ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第36卷 第6期
2015年6月15日

目 次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析 …… 徐彬,张泽锋,李艳伟,秦鑫,缪青,沈艳(1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响 …… 于兴娜,马佳,朱彬,王红磊,严殊祺,夏航(1919)
南京北郊冬季霾天 $PM_{2.5}$ 水溶性离子的污染特征与消光作用研究 …… 周瑶瑶,马嫣,郑军,崔芬萍,王荔(1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系 …… 李梦,唐贵谦,黄俊,刘子锐,安俊琳,王跃思(1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征 …… 莫梓伟,牛贺,陆思华,邵敏,勾斌(1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析 …… 朱兆洲,李军,王志如(1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征 …… 薛亦峰,闫静,田贺忠,熊程程,李敬东,吴晓清,王玮,朱家昕(1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征 …… 胡月琪,马召辉,冯亚君,王琛,陈圆圆,何明(1966)
燃煤电厂湿烟囱降雨成因分析 …… 欧阳丽华,庄烨,刘科伟,陈振宇,顾鹏(1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究 …… 谭增强,牛国平,陈晓文,安振(1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露 …… 李岫雯,曾辉,倪宏刚(1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳 …… 黄柯,刘刚,周丽敏,李久海,徐慧,吴丹,洪蕾,陈惠雨,杨伟宗(1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能 …… 王兵,王晓燕,牛香,张维康,汪金松(2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率:波长和催化剂的影响 …… 方雪慧,赵洁,舒莉,高永,叶招莲(2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析 …… 刘洋洋,沈芳,李秀珍(2019)
深圳近岸海域全氟化合物的污染特征 …… 刘宝林,张鸿,谢刘伟,刘国卿,王艳萍,王鑫璇,李静,董炜华(2028)
杭州西湖"香灰土"沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义 …… 李静,朱广伟,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军(2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价 …… 黄莹,李永霞,高甫威,徐民民,孙博,王宁,杨健(2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应 …… 万由鹏,尹魁浩,彭盛华(2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系 …… 张磊,蔚建军,付莉,周川,Douglas G. Haffner(2061)
藻华聚集的环境效应:对漂浮植物水葫芦光合作用的影响 …… 包先明,顾东祥,吴婷婷,石祖良,刘国锋,韩士群,周庆(2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究 …… 李超,王丹,杨金燕,王燕,丁士明(2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征 …… 肖时珍,蓝家程,袁道先,王云,杨龙,敖向红(2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义 …… 李广,章新平,张立峰,王跃峰,邓晓军,杨柳,雷超桂(2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征 …… 张小娟,宋维峰,吴锦奎,王卓娟(2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究 …… 黄俊杰,沈庆然,李田(2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究 …… 丁春生,马海龙,傅洋平,赵世督,李东兵(2116)
三维花状结构 α-FeOOH 协同 H_2O_2 可见光催化降解双氯芬酸钠 …… 许俊鸽,李云琴,黄华山,苑宝玲,崔浩杰,付明来(2122)
UV/H_2O_2 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素 …… 冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,李华杰,刘翔,周方(2129)
钯掺 TiO_2 光催化降解全氟辛酸 …… 刘晴,喻泽斌,张睿涵,李明洁,陈颖,王莉,匡瑜,张搏,朱有慧(2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7 …… 吴朋,吴军,高士祥,孙成,蒋正方(2147)
纳米 Fe_3O_4/ CeO_2-H_2O_2 非均相类 Fenton 体系对3,4-二氯三氟甲苯的降解 …… 孙正男,杨琦,纪冬丽,郑琳(2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe^0 及降解水中 TCE 的研究 …… 樊文井,成岳,余淑贞,范小丰(2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究 …… 祁文智,王凡,王辉,施钦,逄磊,卞兆勇(2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制 …… 肖少丹,刘露,姜理英,陈建孟(2175)
锆-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性 …… 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,王虹(2185)
聚(丙烯酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附 …… 张娈娈,廖运文,高和军,王忠志,帅超(2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径 …… 杨敏,李亚明,魏源送,吕鑑,郁达伟,刘吉宝,樊耀波(2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究 …… 孙衍卿,孙震,张景来(2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征 …… 张海芹,王翻翻,李月寒,陈重军,沈耀良(2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素 …… 贾瑞来,魏源送,刘吉宝(2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究 …… 雍佳君,成小英(2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析 …… 王润芳,王琴,张红,齐崚(2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应 …… 王佳楠,石妍云,郑力燕,王喆,蔡章,刘杰(2245)
Shewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化 …… 司友斌,孙林,王卉(2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响 …… 马微,鲍艳宇(2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响 …… 禄兴丽,廖允成(2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化 …… 李晓燕,张舒婷(2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染特征 …… 李彬,吴山,梁金明,梁文立,陈桂贤,李拥军,杨国义(2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟 …… 张云惠,刘伟健,程芳芳,熊冠男,杨笑寒,王歆,陶澍,邢宝山,刘文新(2292)
生物炭输入对土壤本体有机碳矿化的影响 …… 陈威,胡学玉,陆海楠(2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用 …… 曾炜铨,宋波,袁立竹,黄宇妃,伏凤艳(2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制 …… 曾燕君,周志军,赵秋香(2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价 …… 杨阳,蔡怡敏,白艳莹,陈卫平,杨秀超(2320)
《环境科学》征订启事(1965) 《环境科学》征稿简则(2115) 信息(1925, 2076, 2084, 2146)

深圳近岸海域全氟化合物的污染特征

刘宝林[1,2,3], 张鸿[1 *], 谢刘伟[1], 刘国卿[1], 王艳萍[2], 王鑫璇[2], 李静[1], 董炜华[3]
(1. 深圳大学物理科学与技术学院, 深圳 518060; 2. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457; 3. 长春师范大学化学学院, 长春 130021)

摘要: 为探究深圳近岸海域全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)的污染特征, 2013 年 9 月采集了深圳近岸(离岸 > 2km)10 份表层海水和 7 份表层沉积物. 采用固相萃取分离、富集, 结合高效液相色谱-质谱联用的方法测定了其中 16 种 PFCs 的含量. 结果表明, 表层海水中有 10 种 PFCs 不同程度地检出, 包括 C_4、C_6 和 C_8 全氟磺酸盐(perfluorinated sulfonates, PFSAs)和 C_5 ~ C_{11} 全氟羧酸(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs). $\sum$PFCs 质量浓度范围在 1.74 ~ 14.7 ng·L^{-1}之间, 其中 PFBS、PFOS 和 PFOA 是主要的 PFCs. $\sum$PFCs 质量浓度分布呈西高东低的态势, 伶仃洋和深圳湾 $\sum$PFCs 质量浓度显著高于大亚湾和大鹏湾($P < 0.05$), 距岸越远 $\sum$PFCs 质量浓度越低. 表层海水中 PFCs 可能主要来自于近岸污水的排放以及河流入海的输入. 表层沉积物中有 8 种 PFCs 不同程度地检出, 包括 C_6 和 C_8 PFSAs 和 C_5, C_6, C_8 ~ C_{11} PFCAs. $\sum$PFCs 含量范围在 2.22 ~ 2.62 μg·kg^{-1}之间, 其中 PFOS 是主要的 PFCs. $\sum$PFCs 含量变化很小, 可能主要来自对上覆海水中 PFCs 的吸附. 沉积物吸附 PFCs 的能力随碳链长度增加而增强, 且相同碳链长度的情况下, PFSAs 较 PFCAs 更易于被吸附. 此外, 不同近岸海域 PFCs 质量浓度比较结果表明, 深圳近岸海域表层海水 PFBS 污染较为严重, 而沉积物 PFOS 含量与其他海域相差不大.

关键词: 全氟化合物; 近岸海域; 空间分布; 分配系数; 来源解析
中图分类号: X834 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2015)06-2028-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.06.016

Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen

LIU Bao-lin[1,2,3], ZHANG Hong[1 *], XIE Liu-wei[1], LIU Guo-qing[1], WANG Yan-ping[2], WANG Xin-xuan[2], LI Jing[1], DONG Wei-hua[3]
(1. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 3. College of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130021, China)

Abstract: In order to explore the pollution characteristics of perfluorinated compounds (PFCs), 10 surface seawaters and 7 surface sediments were collected in offshore marine area of Shenzhen (offshore distance > 2km) in September 2013. All the samples were prepared by solid-phase extraction and analyzed using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The results showed that 10 PFCs, including C_4, C_6 and C_8 perfluorinated sulfonates (PFSAs) and C_5-C_{11} perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) were detected in the surface waters. $\sum$PFC concentrations ranged from 1.74 ng·L^{-1} to 14.7 ng·L^{-1} with PFBS, PFOS and PFOA being the dominant compounds. The spatial distribution of $\sum$PFC concentrations displayed the characteristic of "the west being higher than the east", with $\sum$PFC concentrations of Lingding Sea and Shenzhen Bay being higher than those of Daya Bay and Dapeng Bay ($P < 0.05$). The farther the sampling location was from the shore, the lower the $\sum$PFC concentrations were. Direct sewage emissions and rivers emptying into the sea might be the primary sources of PFCs in the surface seawaters. 8 PFCs, including C_6 and C_8 PFSAs and C_5, C_6, and C_8-C_{11} PFCAs were detected in the surface sediments. $\sum$PFC concentrations ranged from 2.22 μg·kg^{-1} to 2.62 μg·kg^{-1} with PFOS being the dominant compounds. There was a small change of $\sum$PFC concentrations in surface sediments, which might be contributed by the adsorption from overlying water. The adsorption of PFCs on sediment significantly increased with the increasing length of carbon chain, and the adsorption of PFSA was higher than that of PFCA with the same length of carbon chain as PFSA. Additionally, the comparison with other seawater PFC measurements showed high PFBS pollution in this study, whereas the level of PFOS in sediment was close to those of other studies.

Key words: perfluorinated compounds; offshore marine area; spatial distribution; partition coefficient; source appointment

收稿日期: 2014-12-03; **修订日期**: 2015-01-07
基金项目: 国家自然科学基金项目(11275130, 31200407); 吉林省教育厅"十二五"科学技术项目(吉教科合字[2014]第 518 号)
作者简介: 刘宝林(1982 ~), 男, 博士后, 讲师, 主要研究方向为持久性污染物的环境地球化学行为, E-mail: liubaolin1213@163.com
* 通讯联系人, E-mail: zhangh@szu.edu.cn

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类难以降解的持久性有机污染物,其在全球范围的水体[1]、大气[2]、土壤[3]、生物体[4]等各种基质中均有一定的检出. 由于具有优良的热稳定性和表面活性,PFCs 广泛地应用于纺织、皮革、造纸、电镀等行业的生产中[5,6]. PFCs 可伴随生产过程和产品使用过程释放到环境中. 与全氟羧酸(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs)和全氟磺酸盐(perfluorinated sulfonates, PFSAs)化合物相比,全氟磺酰胺类和全氟调聚醇类因具有低水溶性和高挥发性而更易进入大气中,通过大气光化学反应及干、湿沉降进入地表水、土壤等环境基质进一步发生各种化学反应降解成较为稳定的 PFCAs 和 PFSAs[7~10],因此,PFCAs 和 PFSAs 往往是除大气以外其他环境基质中 PFCs 污染调查时研究的重点.

作为 PFCs 前体,全氟辛基磺酰氟(perfluorooctyl sulfonyl fluoride, POSF)的生产已有 40 多年的历史. 其广泛地应用于电化学氟化生产中. 到 2002 年为止,估计约有96 000 t POSF 用于生产中[11]. 由于其代谢的 PFCs 具有很强的生物累积性[12],自 2002 年起 3M 公司已逐步停止 POSF 的生产,但其他相关的 PFCs 仍在不断生产[13]. 近 10 年来,PFSF 的生产已由北美和欧盟转向我国. 2004 年至 2006 年,我国 POSF 的产量增加了 4 倍[14],当时每年的产量超过 200 t[15],其中约 100 t 出口到南美以及部分欧洲地区[15]. 因此,研究我国 PFCs 的环境污染问题是十分必要的.

目前,关于水体 PFCs 污染的研究主要围绕着经济发达地区的内陆河流、河口及城市污水处理厂排放的废水[16,17],关于海洋中 PFCs 的来源、分布和环境行为的报道较少[18]. 现有的关于我国海洋环境 PFCs 的污染的报道主要集中在香港周边海域[19]、大连湾[20]、东南沿海[14]和北渤海[21],但这些报道都基于表层海水中 PFCs 的研究,并未对海洋沉积物 PFCs 的污染状况和 PFCs 在海水-沉积物上的分配进行深入探讨. 深圳地处广东省南部,为华南地区的第二大城市,毗邻香港. 其近岸海域 PFCs 污染状况近年来鲜有报道. 本研究以深圳近岸海域大亚湾、大鹏湾、深圳湾和伶仃洋为研究海域,分别采集 10 份表层海水和 7 份表层沉积物,分析 PFCs 的含量,探讨其污染特征、来源及在水-固相间的分配,以期为我国 PFCs 的污染状况和控制提供重要参考数据.

1　材料与方法

1.1　试剂与标样

本研究实验所需标样购自加拿大 Wellington 公司,包括 16 种 PFCs 外标和 8 种 PFCs 内标,具体见表 1. 甲醇(色谱纯)购自美国 J. T. Baker 公司,甲酸(96%,色谱纯)和醋酸铵(色谱纯)购自美国 Dikma 公司,氨水(优级纯)购自比利时 Acros 公司,Qasis WAX 固相萃取柱(6 cm^3,150 mg)购自美国 Waters 公司,实验用水为电阻率 18.2 MΩ·cm的超纯水.

1.2　样品的采集和预处理

2013 年 9 月乘船在深圳距岸 2 km 以外近岸分别采集 10 份表层海水(0 ~ 20 cm)和 7 份表层沉积物(0 ~ 10 cm). 采样站位距岸 2 km 以上,具体采样点见图 1. 每份表层水样以不锈钢桶进行采集,采样量约为 2 L,采集后的水样装入聚丙烯瓶中. 每份表层沉积物样品以不锈钢抓斗采泥器进行采集,每份样品采样量约为 1 kg,采集后装入聚丙烯密实袋中. 所有的采样工具和承装袋预先用甲醇和超纯水清洗,装样前再用海水清洗. 水样运回实验室后在 4℃下避光保存,沉积物样品冷冻干燥后,研磨,过 0.15 mm 孔径筛,装入聚丙烯袋于 -20℃保存,待分析.

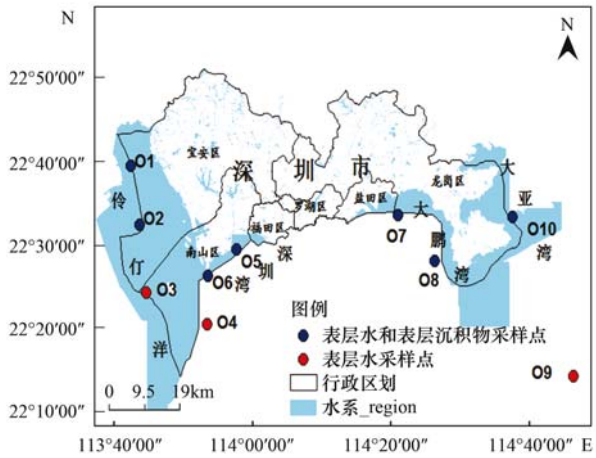

图 1　深圳近岸海域采样点分布示意

Fig. 1　Distribution of sampling sites in the offshore marine area of Shenzhen

1.3　样品提取

水样和沉积物中 PFCs 的提取方法分别参见文献[22, 23]. 简言之,取 1 L 水样经 0.45 μm 孔径滤膜进行过滤,滤后水样以 2% 甲酸溶液调节 pH 至 3,加入 5 ng 内标物,上固相萃取柱,先后以 2%

甲酸溶液、2% 甲酸甲醇溶液(1∶1)、甲醇溶液淋洗,后用9%氨水甲醇溶液洗脱,用氮气吹干后以甲醇定容至 1 mL,待测. 取 1 g 混匀沉积物样品于离心管中,加 5 ng 内标和 10 mL 甲醇,振荡提取,超声萃取并离心,重复提取两次后合并上清液于 50 mL 离心管中,以氮气吹干并加入 8 mL 2% 甲酸溶液和 42 mL 超纯水,上固相萃取柱进行萃取,萃取方式和后续步骤与水样 PFCs 提取方式相同.

1.4 仪器分析

PFCs 分析测定采用液相色谱质谱联用仪(HPLC-MS/MS)测定,液相色谱为 Agilent technologies 1290,质谱为 QTRAP 5500 三重四级杆串联质谱系统(美国 AB 公司),色谱柱为 Agilent poroshell 120 EC-C_{18}(100 ×2.1 mm, 2.7 μm). HPLC 系统的修正方法见文献[24]以消除仪器空白的干扰. 流动相 A 选择 5 mmol·L^{-1}醋酸铵水溶液,流动相 B 选择 5 mmol·L^{-1}醋酸铵甲醇溶液,流速为 0.2 mL·min^{-1},进样体积10 μL. 采用二元梯度洗脱方式,洗脱程序为:0 ~3 min,流动相 A 由 90% 降至 30%,流动相 B 由 10% 升至 70%;3 ~13 min,流动相 A 由 30% 降至 0%,流动相 B 由 70% 升至 100%;13 ~14 min,流动相 A 由 0% 升至 90%,流动相 B 由 100% 降至 10%;14 ~20 min,流动相 A 保持在 90%,流动相 B 保持在 10%. 质谱条件为:采用电喷雾离子源(ESI),负离子扫描方式,多反应监测模式(MRM),离子源温度为 500℃,离子喷雾电压为 -4 500 V,气帘压力为 276 kPa,雾化气压力为 414 kPa,去溶剂压力为 276 kPa,内标法定量,质谱定量母离子/子离子(*m/z*)对见表 1,其他质谱参数见文献[25].

1.5 质量保证与质量控制

为保证实验结果的准确性,本实验所用实验器皿均选择聚丙烯材质,使用前用甲醇和超纯水淋洗. 为避免样品提取过程中的外源性污染,每批样品(3 ~4 个)进行全程空白实验,实验基质为超纯水和以甲醇淋洗后的表层沉积物. 所有实验空白基质中 PFCs 含量均低于仪器检测限(instrument detection limits, IDLs)或未检出(not detected, n. d.). 采用基质工作曲线-内标法定量,分别以 3 倍和 10 倍信噪比(signal-to-noise ratio, S/N)确定目标分析物的 IDLs 和方法定量限(method quantification limits, MQLs). 16 种 PFCs 在水样和沉积物中的 IDLs 和 MQLs 及加标回收率列于表 2.

表 1 实验分析标样及 MS/MS 的母/子离子对

Table 1 Standard samples for analysis and precursor and product ions for the MS/MS detection

分析物	首字母缩写词	分子式	母/子离子(*m/z*)
全氟戊酸 Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C_4F_9COOH	262.825/218.9
全氟己酸 Perfluorohexanoic acid	PFHxA	$C_5F_{11}COOH$	312.934/268.8
全氟庚酸 Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$C_6F_{13}COOH$	362.950/318.9
全氟辛酸 Perfluorooctanoic acid	PFOA	$C_7F_{15}COOH$	412.987/368.9
全氟壬酸 Perfluorononanoic acid	PFNA	$C_8F_{17}COOH$	462.908/418.9
全氟癸酸 Perfluorodecanoic acid	PFDA	$C_9F_{19}COOH$	512.876/469.0
全氟十一酸 Perfluoroundecanoic acid	PFUdDA	$C_{10}F_{21}COOH$	562.865/519.0
全氟十二酸 Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	$C_{11}F_{23}COOH$	612.991/568.9
全氟十三酸 Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	$C_{12}F_{25}COOH$	663.094/618.9
全氟十四酸 Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	$C_{13}F_{27}COOH$	713.036/669.0
全氟十六酸 Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	$C_{15}F_{31}COOH$	812.840/769.1
全氟十八酸 Perfluorooctadecanoic acid	PFODA	$C_{17}F_{35}COOH$	912.870/869.0
全氟丁烷磺酸盐 Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$C_4F_9SO_2O^-$	298.877/79.8
全氟己烷磺酸盐 Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$C_6F_{13}SO_2O^-$	398.894/79.8
全氟辛烷磺酸盐 Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$C_8F_{17}SO_2O^-$	498.971/89.7
全氟癸烷磺酸盐 Perfluorodecane sulfonate	PFDS	$C_9F_{19}SO_2O^-$	598.896/79.5
$^{13}C_2$-全氟己酸 Perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)hexanoic acid	[$^{13}C_2$]-PFHxA	$C_4F_9[2\text{-}^{13}C]F_2{}^{13}COOH$	314.891/269.9
$^{13}C_4$-全氟辛酸 Perfluoro-*n*-[1,2,3,4-$^{13}C_4$]octanoic acid	[$^{13}C_4$]-PFOA	$C_4F_9[2,3,4\text{-}^{13}C_3]F_6{}^{13}COOH$	416.978/371.8
$^{13}C_5$-全氟壬酸 Perfluoro-*n*-[1,2,3,4,5-$^{13}C_5$]nonanoic acid	[$^{13}C_5$]-PFNA	$C_4F_9[2,3,4,5\text{-}^{3}C_4]F_8{}^{13}COOH$	467.907/423.0
$^{13}C_2$-全氟癸酸 Perfluoro-*n*-[1,2-$^{13}C_2$]decanoic acid	[$^{13}C_2$]-PFDA	$C_8F_{17}{}^{13}CF_2{}^{13}COOH$	514.944/469.8
$^{13}C_2$-全氟十一酸 Perfluoro-*n*-[1,2-$^{13}C_2$]undecanoic acid	[$^{13}C_2$]-PFUdDA	$C_9F_{19}{}^{13}CF_2{}^{13}COOH$	564.959/519.8
$^{13}C_2$-全氟十二酸 Perfluoro-*n*-[1,2-$^{13}C_2$]dodecanoic acid	[$^{13}C_2$]-PFDoDA	$C_{10}F_{21}{}^{13}CF_2{}^{13}COOH$	614.913/569.9
$^{18}O_2$-全氟己烷磺酸 Perfluoro-1-hexane[$^{18}O_2$]sulfonate	[$^{18}O_2$]-PFHxS	$C_6F_{13}S[^{18}O_2]O^-$	402.981/83.9
$^{13}C_4$-全氟辛烷磺酸 Perfluoro-1-[1,2,3,4-$^{13}C_4$]octanesulfonate	[$^{13}C_4$]-PFOS	$C_4F_9[1,2,3,4\text{-}^{13}C_4]F_8SO_2O^-$	502.899/79.5

表 2　调查基质中仪器检测限、方法定量限和加标回收率

Table 2　Instrument detection limits (IDLs), method quantification limits (MQLs) and recoveries in the investigated matrices

PFCs	表层海水 (n=3)			表层沉积物 (n=3)		
	Recovery (%) ± SD	IDLs /ng·L^{-1}	MQLs /ng·L^{-1}	Recovery (%) ± SD	IDLs /μg·kg^{-1}	MQLs /μg·kg^{-1}
PFPeA	108 ± 5	0.039 7	0.132	113 ± 2	0.013 4	0.044 8
PFHxA	92.1 ± 2.4	0.026 6	0.088 7	103 ± 2	0.009 20	0.030 7
PFHpA	90.3 ± 6.1	0.018 2	0.060 5	96.2 ± 7.8	0.009 47	0.031 6
PFOA	102 ± 1	0.036 3	0.121	93.2 ± 2.3	0.022 1	0.073 7
PFNA	91.2 ± 1.5	0.014 8	0.049 4	92.8 ± 1.2	0.011 5	0.038 3
PFDA	92.3 ± 1.5	0.022 4	0.074 6	110 ± 12	0.011 8	0.039 3
PFUdA	93.1 ± 2.2	0.015 4	0.051 3	93.5 ± 6.1	0.012 9	0.042 9
PFDoA	96.5 ± 1.4	0.017 2	0.057 2	134 ± 12	0.013 2	0.044 0
PFTrDA	76.7 ± 12.3	0.014 6	0.048 8	113 ± 13	0.019 2	0.063 9
PFTeDA	69.1 ± 11.3	0.029 7	0.099 0	91.2 ± 11.3	0.023 3	0.077 8
PFHxDA	72.4 ± 21.6	0.021 9	0.073 0	78.1 ± 22.0	0.286	0.952
PFODA	115 ± 11	0.047 6	0.159	69.6 ± 11.2	0.952	3.18
PFBS	103 ± 2	0.012 0	0.040 1	103 ± 13	0.008 17	0.027 2
PFHxS	98.1 ± 2.1	0.012 7	0.042 2	108 ± 12	0.005 91	0.019 7
PFOS	102 ± 2	0.006 91	0.023 0	109 ± 1	0.004 03	0.013 4
PFDS	104 ± 4	0.009 39	0.031 3	103 ± 4	0.004 01	0.013 4

1.6　统计分析

数据采用 IBM SPSS 20.0(美国 IBM 公司)和 Origin 9.0(美国 Origin 公司)软件进行统计分析. 统计分析时,若 PFCs 含量低于 IDLs 或未检出时,其含量数值以 0 表示; 若 PFCs 含量高于 IDLs 而低于 MQLs,其数值以 1/2 MQLs 表示[26].

2　结果与讨论

2.1　表层海水中 PFCs 的质量浓度

表层海水中检测了 16 种 PFCs,有 10 种不同程度地检出,分别为 PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxS 和 PFOS. 其中,PFOA、PFNA、PFBS、PFHxS 和 PFOS 100% 检出. 检出的 10 种 PFCs 的质量浓度统计结果及其组成与空间分布分别示于图 2(a)和图 3(a). 深圳近岸海域表层海水 $\sum$PFCs 质量浓度范围在 1.74 (O10) ~ 14.7 (O5) ng·L^{-1}之间. 伶仃洋、深圳湾 $\sum$PFCs 质量浓度显著高于大亚湾、大鹏湾(P < 0.05),呈西高东低的分布态势,且距岸越远 $\sum$PFCs 质量浓度越低[图 3(a)]. 这与河流入海的 PFCs 输入有关. 西部海域的入海河流主要为珠江和东宝河,由于它们主要流经广州、东莞和深圳,这些城市排放的工业废水和生活污水使河流本身具有高浓度的 PFCs[27],这些河流入海后导致伶仃洋、深圳湾表层海水 PFCs 质量浓度较高. 而汇入大亚湾的河流主要为流经惠州的淡水河,惠州为旅游型城市,大亚湾也建成了风景区,这些区域受工业排污影响较小,因而其近海域 PFCs 污染程度也较低. 受洋流的稀释以及吸附、降解和生物富集作用,进入海洋的 PFCs 质量浓度随离岸距离的增加逐渐降低.

PFBS、PFOS 和 PFOA 是表层海水 3 种主要的 PFCs,平均质量浓度分别为 2.57、1.32 和 1.30 ng·L^{-1}. 在中国的部分河流和海洋 PFCs 质量浓度研究中,PFOA 和 PFOS 均为主要 PFCs[22, 26~30],但近年来我国部分内陆水体[31]、海洋[14] PFCs 质量浓度研究表明,PFBS 替代 PFOS 成为入海口上游河流和表层海水中主要的 PFSA,本研究也与之相符. 这主要与 *N*-甲基全氟丁基磺基乙醇胺(*N*-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, MeFBSE)及其他相关的全氟四碳化合物的增产有关[14],这些产品是在 2002 年 3M 公司逐步淘汰生产 POSF 后引入的[32]. PFOA(0.296 ~ 2.05 ng·L^{-1})是表层海水质量浓度最高的 PFCA,其次为 PFNA(0.411 ~ 0.697 ng·L^{-1})、PFPeA (< 0.039 7 ~ 0.932 ng·L^{-1})、PFUdA(n. d. ~ 0.467 ng·L^{-1})、PFHxA (< 0.026 6 ~ 0.901 ng·L^{-1})、PFUdA(n. d. ~ 0.467 ng·L^{-1})和 PFHpA (< 0.018 2 ~ 0.337 ng·L^{-1}),12 碳链以上的 PFCAs 未检出.

从 PFCs 组成上看,表层海水中 PFBS 所占比例最高,为 20.9% ~ 46.9% (均值为 32.5%),其次为 PFOS (12.0% ~ 35.5%, 均值为 21.9%)、PFOA (14.7% ~ 21.7%, 均值为 19.0%)、PFNA (4.36%

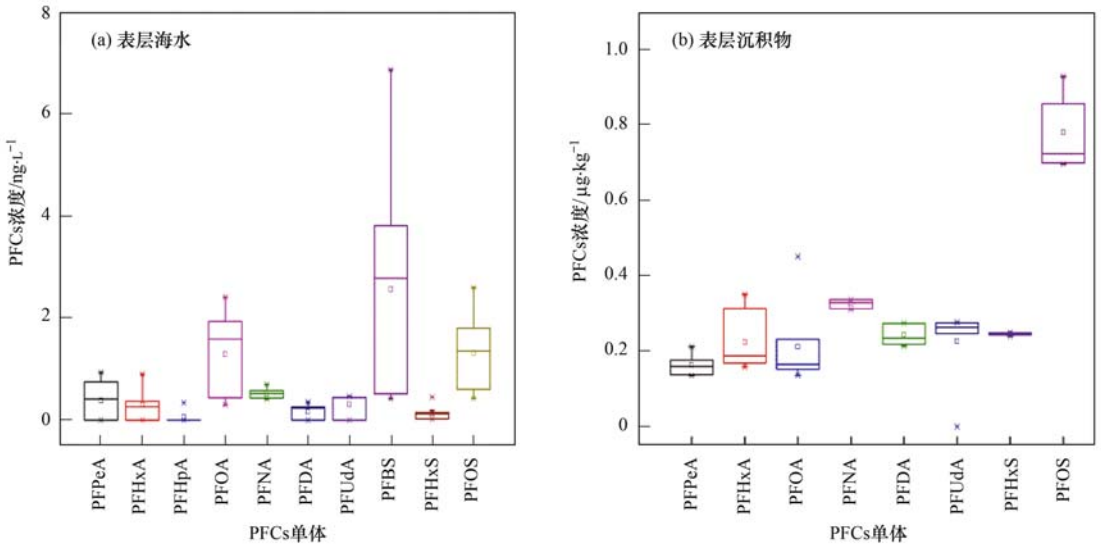

图 2 表层海水和表层沉积物 PFCs 含量

Fig. 2 Concentrations of PFCs in surface seawaters and surface sediments

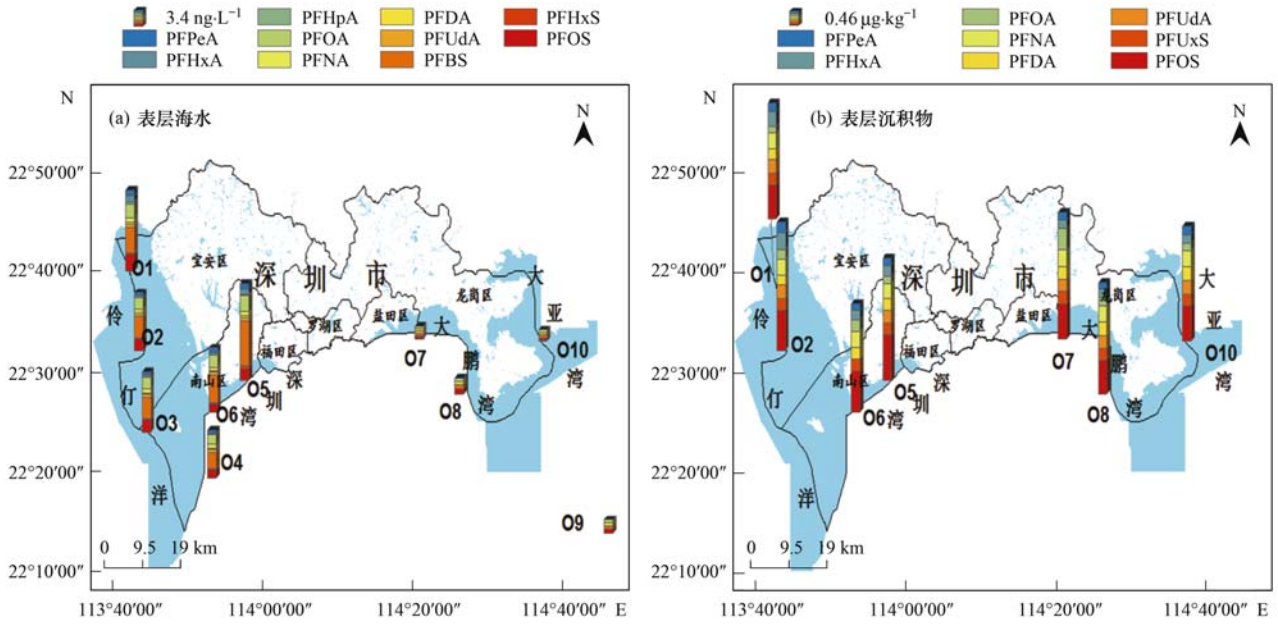

图 3 表层海水和表层沉积物 PFCs 的组成和空间分布

Fig. 3 Composition and spatial distribution of PFCs in surface seawaters and surface sediments

~24.0%,均值为 11.8%). 其他 PFCs 单体所占比例较低,平均质量浓度所占 ∑PFCs 比例小于 5%.

2.2 表层沉积物中 PFCs 的含量

表层沉积物中检测的 16 种 PFCs,有 8 种不同程度检出,包括 PFPeA、PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFHxS 和 PFOS. 除 PFUdA 外,其他 PFCs 100% 检出. 8 种检出的 PFCs 含量统计结果及其组成与空间分布见图 2(b)和 3(b). 与表层海水 ∑PFCs 的质量浓度分布不均不同,表层沉积物 ∑PFCs 含量范围在 2.22 (O6) ~ 2.62 (O2) μg·kg^{-1} 之间,其变化范围很小(变异系数为 6.34%). 由于调查海域距陆地有一定的距离(>2km),来自于近海工业废水 PFCs 的排放对海洋沉积物的影响较小,因而本次调查采集沉积物中的 PFCs 主要来自于对上覆水 PFCs 的吸附以及吸附了水中 PFCs 的颗粒物的沉积. Zhao 等[33]研究了不同比重和粒度的沉积物对 PFCs 的吸附. 结果表明,疏水作用在沉积物吸附长链 PFCs 过程中起支配作

用,而静电引力是控制短链 PFCs 吸附于沉积物的主要因素,且沉积物吸附 PFSAs 的量远高于同碳链长度的 PFCAs. 本次调查的海洋表层沉积物 TOC 质量分数变化非常小(0.831% ~0.923%),由图2(b)可知,长链 PFCs 含量变化非常小,检出的 PFNA、PFDA 和 PFUdA 变异系数分别为3.21%、10.7%和4.57%. 而短链的 PFCs 由于受静电引力作用,其在沉积物中含量变化较长链大,PFPeA、PFHxA 和 PFOA 变异系数分别为 15.9%、33.9% 和 51.8%. 而对于 PFSAs,由于沉积物对其吸附能力远高于 PFCAs,因而 PFHxS 和 PFOS 含量变化也不大,变异系数分别为1.35%和11.7%. 总体来说,由于受陆源影响较小,沉积物对上覆水 PFCs 的吸附和解吸作用也处于动态平衡,因而各采样点表层沉积物 PFCs 含量变化不大.

PFOS 是表层沉积物中最主要的 PFCs,平均含量为0.780 $\mu g \cdot kg^{-1}$. 表层水中高浓度的 PFBS 在沉积物中未检出,表明极短链的 PFCs 更容易分配在水相而难于被沉积物吸附. PFNA(0.312 ~0.337 $\mu g \cdot kg^{-1}$)是含量最高的 PFCA,其次为 PFDA(0.214 ~ 0.275 $\mu g \cdot kg^{-1}$)、PFUdA (n. d. ~ 0.276 $\mu g \cdot kg^{-1}$)、PFHxA(0.158 ~0.350 $\mu g \cdot kg^{-1}$)、PFOA (0.136 ~0.451 $\mu g \cdot kg^{-1}$)和 PFPeA(0.138 ~0.212 $\mu g \cdot kg^{-1}$),它们的平均含量相差很小. PFPeA 和12碳链以上的 PFCAs 未有检出.

从 PFCs 组成上看,表层沉积物中 PFOS 所占比例最高,为28.0% ~38.5%(均值为32.3%),其次为 PFNA(12.4% ~14.8%,均值为13.5%)、PFHxS (9.26% ~11.0%,均值为10.2%)、PFDA(8.14% ~12.0%,均值为10.1%)、PFUdA(0 ~11.6%,均值为 9.27%)、PFHxA(6.12% ~13.2%,均值为9.24%)、PFOA(5.76% ~17.4%,均值为8.69%)和 PFPeA(5.91% ~8.08%,均值为6.74%). 除 PFOS 外,其他 PFCs 单体组成上差别不大.

2.3　PFCs 在沉积物和液相间的分配系数

以同一采样点沉积物和水相 PFCs 的含量来计算 PFCs 的分配系数. 分配系数(K_d)和标准化分配系数(K_{oc})依下式来计算[34, 35]:

$$K_d = c_s / c_w \quad (1)$$

$$K_{oc} = K_d \times 100 / f_{oc} \quad (2)$$

式中,c_s 为沉积物 PFCs 的浓度($\mu g \cdot kg^{-1}$),c_w 为液相 PFCs 的浓度($\mu g \cdot L^{-1}$),f_{oc} 为沉积物中有机碳的质量分数(%),K_d 和 K_{oc} 的单位为 $L \cdot kg^{-1}$.

表层沉积物检出的 PFCs 的 $\lg K_d$ 和 $\lg K_{oc}$ 值示于表3. 本研究各 PFCs 单体的 $\lg K_d$ 和 $\lg K_{oc}$ 与海河和大沽运河研究结果相近[36],但远高于其他文献报道的 $\lg K_d$ 值和 $\lg K_{oc}$ 值[34, 35, 37]. 不同研究中的 PFCs 的 $\lg K_d$ 值的差异可能与 PFCs 的物理化学特性有关. 由于 PFCs 属于阴离子表面活性剂,疏水作用和静电引力同时对其在水环境中的吸附行为存在影响[36],PFCs 的碳链的长度也显著地影响其在沉积物上的吸附[38]. 实际环境中沉积物的性质和水环境条件也对 PFCs 的分配存在显著影响[26],如水的 pH、Ca^{2+}、盐度和沉积物的有机碳的含量等参数都会显著地影响 PFCs 在沉积物上的吸附[18, 38, 39].

本研究条件下,PFCAs 单体在沉积物上的吸附显著受碳链长度的影响,$\lg K_{oc}$ 均值从 4.35 $L \cdot kg^{-1}$ (PFOA)增加到4.95 $L \cdot kg^{-1}$(PFDA). 除此之外,磺酸基和羧酸基官能团的影响也是至关重要的,具有相同碳链长度的 PFSA 的 $\lg K_{oc}$ 均值较 PFCA 高 0.5 ~0.8,说明 PFSA 较 PFCA 更倾向于积累在沉积物中,这与之前的研究结果是一致的[38].

表3　PFCs 在沉积物和液相间的分配系数

Table 3　Partition coefficients of PFCs between sediment and dissolved phase

PFCs	$\lg K_d / L \cdot kg^{-1}$	$\lg K_{oc} / L \cdot kg^{-1}$
PFPeA	2.37 ±0.18 (n=4)	4.41 ±0.18 (n=4)
PFHxA	2.72 ±0.30 (n=4)	4.77 ±0.30 (n=4)
PFOA	2.30 ±0.51 (n=7)	4.35 ±0.52 (n=7)
PFNA	2.80 ±0.11 (n=7)	4.86 ±0.12 (n=7)
PFDA	2.91 ±0.09 (n=4)	4.95 ±0.09 (n=4)
PFUdA	2.77 ±0.02 (n=4)	4.82 ±0.02 (n=4)
PFHxS	3.51 ±0.56 (n=7)	5.56 ±0.57 (n=7)
PFOS	2.85 ±0.29 (n=7)	4.91 ±0.31 (n=7)

2.4　PFCs 的来源

不同海域关于 PFCs 的污染特征并不一致,如中国东海-南海[14]、德国湾及波罗的海[40]的表层海水中 PFOA、PFHpA 和 PFBS 为主要 PFC 单体,而地中海[41]、韩国[42]、东京湾[43]和西班牙 Cantabrian 海[44]的表层海水则以 PFOS、PFOA 为主要 PFCs. 本研究表层海水主要 PFCs 为 PFBS、PFOA 和 PFOS. 不同海域 PFCs 污染物构成的差异可能与 PFCs 的区域来源有关. 此外,洋流、颗粒物的吸附及大气沉降等因素也影响着海洋水体 PFCs 的组成[14]. 本研究表层海水 PFBS 的平均质量浓度约为 PFOS 和 PFOA 的两倍,这与 MePBSE 及其他相关的全氟四碳化合物的增产有关[14]. 由于世界许多国家水体中 PFOS、PFOA 主要来自于污水处理厂排放的废水[45~48],因而深圳近岸海域表层海水 PFOA 和

PFOS 可能主要来自于污水处理厂排放的废水. 不同采样点表层海水中 PFCs 的主要单体浓度相关关系见表 4. PFBS、PFOA、PFOS 和 PFNA 均呈显著正相关($P < 0.01$),说明这些化合物具有同源性. Young 等[49]在从北极圈取得的雪样中发现 PFNA 和 PFOA 呈非常显著正相关,其斜率约为 1,此样本中的 PFCs 仅来自于大气中的全氟调聚醇类化合物的降解. Ahrens 等[50, 51]在研究大西洋 PFCs 来源时发现 PFNA 和 PFOA 也呈正相关(斜率约为 0.4),进而发现若 PFNA 和 PFOA 的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 PFNA 和 PFOA 相关关系的斜率为 0.112,表明深圳近岸表层海水中 PFCs 存在除大气沉降外更重要的污染源. Simcik 等[52]指出高 PFHpA/PFOA 比值可作为 PFCs 来自于大气沉降证据,但本研究中仅 O1 和 O5 两个点位 PFHpA 的含量高于 MQL,其 PFHpA/PFOA 分别为 0.164(O1)和 0.0971(O5),这表明深圳近岸海域表层海水 PFCs 主要来自于污水排放,大气沉降来源极少.

表 4 不同采样点表层海水中 PFCs 的主要单体相关关系[1)] ($n = 10$)

Table 4 Correlations among individual PFCs in surface seawaters at different sampling sites ($n = 10$)

	项目	PFOA	PFNA	PFBS	PFOS
PFOA	相关系数	1	0.915**	0.988**	0.830**
	Sig.(双侧)		0	0	0.003
PFNA	相关系数		1	0.855**	0.964**
	Sig.(双侧)			0.002	0
PFBS	相关系数			1	0.770**
	Sig.(双侧)				0.009
PFOS	相关系数				1
	Sig.(双侧)				

1)相关系数:Spearman 相关系数; ** 表示在置信度(双侧)为 0.01 时,相关性是显著的

由于采样点距离海岸距离海岸 2 km 外,且采样区域并不属于港口,来往船只较少,采样区域也不存在垃圾倾倒,因而来自于陆源固废和河流携带泥沙中 PFCs 含量可以忽略,海洋表层沉积物中 PFCs 主要来自于沉积物对上覆水中 PFCs 的吸附.

2.5 表层海水和表层沉积物中 PFCs 含量的比较

已报道的全球不同近岸海域表层海水中 PFBS、PFOS、PFOA 质量浓度数据列于表 5,表层沉积物中 PFOS、PFOA 含量数据列于表 6. 由表 5 可见,不同近岸海域表层海水 PFCs 特征污染物不同. 日本沿海区域和东京湾的 PFOS、PFOA 质量浓度较高,德国湾以 PFBS 和 PFOA 为主,中国大连湾以 PFOA 为主,而深圳近岸海域以 PFBS 为主. 这反映了不同海域 PFCs 的污染特征和来源的不同. 由表 6 可知,旧金山湾和东京湾表层沉积物 PFOS 污染较其他区域严重,德国湾和 Areake 海 PFOA 含量高于其他调查海域,其他海域表层沉积物 PFOA 含量相差不大. 总体上,不同近岸海域沉积物中 PFOS 和 PFOA 的含量变化远不如表层海水变化大,本研究结果也再次印证了这一点. 说明污染源较远的情况下,近岸海域表层沉积物中的 PFCs 主要来自于对上覆海水中 PFCs 的吸附,吸附量的大小主要取决于沉积物的性质、PFCs 单体碳链长度和海水 pH、盐度等参数.

表 5 不同海域表层海水 PFCs 质量浓度

Table 5 PFCs concentrations in surface seawater of different marine areas

采样区域	PFCs 质量浓度/ng·L^{-1}			文献
	PFBS	PFOS	PFOA	
日本沿海区域	<27 ~ <60	<2.5 ~ 59	n. a.[1)]	[53]
德国湾	3.38 ~ 17.7	0.69 ~ 3.95	2.67 ~ 7.83	[18]
韩国沿海区域	<0.005 ~ 5.0	0.040 ~ 2.5	0.24 ~ 11	[19]
日本东京湾	n. a.	0.34 ~ 58	1.8 ~ 192	[43]
香港沿海区域	<0.005 ~ 0.62	0.09 ~ 3.1	0.73 ~ 5.5	[19]
南中国海	n. a.	0.008 ~ 0.11	0.16 ~ 0.42	[43]
中国大连湾	n. a.	<0.10 ~ 2.3	0.17 ~ 38	[20]
中国东海-南海	0.023 ~ 0.94	<0.021 ~ 0.070	0.038 ~ 1.5	[14]
本研究	0.422 ~ 6.87	0.427 ~ 2.60	0.296 ~ 2.41	

1)n. a. 表示无可用数据

3 结论

(1)深圳近岸海域普遍检出 PFCs 化合物. 表层海水 $\sum$PFCs 质量浓度在 1.74 ~ 14.7 ng·L^{-1}之间,PFBS、PFOS、PFOA 为主要 PFCs. 表层沉积物 $\sum$PFCs 含量在 2.22 ~ 2.62 μg·kg^{-1}之间,PFOS 为主要 PFCs.

(2)表层海水中 $\sum$PFCs 质量浓度变化较大,

表 6　不同海域表层沉积物 PFCs 含量

Table 6　PFCs concentrations in surface sediment of different marine areas

采样区域	PFCs 含量/μg·kg^{-1}		文献
	PFOS	PFOA	
美国旧金山湾	0.2 ~ 3.8	< 0.10 ~ 0.63	[54]
日本 Areake 海	0.09 ~ 0.14	0.84 ~ 1.1	[55]
日本东京湾	0.01 ~ 0.096	< LOQ ~ 0.007	[56]
德国湾	0.04 ~ 2.4	0.08 ~ 1.6	[57]
西波罗的海	0.03 ~ 0.67	0.06 ~ 0.68	[57]
本研究	0.697 ~ 0.929	0.136 ~ 0.451	

深圳湾、伶仃洋显著高于大亚湾、大鹏湾($P < 0.05$)；表层沉积物 $\sum$PFCs 含量变化较小.

(3)沉积物吸附 PFCs 的能力随碳链长度增加而增强,且相同碳链长度的情况下,PFSAs 较 PFCAs 更易于被吸附.

(4)表层海水中 PFCs 主要来自于污水排放和河流入海的输入；表层沉积物中 PFCs 主要来自于其对上覆海水 PFCs 的吸附.

(5)深圳近岸海域表层海水 PFBS 污染较为严重,而沉积物 PFOS 含量与其他海域相差不大.

参考文献：

[1] 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.

[2] Dreyer A, Weinberg I, Temme C, *et al*. Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: evidence for a global distribution [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(17): 6507-6514.

[3] Kim E J, Park Y M, Park J E, *et al*. Distributions of new stockholm convention POPs in soils across South Korea [J]. Science of the Total Environment, 2014, **476-477**: 327-335.

[4] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(7): 1339-1342.

[5] 梅胜放. 我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状[J]. 有机氟工业, 2008, (1): 21-25.

[6] 金一和, 汤先伟, 曹秀娟, 等. 全球性全氟辛烷磺酰基化合物环境污染及其生物效应[J]. 自然杂志, 2002, **24**(6): 344-348.

[7] Ellis D A, Martin J W, Mabury S A, *et al*. Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(12): 3316-3321.

[8] Martin J W, Ellis D A, Mabury S A, *et al*. Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of n-ethyl perfluorobutanesulfonamide [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 864-872.

[9] Gauthier S A, Mabury S A. Aqueous photolysis of 8: 2 fluorotelomer alcohol [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, **24**(8): 1837-1846.

[10] Benskin J P, Ikonomou M G, Gobas F A P C, *et al*. Biodegradation of N-Ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-Based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(3): 1381-1389.

[11] 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.

[12] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, *et al*. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, **22**(1): 196-204.

[13] Prevedouros K, Cousins L T, Buck R C, *et al*. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(1): 32-44.

[14] Cai M H, Zhao Z, Yang H Z, *et al*. Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea [J]. Environmental Pollution, 2012, **161**: 162-169.

[15] Bao J, Jin Y H, Liu W, *et al*. Perfluorinated compounds in sediments from the Daliao River system of northeast China [J]. Chemosphere, 2009, **77**(5): 652-657.

[16] Bao J, Liu W, Liu L, *et al*. Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China [J]. Chemosphere, 2010,**80**(2): 123-130.

[17] Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, *et al*. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7350-7357.

[18] Ahrens L, Felizeter S, Ebinghaus R. Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in seawater of the German Bight [J]. Chemosphere, 2009, **76**(2): 179-184.

[19] So M K, Taniyasu S, Yamashita N, *et al*. Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(15): 4056-4063.

[20] Ju X D, Jin Y H, Sasaki K, *et al*. Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from Dalian coastal waters in China [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(10): 3538-3542.

[21] Chen C L, Wang T Y, Kihm J S, *et al*. Perfluorinated compounds in water and sediment from coastal regions of the northern Bohai Sea, China [J]. Chemistry and Ecology, 2011, **27**(2): 165-176.

[22] 王鑫璇, 张鸿, 何龙, 等. 深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(6): 2085-2090.

[23] 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.

[24] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al*. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(21): 5522-5528.

[25] 李静, 张鸿, 柴之芳, 等. 分散固相萃取结合 HPLC-MS/MS 检测鸡蛋中 16 种全氟化合物[J]. 分析测试学报, 2014, **33**(10): 1109-1115.

[26] 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.

[27] 陈清武, 张鸿, 柴之芳, 等. 深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律[J]. 环境科学, 2012, **33**(6): 1795-1800.

[28] 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.

[29] 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.

[30] Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M, *et al*. Pilot investigation of perfluorinated compounds in river water, sediment, soil and fish in Tianjin, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, **87**(2): 152-157.

[31] Zhang Y Y, Lai S C, Zhao Z, *et al*. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in the Pearl River of Southern China [J]. Chemosphere, 2013, **93**(8): 1519-1525.

[32] Jessica C D, Hurley M D, Wallington T J, *et al*. Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$: kinetics and mechanism of reaction with OH [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(6): 1862-1868.

[33] Zhao L X, Zhu L Y, Yang L P, *et al*. Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments [J]. Chemosphere, 2012, **88**(11): 1390-1397.

[34] Ahrens L, Taniyasu S, Yeung L W Y, *et al*. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan [J]. Chemosphere, 2010, **79**(3): 266-272.

[35] Kwadijk C A J F, Korytár P, Koelmans A A. Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in the Netherlands [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(10): 3746-3751.

[36] 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.

[37] Zhang Y, Meng W, Guo C S, *et al*. Determination and partitioning behavior of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in water and sediment from Dianchi Lake, China [J]. Chemosphere, 2012, **88**(11): 1292-1299.

[38] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7251-7256.

[39] You C, Jia C X, Pan G. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1343-1347.

[40] Ahrens L, Gerwinski W, Theobald N, *et al*. Sources of polyfluoroalkyl compounds in the North Sea, Baltic Sea and Norwegian Sea: evidence from their spatial distribution in surface water [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, **60**(2): 255-260.

[41] Sánchez-Avila J, Meyer J, Lacorte S. Spatial distribution and sources of perfluorochemicals in the NW Mediterranean coastal waters (Catalonia, Spain) [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(9): 2833-2840.

[42] Naile J E, Khim J S, Wang T Y, *et al*. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1237-1244.

[43] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al*. A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **51**(8): 658-668.

[44] Gómez C, Vicente J, Echavarri-Erasun B, *et al*. Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, **62**(5): 948-955.

[45] Bossi R, Strand J, Sortkjær O, *et al*. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments [J]. Environment International, 2008, **34**(4): 443-450.

[46] Ahrens L, Felizeter S, Sturm R, *et al*. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the river Elbe, Germany [J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, **58**(9): 1326-1333.

[47] Loganathan B G, Sajwan K S, Sinclair E, *et al*. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia [J]. Water Research, 2007, **41**(20): 4611-4620.

[48] Clara M, Scheffknecht C, Scharf S, *et al*. Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources-identification of relevant branches [J]. Water Science & Technology, 2008, **58**(1): 59-66.

[49] Young C J, Furdui 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.

[50] 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.

[51] Ahrens L, Xie Z Y, Ebinghaus R. Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean,

and Southern Ocean [J]. Chemosphere, 2010, **78**(8): 1011-1016.

[52] 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.

[53] Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, *et al*. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(12): 2634-2639.

[54] Higgins C P, Field J A, Criddle C S, *et al*. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(11): 3946-3956.

[55] Nakata H, Kannan K, Nasu T, *et al*. Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(16): 4916-4921.

[56] Ahrens L, Yamashita N, Yeung L W Y, *et al*. Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay, Japan [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(18): 6969-6975.

[57] Theobald N, Caliebe C, Gerwinski W, *et al*. Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic Seas. Part 2: distribution in sediments [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, **19**(2): 313-324.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 6

Jun. 15, 2015

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring ····· XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, *et al.* (1911)

Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing ····· YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, *et al.* (1919)

Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in $PM_{2.5}$ During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ··· ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, *et al.* (1926)

Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution ····· LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, *et al.* (1935)

Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China ····· MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, *et al.* (1944)

Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China ····· ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)

Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China ····· XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, *et al.* (1959)

Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing ····· HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, *et al.* (1966)

Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant ····· OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, *et al.* (1975)

Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve ····· TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, *et al.* (1983)

Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation ····· LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)

Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke ····· HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, *et al.* (1998)

Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing ····· WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, *et al.* (2005)

Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst ····· FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, *et al.* (2010)

Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary ····· LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)

Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen ····· LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, *et al.* (2028)

Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China ····· LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, *et al.* (2038)

Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River ····· HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, *et al.* (2046)

Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir ····· WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)

Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir ····· ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, *et al.* (2061)

Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis ····· BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, *et al.* (2070)

In Situ High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu ····· LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, *et al.* (2077)

Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province ····· XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, *et al.* (2085)

Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle ····· LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, *et al.* (2094)

Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace ····· ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, *et al.* (2102)

Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments ····· HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)

Performance Study of Bromochloracetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction ····· DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, *et al.* (2116)

Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α-FeOOH Synergized with H_2O_2 Under Visible Light Irradiation ····· XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, *et al.* (2122)

Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H_2O_2 Process: Kinetics and Factors ····· FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, *et al.* (2129)

Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO_2 Photocatalyst ····· LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, *et al.* (2138)

Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp ····· WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, *et al.* (2147)

Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe_3O_4/CeO_2-H_2O_2 Heterogeneous Fenton-Like Systems ····· SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, *et al.* (2154)

Preparation of Coated CMC-Fe^0 Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water ····· FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, *et al.* (2161)

Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode ····· QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, *et al.* (2168)

Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite ····· XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, *et al.* (2175)

Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon ····· ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (2185)

Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly(AM-co-DVB) ····· ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, *et al.* (2195)

Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant ····· YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, *et al.* (2203)

Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water ····· SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)

Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor ····· ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, *et al.* (2216)

Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H_2O_2-OH Process ····· JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)

Enrichment and Characterization of A Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment ····· YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)

Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics ····· WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, *et al.* (2239)

Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four *Bacillus* Strains ····· WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, *et al.* (2245)

Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by *Shewanella oneidensis* MR-1 ····· SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)

Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice ····· MA Wei, BAO Yan-yu (2259)

Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field ····· LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)

Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City ····· LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)

Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China ····· LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, *et al.* (2283)

Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an *In-vitro* Gastrointestinal Model ····· ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, *et al.* (2292)

Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon ····· CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)

Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi ····· ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, *et al.* (2306)

Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils ····· ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)

Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake ····· YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, *et al.* (2320)

《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 6 月 15 日　第 36 卷　第 6 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 36　No. 6　Jun. 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