

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周峰, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性

蔡荟梅^{1,2}, 彭传燊^{1,2}, 陈静^{1,2}, 侯如燕^{1,2}, 宛晓春^{1,2}

(1. 安徽农业大学教育部茶叶生物化学与生物技术重点实验室, 合肥 230036; 2. 安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

摘要: 采用盆栽实验和化学连续提取法, 研究了外源添加水溶性氟在茶园土壤中的赋存形态转化及不同赋存形态氟对茶树氟富集的贡献。结果表明, 茶园土壤中本底各赋存形态氟含量随时间的变异很小, 处于相对稳定状态, 外源水溶性氟进入土壤后迅速向各个形态转化, 10 mg·kg⁻¹ 氟处理下, 水溶性氟含量表现为先升后降的趋势, 有机束缚态氟和铁锰结合态氟含量随着处理时间呈下降的趋势, 可交换态氟含量处理前后含量没有显著性差异 ($P > 0.05$), 残余态氟含量则保持相对稳定的状态; 200 mg·kg⁻¹ 氟处理下, 水溶性氟、铁锰结合态氟和有机束缚态氟含量随着处理时间呈下降的趋势, 可交换态氟含量则表现为先升后降的趋势, 处理前后含量没有显著性差异 ($P > 0.05$), 残余态氟含量则为上升的趋势, 与 10 mg·kg⁻¹ 氟处理表现有差异。0 ~ 10 mg·kg⁻¹ 氟处理内, 茶树根、茎和叶中总氟含量之间的差异达显著水平 ($P < 0.05$); 在 10 ~ 100 mg·kg⁻¹ 氟处理内, 则变化不显著 ($P > 0.05$)。逐步回归分析表明茶园土壤中不同氟形态对茶树根、茎和叶中水溶性氟和总氟的积累贡献有差异, 叶片总氟含量与土壤中水溶性氟、铁锰结合态氟、有机束缚态氟和残渣态氟含量有显著的回归关系 ($P < 0.05$), 而叶片水溶性氟含量与土壤各赋存形态氟含量没有显著的回归关系 ($P > 0.05$)。

关键词: 茶园土壤; 外源水溶性氟; 赋存形态; 转化; 生物有效性

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4440-07

Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil

CAI Hui-mei^{1,2}, PENG Chuan-yi^{1,2}, CHEN Jing^{1,2}, HOU Ru-yan^{1,2}, WAN Xiao-chun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Tea Biochemistry & Biotechnology, Ministry of Education & Ministry of Agriculture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. College of Tea & Food Science and Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Pot experiments and the sequential extraction method were conducted to study the chemical form changes of exogenous water solution fluoride in tea garden soil and their contribution to fluoride accumulation of tea plant. The results showed that the background concentration of all chemical forms of fluoride had little changes with time treatment, which was in a relatively stable state. The exogenous water solution fluoride adding to the soils was rapidly transformed to other fractions. Under the 10 mg·kg⁻¹ fluoride treatment, the concentration of water solution fluoride increased firstly and then decreased with time treatment, the concentration of organic matter fluoride and Fe/Mn oxides fluoride decreased, the concentration of exchangeable fluoride was not different before and after the treatment ($P > 0.05$), and the concentration of residual fluoride was in a relatively stable state; under the 200 mg·kg⁻¹ fluoride treatment, the concentration of water solution fluoride, Fe/Mn oxides fluoride and organic matter fluoride decreased with time treatment, the concentration of exchangeable fluoride increased firstly and then decreased, showed no difference before and after the treatment ($P > 0.05$), and the concentration of residual fluoride increased, with some differences compared with 10 mg·kg⁻¹ fluoride treatment. The concentration of total fluoride in root, stem and leaf had significant differences under 0-10 mg·kg⁻¹ fluoride treatment ($P < 0.05$), while showed no difference from 10 to 100 mg·kg⁻¹ fluoride treatment ($P > 0.05$). Step regression analysis suggested the contribution of all chemical forms of fluoride to the concentration of water solution fluoride and total fluoride of root, stem and leaf had some differences, there was a remarkable regression relationship among the content of total fluoride in leaf and water solution fluoride, organic matter fluoride, Fe/Mn oxides fluoride and residual fluoride in soil, however, no significant difference for water solution fluoride of leaf was found.

Key words: tea garden soil; exogenous water solution fluoride; chemical forms; transform; bioavailability

氟在自然界分布很广, 约占地壳组成的 0.78 mg·kg⁻¹。氟元素是最活泼的卤族元素, 是一种重要的环境污染物, 可以和许多的离子形成氟化物, 氟化物很容易被土壤吸收而存在于土壤中。此外, 大气氟

收稿日期: 2013-02-27; 修订日期: 2013-06-05

基金项目: 国家现代农业(茶)产业技术体系项目(农科教发[2008]10号); 安徽省教育厅重点项目(KJ2011A105)

作者简介: 蔡荟梅(1972~), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为茶叶生物化学与质量安全, E-mail: hml20@sina.com

污染、化肥、土壤改良剂及含氟农药的频繁使用都会增加土壤中总氟的含量,其中土壤改良剂,如磷肥中含有高达 3.5% 的氟化物杂质^[1,2]。氟化物进入土壤中可以与环境中的多种物质结合,形成不同结合形态的化合物,一些研究发现植物中氟含量与土壤氟的赋存形态密切相关^[3-5]。因此,研究环境中氟的形态转化,对进一步探讨氟的环境化学行为、降低植物中氟的有效性和毒性等均具有重要的意义。

茶树具有从土壤中超累积氟的能力,通过饮茶摄入的氟与人体健康关系受到较大关注^[6]。近年来,国内外对土壤氟吸附与解吸、茶树氟吸收累积特性及茶叶氟安全评价等方面进行了较多的实验研究^[6-11],但是外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其植物对其的吸收富集的研究较少。本实验采用盆栽法,研究了外源添加水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化,不同赋存形态氟对茶树氟富

集的影响,以期为探究茶树对土壤氟吸收和累积机制提供理论依据与支持。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试茶园土壤采自安徽农业大学农萃园茶园,采样时间为 2011 年 3 月 5 日,采样深度为 0 ~ 20 cm,混匀后,采用四分法取土样,其基本理化性质见表 1。

供试茶树为无性系安吉白茶,1 年生扦插苗,取自池州市东至县。选择大小、株高相近的茶树,移植至营养液中预培养 1 个月(长出比较旺盛的根系)。茶树水培营养液配方^[12](mg·L⁻¹): 30 NH₄⁺, 10 NO₃⁻, 3.1 PO₄³⁻, 40 K, 30 Ca, 25 Mg, 0.35 Fe, 0.1 B, 1.0 Mn, 0.1 Zn, 0.025 Cu, 0.05 Mo, 10.8 Al。

表 1 供试茶园土壤基本理化性质及元素含量

Table 1 Properties and contents of F in the supplied soils

土壤类型	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	速效 N /mg·kg ⁻¹	速效 P /mg·kg ⁻¹	速效 K /mg·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	氟含量 /mg·kg ⁻¹
合肥黄褐土	6.12	8.41	46.96	12.77	62.15	17.62	501.94

1.2 盆栽实验处理

土壤经自然风干后,粉碎过 2 mm 筛,每盆 5 kg,共设置 6 个处理水平,即 0、5、10、50、100 和 200 mg(氟)·kg⁻¹(土壤),以 NaF 的形式加入,钝化 2 个月(期间翻堆 4 次),通过称重法保持土壤中水分含量。于第 4、8、16、24、40 和 60 d 采集土壤样品,样品经自然风干后分析外源水溶性氟随时间在茶园土壤中赋存形态的转化。选择长势良好、且生长一致的茶树,开始盆栽实验,每盆(高 20 cm × 内径 30 cm)8 株,培养 140 d。收获后,植株先用自来水冲洗,再用去离子水洗净,按根、茎和叶 60℃ 下烘干至恒重,置于干燥器中备用,同时采集土壤样品。

1.3 样品处理方法

茶树根、茎和叶水溶性氟测定方法采用 GB/T 21728-2008^[13],土壤中氟的各赋存形态采用 Tessier 化学连续提取法分析^[14],茶树各营养器官和土壤总氟采用碱熔法^[15]测定,均平行 3 次。

1.4 测定方法

总离子强度缓冲溶液(TISAB)的配制:58 g 氯化钠,68 g 二水合柠檬酸钠和 57 mL 冰乙酸溶于 700 mL 去离子水中,用 10 mol·L⁻¹的 NaOH 调节 pH 至 5.0,用去离子水定容至 1 000 mL,存于聚乙烯瓶中备用。

准确量取 15 mL 样液和 15 mL TISAB 缓冲液于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中,充分搅拌均匀后用 4-star 氟离子选择电极测量,采用标准加入法定量分析。

1.5 数据处理

采用 Excel 2003 和 GraphPad Prism 5.0 作图和 DPS 对数据进行方差、逐步回归分析和通径分析,用 Duncan's 新复极差法(SSR)在 0.05 水平上进行多重比较分析。

2 结果与分析

2.1 外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态转化

由图 1 可以看出,茶园本底土壤中氟的各赋存形态含量之间存在较大差异。具有生物有效性的 Ws-F 和 Ex-F 含量分别只占 1.49% 和 1.50%,没有生物有效性或生物有效性低的 Fe/Mn-F、O. M. F 和 Res-F,分别占 1.22%、0.49% 和 95.3%,茶园土壤中氟绝大部分是以残余态形式存在的,具有生物有效性的氟仅占 2.99%。

外源水溶性氟进入茶园土壤后的形态分布与随时间的变化结果如表 2 所示。从中可以看出,土壤本底氟元素各赋存形态随时间的变异很小,表明原有各形态处于相对稳定状态;10 mg·kg⁻¹氟处理下,Ws-F 含量表现为先升后降的趋势,O. M. F 和

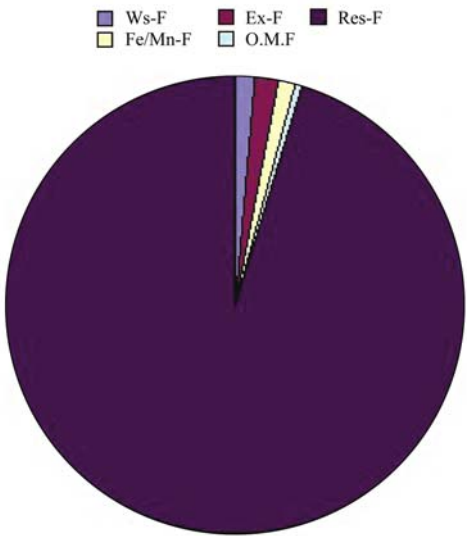


图 1 茶园土壤中氟赋存形态的分布示意
Fig. 1 Distribution of various species of F in the test soil

Fe/Mn-F 含量随着处理时间呈下降的趋势,Ex-F 处理前后含量没有显著性差异($P > 0.05$),Res-F 含量则保持相对稳定的状态;200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理下, Ws-F、Fe/Mn-F 和 O. M. F 含量随着处理时间呈下降的趋势,Ex-F 含量则表现为先升后降的趋势,处理前后含量没有显著性差异($P > 0.05$),而 Res-F 含量则显著上升($P < 0.05$),与 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理表现有差异. 钝化 60 d 后,空白组各赋存形态氟含量变化趋势表现为: T-F > Res-F >> Ex-F > Ws-F > Fe/Mn-F > O. M. F; 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理组与空白组表现一致; 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理 60 d 表现为: T-F > Res-F > Fe/Mn-F >> Ws-F > Ex-F > O. M. F.

外源水溶性氟进入土壤时,土壤中 Ws-F、Ex-F、Fe/Mn-F 和 O. M. F 百分含量均呈下降的趋势,而 Res-F 则呈上升的趋势(图 2). 因此,当土壤受到外源水溶性氟污染或者具有生物有效性的氟被植物

表 2 外源氟下茶园土壤氟的赋存形态转化¹⁾

Table 2 Changes of F chemical forms in soil with F treatments

F / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	时间 /d	Ws-F 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Ex-F 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Fe/Mn-F 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	O. M. F 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Res-F 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	T-F 浓度 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
0	4	7.42 ± 0.15a	7.22 ± 0.32a	5.58 ± 0.39a	2.15 ± 0.19a	479.57 ± 10.11a	501.94 ± 10.24ab
	8	7.36 ± 0.22a	7.14 ± 0.26ab	6.02 ± 0.35a	2.39 ± 0.18a	469.05 ± 8.95a	485.29 ± 4.32b
	16	7.28 ± 0.15a	7.40 ± 0.37ab	5.84 ± 0.20a	2.24 ± 0.31a	487.42 ± 13.58a	510.18 ± 18.12a
	24	7.25 ± 0.19a	7.31 ± 0.24ab	5.87 ± 0.27a	2.14 ± 0.36a	491.92 ± 15.36a	514.49 ± 11.12a
	40	7.33 ± 0.22a	7.71 ± 0.26ab	5.98 ± 0.39a	2.08 ± 0.30a	502.10 ± 16.57a	525.20 ± 13.96a
	60	7.20 ± 0.22a	7.61 ± 0.27b	5.72 ± 0.50a	2.14 ± 0.19a	493.65 ± 9.85a	516.32 ± 16.36a
10	4	11.93 ± 0.98b	14.14 ± 0.47a	9.39 ± 0.92ab	3.59 ± 0.16a	517.76 ± 17.75a	556.81 ± 17.77a
	8	13.45 ± 0.52a	7.69 ± 2.06c	10.45 ± 0.15a	3.11 ± 0.20bc	505.63 ± 13.90ab	540.33 ± 12.48ab
	16	10.72 ± 0.43c	8.41 ± 4.20bc	6.05 ± 0.90d	3.21 ± 0.17b	484.47 ± 14.35b	512.86 ± 9.57c
	24	11.14 ± 0.25bc	12.75 ± 2.97ab	6.78 ± 0.45cd	2.86 ± 0.10cd	493.05 ± 12.66ab	526.58 ± 14.20bc
	40	11.14 ± 0.63bc	6.44 ± 1.44c	8.82 ± 1.53abc	2.73 ± 0.12de	486.17 ± 13.41b	515.30 ± 12.07bc
	60	9.53 ± 0.25d	10.16 ± 0.88abc	8.54 ± 0.66bc	2.53 ± 0.06e	490.11 ± 15.52ab	520.87 ± 15.14bc
200	4	75.29 ± 1.57a	24.43 ± 1.32c	168.30 ± 3.22a	22.67 ± 2.96a	457.43 ± 17.97c	748.12 ± 15.58a
	8	57.69 ± 1.81b	38.88 ± 0.50a	107.16 ± 7.99b	11.50 ± 0.58c	501.18 ± 12.53bc	716.41 ± 19.40a
	16	36.36 ± 7.37c	32.22 ± 6.38b	90.24 ± 6.10c	15.90 ± 2.09b	545.15 ± 25.54ab	719.87 ± 10.81a
	24	34.91 ± 4.91c	39.77 ± 0.78a	64.42 ± 1.33d	13.52 ± 0.22bc	587.19 ± 39.20a	739.81 ± 35.81a
	40	37.36 ± 3.05c	25.41 ± 3.51bc	92.37 ± 2.23c	11.20 ± 0.63cd	544.22 ± 1.65ab	710.56 ± 4.57a
	60	34.83 ± 1.87c	28.16 ± 4.03bc	74.01 ± 12.41d	8.53 ± 0.44d	564.77 ± 30.20a	710.30 ± 20.88a

1) 表中数据为平均值 ± 标准差($n = 3$); 同一列的不同字母表示有显著差异($P < 0.05$),下同; Ws-F:指可直接溶于水中,是生物体可以直接吸收利用的氟; Ex-F:指通过静电吸引力吸附或结合于黏粒、有机质颗粒和水合氧化物的可交换正电荷上的氟阴离子; Fe/Mn-F:指与铁、锰及铝的氧化物、氢氧化物和水合氧化物进行吸附作用或共沉淀,是与 Fe/Mn 氧化物结合包裹于 Fe/Mn 结核表面的氟; O. M. F:指与土壤中的有机质和有机酸起络合形成的氟; Res-F:指存在于矿质颗粒晶格内,很难成为生物有效的状态^[14]

吸收利用时,土壤中各个赋存形态氟之间的动态平衡会被打破,在土壤黏粒和腐殖质等作用下会达到新的动态平衡.

2.2 茶园土壤氟赋存形态的相关分析及回归分析
多元逐步回归分析能够按贡献大小或者显著程度大小,将对因变量贡献大或者显著水平高的自变

量引入最终模型,将影响不显著的自变量因子自动从回归方程中剔除^[16]. 在 0 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理范围内,对土壤中各赋存形态氟含量进行相关分析(表 3)及回归分析,表明各赋存形态氟含量之间均存在的极显著的关系($P < 0.01$); Ws-F 含量与其他形态氟含量之间的逐步回归方程为: Ws-F = 11.52

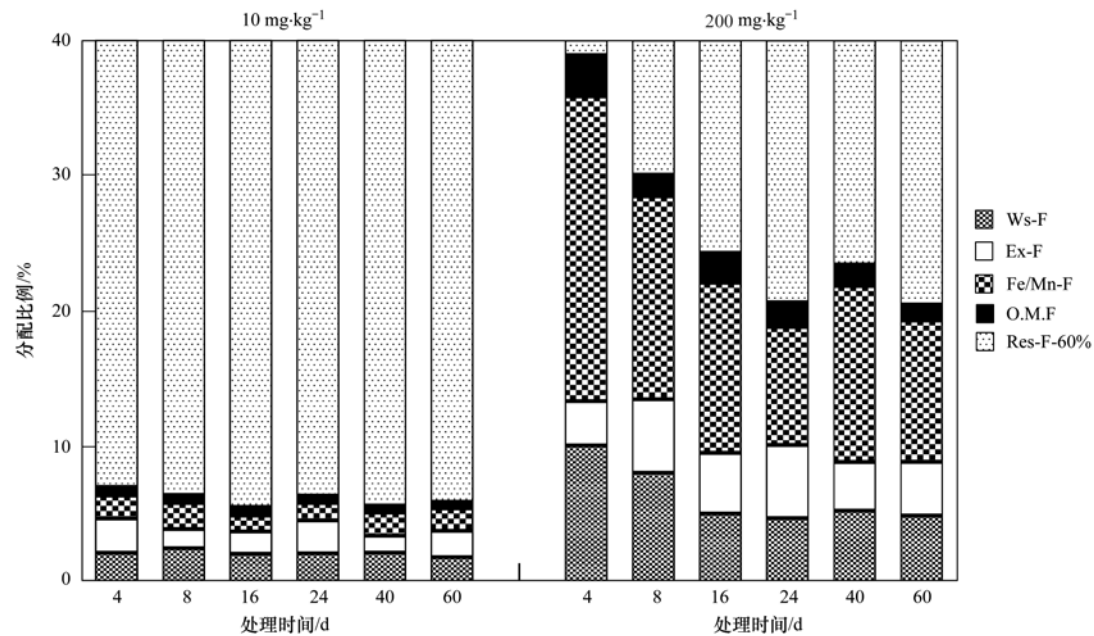


图2 氟处理下土壤中氟个赋存形态的相对百分含量
Fig. 2 Relative content of F chemical forms in soil with F treaments

+ 0.32 Ex-F - 0.17 O. M. F - 0.21 Res-F + 0.18 T-F ($R^2 = 0.9997$; $P = 0.0116$; $F = 4148.0389$),表明 Ex-F 和 T-F 可促进土壤中 Ws-F 释放,而 O. M. F 和 Res-F 则起抑制作用. 途径系数分析^[17~20]结果表明(表4),T-F 对土壤中 Ws-F 含量的直接途径系数最大,说明 T-F 对 Ws-F 含量有着强烈的直接效应,虽然 Ex-F、O. M. F 和 Res-F 对 Ws-F 的直接效应要小,但是它们通过 T-F 对

Ws-F 产生较大的间接作用. 可见,土壤中的 Ws-F、Ex-F、Fe/Mn-F、O. M. F 以及 Res-F 之间可相互转化,这与吴卫红等^[21]研究结果相似,T-F 对 Ws-F 含量直接效应和间接效用都较大. 土壤中各赋存形态的氟之间处于动态平衡之中,具有生物有效性的 Ws-F 和 Ex-F 一旦被植物吸收而减少,其他形态的氟可以在土壤黏粒和腐殖质等作用下转化为生物有效性氟.

表3 土壤中氟赋存形态之间的相关系数¹⁾

	Ws-F	Ex-F	Fe/Mn-F	O. M. F	Res-F	T-F
Ws-F	1					
Ex-F	1.0000**	1				
Fe/Mn-F	1.0000**	1.0000**	1			
O. M. F	0.9993**	0.9995**	0.9996**	1		
Res-F	0.9974**	0.9978**	0.9980**	0.9994**	1	
T-F	0.9907**	0.9914**	0.9919**	0.9949**	0.9979**	1

1) **表示1%显著性水平

表4 途径系数

项目	直接	Ex-F	O. M. F	Res-F	T-F
Ex-F	0.2798		-0.0341	-0.7174	1.4555
O. M. F	-0.0390	0.2444		-0.6459	1.3831
Res-F	-0.7409	0.2709	-0.0340		1.4720
T-F	1.4886	0.2735	-0.0362	-0.7326	

2.3 茶树吸收土壤氟的特性

由表5可知,在0~10 mg·kg⁻¹氟处理之间,茶

树根、茎和叶中总氟含量随着土壤中氟的添加量的增加而上升,各处理之间的差异达显著水平($P < 0.05$);在10~100 mg·kg⁻¹氟处理范围,茶树根、茎和叶中总氟含量变化不显著($P > 0.05$);当土壤氟添加量达到200 mg·kg⁻¹时,茶树根中总氟含量急剧下降,茎和叶中总氟含量显著上升. 此外,茶树地上部分总氟含量和叶中总氟含量均与土壤中总氟含量之间能用2次方程进行拟合. 在0~200 mg·kg⁻¹氟处理之间,茶树的富集系数(植株体氟含

量/土壤中氟含量)^[24]在 1.26 ~ 1.62 之间,转运系数(地上部分氟含量/根中氟含量)^[25]在 2.21 ~ 7.33 之间,与土壤氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)之间呈线性关系($y=0.023\,3x+1.945\,5$, $R^2=0.860\,3$).

表 5 在盆栽条件下茶树各营养器官中总氟含量和富集系数¹⁾

Table 5 Root, stem and leaf T-F concentration and F accumulation coefficient (AF) of tea plant at various soil F levels					
氟添加量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	根氟含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	茎氟含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	叶氟含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	富集系数	转运系数
0	194.42 ± 8.82c	41.45 ± 7.98c	388.11 ± 14.58d	1.26	2.21
5	233.73 ± 3.59a	46.16 ± 2.90c	517.13 ± 1.03b	1.62	2.41
10	219.16 ± 6.05b	78.85 ± 2.74b	469.03 ± 22.43c	1.47	2.50
50	217.43 ± 0.87b	85.63 ± 3.46b	519.64 ± 16.22b	1.49	2.78
100	206.61 ± 6.08bc	86.78 ± 11.66b	522.37 ± 10.24b	1.31	2.95
200	121.39 ± 6.49d	118.34 ± 13.07a	770.95 ± 21.75a	1.42	7.33
回归方程	$y_1=0.006\,5x^2-6.213\,7x+1\,989.9$ ($R^2=0.863\,4$, $n=18$)				
回归方程	$y_2=0.007\,6x^2-7.746\,8x+2\,445.2$ ($R^2=0.852\,7$, $n=18$)				

1) 回归方程中 x 代表土壤总氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), y_1 代表茶树地上部分总氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), y_2 代表茶树叶中总氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

2.4 不同赋存形态氟对茶树氟富集的贡献

表 6 为茶园土壤中不同氟形态与茶树各部位氟积累的逐步回归分析结果. 根中 Ws-F 含量与土壤中 Res-F 和 T-F 含量回归关系显著($P<0.05$); 根中 T-F 含量与土壤中 Ws-F、Res-F 和 O. M. F 含量有显著的回归关系($P<0.05$). 茎中 Ws-F 和 T-F 以及叶中

Ws-F 含量的逐步回归方程不显著($P>0.05$); 此外, 叶片 T-F 含量与土壤 Ws-F、Fe/Mn-F、O. M. F 和 Res-F 含量回归显著($P<0.05$). 茶树叶片 T-F 的通径分析表明(表 7), Ws-F 和 O. M. F 均促进茶树叶片 T-F 含量, 且贡献基本相等; Res-F 和 Fe/Mn-F 则起抑制作用, 抑制大小表现为: Fe/Mn-F > Res-F.

表 6 茶园土壤不同氟形态与茶树各部位氟积累的逐步回归分析¹⁾

Table 6 Results of step regression analysis of the concentration of F chemical forms in different tea garden soils to the F uptake by different organs of tea plant						
土壤	根		茎		叶	
	Ws-F	T-F	Ws-F	T-F	Ws-F	T-F
Ws-F		4.709				31.703
Ex-F						
Fe/Mn-F						-5.902
O. M. F		-7.782				30.620
Res-F	-0.14	-0.472				-1.644
T-F	0.12					
常数项	15.82	416.303				963.306
复相关系数	0.968 5	0.974 3				0.998 3
F	38.79	32.183 9				359.254 9
P	0.007 2	0.030 3	0.110 1	0.112 3	0.088 5	0.039 5

1) 表中所列的数据均为 $P<0.05$ 的数据, 即对茶树根、茎和叶中水溶性氟和总氟含量影响显著的因子的回归系数, 对于不显著的因子, 没有列入统计表格

表 7 茶树叶片总氟含量通径系数

Table 7 Path coefficient of the content of total fluoride in leaf					
	直接	Ws-F	Fe/Mn-F	O. M. F	Res-F
Ws-F	1.364 8		-1.232 8	1.230 0	-0.483 0
Fe/Mn-F	-1.248 5	1.347 7		1.290 4	-0.492 7
O. M. F	1.354 1	1.239 7	-1.189 7		-0.467 1
Res-F	-0.572 0	1.152 5	-1.075 5	1.106 0	

3 讨论

土壤中氟形态一般可分为水溶态、可交换态、铁锰结合态、有机束缚态和残余态, 其中, 水溶态和

可交换态氟对植物、动物、微生物和人类有较高的生物有效性^[4]. 本实验表明茶园土壤中添加外源水溶性氟后, 外源水溶性氟进入土壤后迅速向各个形态转化. 氟的外层电子构型是 $2s^22p^5$, 电负性极强,

很容易获得一个电子而成为氧化态的 F^- ,也可与其他原子的未成对电子配对形成共价键^[4],土壤溶液中的氟可与镁、硅、硼、铝和铁等离子形成络合物而带有正负电荷,它们均可被土壤铁铝氧化物、黏土矿物、大分子、低分子有机配体和矿质颗粒晶格等吸附与交换而失去活性^[1,2,4,22],因此外源水溶性氟进入土壤后会随着时间的延长向其他形态转化,低氟处理($10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和高氟处理($200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)之间表现有差异.高氟处理下($200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),钝化60 d后,Res-F含量上升到 $564.77\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,增加了 $107.34\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Res-F是高氟处理($200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)下外源水溶性氟形态转化的重要形式,土壤中含有大量的矿物,一般常见于白云母、黑云母和角闪石 $[X_2Y_5(\text{SiAl})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$, F^- 可以取代 OH^- 形成氟矿物而存在于矿物晶格内^[26].茶树对氟具有超量吸收的生理特性,在 $0\sim 200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理之间,茶树的富集系数在 $1.26\sim 1.62$ 之间,转运系数在 $2.21\sim 7.33$ 之间,均大于1,一般来说,富集系数和转运系数都大的植物,具备了超量富集的特征^[23,24].植物中氟含量与土壤氟的赋存形态密切相关,逐步回归分析表明茶园土壤中不同形态氟对茶树不同组织器官中Ws-F和T-F的积累贡献有差异.茶树叶片是茶叶制作的重要原料^[27],而土壤氟含量高低与茶叶品质有着密切的关系,李琼等^[28]通过盆栽实验研究了土壤氟含量与茶叶品种之间的关系,表明氟处理抑制了茶多酚、咖啡碱、儿茶素和氨基酸等茶叶品质的代谢合成.叶片是氟富集的主要部位,占其富集总量的90%以上,茶叶中40%~90%的氟可被溶解到茶汤中^[6],因此,水溶态氟是影响茶叶质量安全的主要原因之一.本研究表明土壤中Ws-F和O.M.F含量对叶片中T-F含量均有显著回归关系,因此降低土壤中Ws-F和O.M.F含量可以有效地降低茶树叶片氟含量.O.M.F主要是与土壤中大量存在的有机质,如腐殖质和有机酸起络合作用而形成的,其生物有效性较低.当前茶园管理中常施用有机肥料来改良土壤,一般而言,O.M.F含量会增加,土壤Ws-F含量与O.M.F含量呈显著负相关,因此可以降低茶树叶片氟含量.Gao等^[10]研究表明添加竹炭和木炭,土壤中O.M.F含量没有显著性差异,但可以显著地降低土壤中Ws-F含量,氟在根系和成熟叶片的富集系数也减少.茶树对生物有效性氟的吸收机制以及土壤中各赋存形态氟对茶树的生长毒害及茶叶品质的影响等报道很少,有待于进一步研究.

4 结论

(1)土壤中氟绝大部分是以Res-F形式存在的,具有生物有效性的氟仅占2.99%.土壤中原有的各赋存形态氟处于相对稳定状态;外源水溶性氟进入土壤后迅速向各个形态转化, $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理下,Ws-F含量表现为先升后降的趋势,O.M.F和Fe/Mn-F含量随着处理时间呈下降的趋势,Ex-F处理前后含量没有显著性差异($P>0.05$),Res-F含量则保持相对稳定的状态; $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理下,Ws-F、Fe/Mn-F和O.M.F含量随着处理时间呈下降的趋势,Ex-F含量则表现为先升后降的趋势,处理前后含量没有显著性差异($P>0.05$),而Res-F含量则为上升的趋势,与 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理表现有差异.Res-F是高氟处理($200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)下外源水溶性氟形态转化的重要形式.

(2)在 $0\sim 10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理之间,茶树根、茎和叶中总氟含量随着土壤中氟的添加量的增加而上升,各处理之间的差异达显著水平($P<0.05$);在 $10\sim 100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理范围,茶树根、茎和叶中总氟含量变化不显著($P>0.05$).在 $0\sim 200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 氟处理之间,茶树的富集系数为 $1.26\sim 1.62$;转运系数在 $2.21\sim 7.33$,与土壤氟含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)之间呈线性关系.

(3)茶园土壤中不同氟形态对茶树根、茎和叶中Ws-F和T-F的积累贡献有差异.叶片T-F含量与土壤中Ws-F、Fe/Mn-F、O.M.F和Res-F含量有显著的回归关系($P<0.05$),而叶片Ws-F含量与土壤各赋存形态氟含量没有显著的回归关系($P>0.05$).

参考文献:

- [1] Stevens D P, McLaughlin M J, Alston A M. Phytotoxicity of aluminium-fluoride complexes and their uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum* [J]. Plant and Soil, 1997, **192**(1): 81-93.
- [2] Stevens D P, McLaughlin M J, Alston A M. Phytotoxicity of the fluoride ion and its uptake from solution culture by *Avena sativa* and *Lycopersicon esculentum* [J]. Plant and Soil, 1998, **200**(2): 119-129.
- [3] 高绪评,王萍,王之让,等.环境氟迁移与茶叶氟富集的关系[J].植物资源与环境,1997,6(2): 43-47.
- [4] 谢正苗,吴卫红,徐建民.环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J].环境科学进展,1999,7(2): 40-53.
- [5] 谢忠雷,陈卓,孙文田,等.不同茶园茶叶氟含量及土壤氟的形态分布[J].吉林大学学报(地球科学版),2008,38(2): 293-298.

- [6] 阮建云, 杨亚军, 马立峰. 茶叶氟研究进展: 累积特性、含量及安全性评价[J]. 茶叶科学, 2007, **27**(1): 1-7.
- [7] Ruan J Y, Ma L F, Shi Y Z, *et al.* The impact of pH and calcium on the uptake of fluoride by tea plants (*Camellia sinensis* L.) [J]. Annals of Botany, 2004, **93**(1): 97-105.
- [8] Ruan J Y, Ma L F, Shi Y Z, *et al.* Uptake of fluoride by tea plant (*Camellia sinensis* L.) and the impact of aluminium [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, **83**(13): 1342-1348.
- [9] Zhang L, Li Q, Ma L F, *et al.* Characterization of fluoride uptake by roots of tea plants (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) [J]. Plant and Soil, 2013, **366**(1-2): 659-669.
- [10] Gao H J, Zhang Z Z, Wan X C. Influences of charcoal and bamboo charcoal amendment on soil-fluoride fractions and bioaccumulation of fluoride in tea plants [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2012, **34**(5): 551-562.
- [11] Supharungsun S, Wainwright M. Determination, distribution, and adsorption of fluoride in atmospheric-polluted soils [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1982, **28**(5): 632-636.
- [12] 李云, 杨兵, 张进忠, 等. 茶叶中重金属的残留与累积的动态特征[J]. 环境化学, 2008, **27**(1): 123-124.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 中华全国供销合作总社杭州茶叶研究院. GB/T 21728-2008, 砖茶含氟量的检测方法[S].
- [14] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 315-318.
- [15] Shyu T H, Chen J H, Lee Y H. Determination of fluoride in tea leaves and tea infusions by ion selective electrode [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2009, **17**(1): 22-27.
- [16] 陈静, 王昌斌, 蒋万祥. 2010年春季微山湖叶绿素 a 及初级生产力研究[J]. 中国农学通报, 2011, **27**(23): 265-268.
- [17] 高灿红, 胡晋, 郑昀晔, 等. 玉米幼苗抗氧化酶活性、脯氨酸含量变化及与其耐寒性的关系[J]. 应用生态学报, 2006, **17**(6): 1045-1050.
- [18] 郝旺林, 梁银丽, 吴兴, 等. 不同前茬冬小麦土壤呼吸特征及影响因子分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(11): 3167-3173.
- [19] 赵伟霞, 蔡焕杰, 单志杰, 等. 无压灌溉日光温室番茄高产指标[J]. 农业工程学报, 2009, **25**(3): 16-21.
- [20] 郑健, 蔡焕杰, 王健, 等. 日光温室西瓜产量影响因素通径分析及水分生产函数[J]. 农业工程学报, 2009, **25**(10): 30-34.
- [21] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, **23**(2): 104-108.
- [22] 王开勇, 杨乐, 赵天一, 等. 有机物料对土壤中水溶性氟环境效应的影响[J]. 生态环境, 2007, **16**(3): 879-882.
- [23] 聂发辉. 关于超富集植物的新理解[J]. 生态环境, 2005, **14**(1): 136-138.
- [24] Wang K S, Huang L C, Lee H S, *et al.* Phytoextraction of cadmium by *Ipomoea aquatica* (water spinach) in hydroponic solution: Effects of cadmium speciation [J]. Chemosphere, 2008, **72**(4): 666-672.
- [25] 刘宇, 孟范平, 姚瑞华, 等. 碱蓬幼苗对 Pb、Cd、Cu、Zn 耐受性及富集能力[J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(12D): 55-59.
- [26] 吴卫红. 土-水-气界面间氟的迁移机理及其生态效应[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [27] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2008. 319.
- [28] 李琼, 阮建云. 氟对茶叶品质成分代谢的影响[J]. 茶叶科学, 2009, **29**(3): 207-211.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《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)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行