA 为主的 PFCs 污染, 大气因素可能已成为当地人群和生态环境暴露 PFCs 的重要途径之一.

关键词: 全氟化合物; 降雪; 杭州; 污染特征; 超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3185-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701040

Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China

ZHANG Ming¹, TANG Fang-liang^{1*}, YU Ya-yun¹, XU Jian-fen¹, CHEN Jin-han², YU Bo¹, ZHOU Shan¹, ZHANG Wei¹

(1. Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou 310007, China; 2. Xiaoshan Environmental Monitoring Station, Hangzhou 311201, China)

Abstract: Snow samples were collected from the snow event on January 20-22, 2016 from 11 sites in downtown Hangzhou to explore the occurrence of sixteen perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere. All samples were prepared by solid-phase extraction with Oasis WAX cartridges and analyzed using ultra performance liquid chromatography interfaced with tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that seven medium- and short-chain PFCs including C₄ and C₈ perfluorinated sulfonates (PFASs) and C₄-C₆, C₈, and C₉ perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) were detected in the snow samples. Total PFC concentrations ranged from 2.85 to 35.1 ng·L⁻¹, whereas perfluorooctanoic acid (PFOA) dominated, with ranges of 2.15-23.0 ng·L⁻¹, and perfluorooctane sulfonate (PFOS) was detected at lower levels, ranging from 0 to 0.46 ng·L⁻¹. As compared to the results from other studies, the PFOA concentrations of the study region were at mid-level and the PFOS concentrations were relatively low. The spatial distribution of PFCs varied, and the pollutant concentrations of the snow samples from the sampling sites located in the urban areas were higher than those in the rural areas. The greatest total PFC concentrations were detected in Fuyang, whereas the lowest concentrations were detected in Jiande and Chun'an. In this study, the high concentrations of PFCs dominated by PFOA that were measured in the Hangzhou snow samples emphasize the importance of atmospheric wet deposition as one of the sources of PFC contamination in this ecological system and should be addressed. The occurrence of PFCs in the air, indicated by their presence in the snow, suggests that the atmospheric environment may be an important contributor in human and ecological exposure to PFCs by local residents.

Key words: perfluorinated compounds (PFCs); snow; Hangzhou; pollution characteristics; UPLC-MS/MS

全氟化合物 (perfluorinated compounds, PFCs) 具有优良的热和化学稳定性、表面活性以及独特的疏水、疏油特性, 被广泛应用于日常消费品、纺织、化工、电子、制药等诸多领域^[1,2]. 有研究表明, 这类物质属于内分泌干扰物, 并具有致突变、致畸、致癌“三致”效应及神经毒性^[3-5]. 近年来, 该类化合物已成为环境科学领域的研究热点, 在地表水、底泥、土壤、大气、灰尘等几乎所有的环境介质中均有 PFCs 检出的报道^[6-12]. 《斯德哥尔摩公约》于

2009 年将全氟辛烷磺酸 (perfluorooctanesulfonate, PFOS) 及其盐、全氟辛烷磺酰氟 (perfluorooctanesulfonyl fluoride, PFOSF) 增列入持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs)

收稿日期: 2017-01-06; 修订日期: 2017-03-06

基金项目: 杭州市社会发展科研攻关项目 (20130533B02, 20160533B84)

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

* 通信作者, E-mail: TangFL001@163.com

黑名单^[13],则将人们对环境中 PFCs 的监测及其风险评估引向了一个新的高度,环境中 PFCs 的来源、分布和迁移行为等研究引起了全球范围的广泛关注. 通常,工业生产和使用、污水处理厂及垃圾填埋场的排放等被认为是 PFCs 进入环境最重要的来源^[2,6]. 许多研究表明大气传输是 PFCs 污染扩散的一条重要的传输方式,挥发性较强的前体化合物如氟化调聚醇等以蒸气的形式进入大气环境,一些难挥发的 PFCs 则吸附在大气颗粒物上,可在大气环境中长距离迁移至世界各地甚至极地,并能沉降回地表,输入到土壤和水体环境中^[14~16]. 有研究表明降雪等湿沉降是从大气去除 PFCs 的有效方式,能够作为评价大气环境 PFCs 污染的一个参考^[17],因此,降雪中 PFCs 的调查研究能够为区域内该类污染物的环境分布及环境行为研究提供重要依据.

杭州位于中国东南沿海地区,人口密集、经济发达,是长江三角洲南翼中心城市,多年来一直坚持实施“环境立市”战略,以风景秀丽著称,素有“人间天堂”之美誉. 由于杭州市地处我国氟化工产业发达且 PFCs 污染较为严重的地区之一^[18~20],因此分析区域大气中 PFCs 的污染水平非常必要且具有重要的现实意义. 本文对杭州地区降雪中 16 种 PFCs 的质量浓度进行测定,考察其污染特征,并以此揭示区域大气中该类物质的污染状况,以期为杭州市环境中 PFCs 的来源、分布、迁移行为及其风险评估等研究工作提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

降雪样品共 11 个,采样区域包括杭州市区及郊县,采样点位分布如图 1 所示,各采样点位详细情况见表 1. 样品用事先清洗并烘干的搪瓷桶收集,采样时间为 2016 年 1 月 20~22 日. 样品采集后于密封的搪瓷桶中室温自然融化,混匀后取 500 mL 样品上经过活化的 Waters WAX 固相萃取柱(柱子依次用 5 mL 1% 氨水甲醇溶液,5 mL 甲醇,5 mL 去离子水活化),流速控制在 4 mL·min⁻¹,上样完后先用 5 mL 20% 甲醇淋洗并抽干,然后依次用 4 mL 甲醇、4 mL 1% 氨水甲醇溶液洗脱,收集洗脱液,氮吹至干,残留物用 1 mL 50% 甲醇水溶液溶解,经 0.2 μm GHP 微孔滤膜过滤后转入样品瓶,待 UPLC-MS/MS 分析. 若水样不能即时处理,则混匀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.

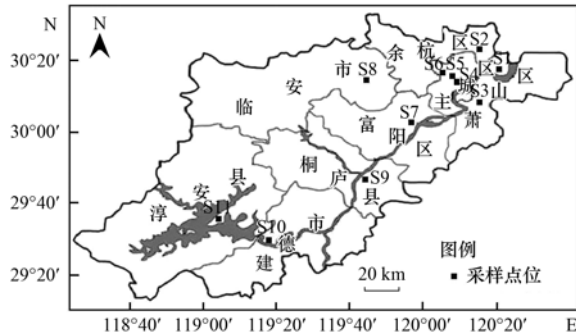


图 1 杭州降雪样品采样点位分布示意

Fig. 1 Map of snow sampling sites in Hangzhou

表 1 杭州降雪样品采样点位情况
Table 1 Snow sampling sites in Hangzhou

编号	点位	纬度	经度	采样点位情况
S1	下沙	N 30°18'14"	E 120°20'31"	杭州经济技术开发区环境监测站楼顶,江干区城区
S2	余杭	N 30°23'18"	E 120°15'39"	余杭区环保大楼楼顶,余杭区城区
S3	萧山	N 30°09'31"	E 120°15'36"	萧山区环保局大楼楼顶,萧山区城区
S4	吴山	N 30°14'09"	E 120°09'33"	清波新村小区内居民楼楼顶,属居住区,邻西湖、吴山风景区
S5	监测站	N 30°16'13"	E 120°08'14"	杭州市环境监测中心站楼顶,属商业、居住混合区,邻杭大路
S6	西溪	N 30°17'01"	E 120°03'59"	西溪花园小区内居民楼楼顶,属居住区,邻杭州西溪国家湿地公园
S7	富阳	N 30°03'14"	E 119°57'17"	富阳区环保局大楼楼顶,富阳区城区
S8	临安	N 30°14'11"	E 119°43'12"	临安市环境监测大楼楼顶,临安市城区
S9	桐庐	N 29°47'54"	E 119°41'10"	桐庐县环保局大楼楼顶,桐庐县城区
S10	建德	N 29°28'36"	E 119°16'15"	建德市环保大楼楼顶,建德市城区
S11	淳安	N 29°36'30"	E 119°04'22"	淳安县环保大楼楼顶,淳安县城区

1.2 仪器与试剂

样品分析采用 Waters 超高效液相色谱仪-串联三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司);固相萃取采用 Autotrace 固相萃取仪(美国 Dionex 公司),使

用 Waters WAX (500 mg, 6 cc) 固相萃取柱(美国 Waters 公司).

PFCs 标准溶液(500 mg·L⁻¹)购自美国 Waters 公司,16 种 PFCs 混合标准溶液内含: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, PFTriDA)、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(PFOS)、全氟葵基磺酸(perfluorodecanesulfonic acid, PFDS)。甲醇(色谱纯)购自德国 Merck 公司,乙酸铵(色谱纯)购自美国 Tedia 公司。实验用水均为 Milli-Q Advantage A10 系统(美国, Millipore)提供的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

1.3 检测分析

降雪样品中 PFCs 含量测定参照文献[21]。其中色谱条件: 色谱柱为 C_{18} 柱(Waters ACQUITY UPLCTM, $50 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$); 流动相为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液(A)和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵甲醇(B); 梯度洗脱($0 \sim 0.5 \text{ min}$, 25% B; $0.5 \sim 4.5 \text{ min}$, 25% ~ 55% B; $4.5 \sim 5.0 \text{ min}$, 55% ~ 95% B; $5.0 \sim 6.0 \text{ min}$, 95% B; $6.0 \sim 6.5 \text{ min}$, 95% ~ 25% B), 流速 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温 40°C ; 样品室温度 10°C ; 进样量 $5.0 \mu\text{L}$ 。质谱条件: 电喷雾电离源负离子扫描(ESI^-); 多反应监测(MRM)模式; 毛细管电压 3.0 kV ; 离子源温度 150°C ; 脱溶剂温度 500°C ; 脱溶剂气为氮气, 流量 $800 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 锥孔气为氮气, 流量 $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 碰撞气为氩气, 流量 $0.15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 质量控制与保证

为避免实验过程引入高背景值, 全程避免使用聚四氟乙烯材质的色谱管路和器皿。UPLC-MS/MS 的色谱管路更换为 peek 材料, 同时采用 Waters PFCs Isolator kit, 在流动相在线过滤器后连接 PFCs 捕集柱来消除分析系统背景干扰。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 Milli-Q 超纯水, 仅检出质量浓度为 $0.09 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFOA, 所有实验数据均扣

除空白值。16 种 PFCs 加标回收率在 $67.6\% \sim 109\%$ ($\text{RSD} 2.9\% \sim 12\%$), 线性范围为 $1.0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数(r) 在 $0.998 \sim 0.999$ 之间, 检测限为 $0.06 \sim 0.48 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 满足分析要求。

1.5 统计分析

数据统计时, 对于低于检出限的样品质量浓度以 0 计, 采用 SPSS 13.0 软件(SPSS Inc., 2005) 进行数据的统计分析, 样品中各种 PFCs 质量浓度的相关性使用 Spearman 相关系数分析。

2 结果与讨论

2.1 降雪中 PFCs 污染水平

在杭州地区采集到的 11 个雪样中均检出 PFCs (表 2), 所有样品共检出 7 种 PFCs, 包括 C_4 和 C_8 2 种全氟烷基磺酸(perfluorosulphonic acids, PFSA) 以及 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 、 C_8 、 C_9 等 5 种全氟烷基羧酸(perfluorocarboxylic acids, PFCA), 7 种 PFCs 的检出率(%) 呈 $\text{PFOA} = \text{PFBA} = \text{PFHxA} (100) > \text{PFPA} = \text{PFOS} (82) > \text{PFBS} (64) > \text{PFNA} (36)$ 的顺序。若依碳链长短把 PFCs 分为短链($\text{C} \leq 6$)、中链($7 \leq \text{C} \leq 10$) 和长链($\text{C} \geq 11$) 3 类, 本研究中检测到的几种 PFCs 全部为中短链的化合物, 以 PFOA 为主要污染物, 而 PFUnDA、PFDoDA、PFTriDA、PFTeDA 等长链化合物均未在本次降雪样品中检测到。各采样点 $\sum$ PFCs 质量浓度范围为 $2.85 \sim 35.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (平均值为 $15.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 以 PFCA 为主, 其中主要的污染因子 PFOA 检出质量浓度在 2.15 到 $23.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(平均值为 $10.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 其次是质量浓度在 $0.27 \sim 6.81 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (平均值为 $2.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 PFBA, 其余各污染因子检出质量浓度均值都小于 $1.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本次调查在杭州地区降雪中普遍检出以 PFOA 为主的 PFCs, 而这些检出的污染物通过融雪水进入土壤、地表水、地下水等各种生态系统, 可能会给区域生态环境带来负面影响。调查结果也揭示了杭州地区大气中广泛存在 PFCs 特别是 PFOA 的污染, 大气因素可能已成为当地人群和生态环境暴露 PFCs 的重要途径之一。

杭州市降雪中 PFCs 的百分含量(质量分数) 组成见图 2, 各 PFCs 平均百分含量由大至小依次为 $\text{PFOA} (68.6\%) > \text{PFBA} (15.7\%) > \text{PFPA} (6.27\%) > \text{PFHxA} (5.42\%) > \text{PFNA} (1.96\%) > \text{PFBS} (1.83\%) > \text{PFOS} (1.50\%)$ 。从中可知, 本研究区域降雪样品中 PFOA 占 $\sum$ PFCs 的 $58.8\% \sim 82.1\%$,

远高于其他检出 PFCs,显示 PFOA 为杭州地区降雪中 PFCs 的特征污染因子,也说明了区域内工业生产中使用的 PFCs 主要成分为 PFOA,这与对钱塘江地表水中 PFCs 的调查得出的结果相似^[22]. 在污染

因子组分特征上,与地表水略有差异的是 PFBA,相对于地表水其对降雪中 PFCs 污染贡献率较高,可能是由于其沸点相对较低而更易于进入大气环境导致的.

表 2 杭州降雪中 PFCs 污染水平¹⁾/ng·L⁻¹

Table 2 Pollution concentrations of PFCs in the snow samples from Hangzhou/ng·L⁻¹

采样点位	降雪量 /mm	PFCA						PFBA			Σ PFCs
		PFBA	PFPA	PFHxA	PFOA	PFNA	Σ PFCs	PFBS	PFOS	Σ PFCs	
S1	/	3.84	1.30	1.17	16.4	0.41	23.1	ND ¹	0.46	0.46	23.6
S2	42.1	2.32	1.44	0.86	12.2	0.28	17.1	0.80	0.30	1.10	18.2
S3	49.5	2.41	1.04	0.92	11.0	ND	15.4	0.47	0.32	0.79	16.2
S4	/	2.36	0.86	0.65	8.83	ND	12.7	0.40	0.37	0.77	13.5
S5	53.3	4.10	1.92	1.27	19.1	0.26	26.6	0.42	0.26	0.68	27.3
S6	/	1.56	0.66	0.49	10.8	ND	13.5	ND	0.16	0.16	13.7
S7	39.2	6.81	2.12	2.34	23.0	0.26	34.5	0.38	0.20	0.58	35.1
S8	38.8	1.46	0.67	0.55	6.39	ND	9.07	0.19	0.18	0.37	9.44
S9	46.0	0.85	0.56	0.36	3.40	ND	5.17	0.38	0.23	0.61	5.78
S10	50.2	0.27	ND	0.24	2.34	ND	2.85	ND	ND	ND	2.85
S11	49.8	0.44	ND	0.27	2.15	ND	2.86	ND	ND	ND	2.86
平均		2.40	0.96	0.83	10.5	0.30	14.8	0.28	0.23	0.50	15.3

1) “ND”表示未检出,统计时浓度以 0 计;“/”表示该点位未测量降水量

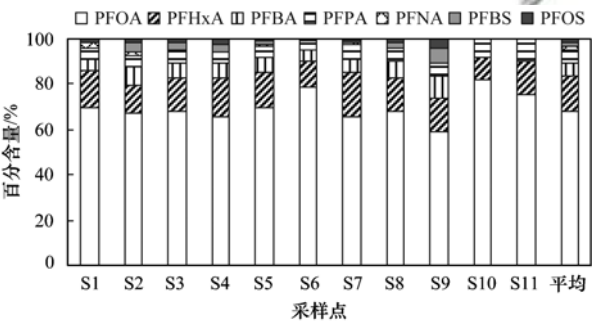


图 2 杭州降雪中 7 种 PFCs 的百分组成
Fig. 2 Percentage compositions of seven PFC species
in snow samples from Hangzhou

国内有不少学者及其团队在各地开展降雪中 PFCs 污染情况的研究:Liu 等^[23]分析测定了大连 2006 年 12 月降雪样品,检出多种 PFCs,其中 PFOS 和 PFOA 检出率均为 100%,检出的最主要全氟化合物 PFOS 的浓度范围是 26.9 ~ 545 ng·L⁻¹(平均值 145 ng·L⁻¹),其次是 PFOA 的浓度范围 8.08 ~ 65.8 ng·L⁻¹(平均值 24.7 ng·L⁻¹);而 Liu 等^[24]在沈阳 2007 年 3 月降雪样品中同样检出了以 PFOS 和 PFOA 为主的多种 PFCs,其中 PFOS 浓度范围是 ND ~ 51 ng·L⁻¹(平均值 5.4 ng·L⁻¹),PFOA 浓度范围是 0.82 ~ 13 ng·L⁻¹(平均值 3.3 ng·L⁻¹),降雪样品中 PFCs 的含量要比大连明显低很多;王杰明等^[16]对北京城区 2009 年 11 月降雪样品中 PFCs 污染特征进行了研究,检出了以 PFOA 为主的 9 种中短链 PFCs,其中 PFOA 质量浓度范围为 ND ~ 2.98

ng·L⁻¹(平均值为 0.847 ng·L⁻¹),PFOS 的浓度范围是 0.038 ~ 4.76 ng·L⁻¹(平均值 0.518 ng·L⁻¹). 本研究中,杭州市降雪样品中 PFOA 质量浓度范围为 2.15 ~ 23.0 ng·L⁻¹(平均值 10.8 ng·L⁻¹),PFOS 的质量浓度范围分别为 ND ~ 0.46 ng·L⁻¹(平均值 0.23 ng·L⁻¹). 和上述研究结果相比:杭州市降雪样品中 PFOA 浓度高于北京和沈阳,低于大连;而 PFOS 浓度则与北京相当,远低于大连和沈阳. 在国外也有不少相关报道,日本的 Salam 等^[25]对横滨 2006 年 2 月的降雪样品进行监测,检出 PFOA 和 PFOS 的质量浓度分别为 95.33 ng·L⁻¹和 0.16 ng·L⁻¹,PFOA 检出浓度远高于本研究,而 PFOS 的检出浓度与本研究相近. 除了降雪,雨水样品中 PFCs 也有不少报道,如 Loos 等^[26]考察了意大利北部 Maggiore 湖附近 4 次降雨中的 PFCs 含量,检出了 PFHpA、PFOA、PFOS、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA 这 7 种 PFCs,其中 PFOA 和 PFOS 浓度范围分别为 2.4 ~ 7.9 ng·L⁻¹(n = 4)和 3.3 ~ 16.7 ng·L⁻¹(n = 4). 现有研究报道表明不同地区的降雪样品中 PFCs 质量浓度及各单体的组成比例均有所差异,导致这种差异的原因可能是区域工业生产中使用的物质不同.

2.2 杭州降雪中 PFCs 污染空间分布特征

降雪量的不同,对从大气中沉降下来的污染物起到的稀释作用也会不一样,可能会对污染物空间

分布特征造成影响. 表 2 显示各采样点的降雪量为 38.8 ~ 53.3 mm, 未见明显的区域差异, 而采用 SPSS 软件统计的 $\sum$ PFCs 质量浓度与降雪量的 Spearman 相关系数为 -0.247, 也说明两者没有明显的统计相关, 因此笔者认为在本研究中降雪量差异不是影响污染物区域分布的主要因素. 从中可知, PFCs 在全部降雪样品中检出, 浓度最高点出现在位于富阳区的采样点 S7 ($35.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 最小值出现在位于建德市的 S10 和淳安县的 S11, 检出质量浓度分别为 $2.85 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 通过对数据的观察和分析, 可以发现杭州市城区雪样中的 PFCs 浓度要略高于郊县, 城区 7 个采样点除了位于景区的 S4 和 S6 外, 雪样中 PFCs 质量浓度均高于平均值, 而 4 个郊县采样点 (S8、S9、S10 和 S11) 雪样中 PFCs 质量浓度均低于平均值. PFCs 存在于多种日用品中, 在产品老化和磨损过程中可以被释放到空气中, 中心城区相对于郊县人口更加密集, 含 PFCs 日用品的消耗量也相对更高, 这可能是造成区域 PFCs 浓度水平略高的原因.

2.3 杭州降雪中 PFCs 各单体之间的相关性

杭州地区 11 个监测点降雪样品中检出的 PFCs 主要单体质量浓度相关关系见表 3. 其中 PFNA 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 ($r = 0.908, P < 0.01$)、PFBA 与 PFHxA ($r = 0.988, P < 0.01$)、PFBA 与 PFOA ($r = 0.958, P < 0.01$)、PFPA 与 PFHxA ($r = 0.903, P < 0.01$)、PFPA 与 PFOA ($r = 0.934, P < 0.01$)、PFHxA 与 PFOA ($r = 0.928, P < 0.01$). 而检出的 2 种 PFSA 相互之间及与各 PFCA 单体之间均无明显的相关性. PFBA、PFPA 和 PFHxA 均与主要污染成分 PFOA 具有显著的相关性, 说明这些化合物可能来自同一污染源, 这可能与 PFCs 相关产品生产过程、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 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 的 PFCA. 由于 PFCs 用途广泛、污染来源复杂, 而且降雪过程中及前后的各种气象条件也能够影响局部地区雪中污染物的浓度, 因此区域环境中 PFCs 污染来源的确定, 需要更加深入的 PFCs 环境行为研究的开展.

表 3 杭州降雪中各 PFC 单体之间的相关性分析¹⁾

Table 3 Pearson's correlation coefficient matrix for PFC concentrations in snow samples from Hangzhou							
	PFBA	PFPA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFBS	PFOS
PFBA	1	0.908**	0.988**	0.958**	/	0.010	0.111
PFPA		1	0.903**	0.934**	/	0.293	0.106
PFHxA			1	0.928**	/	0.036	0.036
PFOA				1	/	0.168	0.124
PFNA					1	/	/
PFBS						1	0.498
PFOS							1

1) ** 表示 $P < 0.01$; “/” 表示数据不足不参与统计

2.4 降雪对大气中 PFCs 的清除效果

杭州地区 2016 年 1 月 20 ~ 22 日连续降雪期间, 除了采集混合雪样进行上述分析外, 分别在 S2 和 S5 两个采样点同时采集分时段 (每天早上 09:00 至次日早上 09:00) 雪样进行分析, 监测结果如图 3 所示. 从中可以看出, 两个采样点降雪首日 $\sum$ PFCs 质量浓度均明显高于次日和第 3 d, 这与 Kwok 等^[27]对降水中 PFCs 的研究结果相似. 由于 PFCs 是水溶性的有机酸, 不仅能溶于云滴也能吸附在大气颗粒物的表面, 首日降雪样品中 $\sum$ PFCs 浓度较高, 是因为其包含了云内清除 (溶于在云滴中 PFCs 的雨除) 和云下清除 (吸附于大气颗粒物中的

PFCs 的冲刷) 两种效应从大气中沉降下来的 PFCs. 而随着降雪的持续, 云下清除的效应会逐渐降低, 导致了次日及第 3 d 降雪样品中 $\sum$ PFCs 质量浓度相比首日有所下降. 从图 3 还可以发现, 检出的 PFBA 和 PFPA 等两种短链 PFCs 的质量浓度随着降雪进程呈明显下降趋势, 说明区域大气环境中这两个污染因子主要吸附于云下大气颗粒物上. 监测数据表明, 两个采样点连续降雪过程中每批次样品均检出较高浓度 PFCs, 另外对比各批次雪样中污染组分的组成, 可发现 PFOA 均为主要污染因子且其污染占比随着降雪进程逐渐升高, 这些特征都提示了可能存在比较稳定的持续向区域大气环境输送以 PFOA

为主 PFCs 的污染源.

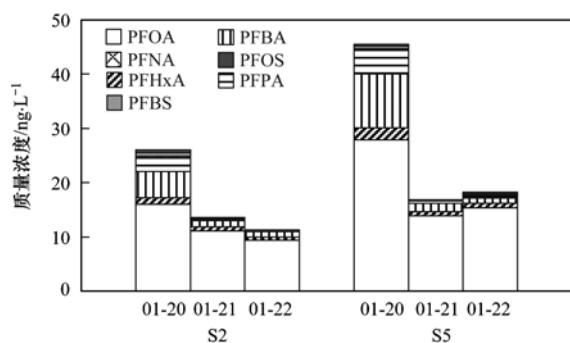


图3 第1~3 d的降雪样品 PFCs 浓度比较

Fig. 3 Comparison of PFCs concentrations in snow samples collected from the first through the third snow events

3 结论

本研究结果表明杭州地区城区降雪中广泛存在 PFCs 污染,有 7 种中、短链的 PFCs 不同程度地检出,包括两种 PFSA 和 5 种 PFCAs,主要残留单体为 PFOA. $\sum$ PFCs 质量浓度范围为 $2.85 \sim 35.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 PFOA 质量浓度范围 $2.15 \sim 23.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFOS 为 $\text{ND} \sim 0.46 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与国内外其它地区相比杭州降雪中 PFOA 含量居于中等水平,PFOS 含量则处于相对较低水平.本次调查,在研究区域降雪中普遍检出以 PFOA 为主较高浓度的 PFCs,表明湿沉降已经成为当地土壤、地表水和地下水等生态系统 PFCs 污染一个不可忽视的污染源,也进一步反映了区域大气中广泛存在 PFCs 特别是 PFOA 的污染,大气因素可能已成为当地人群和生态环境暴露 PFCs 的重要途径之一.连续降雪过程分时段样品监测结果则提示可能存在比较稳定的持续向区域大气环境输送以 PFOA 为主 PFCs 的污染源.建议加强对杭州市干、湿沉降及环境空气等各种环境介质中 PFCs 污染的连续监测工作,查明污染源并制定切实措施防止 PFCs 的进一步污染.

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] 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.
- [4] Giesy J P, Naile J E, Khim J S, *et al.* Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals [A]. In: Whitacre D M (Ed.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [M]. New York: Springer, 2010, **202**: 1-52.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Senthilkumar 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.
- [8] 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.
Zhang D W, Wang D G, Zhang L, *et al.* A study on the perfluorinated compounds pollution in Meiliang Bay, Taihu Lake [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32** (12): 2978-2985.
- [9] 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.
Higashiguchi T, Shi J H, Zhang H, *et al.* Distribution of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in water and the sediment in Fenhe River, Shanxi Province [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(11): 4211-4217.
- [10] 张鸿, 赵亮, 何龙, 等. 不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2698-2704.
Zhang H, Zhao L, He L, *et al.* Pollution fingerprints and sources of perfluorinated compounds in surface soil of different functional areas [J]. *Environmental Science*, 2014, **35** (7): 2698-2704.
- [11] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 327-332.
Li F S, Ni H, Huang H Y, *et al.* Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in urban soil from part of cities in Anhui Province, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (1): 327-332.
- [12] 何鹏飞, 张鸿, 李静, 等. 深圳市大气中全氟化合物的残留特征[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1240-1247.
He P F, Zhang H, Li J, *et al.* Residue characteristics of perfluorinated compounds in the atmosphere of Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1240-1247.
- [13] UENP. UNEP/POPS/COP. 47 SC- 4/17. Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride [A]. In: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [C]. 2009/5; COP. 4, Geneva.
- [14] Shoeib M, Harner T, Vlahos P. Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(24): 7577-7583.
- [15] Stock N L, Furdai V I, Muir D C G, *et al.* Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2007, **41**(10): 3529-3536.
- [16] 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.
Wang J M, Pan Y Y, Shi Y L, *et al.* Perfluorinated compounds in snow from downtown of Beijing, China[J]. Scientia Sinica Chimica, 2011, **41**(5): 900-906.
- [17] Kim S K, Kannan K. Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(24): 8328-8334.
- [18] Zhang L, Liu J G, Hu J X, *et al.* The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China [J]. Environmental Pollution, 2012, **165**: 193-198.
- [19] 李飞, 曾庆玲, 沈春花, 等. 上海市市政污水中全氟有机酸污染特征[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(9): 1602-1612.
Li F, Zeng Q L, Shen C H, *et al.* Pollution profiles of perfluorinated acids in municipal sewage in Shanghai, China[J]. China Environmental Science, 2012, **32**(9): 1602-1612.
- [20] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(10): 3040-3047.
Piao H T, Chen S, Jiao X C, *et al.* Geographical distribution of perfluorinated compounds in waters along the Grand Canal during wet season[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(10): 3040-3047.
- [21] 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.
Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Simultaneous determination of sixteen perfluorinated organic compounds in surface water by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, **32**(5): 472-476.
- [22] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 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[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4471-4478.
Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Residue concentration and distribution characteristics of perfluorinated compounds in surface water from Qiantang River in Hangzhou section [J]. Environmental Science, 2015, **36**(12): 4471-4478.
- [23] Liu W, Jin Y H, Quan X, *et al.* Perfluorosulfonates and perfluorocarboxylates in snow and rain in Dalian, China [J]. Environment International, 2009, **35**(4): 737-742.
- [24] Liu W, Dong G H, Jin Y H, *et al.* Occurrence of perfluoroalkyl acids in precipitation from Shenyang, China [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, **54**(14): 2440-2445.
- [25] Salam M A, Hossain M S, Haq M A, *et al.* deposition flux of perfluorinated compounds in wet deposition samples in Yokohama, Japan [J]. Journal of Bio-Science, 2011, **17**: 7-12.
- [26] Loos R, Wollgast J, Huber T, *et al.* Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, **387**(4): 1469-1478.
- [27] Kwok K Y, Taniguchi S, Yeung L W Y, *et al.* Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and several other countries [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(18): 7043-7049.

CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated MgCl_2 Solution	LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i> (3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Changzhou City	GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i> (3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China	JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i> (3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China	WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i> (3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck	XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i> (3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System	SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i> (3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM	WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port	HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i> (3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols	LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i> (3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities	LU Hui-jie (3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River	NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i> (3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer	WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo	XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i> (3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin	ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario	LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i> (3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance	LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i> (3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed	E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i> (3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination	LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i> (3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process	ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i> (3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River	XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i> (3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll <i>a</i> and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir	SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i> (3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms	WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i> (3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake	ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology	ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i> (3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora	MENG Ting, YANG Hong (3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource	HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i> (3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture	WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i> (3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater	LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i> (3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX	ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue	KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i> (3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space	WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i> (3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR	ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System	WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process	WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i> (3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge	TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i> (3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge	LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes	HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo (3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field	ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia	ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-pei, SUN Yi-fei, <i>et al.</i> (3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils	XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (3473)
Effects of CaCO_3 Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil	GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i> (3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil	WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors	ZHANG Yan-jun (3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications	WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i> (3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium	ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i> (3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation	WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i> (3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting	YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China	LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun (3544)