

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO₂ 污染特征 王英, 李令军, 刘阳 (3685)

2008~2011年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析 杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)

沧州市大气污染特征观测研究 王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)

华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)

广州市交通主干道空气中苯系物的测量 叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)

基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究 黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)

柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性 胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)

九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征 余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)

南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价 舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)

天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究 李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)

北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究 李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)

云阳宗海湖的分布与来源 张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)

南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究 孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)

三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究 张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)

江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究 单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)

人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果 汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)

潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响 魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)

人工湿地处理含盐生活污水的特性研究 高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)

催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚 刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)

ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究 孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)

微波改性 MWNTs/TiO₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究 施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)

腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究 丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)

臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究 邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)

复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究 徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)

进水比例对水解反应器出水水质的影响研究 梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)

厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究 韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)

我国城市污水处理回用调查研究 郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)

快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征 姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)

黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探 马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)

半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应 卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)

广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素 孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)

酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究 王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)

淋洗条件下砂土和粉土水盐运移过程的监测研究 付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)

空气注射修复苯污染地下水模拟研究 樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)

不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性 张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)

上海世博园后滩湿地糙足类群落特征及其对环境因子的响应 陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)

耐盐石油烃降解菌的筛选鉴定及其特性研究 吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)

高效降酚菌株 *Ochrobactrum* sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究 陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)

四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究 钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)

长期施用有机和无机肥对黑土 *nirS* 型反硝化菌种群结构和丰度的影响 尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)

三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究 何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)

多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因子研究 肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)

硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响 刘敬勇, 孙水裕 (3990)

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究 纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)

第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文

稻田气溶胶 NH₃ 和气体 NO_x 排放在线测定研究 龚巍巍, 栾胜基 (4006)

一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制 文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)

基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究 孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)

涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别 丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)

人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析 曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)

基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌 林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)

消毒副产物生成的温度影响和动力学模型 张小璐, 杨宏伟, 王小任, 付静, 解跃峰 (4046)

一种厌氧微定量研究新方法 张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)

梧桐树叶作为反硝化碳源的研究 熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)

降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究 崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)

《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)

炔雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征

姜鲁¹, 王继华^{1,2*}, 李建忠¹, 辛佳¹, 李森¹, 刘翔^{1*}

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 哈尔滨师范大学生命科学与技术学院, 哈尔滨 150025)

摘要: 通过吸附动力学研究和批量平衡试验, 以炔雌醇 (EE2) 和壬基酚 (NP) 为代表, 考察内分泌干扰物在 3 种不同性质的天然土壤中的吸附-解吸特征. 结果表明, 双室一级动力学模型比单室一级动力学模型更适合描述 EE2、NP 在土壤中的动态吸附过程. 快吸附过程在吸附初期占据主导地位, 之后慢吸附室的相对贡献逐渐增大, 直至达到吸附平衡. 土壤对 NP 的吸附速率是 EE2 的 2.0~4.7 倍. Freundlich 模型和 DA 模型均能较好地拟合 EE2 与 NP 的吸附等温线, 但 DA 模型拟合效果更佳. 饱和吸附容量与土壤有机质含量呈显著正相关, EE2 的饱和吸附容量 (0.85~7.67 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 明显低于 NP (10.47~110.15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 吸附自由能计算表明, 土壤对 EE2 和 NP 的吸附以物理作用为主. 此外, 3 种受试土壤对 EE2 和 NP 的解吸附均存在滞后现象, 需要预防其潜在的环境风险, 其中有机质含量最高、比表面积最大的土样滞后性最明显.

关键词: 内分泌干扰物; 炔雌醇; 壬基酚; 土壤; 吸附; 解吸附

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3885-08

Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4-*n*-Nonylphenol in Soil

JIANG Lu¹, WANG Ji-hua^{1,2}, LI Jian-zhong¹, XIN Jia¹, LI Miao¹, LIU Xiang¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Life Science and Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: The sorption kinetics and sorption/desorption isotherms of two endocrine disrupting chemicals (EDCs) including 17 α -ethinyl estradiol (EE2) and 4-*n*-nonylphenol (NP) on three natural soils with different physicochemical properties were investigated. Results showed that two-compartment first-order model performed better than one-compartment first-order model in description of EDCs' kinetic sorption. The fast sorption compartment was dominant in the initial stage, and then contribution from slow sorption compartment increased gradually with time until equilibrium. The adsorption rate of EE2 was 2.0-4.7 times as that of NP. For adsorption isotherms, both Freundlich and Dubinin-Ashtakhov (DA) models provided good fit, though DA model was more appropriate. The saturated sorption capacity (Q^0) was in a positive correlation to the content of soil organic matter, and higher Q^0 was found for NP (10.47-110.15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) than EE2 (0.85-7.67 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). The calculated free energy of sorption indicated that physical process dominated sorption of EE2 and NP in soil. The desorption hysteresis occurred in sorption/desorption experiments of EE2 and NP, especially in soils with the high organic matter fraction and large specific surface, indicating EDCs' potential environmental risk in soil.

Key words: endocrine disrupting chemicals; 17 α -ethinyl estradiol (EE2); 4-*n*-nonylphenol (NP); soil; sorption; desorption

内分泌干扰物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 是指能够干扰生物或人体内天然激素的合成、分泌、运输、结合、反应和代谢等, 从而影响生物或人的生殖、神经、免疫等功能的外源性化学物质^[1]. EDCs 毒理学关注阈值低, 健康危害大, 在污水厂进出水、地表水甚至饮用水中均有报道检出^[2], 近年来引起广泛关注^[3].

炔雌醇 (17 α -ethinyl estradiol, EE2) 和壬基酚 (4-*n*-nonylphenol, NP) 被认为是中国污水处理厂二级出水中生态风险高、应优先控制的 EDCs^[4]. EE2 广泛用作避孕药, 毒性比雌酮和雌二醇高 10~50 倍^[5], 质量浓度达到 1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EE2 便可对野生鱼类产生有害影响^[6]. NP 是应用广泛的表面活性剂壬基酚乙氧基化物在环境中的主要降解产物, 质量浓度达到 0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NP 便能引起水生生物的生殖障碍^[7].

土壤是 EDCs 重要的存储汇和再释放源^[8]. 吸附-解吸附作用是 EDCs 在土壤中迁移转化中的关键过程^[9, 10]. 对土壤中 EDCs 吸附-解吸特征的研究, 有利于解析其在环境中的归趋, 可为土壤污染防治提供理论基础.

目前, 国外对于 EE2 与 NP 在土壤中吸附特征已经有一些研究报道^[7, 11], 研究工作主要集中于吸附动力学^[12]、等温吸附-解吸规律^[9, 13]以及颗粒大小^[14]、羊尿^[15]、源于活性污泥和粪便的溶解性有机碳^[8]等因素对 EDCs 吸附过程的影响. 然而, 目前我国的相关研究数据资料十分缺乏.

收稿日期: 2012-01-10; 修订日期: 2012-03-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA062502); 环境保护公益性行业科研专项 (201209053)

作者简介: 姜鲁 (1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为再生水回用风险, E-mail: jianglu52516@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangjihua333@hotmail.com; X. Liu@tsinghua.edu.cn

本研究选取 3 种有机质含量不同的北京天然土壤,探讨其吸附行为特征,包括吸附动力学模式与热力学等温线以及解吸附规律,分析不同土壤吸附性能的差异,以期为进一步研究 EDCs 在土壤中的迁移转化机制提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

试验用水由 Milli-Q 超纯水仪制备。EE2 和 NP 标

准品均购自美国 Sigma 公司。标准储备液用甲醇配制,并用含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 (维持土壤离子强度)和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 (抑制微生物作用)的背景溶液逐级稀释得到标准使用液。稀释过程控制甲醇含量 $<0.1\%$ 。

本研究所用土壤为取自北京大兴区、朝阳区、海淀区 0~30 cm 的表层土,分别编号为 1、2、3。所有土样经自然风干、剔除植物残体等杂质,研碎过 2 mm 筛,充分混匀并在常温下避光保存。供试土壤理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil samples studied

土样编号	土壤质地 ¹⁾	pH	有机质 OM / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	CEC / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	颗粒组成/%		
						黏粒	粉粒	砂粒
1	黏壤土	8.24	19.1	27.6	28.49	17.88	34.00	48.12
2	壤质黏土	8.49	10.4	15.0	16.93	25.88	21.00	53.12
3	壤质黏土	8.42	3.49	16.6	18.76	25.88	22.00	52.12

1) 土壤质地根据国际制判定

1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学试验

动力学试验使用质量浓度为 $500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EE2 溶液和 $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NP 溶液,溶液中含有 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 。在 250 mL 锥形瓶中,加入 20 g 土样、100 mL EE2 或 NP 标准溶液,在 25°C 、 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡,在 72 h 内不同时间测定水相 EDCs 浓度。土壤 EDCs 吸附量由水相初始浓度与平衡浓度之差计算。所有试验均设置 2 个平行样。

1.2.2 吸附-解吸试验

吸附-解吸试验参照 OECD guide line 106 批平衡方法设置^[16]。取土样 10 g 置于一系列锥形瓶中,各加入 50 mL 质量浓度为 $50 \sim 500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EE2 溶液或质量浓度为 $250 \sim 2500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NP 溶液,摇匀后在 25°C 、 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下振荡平衡。为保证吸附反应充分平衡,根据动力学试验结果选择 48 h 作为吸附平衡时间。平衡后将土水体系在 $10000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min 后,取上清液用于 EE2 和 NP 的测试。

弃去上清液,在土相中再加入 50 mL 含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 的背景溶液,振荡 48 h 进行解吸附。同样的方法连续解吸 2 次,测试水相 EDCs。土壤对 EE2、NP 的吸附量由吸附/解吸前后水相 EDCs 浓度差计算得到。

1.3 水样分析方法

水样用 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,加入 4 倍体积的甲

醇混匀,用超高效液相色谱/串联质谱 (UPLC/MS/MS) 检测法分析 EDCs 浓度。

该方法基于 Waters 公司的 Waters Acquity UPLC 系统,色谱柱为 Waters 公司的 $100 \text{ mm}\times 2.1 \text{ mm}$ Acquity UPLC BEH C18 柱,采用乙腈/高纯水作为流动相,总流量恒定为 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。色谱分离梯度条件为:乙腈/高纯水初始配比 10:90,用 0.5 min 线性变为 36:64,保持 5.5 min 后用 1 min 线性变为 90:10,保持 3 min 后用 2 min 变回 10:90,总计用时 12 min。EE2 和 NP 的停留时间分别为 5.75 min 和 8.66 min。

质谱采用 ESI-离子化方式,质量条件参数:EE2 母离子为 295.1 (m/z),定量离子为 158.9 (m/z),驻留时间 0.1 s,锥孔电压 55 V,碰撞能 41 eV; NP 母离子为 219 (m/z),定量离子为 105.9 (m/z),驻留时间 0.1 s,锥孔电压 40 V,碰撞能 20 eV。

EE2 和 NP 的仪器检测限均为 $0.1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $0.1 \sim 100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \sim 500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, R^2 分别为 0.999 和 0.993。

1.4 数据处理

1.4.1 吸附过程动力学模拟

常用于描述有机物在土壤中吸附动力学的模型有单室模型和双室模型。单室模型简单地假定土壤为性质均一的整体。双室模型基于土壤有机质多域吸附机制^[17],假定土壤分为吸附特性不同的快吸附室和慢吸附室,分别对应同时进行的快、慢吸附 2 个过程^[10]。

假定吸附反应符合一级动力学,那么单室模型和双室模型的方程分别如式(1)和(2)所示。

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

$$Q_t = Q_e[f_1(1 - e^{-k_1t}) + f_2(1 - e^{-k_2t})] \quad (2)$$

其中: $f_1 + f_2 = 1$

式中, Q_t 为反应时间 t 时 EDCs 的土壤吸附量, Q_e 代表 EDCs 的土壤平衡吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), t 和 k 分别为吸附时间(h)和吸附速率常数 (h^{-1})。式(2)中, k_1 和 k_2 分别代表快、慢吸附室的速率常数, f_1 和 f_2 分别代表快、慢吸附室的贡献率。

1.4.2 吸附热力学等温线模拟

有机物在土壤中的吸附模型有多种,包括线性模型、Langmuir 模型、Freundlich 模型等。本研究采用以下 3 种模型对 EDCs 在土壤中的吸附、解吸附等温线进行定量描述。

(1) 线性模型

$$Q_e = K_d c_e \quad (3)$$

式中, Q_e 和 c_e 分别为 EDCs 的土壤平衡吸附量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和水相平衡浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。 K_d 为线性吸附系数 ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)。一般认为,土壤有机质是土壤吸附有机物的主要成分,因此常用土壤有机质含量 f_{oc} (无量纲) 对吸附系数 K_d 进行校正,得到碳标化分配系数:

$$K_{oc} = K_d / (\text{OM}/1000) \quad (4)$$

式中,OM 表示有机质含量 ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 而 K_{oc} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 常作为特定水相平衡浓度下的单点吸附系数,用于比较不同吸附剂的吸附效果。

(2) Freundlich 模型

$$Q_e = K_f c_e^n \quad (5)$$

式中, K_f 为 Freundlich 吸附系数 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 在解吸附方程中以 $K_{f,des}$ 代替; n 为非线性指数, 吸附等温线中表示为 n_{ads} , 解吸附等温线中表示为 n_{des} , 与温度有关, 反映吸附机制的差异。 Freundlich 模型属于经验型模型, 是应用最广的土壤吸附有机物模型之一。

(3) Dubinin-Ashtakhov (DA) 模型

$$\lg q_e = \lg Q^0 - (\varepsilon/E)^b \quad (6)$$

其中 $\varepsilon = RT \ln(c_s/c_e)$

式中, Q^0 代表饱和吸附容量 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), E 为除法因子 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), b 为拟合参数, ε 为吸附势能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度 (K), 气体常数 $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, c_s 和 c_e 分别表示实验条件下 EDCs 的水溶解度 (EE2 为 $4.8 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NP 为 5.43

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和水相平衡浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

DA 模型^[18] 于 1971 年被提出, 是比 Freundlich 模型更通用的吸附模型, 有些情况下能够更好地描述土壤对有机物的吸附规律^[19]。

1.4.3 滞后性指数计算

由于部分吸附位点对有机物的吸附不可逆, 或吸附到土壤无机矿物晶格中的有机物解吸附速度缓慢, 土壤对有机物的吸附作用往往存在一定的滞后性。

目前, 用于表征吸附作用滞后性的指标有多种^[20], 其计算主要依据 Freundlich 模型非线性指数、吸附/解吸等温线斜率或者吸附/解吸附中相同水相平衡浓度对应的固相吸附浓度的差异^[21, 22]。

本研究选择基于 Freundlich 模型非线性指数 n 的滞后性指数 (hysteresis index, H), 表征 EDCs 在土壤中的解吸附滞后情况, 其计算公式为:

$$H = n_{des}/n_{ads} \quad (7)$$

式中, n_{ads} 和 n_{des} 分别为吸附和解吸附等温线的 Freundlich 模型拟合参数。

1.4.4 模型拟合效果比较方法

模型拟合效果的比较方法有多种, 本文主要采用 3 个参数进行评价, 即方差 (r^2)、校正可决系数 (r_{corr}^2)^[23] 和平均权重方差 (mean-weighted-square-error, MWSE)^[19]。 r_{corr}^2 和 MWSE 的计算方法如式 (8)、(9) 所示。

$$r_{corr}^2 = 1 - \frac{(N-1) \times (1-r^2)}{N-m-1} \quad (8)$$

$$\text{MWSE} = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_{\text{model}})^2}{(N-m) \cdot y_i^2} \quad (9)$$

式中, r_{corr}^2 为校正可决系数, MWSE 表示平均权重方差, r^2 为方差, y_i 和 y_{model} 分别为数据点 i 的实测值和模型预测值, N 为实验数据点数, m 为模型拟合参数的个数。 r_{corr}^2 越接近 1, MWSE 越小, 模型拟合度越高。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

3 种土壤样品对 EE2、NP 的吸附动力学数据及其单室、双室一级动力学模型拟合结果如图 1 所示, 模型拟合参数列于表 2。不同时间快、慢吸附室对吸附总量的相对贡献如图 2 所示。

3 种土壤对 EE2 和 NP 吸附过程先后经历快速吸附和缓慢平衡 2 个阶段。 EE2 在 3 种土壤中的吸附量在 4 h 内分别达到平衡吸附量的 96.1%、

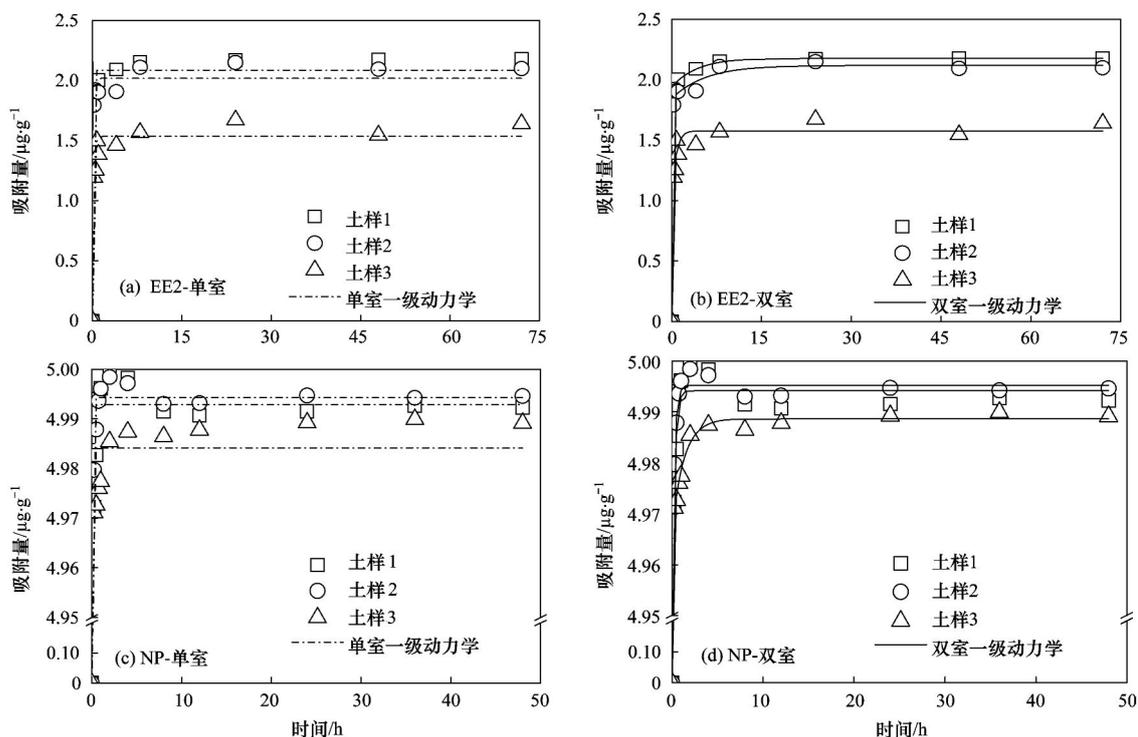


图 1 土壤对 EE2、NP 的动态吸附量及其模型拟合结果

Fig. 1 Kinetic sorption of EE2 and NP on soil and the first-order model fitting results of one-compartment and two-compartment

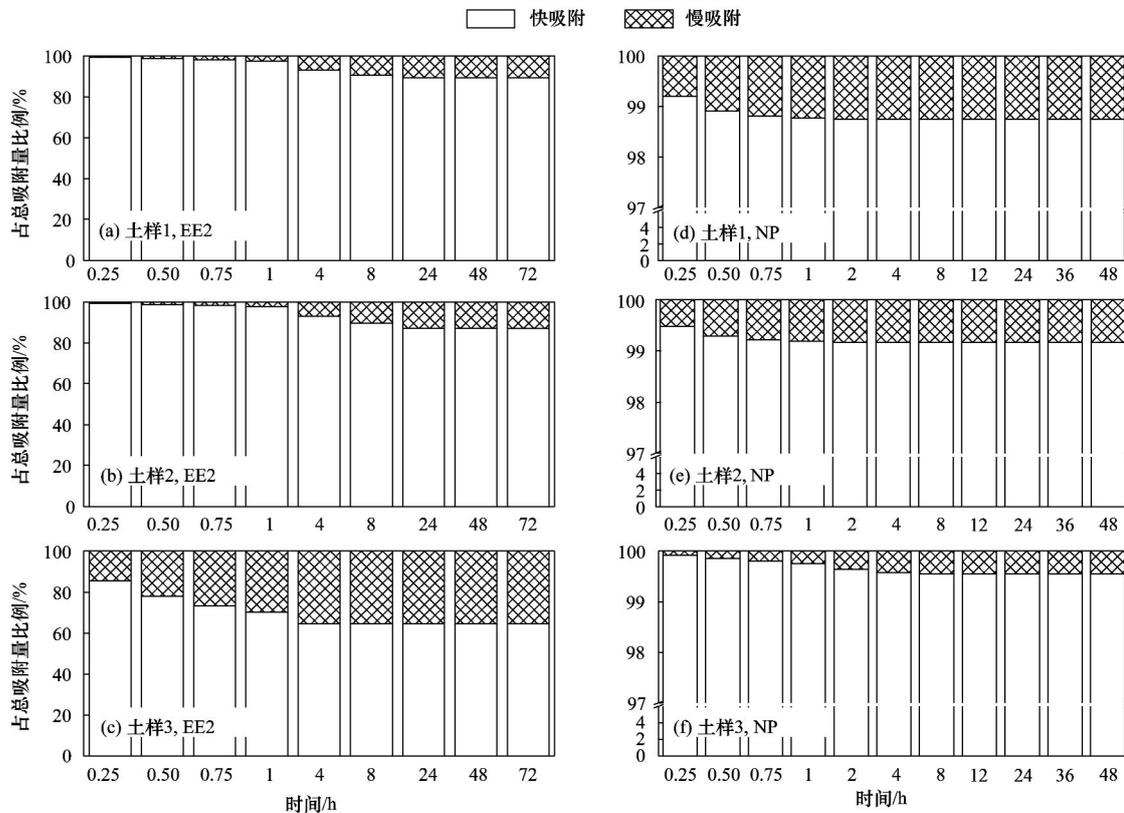


图 2 快、慢吸附单元对 EE2、NP 吸附总量的贡献百分比例

Fig. 2 Contributions of fast and slow compartments to total sorption at different time

90.9% 和 89.1%, 随后土壤吸附量缓慢增加, 直至 48 h 时达到吸附平衡. NP 在 3 种土壤中的吸附量

在 30 min 内分别达到平衡吸附量的 99.8%、99.9% 和 99.8%, 在 12 h 时达到吸附平衡.

表 2 吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Model fitting results of sorption kinetic data

EDCs	土样	单室一级			双室一级				
		k/h^{-1}	r^2/r_{corr}^2	MWSE	k_1/h^{-1}	k_2/h^{-1}	f_1	r^2/r_{corr}^2	MWSE
EE2	1	8.383	0.976/0.969	2.31×10^{-3}	3.06×10^6	0.245	0.892	0.998/0.997	2.22×10^{-4}
	2	4.946	0.953/0.940	2.90×10^{-3}	2.49×10^{37}	0.183	0.870	0.992/0.986	8.66×10^{-4}
	3	11.608	0.980/0.974	4.10×10^{-3}	1.88×10^7	1.454	0.644	0.968/0.943	3.41×10^{-3}
NP	1	21.936	1/1	7.58×10^{-7}	425.532	4.067	0.987	1/1	5.01×10^{-7}
	2	23.339	1/1	2.93×10^{-7}	1.15×10^4	3.847	0.992	1/1	1.52×10^{-7}
	3	23.755	1/1	1.43×10^{-6}	1.12×10^4	0.783	0.996	1/1	6.14×10^{-8}

双室一级动力学模型比单室一级动力学模型能够更准确地描述 EE2 和 NP 在 3 种受试土壤中的吸附过程. 由图 1 和表 2 的结果可知: 对 EE2, 双室模型拟合得到的 r^2 和 r_{corr}^2 均大于单室模型, 双室模型的 MWSE 比单室模型低 17% ~ 90%; 对 NP, 双室模型与单室模型拟合得到的 r^2 和 r_{corr}^2 均接近 1, 但双室模型的 MWSE 比单室模型低 34% ~ 96%. 因此, 双室模型对于 EE2 和 NP 动态吸附数据的拟合效果明显优于单室模型, 说明土壤有机质多域吸附机制^[17]适于描述 EE2 和 NP 在受试土壤中的吸附过程.

单室模型拟合表明, 3 种土壤中 EE2 的吸附速率常数为 $8.4 \sim 11.6 h^{-1}$, NP 为 $21.9 \sim 23.8 h^{-1}$, EE2、NP 吸附速率的排序均为土样 3 > 土样 1 > 土样 2. NP 吸附速率为 EE2 的 2.0 ~ 4.7 倍.

双室模型拟合表明, 快吸附室的吸附速率远高于慢吸附室, 例如在土样 1 快吸附室对 EE2 的吸附速率比慢吸附室高 7 个数量级. 在吸附反应初始阶段, 快吸附室的贡献占据主导地位. 此后, 慢吸附室的贡献逐渐增大, 快吸附室相对贡献逐渐减小, 直至达到吸附平衡后, 两者比例保持稳定. 3 种受试土壤中, 快吸附室比例对 EE2 为 64.4% ~ 89.2%, 对 NP 则高达 98.7% ~ 99.6%, 说明快吸附室的贡献远大于慢吸附室, 快速吸附过程在土壤对 2 种 EDCs 的吸附过程起主导作用.

2.2 吸附等温线

不同土壤对 EE2、NP 的吸附等温线及其 Freundlich、DA 模型拟合情况如图 3 所示, 模型拟合参数及由模型预测值依据公式(3)、公式(4)计算得到的单点 K_{oc} 列于表 3 与表 4.

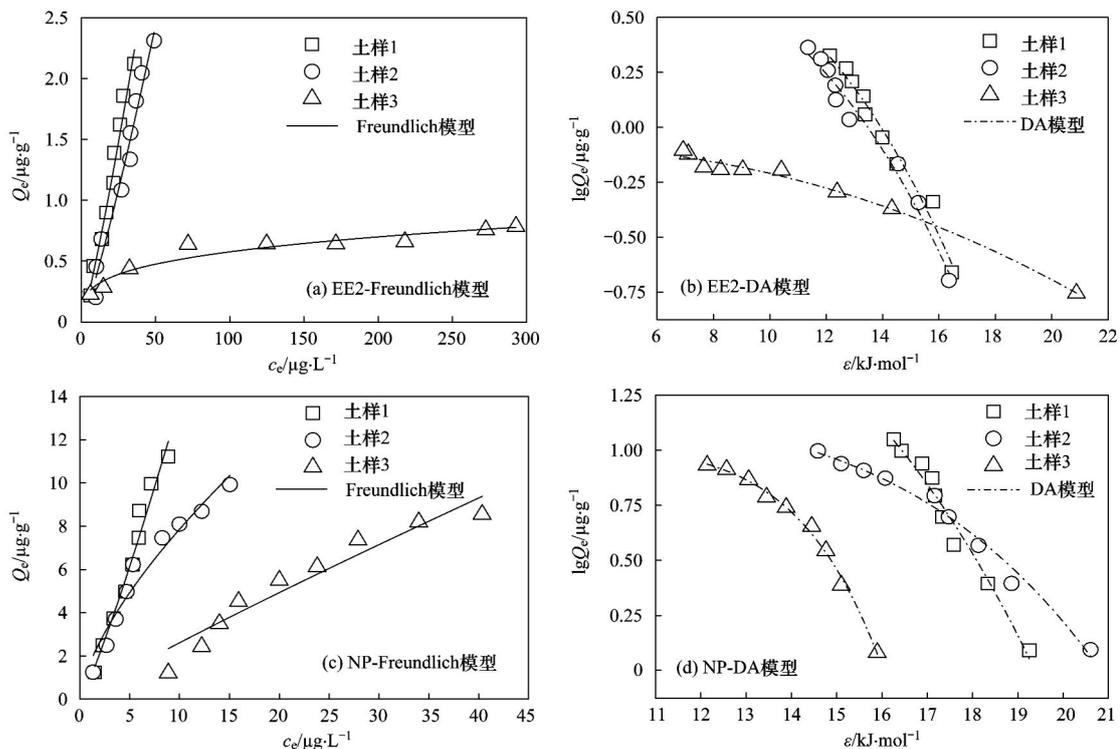


图 3 EE2、NP 吸附等温线及其模型拟合结果

Fig. 3 Results of Freundlich and DA model fits to sorption isotherms of EE2 and NP on different soil samples

表 3 土样吸附 EE2、NP 的 Freundlich 模型拟合结果

Table 3 Results of Freundlich model fit to sorption isotherms of EE2

EDCs	土样	r^2/r_{corr}^2	MWSE	n_{ads}	K_f	单点 $K_{\text{oc}}/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$		
						$c_e/c_s = 0.001$	$c_e/c_s = 0.005$	$c_e/c_s = 0.01$
EE2	1	0.975/0.966	0.026	1.156	0.036	2.391	3.071	3.421
	2	0.965/0.954	0.110	1.163	0.026	3.197	4.157	4.654
	3	0.921/0.894	0.015	0.279	0.160	14.773	4.627	2.806
NP	1	0.964/0.952	0.014	1.157	0.956	65.269	84.023	93.680
	2	0.950/0.933	0.076	0.672	1.675	92.385	54.487	43.404
	3	0.920/0.894	0.145	0.916	0.317	78.804	68.847	64.956

表 4 土样吸附 EE2、NP 的 DA 模型拟合结果

Table 4 Results of DA Model fit to sorption isotherms of NP

EDCs	土样	r^2/r_{corr}^2	MWSE	$Q^0/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	E	b	单点 $K_{\text{oc}}/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$		
							$c_e/c_s = 0.001$	$c_e/c_s = 0.005$	$c_e/c_s = 0.01$
EE2	1	0.969/0.950	0.018	7.674	14.490	3.219	1.635	3.131	2.877
	2	0.973/0.957	0.016	6.516	14.408	3.074	2.622	4.636	4.247
	3	0.984/0.974	0.003	0.845	24.886	2.184	18.272	5.714	3.320
NP	1	0.964/0.943	0.018	110.154	16.273	4.084	62.675	81.449	61.824
	2	0.981/0.969	0.009	15.276	20.156	5.058	98.745	41.539	23.740
	3	0.993/0.988	0.003	10.471	15.996	9.030	7.964	75.093	49.554

Freundlich 模型和 DA 模型均能较好地拟合 EE2、NP 在土壤中的吸附等温线,但是相对于 Freundlich 模型,更为通用的 DA 模型拟合结果更佳.由表 3 中的拟合参数及图 3 可知,对土样 2 与土样 3,DA 模型 MWSE 值更小, r^2 和 r_{corr}^2 也更接近 1,因而拟合效果优于 Freundlich 模型.该结论与 Yang 等^[19]的研究相一致.但对于有机质含量最高的土样 1,从 MWSE 值、 r^2 和 r_{corr}^2 判断,2 个模型拟合效果相当.

EDCs 在土壤中的吸附是多种土壤组分共同作用的结果.土壤矿物质、无定形有机质、紧密结合有机质的含量和种类均可影响 EE2 和 NP 在土壤中的吸附特征.根据 Freundlich 模型拟合结果,土样 1、2 对 EE2 的吸附以及土样 1、3 对 NP 的吸附,接近线性吸附,说明线性分配作用在吸附过程起到主导作用.而土样 3 对 EE2 以及土样 2 对 NP 的吸附 n_{ads} 明显低于 1,吸附等温线具有较强的非线性特征.一般认为,有机质的非均质性是造成土壤非线性吸附的重要因素,这可能是土样 2 对 NP 非线性吸附的原因.对于有机质含量低的土样 3,EE2 吸附表现出非线性可能是由于土壤矿物质在吸附过程中起到关键作用.

受试土壤对 NP 的吸附能力远高于 EE2.根据 Freundlich 模型拟合结果,EE2 吸附等温线的 K_f 为 0.03 ~ 0.16,而 NP 为 0.35 ~ 1.68,说明土壤对 NP 的吸附容量高于 EE2.根据 DA 模型拟合结果,EE2

的饱和吸附容量 Q^0 (0.85 ~ 7.67 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 明显低于 NP (10.47 ~ 110.15 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).另外,依据 2 种模型的预测值, c_e/c_s 为 0.001 ~ 0.01 时, NP 单点 K_{oc} (7.96 ~ 98.75 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 均远大于 EE2 单点 K_{oc} (1.64 ~ 18.27 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

亲疏水性是影响有机吸附质在土壤中吸附性能的重要因素. EE2 的辛醇-水分配系数 $\lg K_{\text{ow}} = 4.15$,而 NP 的 $\lg K_{\text{ow}} = 5.76$,说明 NP 疏水性比 EE2 强,这是 NP 比 EE2 更容易被土壤吸附的重要原因.

大量研究表明,土壤有机质含量是影响其对有机吸附质吸附能力的重要因素.从图 3 可以直观地看出,对应相同的 c_e ,土样 1 和 2 对 EE2 和 NP 的吸附量高于土样 3.由表 4 可看出,3 种土壤对 EE2、NP 的饱和吸附容量 Q^0 从大到小排序均为土样 1 > 土样 2 > 土样 3,该顺序与 3 种土壤有机质含量的排序相同.饱和吸附容量与土壤有机质含量呈显著正相关 ($r = 0.915$ 、 0.909 , $P < 0.05$),有机质含量高的土壤对 EDCs 的吸附能力更强.

单点 K_{oc} 是比较不同物质吸附能力的重要参数. c_e/c_s 为 0.001 ~ 0.01 时,由 Freundlich 模型和 DA 模型预测得到的 EE2、NP 单点 K_{oc} 如表 3 与表 4 所示. K_{oc} 取值范围与以往研究结果^[13] 一致,在合理取值范围内.

不同平衡浓度下 EE2、NP 的单点 K_{oc} 差异较大,变化趋势各异.根据 Freundlich 模型预测结果,对有机质含量高的土样 1,EE2、NP 的 K_{oc} 随平衡浓

度的增加而迅速增大;对有机质含量低的土样 3, EE2、NP 的 K_{oc} 随平衡浓度的增加而降低. 从图 3 也可以直观地看出,土样 1 对 NP 的吸附量在低浓度区略低于土样 2,但在高浓度区远高于土样 2.

但依据 DA 模型预测结果得到的 EE2 与 NP 单点 K_{oc} 随 c_e/c_s 的变化规律与 Freundlich 模型拟合结果明显不同. 例如,土样 1 与土样 2 对 EE2 的吸附 K_{oc} 先升高后降低,与刘文新等^[24]对 BDE-28 的研究结论相似,其原因有待进一步深入研究.

吸附自由能是表征吸附特征的重要参数. 由公式 $\Delta G = -RT \ln(K_f/f_{oc})$ (其中 $f_{oc} = OM/1000$) 计算得 EE2 和 NP 的吸附自由能 ΔG 分别为 1.57 ~ 9.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 3.99 ~ 12.59 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,可见吸附自由能 $< 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明 3 种土壤对 EE2 和 NP 的吸附均属于物理吸附,以物理作用为主.

2.3 解吸滞后性

EE2、NP 在 3 种土壤中解吸附得到的解吸附等温线用 Freundlich 模型拟合,拟合参数及根据公式 (7) 计算得到的滞后性指数如表 5 所示.

表 5 EE2、NP 解吸等温线的 Freundlich 模型拟合参数及滞后性系数

EDCs	土样	n_{des}	$K_{f,des}$	r^2	H
EE2	1	0.722	0.216	0.994	0.625
	2	0.979	0.150	0.980	0.842
	3	0.271	0.181	0.976	0.974
NP	1	0.646	5.998	0.980	0.558
	2	0.651	6.823	0.963	0.969
	3	0.602	4.102	0.973	0.657

由表 5 可以看出, Freundlich 模型可以较好地拟合 EE2 和 NP 的解吸等温线. 对 EE2 和 NP, 由 3 种土壤解吸附等温线得到的 $K_{f,des}$ 均高于吸附等温线的 K_f ; 而解吸附的非线性指数 n_{des} 则小于吸附等温线的 n_{ads} .

EE2 和 NP 在 3 种受试土壤的解吸附均表现出滞后性,但滞后程度不同. 依据吸附/解吸等温线非线性指数计算得到的滞后性系数 H 全部小于 1. 无论对 EE2 还是 NP,土样 1 的滞后性系数 H 均最低,表现出最显著的滞后性. 由表 1 可知,土样 1 在 3 种受试土壤中有有机质含量最高、比表面积最大,对 EDCs 的吸附位点多、结合强度大,这可能是造成 EDCs 解吸滞后的关键因素. 同样的原因,有机质含量低、比表面积小的土样 3 对 EE2 的解吸附表现出较弱的滞后性. 这一规律与 Pusino 等^[25]的研究结

论相一致.

与本研究的结果相一致,有大量研究都报道了有机污染物在土壤中的解吸滞后性^[23, 25~28],究其原因,一般归结于土壤孔隙的不可逆变形和空隙中吸附质亚稳态的形成^[20]. 解吸附过程中土壤孔隙的变形,一方面形成部分密闭空间、将吸附质包裹其内,另一方面使部分吸附质进入更深处孔隙,这些不可逆的过程导致吸附质无法完全解吸出来,表现为解吸附的滞后性.

3 结论

(1) 双室一级动力学模型比单室一级动力学模型能够更准确地描述 EE2 和 NP 在土壤中的动态吸附过程. 快吸附过程在吸附初期占据主导地位,之后慢吸附室的相对贡献逐渐增大,直至达到吸附平衡. 土壤对 NP 的吸附速率是 EE2 的 2.0 ~ 4.7 倍,3 种土壤对 EE2、NP 吸附速率排序为土样 3 > 土样 1 > 土样 2.

(2) Freundlich 模型和 DA 模型均能较好地拟合 EE2、NP 的吸附等温线,但 DA 模型拟合效果更佳. 饱和吸附容量 Q^0 与土壤有机质含量呈显著正相关,EE2 的饱和吸附容量 ($0.85 \sim 7.67 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 明显低于 NP ($10.47 \sim 110.15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 吸附自由能计算表明,土壤对 EE2 和 NP 的吸附均以物理作用为主.

(3) 3 种受试土壤对 EE2 和 NP 的解吸附均存在滞后现象,需要预防其潜在的环境风险. 受试土壤中,有机质含量最高、比表面积最大的土样 1 滞后性最明显.

参考文献:

- [1] Zhou H D, Huang X, Wang X L, *et al.* Behaviour of selected endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants of Beijing, China E-7145-2011[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, **161**(1-4): 107-121.
- [2] Liu R, Zhou J L, Wilding A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1022**(1-2): 179-189.
- [3] Sumpter J P. Endocrine disrupters in the aquatic environment: an overview[J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 2005, **33**(1): 9-16.
- [4] 隋倩, 黄俊, 余刚. 中国城市污水处理厂内分泌干扰物控制优先性分析[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 384-390.
- [5] Segner H, Navas J M, Schafers C, *et al.* Potencies of estrogenic compounds in *in vitro* screening assays and in life cycle tests with zebrafish *in vivo* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, **54**(3): 315-322.

- [6] Stumpe B, Marschner B. Factors controlling the biodegradation of 17 beta-estradiol, estrone and 17 alpha-ethinylestradiol in different natural soils [J]. *Chemosphere*, 2009, **74** (4): 556-562.
- [7] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, *et al.* Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters [J]. *Environment International*, 2008, **34** (7): 1033-1049.
- [8] Stumpe B, Marschner B. Dissolved organic carbon from sewage sludge and manure can affect estrogen sorption and mineralization in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158** (1): 148-154.
- [9] Loffredo E, Senesi N. Fate of anthropogenic organic pollutants in soils with emphasis on adsorption/desorption processes of endocrine disruptor compounds [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2006, **78** (5): 947-961.
- [10] Pan B, Xing B, Liu W, *et al.* Two-compartment sorption of phenanthrene on eight soils with various organic carbon contents [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 2006, **41** (8): 1333-1347.
- [11] Roberts P, Roberts J P, Jones D L. Behaviour of the endocrine disrupting chemical nonylphenol in soil: assessing the risk associated with spreading contaminated waste to land [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, **38** (7): 1812-1822.
- [12] Casey F, Simunek J, Lee J, *et al.* Sorption, mobility, and transformation of estrogenic hormones in natural soil [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34** (4): 1372-1379.
- [13] Ying G G, Kookana R S, Dillon P. Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material [J]. *Water Research*, 2003, **37** (15): 3785-3791.
- [14] Duong C N, Schlenk D, Chang N I, *et al.* The effect of particle size on the bioavailability of estrogenic chemicals from sediments [J]. *Chemosphere*, 2009, **76** (3): 395-401.
- [15] Lucas S D, Jones D L. Urine enhances the leaching and persistence of estrogens in soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, **41** (2): 236-242.
- [16] Oecd. OECD guidelines for testing of chemicals test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [R]. Paris: OECD, 2000. 1-45.
- [17] Johnson M D, Keinath T M, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35** (8): 1688-1695.
- [18] Dubinin M M, Astakhov V A. Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents [J]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1971, **20** (1): 5-11.
- [19] Yang K, Wang X, Zhu L, *et al.* Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40** (18): 5804-5810.
- [20] Sander M, Lu Y F, Pignatello J J. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34** (3): 1063-1072.
- [21] Barriuso E, Laird D A, Koskinen W C, *et al.* Atrazine Desorption from Smectites [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, **58** (6): 1632-1638.
- [22] Braida W J, Pignatello J J, Lu Y F, *et al.* Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37** (2): 409-417.
- [23] Pan B, Lin D, Mashayekhi H, *et al.* Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 alpha-ethinyl estradiol on carbon nanomaterials [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (15): 5480-5485.
- [24] 刘文新, 凌晰, 陈江麟, 等. BDE-28 在天然土壤上的吸附行为研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32** (3): 749-757.
- [25] Pusino A, Fiori M G, Braschi I, *et al.* Adsorption and desorption of triasulfuron by soil [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, **51** (18): 5350-5354.
- [26] 刘振宇, 郭会琴, 何欢, 等. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30** (6): 1756-1761.
- [27] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (9): 2134-2140.
- [28] 张先明, 潘波, 刘文新, 等. 天然土壤中菲的解吸行为特征研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (2): 272-277.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4-n-Nonylphenol in Soil	JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloroalkane and Chloroalkene	WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujiang Watershed	DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮局	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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人