

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM_{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估 谢元博, 陈娟, 李巍 (1)

长白山 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究 赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)

青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响 柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)

重庆市大气二噁英污染水平及季节变化 张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)

西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放 卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)

西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放 张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)

杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征 蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)

模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究 符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)

川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化 童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)

重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化 余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)

汉江上游金水河流域氮湿沉降 王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)

麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成 刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)

兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究 吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)

中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究 马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)

水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO₂ 释放的影响 柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)

黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征 吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)

浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价 马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)

POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测 张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)

降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义 陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师阳 (123)

锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素 唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)

子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征 赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)

水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响 宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)

黄东海表层沉积物中磷的分布特征 宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)

河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究 张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)

沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制 武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)

三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析 敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)

太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价 毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)

滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究 王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)

浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术 王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)

光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究 王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)

同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究 刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)

垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究 孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)

油田区土壤石油烃组分残留特性研究 胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)

水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态 谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)

土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响 廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)

水稻土团聚体 Cu²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化 许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)

Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)

淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌侵染 2 种湿地植物的影响 马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)

太湖水质与水生生物健康的关联性初探 周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)

3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较 姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)

某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究 杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)

异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响 胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)

Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价 王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)

基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究 郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)

微囊藻毒素降解菌 *Paucibacter* sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性 游狄杰, 陈晓国, 向荟圯, 欧阳溱, 杨冰 (313)

硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究 杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)

降解纤维素产甲烷的四菌复合系 吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)

中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素 谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)

内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究 史晶晶, 耿元波 (341)

南京河流夏季水-气界面 N₂O 排放通量 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)

杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)

生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究 彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)

不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究 卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)

硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用 严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)

县域尺度的京津冀都市圈 CO₂ 排放时空演变特征 汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)

保水剂性能及其农用安全性评价研究进展 李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

《环境科学》征订启事 (65) 《环境科学》征稿简则 (220) 信息 (226, 270, 298, 364)

河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究

张文强^{1,2}, 单保庆^{1*}, 张洪¹, 唐文忠¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 选择海河流域高磷污染河流滏阳新河沉积物为研究对象, 利用液相 ³¹P 核磁共振 (³¹P-NMR) 技术优化了沉积物中有机磷提取剂 NaOH 和 EDTA 的配比, 探讨了提取剂对总磷 (TP)、有机磷 (P_o) 及金属离子的提取机制。结果表明, 不同配比的 NaOH 和 EDTA 提取液提取同一沉积物, 所提取的 TP 和 P_o 的量差异较大, 但 P_o 的提取量均高于 NaOH 单独提取, 主要原因为 EDTA 与 Fe、Al 等离子结合促进了无机磷 (P_i) 和 P_o 的释放; TP 在 1.00 mol·L⁻¹ NaOH + 75 mmol·L⁻¹ EDTA 配比的提取液中获得最大提取量, 为 3.88 mg·g⁻¹, P_o 在 0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 配比的提取液中提取量最大, 为 0.24 mg·g⁻¹; 相同浓度 NaOH 提取液中金属离子 Fe、Mn、Ca、Mg、Al 提取量随 EDTA 浓度增大呈升高趋势, 主要是通过螯合作用、金属离子与 OH⁻ 形成化合物实现。其中, Fe、Mn、Ca 提取浓度与提取液 pH 呈显著负相关 ($P < 0.01$), 说明其与 OH⁻ 形成沉淀化合物; Al 离子由于既可以与 OH⁻ 生成可溶性的偏铝酸盐又可以被 EDTA 螯合形成可溶性络合物, 因此其浓度随提取液 pH 升高呈指数增长趋势 ($P < 0.01$); NaOH 与 EDTA 混合提取剂核磁共振图谱优于 NaOH 提取液, 在本研究中均可以检测到磷酸盐、正磷酸盐、磷酸单酯、磷脂、DNA 和焦磷酸盐。综合考虑, 对北方河流富含 Fe 和 Al 的河流沉积物, 0.25 mol·L⁻¹ NaOH 与 50 mmol·L⁻¹ EDTA 可以作为理想的沉积物有机磷提取剂。

关键词: 沉积物; 有机磷; ³¹P 核磁共振; NaOH-EDTA; 提取

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0163-08

Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments

ZHANG Wen-qiang^{1,2}, SHAN Bao-qing¹, ZHANG Hong¹, TANG Wen-zhong¹

(1. State Key Laboratory on Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Optimization and mechanism of NaOH-EDTA extraction solutions were studied in phosphorus (P) pollution river sediments, which were Fe, Al-rich sediment, by solution ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy (³¹P-NMR). Different proportions of NaOH and EDTA showed different extraction efficiency on total P (TP) and organic P (P_o) in the sediment. The concentration of P_o in NaOH + EDTA extract was higher than that in NaOH extract. The mechanism was that the TP and P_o were released under the conditions of EDTA chelating with Fe and Al. The concentration of TP and P_o were the highest in 1.00 mol·L⁻¹ NaOH + 75 mmol·L⁻¹ EDTA extract and 0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA extract, which were 3.88 mg·g⁻¹ and 0.24 mg·g⁻¹, respectively. The extractions of Fe, Mn, Ca, Mg, Al were increasing as the EDTA increased under the same NaOH concentration. Extraction efficiency of Fe, Mn, Ca showed negative correlation with the pH of the extracting solution ($P < 0.01$). Exponential relationship was found between the extraction of Al and the pH of the extraction solution ($P < 0.01$) because of the AlO₂⁻ and EDTA-Al complex. The quality of spectra of NaOH-EDTA extract was better than that of NaOH extract. Six P species were detected in different extractions, including phosphonates, orthophosphate, pyrophosphate, orthophosphate monoesters, phospholipids and deoxyribonucleic acids. Therefore, 0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA was the optimization extraction solution for P_o analysis in Fe and Al-rich river sediment by ³¹P-NMR.

Key words: sediment; organic phosphorus (P_o); ³¹P-NMR; NaOH-EDTA; extract

磷(P)是水生生态系统的重要营养元素,但过多的磷输入会造成淡水生态系统的富营养化问题^[1]。即使在外源磷得到控制的前提下,沉积物作为磷的“汇”会成为磷释放的内“源”而对上覆水产生影响^[2]。沉积物中的磷包括无机磷(P_i)和有机磷(P_o),有机磷可以矿化成为无机磷,或直接被水生

生物利用,进而成为淡水生态系统藻华暴发的磷

收稿日期:2013-04-11; 修订日期:2013-06-14

基金项目:国家自然科学基金项目(21107126,20907067); 国家水体污染控制与治理重大科技专项(2012ZX07203-006)

作者简介:张文强(1982~),男,博士研究生,主要研究方向为沉积物有机磷核磁共振分析方法及应用, E-mail: wenqiang100@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: bqshan@cees.ac.cn

源^[3-5]. 沉积物有机磷组成的复杂性和分析手段的制约影响了人们对有机磷的深入研究^[6,7].

核磁共振技术因其对环境样品分析的快速性和准确性得到大范围推广应用^[8]. 自然环境中的磷仅有一种稳定同位素(³¹P), 因此可以在外加磁场的情况下发生共振现象^[9,10]. 自 Newman 等^[11]第一次将³¹P 核磁共振技术(³¹P-NMR)应用于土壤样品磷分析以来,³¹P-NMR 因其快速且可以同步分析多种有机磷组分的优点而被广泛应用于海洋、湖泊沉积物和土壤样品的分析^[3,12-15]. 利用该技术对环境样品分析得到的磷组分主要包括无机正磷酸盐(inorganic orthophosphate)、多聚磷酸盐(polyphosphate)、磷酸盐(phosphonate)、焦磷酸盐(pyrophosphate)、磷酸单酯(orthophosphate monoesters, 包括肌醇磷酸 inositol phosphate 等一类化合物)、磷酸二酯(orthophosphate diesters, 包括磷脂 phospholipids、DNA、RNA 等)^[7,16]. 液相³¹P-NMR 的最低检出限较高(P 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 而土壤和沉积物等自然样品中磷含量较低, 且环境样品理化性质复杂, 磷多与铁(Fe) 锰(Mn) 等离子结合存在, 因此制约了核磁共振的应用^[16,17]. 选择理想的提取剂和提取方法对环境样品中有机磷的分析至关重要. NaOH、NaOH + NaF、NaOH + 螯合剂、NaHCO₃、BD、离子交换树脂(chellex)、EDTA + NaOH 和 H₂SO₄^[1,17-23] 等先后被应用于环境样品有机磷分析, 其中尤以 NaOH 和 EDTA 的混合溶液使用较为广泛. 这些提取剂的使用提高了环境样品有机磷的提取效率, 促进了人们对磷生物地球化学循环过程及其影响因素的认识. NaOH + EDTA 混合溶液最初被应用于土壤, 随后才被推广应用到湖泊和海洋沉积物. 对于河流沉积物有机磷的分析应用属于探索期, 怎样的配比能获得理想的有机磷提取效率等问题仍需要深入研究.

为了对河流沉积物有机磷提取剂的选择进行探索, 本研究选取海河流域滏阳新河沉积物为对象, 通过设计 NaOH 和 EDTA 的两因素四水平实验, 利用液相³¹P-NMR 系统评价了不同 NaOH 和 EDTA 提取剂配比对沉积物总磷、有机磷、金属离子和核磁共

振图谱质量的影响, 探索就目标沉积物而言最优的 NaOH-EDTA 比例并对 NaOH-EDTA 的提取机制进行初步探索, 以为优化和完善科学系统的河流沉积物有机磷核磁共振分析方法体系提供重要参考.

1 材料与方 法

1.1 样品采集与处理

沉积物样品取自海河流域磷污染较重的滏阳新河. 沿河自上游至下游布设 5 个采样点: ① 37.500°N, 115.058°E; ② 37.681°N, 115.665°E; ③ 37.827°N, 115.862°E; ④ 37.930°N, 115.967°E; ⑤ 38.117°N, 116.075°E. 采用彼得逊采泥器采集沉积物表层约 5 cm 样品, 样品置于自封袋冷冻保存, 带回实验室后冷冻干燥, 剔除植物残体等杂质后将 5 个样品混合, 四分法取部分样品研磨过筛用于实验分析.

1.2 沉积物理化性质分析

沉积物样品主要分析指标包括 pH、有机质(OM)、总磷(TP)、P_o、铁(Fe)、锰(Mn)、铝(Al)、钙(Ca)、镁(Mg). 分析方法如下: pH, 无 CO₂ 水与过 20 目筛沉积物以 2.5:1 的水土比混合后 pH 计测定; OM, 灼烧法测定, 去除水分的沉积物样品马弗炉 550°C 灼烧 4 h, 灼烧前后差值即为 OM^[24]; TP 和 P_o, TP 采用 Aspila 方法, 即将沉积物样品置于马弗炉中 500°C 处理 2 h, 样品放置到常温后利用 1 mol·L⁻¹ HCl 提取 16 h, P_i 直接利用 1 mol·L⁻¹ HCl 提取 16 h, 提取液采用钼酸盐比色法测定其中 TP 和 P_i, 沉积物 TP 和 P_i 的差值即为沉积物有机磷(P_o)^[25]; 金属离子, 0.1 g 过 100 目筛沉积物样品利用微波消解仪消解(MARSXpress, CEM, USA), 消解液为 HNO₃-HCl-HF, 样品消解完全后加 HClO₄ 赶酸, 利用 ICP-OES/MS 测定.

1.3 液相³¹P-NMR 分析

在参照相关文献报道的基础上, 选择 EDTA 和 NaOH 为考察因素, 每个因素分为 4 个处理水平布设两因素四水平实验. 另外增加仅用 0.10、0.25、0.50 和 1.00 mol·L⁻¹ NaOH 提取与混合提取液对照. 实验设计共获得 22 个处理. 具体实验布设情况如表 1.

表 1 实验设计表

Table 1 Design of experiment

| 项目 | EDTA/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 25 | | | | 50 | | | | 75 | | | | 100 | | | |
| NaOH/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 0.10 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 0.10 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 0.10 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 0.10 | 0.25 | 0.50 | 1.00 |

称取沉积物样品与提取剂按 1:10 的比例浸提, 浸提条件为室温 240 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 摇床振荡 16 h. 提取

液振荡结束后置于冷冻离心机中 4°C 条件下 8 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min. 过滤上清液取部分用于 TP、

P_o 及金属离子检测, 剩余提取液冷冻干燥待用. 提取液至少稀释 25 倍才能用于磷的分析, 以防止 EDTA 的干扰^[26,27]. 稀释后的提取液需利用过硫酸钾消解用于 TP 测定, P_i 直接测定, 提取液 P_o 为 TP 和 P_i 的差值, TP 和 P_i 含量采用化学分析仪测定含量 (SmartChem200, 德国 AMS); 金属离子利用 ICP-OES/MS 分析; 剩余提取液冷冻干燥至粉末冷藏待用. 称取冷干样品 300 mg 溶于 0.1 mL $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 0.6 mL D_2O 的混合溶液中, 混合溶液超声处理 30 min 后静置平衡 5 min 后将混合溶液置于高速离心机中 $14\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 上清液转移至核磁共振管检测. 检测仪器为瑞士 BRUKER 公司生产的 BRUKER AV400 核磁共振仪. 采用 BRUKER 标准腔 5 mm 的 BBO 探头, ^3P 谱的脉冲 $P1 = 12.00 \mu\text{s}$, 脉冲功率 $PL1 = 3.00 \text{ dB}$, ^3P 的共振频率为 129.534 Hz , 循环延迟 $d1 = 2 \text{ s}$, 扫描 20 000 次左右, 测定温度为 20°C . 化学位移均参照 85% 的 H_3PO_4 , 样品检测所得峰值参考已发表文献确定不同成分化学位移的组成^[6,28], 对沉积物 P_o 不同组分图谱进行积分, 用于计算沉积物中不同组分 P_o 的含量.

2 结果与分析

2.1 沉积物理化特征

濠阳新河沉积物 Fe、Al 含量较高, 沉积物磷污染较为严重. 濠阳新河流域属于海河流域, 本区域人口密集, 工农业发达, 城镇化进程加快, 由此产生的大量工农业和生活污水进入河流, 造成河流沉积磷的大量积累^[29,30]. 本研究所选沉积物样品 TP 高达 $(4\,228.86 \pm 98.11) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其中 P_o 含量为 $(535.35 \pm 23.09) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, P_o 占到沉积物 TP 的质量分数为 12.66%; 点源污染物的输入导致沉积物 OM 值较高, 为 $12.09\% \pm 1.18\%$; 沉积物 pH 为 7.25 ± 0.31 , 呈弱碱性; 沉积物 Fe、Al 离子浓度高于 Ca 离子, Fe、Mn、Al、Ca、Mg 的离子浓度分别为 (57.59 ± 1.23) 、 (0.63 ± 0.11) 、 (27.12 ± 2.76) 、 (14.15 ± 2.87) 、 $(3.90 \pm 0.66) \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

随 EDTA 浓度变化不同 NaOH 处理的 pH 变化差异较大 (图 1). 总体而言, NaOH 浓度越高, 提取液 pH 越高, $0.10 \sim 1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提取液 pH 平均值分别为 10.24、12.66、13.27 和 13.47. 对于同一浓度的 NaOH 提取液, 随着 EDTA 浓度的增加 pH 浓度呈现降低的趋势. 其中 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 4 个 EDTA 处理梯度 pH 降低幅度最大, 其次为 0.25

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH. 其余两处理随着 EDTA 浓度的增加 pH 降低幅度较小.

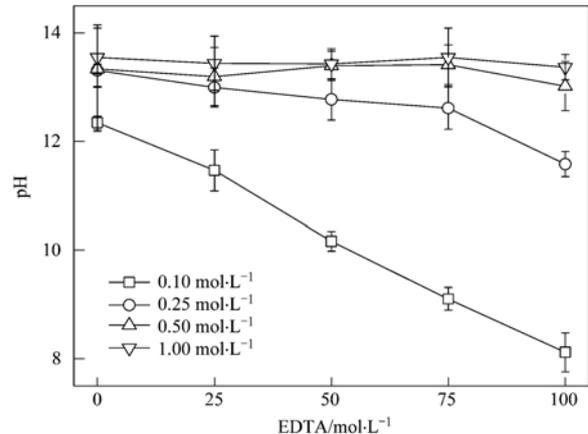
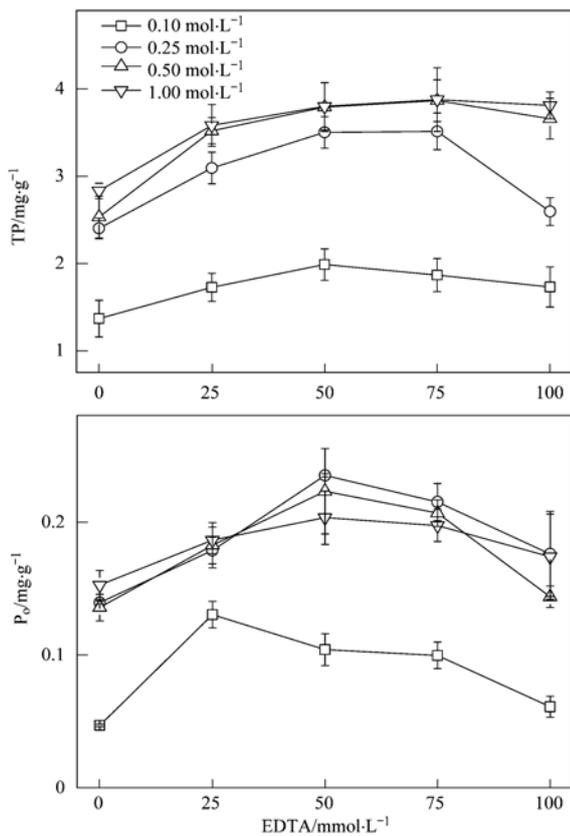
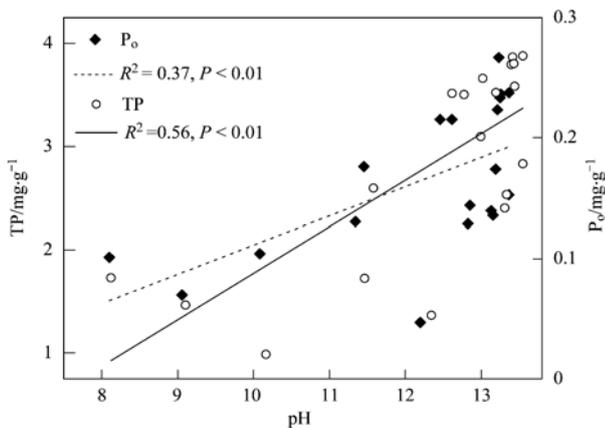


图 1 不同提取剂 pH 变化

Fig. 1 Variations of pH in different extraction solutions

2.2 总磷和有机磷的提取

NaOH 和 EDTA 的不同配比的沉积物 TP 和 P_o 的提取效率差异较大, 总体而言, 高浓度 NaOH 促进了 TP 和 P_o 的提取效率 (图 2). 在 4 个 NaOH 梯度中, TP 的提取效率随浓度增加而增大, 平均提取浓度分别为 1.72 、 3.02 、 3.47 和 $3.58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 对同一浓度 NaOH 溶液, TP 的提取效率随 EDTA 浓度的增加呈现先增加后降低的趋势, 4 种 NaOH 溶液在 EDTA 浓度 $50 \sim 75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 TP 的提取效率最高; 对同一 NaOH 浓度而言, P_o 提取效率呈现随 EDTA 浓度增加先增加后降低的趋势, 在 EDTA 浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 P_o 的提取量最高. P_o 的提取效率并没有像 TP 那样表现出随 NaOH 浓度增加而提取量增加的趋势, 4 个 NaOH 浓度中, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取液 P_o 的平均提取量最高, 为 $0.19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其次为 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取液, $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取液提取效率最低, 平均提取量分别为 0.18 、 0.18 和 $0.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. EDTA 为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取液提取量最大, 提取液浓度为 $0.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 其次为 0.50 、 1.00 和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取液, 相应提取液中 P_o 含量分别为 0.22 、 0.20 和 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. EDTA 浓度为 $75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时不同 NaOH 提取液中 P_o 浓度变化与 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 类似, 提取液中 P_o 浓度分别为 0.22 、 0.21 、 0.20 和 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 同种浓度 NaOH 情况 P_o 均低于 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA. 各 NaOH 梯度 NaOH 与 EDTA 的混合溶液 TP 提取效率均高于 NaOH 单独提取. 提取液 pH 值与 TP 和 P_o 的相关分析显示 (图 3), TP

图 2 不同提取剂 TP、P_o 变化图Fig. 2 Variations of TP, P_o in different extractions图 3 TP、P_o 与 pH 的相关关系Fig. 3 Relationship between TP, P_o and pH

和 P_o 的提取量均随提取液 pH 的升高而变大。

2.3 金属离子的提取

相同浓度 NaOH 提取液中金属离子 Fe、Mn、Ca、Mg、Al 提取量随提取液中 EDTA 浓度增大呈现升高的趋势(图 4), 相同浓度 EDTA 在 NaOH 浓度为 0.10 mol·L⁻¹ 时金属离子的提取量最大。0.10、0.25、0.50、1.00 mol·L⁻¹ NaOH-EDTA 混合提取液

中 Fe 平均浓度分别为 423.11、100.02、34.32 和 25.63 mg·L⁻¹。0.10 mol·L⁻¹ NaOH-EDTA 混合溶液中随 EDTA 浓度增高, 提取液中 Fe 离子浓度呈显著上升趋势, 其对应浓度值分别为 86.82、115.42、318.94、668.79 和 925.56 mg·L⁻¹; 当 NaOH 溶液为 1.00 mol·L⁻¹ 时, 提取液中 Fe 离子含量有随 EDTA 浓度升高而降低的趋势; 提取液中 Mn 离子浓度随 NaOH 浓度升高而降低, NaOH 浓度自 0.10 ~ 1.00 mol·L⁻¹, 提取液中 Mn 离子平均浓度分别为 16.25、8.24、2.01 和 2.75 mg·L⁻¹。各组合提取液中, 0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 提取液中 Mn 离子浓度最低; Mg、Al 离子浓度在 NaOH 浓度为 0.10 mol·L⁻¹ 时提取量最高, 随 NaOH 浓度升高提取量降低, Mg、Al 离子的平均提取浓度为 30.07、20.27、8.19、3.27 mg·L⁻¹ 和 16.25、8.24、2.01、2.74 mg·L⁻¹; Ca 离子在各 NaOH 梯度中浓度变化一致且浓度相差不大。提取液 pH 与 5 种金属离子的相关关系不同(图 5), 提取液中 Fe、Mn、Ca 离子浓度与提取液 pH 呈显著负相关关系 ($P < 0.01$); Mg 离子浓度与提取液 pH 无显著相关关系; Al 离子浓度与提取液 pH 呈指数关系, 即随着提取液 pH 升高, 提取液中 Al 浓度呈现指数增长趋势 ($P < 0.01$)。

2.4 ³¹P 核磁共振图谱

分别选取 0.50 mol·L⁻¹ NaOH + 100 mmol·L⁻¹ EDTA、0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA、0.25 mol·L⁻¹ NaOH 和 1.00 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 这 4 种提取液进行核磁共振图谱分析, 结果如图 6。核磁共振分析可以得到 6 种磷形态, 分别为 phon-P (化学位移 12 ~ 23)、ortho-P (化学位移 6 ~ 7)、mono-P (化学位移 4 ~ 6)、lipids-P (化学位移 1 ~ 3)、DNA-P (化学位移 0) 和 pyro-P (化学位移 -3.5 ~ -4.5)^[6,28]。4 种处理有机磷 P_o 的提取量分别为 144.45、235.79、139.05、203.27 mg·kg⁻¹。从图谱质量来看, 0.25 mol·L⁻¹ NaOH 提取液峰形最差, 磷酸盐、磷脂、DNA 和焦磷酸的峰形不明显, 磷酸单酯和正磷酸盐出现重叠, 影响了不同磷组分的积分和含量计算; 其余 3 个处理各组分峰形较好, 0.50 mol·L⁻¹ NaOH + 100 mmol·L⁻¹ EDTA 和 0.50 mol·L⁻¹ NaOH + 100 mmol·L⁻¹ EDTA 提取液图谱磷酸单酯和正磷酸盐重叠不明显, 而 0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 提取液图谱磷酸单酯和正磷酸盐有部分重叠, 但本处理的焦磷酸盐和 DNA 峰形较好, 同时也检测到了磷酸盐。

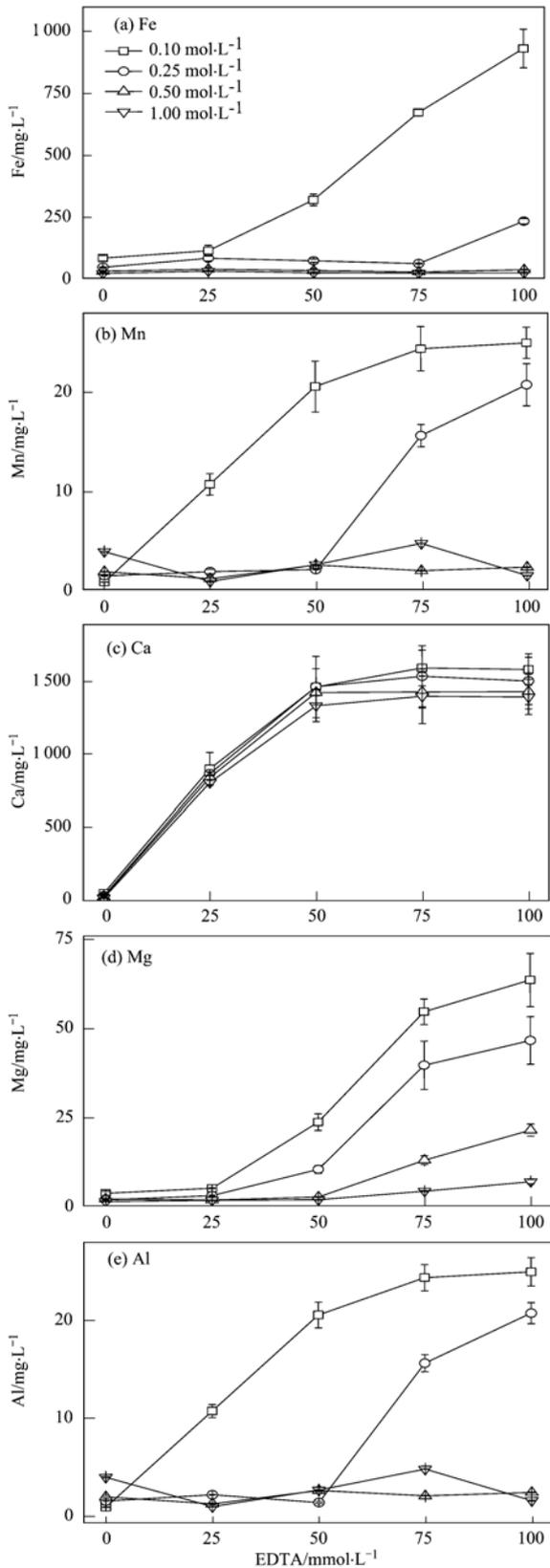


图4 不同提取剂金属离子浓度变化

Fig. 4 Variations of metal concentration in different extractions

0.25 mol·L⁻¹ NaOH 和 1.00 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 两处理图谱分辨率不高,均没有检

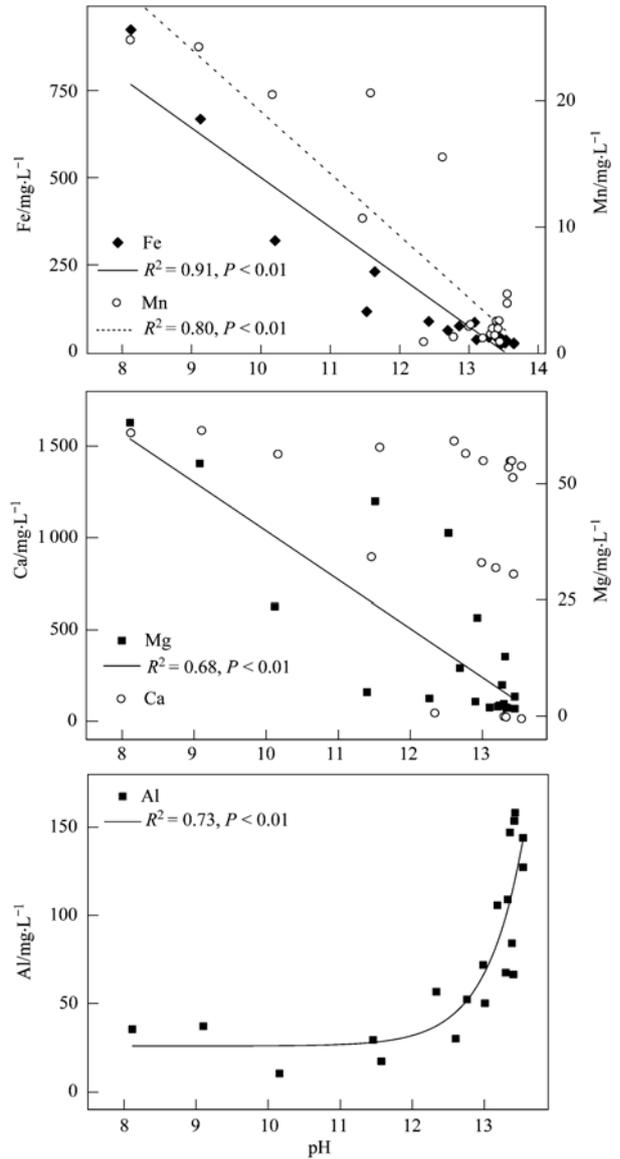


图5 金属离子浓度与 pH 的相关关系

Fig. 5 Relationship between metal concentration and pH

测出磷脂;与此不同的是前两种提取液图谱均可以检测到磷脂,且 0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 提取液检测到的磷脂含量为 20.83 mg·kg⁻¹,显著高于 0.50 mol·L⁻¹ NaOH + 100 mmol·L⁻¹ EDTA 提取液,检测到的磷脂含量为 4.87 mg·kg⁻¹. 4 种提取液均检测到了 DNA 和焦磷酸,但就检测到的含量而言,0.25 mol·L⁻¹ NaOH + 50 mmol·L⁻¹ EDTA 提取液提取的 DNA 和焦磷酸最高,分别为 48.94 mg·kg⁻¹和 30.29 mg·kg⁻¹. 其余 3 个处理提取的 DNA 和焦磷酸含量分别为 41.45、37.06、27.72 mg·kg⁻¹和 18.83、29.44、17.85 mg·kg⁻¹.

3 讨论

沉积物有机磷液相 ³¹P-NMR 分析的关键是获得

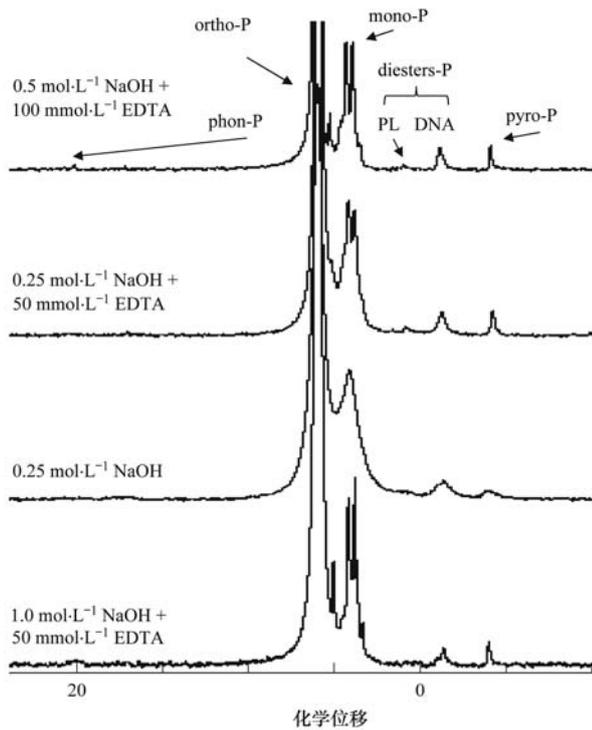


图 6 不同提取剂 ^{31}P 核磁共振图谱

Fig. 6 ^{31}P -NMR spectra of different extracts of the river sediments in Fuyangxin River

较高的有机磷提取量并减少提取液中顺磁性离子 [Fe(III)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)] 的含量^[7]。大量顺磁性离子的存在会提高核磁共振分析时的弛豫时间,增加谱图的线宽,导致峰形重叠^[31]。本研究基于这一原则探讨了 NaOH 和 EDTA 不同梯度混合对沉积物 TP、 P_o 和核磁共振图谱质量的影响。

提取液 NaOH-EDTA 配比及提取液 pH 对沉积物 TP 和 P_o 的提取效率产生影响。濠阳新河沉积物 Fe、Al 含量较高,而 Ca 离子较低,为典型的 Fe、Al 型沉积物。利用 H-J 分级体系对濠阳新河沉积物进行分析^[32],结果显示沉积物 Fe、Al-P 占主导(未发表数据)。EDTA 是理想的络合剂,拥有 6 个配位原子,在沉积物提取液中加入 EDTA,可以与沉积物中 Fe 和 Al 等金属离子形成稳定的络合物,促进了铁铝结合态磷的释放,与仅用 NaOH 提取对比,NaOH 和 EDTA 混合提取液提高了 TP 的提取效率; P_o 稳定性较高,其中磷酸单酯的主要成分肌醇六磷酸可以吸附在黏土上与金属离子形成稳定的难溶植酸类物质^[33],钙型植酸不溶于碱液,铁铝型植酸难溶于酸性溶液^[34],EDTA 的加入同样由于与金属离子的螯合作用促进了 P_o 化合物的释放,从而提高了 P_o 的提取效率。提取液中 TP 和 P_o 提取量均与提取液

pH 呈显著的正相关关系 ($P < 0.01$),即表明 TP 和 P_o 提取量在随着 pH 值增大而升高。在没有加入 EDTA 时,提取液 pH 随 NaOH 浓度增大而升高,但 NaOH 提取液随着 EDTA 浓度的增大而 pH 呈现降低的趋势(图 1)。因此,在综合考虑 NaOH 和 EDTA 对 pH 的影响的基础上,可以看到 TP 和 P_o 的提取量虽然在表面上看与 pH 呈正相关,实际上导致 TP 和 P_o 提取效率升高的原因为 NaOH 和 EDTA 的合理配比,这一配比通过与金属离子形成络合物促进了 P_i 和 P_o 不同组分的释放,进而促进了磷提取效率的升高。实践证明,NaOH 与 EDTA 混合提取液尤其适用于高有机质沉积物^[21,34]。值得一提的是,在利用 NaOH 和 EDTA 混合溶液为提取剂提取沉积物 P_o 时,提取液必须稀释一定倍数才能用于磷的分析,原因为提取液中的 EDTA 会对钼酸盐比色法产生干扰,从而影响了磷的显色反应^[29]。

提取液与金属离子产生螯合作用,既促进了磷的释放又保证了提取液中较低浓度的金属离子。提取液中金属离子的浓度与 NaOH-EDTA 提取液的 pH 表现出不同的相关关系,表明 EDTA 的螯合作用和溶液 pH 对不同金属离子的作用不同。其中,Fe、Mn、Ca 离子与提取液 pH 呈现显著的负相关关系,表明 EDTA 对以上 3 种金属离子的螯合作用低于金属离子与 OH^- 生成沉淀的能力,随着溶液 pH 值的升高,更多的金属离子与 OH^- 生成难溶化合物降低了提取液中的含量;提取液中 Al 离子浓度与 pH 呈现显著指数关系。金属 Al 离子的氧化物和氢氧化物均是典型的两性化合物,在碱性溶液中与 OH^- 反应生成可溶性的偏铝酸盐 (AlO_2^-),溶液 pH 值升高会加速反应,生成更多的可溶性偏硅酸盐,在 EDTA 和 NaOH 的混合溶液中,随着 pH 值的升高,Al 离子一方面与 OH^- 生成可溶性的 AlO_2^- ,另一方面大量的 Al 离子被 EDTA 螯合生成可溶性络合物,因此在提取液 pH 超过 13 时溶液中 Al 离子浓度呈现指数增长的趋势。

EDTA 和 NaOH 混合提取液中检测到磷酸盐、正磷酸盐、磷酸单酯、磷脂、DNA 和焦磷酸盐这 6 种组分。与仅用 NaOH 提取相比,由于 NaOH 提取液中大量顺磁性离子的干扰,导致图谱发生重叠,噪声较高,部分低含量磷组分未能检测到^[35]。从 P_o 提取总量和 P_o 组分来看,NaOH 提取液浓度均低于 NaOH 与 EDTA 混合溶液的提取浓度。为了保证核磁共振获得较好的图谱,其提取液应为强碱性,但过高的 pH 必然导致部分磷组分(焦磷酸盐、多聚磷

酸盐等)发生水解,导致沉积物总 P_o 含量降低^[12,36]. 本研究中, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取液 pH 值高于其余 3 个混合提取液,因此造成了 NaOH 提取液 P_o 总量与不同组分量均较低. 磷酸二酯,包括磷脂和 DNA 属于稳定性较低的 P_o ,易受外界环境与微生物的影响而发生分解,在本研究中, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 两处理 pH 较高,导致磷脂和 DNA 在提取过程中发生水解反应,影响提取效率,虽然 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 提取液中检测到了磷脂和 DNA,但其含量显著低于 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 提取液,主要原因也是由于较高的 pH 值引起易水解 P_o 的转化. 就图谱峰形来看,NaOH 与 EDTA 不同配比提取液峰形均优于仅用 NaOH 提取的峰形. 在本研究中,核磁共振图谱中磷酸单酯和正磷酸盐存在部分重叠,这些重叠会引起对磷化合物积分的误差,从而影响不同磷化合物含量计算的准确性^[37]. 通过向提取液中添加 BD 或 8-hydroxyquinoline (8-HOQ)的措施可以减少这一影响^[21,31,38]. 因此,基于核磁共振图谱、 P_o 提取量等考虑,在进行我国北方河流以 Fe、Al 为主的沉积物 P_o 分析时,可以选择以 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 的混合体为提取剂.

4 结论

(1)NaOH 和 EDTA 的不同配比对沉积物 TP 和 P_o 的提取效率差异较大. 总体而言,高浓度 NaOH 促进了 TP 和 P_o 的提取效率. 在 4 个 NaOH 梯度中,TP 的提取效率随浓度增加而增大. 对同一浓度 NaOH 溶液,TP 的提取效率随 EDTA 浓度的增加呈现出先增加后降低的趋势;对同一 NaOH 提取溶液而言, P_o 提取效率呈现随 EDTA 浓度增加先增加后降低的趋势,在 EDTA 浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 P_o 的提取量最高. TP 和 P_o 的提取量与提取液 pH 呈显著正相关关系.

(2)相同浓度 NaOH 提取液中金属离子 Fe、Mn、Ca、Mg、Al 提取量随提取液中 EDTA 浓度增大呈升高趋势. 提取液中金属离子浓度与提取液 pH 相关关系不同. Fe、Mn、Ca 与提取液 pH 呈显著负相关关系,Mg 离子与溶液 pH 无相关关系,Al 离子浓度随提取液 pH 升高呈指数增长趋势.

(3)提取液中加入 EDTA 不仅可以提高 P_o 的提取效率,而且会提高核磁共振图谱质量. 与 0.50

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 和 $1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 相比, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 提取液图谱较为理想. 综合考虑以上各因素,对我国北方富含 Fe、Al 离子的河流沉积物而言,在综合考虑沉积物有机磷提取方法体系的基础上, $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 可以作为理想的沉积物 P_o 提取剂.

参考文献:

- [1] Ahlgren J, Tranvik L, Coggall A, *et al.* Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by ^{31}P NMR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(3): 867-872.
- [2] Ramm K, Scheps V. Phosphorus balance of a polytrophic shallow lake with the consideration of phosphorus release [J]. *Hydrobiologia*, 1997, **342-343**: 43-53.
- [3] Wang J Y, Pant H. Identification of organic phosphorus compounds in the Bronx River bed sediments by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, **171**(1-4): 309-319.
- [4] 李楠,单保庆,张洪,等. 北运河下游典型灌渠沉积物有机磷形态分布特征[J]. *环境科学*, 2010, **31**(12): 2911-2916.
- [5] 霍守亮,李青芹,管逢宇,等. 我国不同营养状态湖泊沉积物有机磷形态分级特征研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1000-1007.
- [6] Cade-Menun B J. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Talanta*, 2005, **66**(2): 359-371.
- [7] Turner B L, Cade-Menun B J, Condon L M, *et al.* Extraction of soil organic phosphorus[J]. *Talanta*, 2005, **66**(2): 294-306.
- [8] Simpson A J, Simpson M J, Soong R. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and its key role in environmental research [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(21): 11488-11496.
- [9] Liang Y, Blake R E. Oxygen isotope composition of phosphate in organic compounds: isotope effects of extraction methods [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(10): 1263-1277.
- [10] Simpson A J, McNally D J, Simpson M J. NMR spectroscopy in environmental research: from molecular interactions to global processes [J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2011, **58**(3): 97-175.
- [11] Newman R H, Tate K R. Soil phosphorus characterisation by ^{31}P nuclear magnetic resonance[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 1980, **11**(9): 835-842.
- [12] Reitzel K, Ahlgren J, Debrabandere H, *et al.* Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment [J]. *Biogeochemistry*, 2007, **82**(1): 15-28.
- [13] Björkman K M, Karl D M. Bioavailability of dissolved organic phosphorus in the euphotic zone at Station ALOHA, North Pacific Subtropical Gyre [J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(3): 1049-1057.

- [14] Turner B L. Soil organic phosphorus in tropical forests: an assessment of the NaOH-EDTA extraction procedure for quantitative analysis by solution ^{31}P NMR spectroscopy [J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, **59**(3): 453-466.
- [15] 钱轶超, 陈英旭, 楼莉萍, 等. 核磁共振技术在沉积物磷素组分及迁移转化规律研究中的应用[J]. *应用生态学报*, 2010, **21**(7): 1892-1898.
- [16] Cade-Menun B J, Preston C M. A comparison of soil extraction procedures for ^{31}P NMR spectroscopy [J]. *Soil Science*, 1996, **161**(11): 770-785.
- [17] Adams M A, Byrne L T. ^{31}P -NMR analysis of phosphorus compounds in extracts of surface soils from selected Karri (*Eucalyptus diversicolor* F. Muell.) forests [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1989, **21**(4): 523-528.
- [18] Gressel N, McColl J G, Preston C M, *et al.* Linkages between phosphorus transformations and carbon decomposition in a forest soil [J]. *Biogeochemistry*, 1996, **33**(2): 97-123.
- [19] Sumann M, Amelung W, Haumaier L, *et al.* Climatic effects on soil organic phosphorus in the north American great plains identified by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, **62**(6): 1580-1586.
- [20] Makarov M, Haumaier L, Zech W. The nature and origins of diester phosphates in soils: a ^{31}P -NMR study [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, **35**(2): 136-146.
- [21] Reitzel K, Ahlgren J, Gogoll A, *et al.* Effects of aluminum treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: A ^{31}P NMR study [J]. *Water Research*, 2006, **40**(4): 647-654.
- [22] Cade-Menun B J, Berch S M, Preston C M, *et al.* Phosphorus forms and related soil chemistry of podzolic soils of northern Vancouver Island. I. A comparison of two forest types [J]. *Canadian Journal of Forest Research*, 2000, **30**(11): 1714-1725.
- [23] Koopmans G F, Chardon W J, McDowell R W. Phosphorus movement and speciation in a sandy soil profile after long-term animal manure applications [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**(1): 305-315.
- [24] Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, *et al.* Iron: phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 1992, **235-236**(1): 731-743.
- [25] Aspila K I, Agemian H, Chau A S Y. A semi-automated method for the determination of inorganic organic and total phosphate in sediments [J]. *The Analyst*, 1976, **101**(1200): 187-197.
- [26] Turner B J, Mahieu N, Condrón L M. The phosphorus composition of temperate pasture soils determined by NaOH-EDTA extraction and solution ^{31}P NMR spectroscopy [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, **34**(8): 1199-1210.
- [27] Turner B L, Cade-Menun B J, Westermann D T. Organic phosphorus composition and potential bioavailability in semi-Arid arable soils of the western United States [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, **67**(4): 1168-1179.
- [28] Turner B L, Mahieu N, Condrón L M. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, **67**(2): 497-510.
- [29] Pernet-Coudrier B, Qi W X, Liu H J, *et al.* Sources and pathways of nutrients in the semi-arid region of Beijing-Tianjin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(10): 5294-5301.
- [30] Qu H J, Kroeze C. Past and future trends in nutrients export by rivers to the coastal waters of China [J]. *Science of the total Environment*, 2010, **408**(9): 2075-2086.
- [31] Ding S M, Xu D, Li B, *et al.* Improvement of ^{31}P NMR spectral resolution by 8-Hydroxyquinoline precipitation of paramagnetic Fe and Mn in environmental samples [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(7): 2555-2561.
- [32] Hieltjes A H M, Lijklema L. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1980, **9**(3): 405-407.
- [33] Turner B J, Paphúzy M J, Haygarth P M, *et al.* Inositol phosphates in the environment [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2002, **357**(1420): 449-469.
- [34] Turner B L, Baxter R, Mahieu R, *et al.* Phosphorus compounds in subarctic Fennoscandian soils at the mountain birch (*Betula pubescens*)-tundra ecotone [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, **36**(5): 815-823.
- [35] 白秀玲, 周云凯, 李斌, 等. 利用 ^{31}P 核磁共振技术优化太湖沉积物有机磷的化学提取方法 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(5): 996-1003.
- [36] 李楠, 单保庆, 张洪, 等. 沉积物中有机磷在 pH 和温度影响下的矿化机制 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1008-1014.
- [37] McDowell R W, Stewart I, Cade-Menun B J. An examination of spin-lattice relaxation times for analysis of soil and manure extracts by liquid state phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, **35**(1): 293-302.
- [38] Ahlgren J, De Brabandere H, Reitzel K, *et al.* Sediment phosphorus extractants for phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis: A quantitative evaluation [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**(3): 892-898.

CONTENTS

| | |
|--|---|
| An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days | XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1) |
| Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain | ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, et al. (9) |
| Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility | KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, et al. (15) |
| Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation | ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, et al. (22) |
| Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China | LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, et al. (30) |
| Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China | ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, et al. (35) |
| Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou | JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, et al. (41) |
| Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources | FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, et al. (46) |
| Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China | TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, et al. (53) |
| Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010 | YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, et al. (60) |
| Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River | WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, et al. (66) |
| Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke | LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, et al. (73) |
| Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou | WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, et al. (79) |
| Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone | MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, et al. (85) |
| Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil | KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, et al. (93) |
| Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea | WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, et al. (100) |
| Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China | MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, et al. (108) |
| Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler | ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, et al. (117) |
| Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater | CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, et al. (123) |
| Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls | TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, et al. (131) |
| Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin | ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, et al. (143) |
| Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics | SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jun-shui, et al. (150) |
| Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea | SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157) |
| Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments | ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, et al. (163) |
| Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance | WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171) |
| Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges | AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, et al. (179) |
| Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu | MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, et al. (186) |
| Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake | WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, et al. (194) |
| Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra | WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, et al. (202) |
| Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process | WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, et al. (208) |
| Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge | LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, et al. (214) |
| Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate | SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221) |
| Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields | HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, et al. (227) |
| Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment | TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, et al. (233) |
| Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China | LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, et al. (240) |
| Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil | XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, et al. (248) |
| Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution | LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, et al. (254) |
| Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants | MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263) |
| Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake | ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, et al. (271) |
| Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria | JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, et al. (279) |
| Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria | DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, et al. (286) |
| Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i> | HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, et al. (292) |
| Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results | WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, et al. (299) |
| Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model | HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, et al. (304) |
| Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH | YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, et al. (313) |
| Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate | YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, et al. (319) |
| Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains | WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, et al. (327) |
| Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China | XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334) |
| Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China | SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341) |
| Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer | HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, et al. (348) |
| Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water | XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, et al. (356) |
| Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant | PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, et al. (365) |
| Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition | LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371) |
| Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea | YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, et al. (380) |
| County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region | WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, et al. (385) |
| Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application | LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, et al. (394) |

《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)

2014年1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 15, 2014

| | | | | |
|---------|--|------------------|----|---|
| 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