

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 CO ₂ 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, 师麟 (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 Cu ²⁺ 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) 真菌感染 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 <i>Paucibacter</i> 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 N ₂ O 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 CO ₂ 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)

水稻土团聚体 Cu^{2+} 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*

(南京农业大学理学院, 南京 210095)

摘要: 采用低能量超声波分散和冷冻机干燥法提取太湖地区水稻土(黄泥土)不同粒径团聚体颗粒, 用平衡吸附法研究团聚体对重金属 Cu^{2+} 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化, 以及不同 pH 的 Cu^{2+} 溶液中铝的溶出量的变化。结果表明, 团聚体对 Cu^{2+} 的吸附过程, 发生铝的溶出和土壤溶液 pH 下降, 溶出量和 pH 下降幅度随 Cu^{2+} 吸附量增加而增加, 相同条件下铝溶出量和 pH 下降幅度大小顺序为: 粗粉砂级 > 粉砂级 > 砂粒级 > 黏粒级, 与氧化铁和有机质含量大小顺序相反。 Cu^{2+} 溶液 pH 下降, 铝的溶出量增加显著。氧化铁和有机质对 Cu^{2+} 吸附过程铝的溶出和土壤溶液 pH 下降具有一定的抑制和缓冲作用。

关键词: 团聚体; Cu^{2+} ; 吸附; 铝溶出; pH

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0248-06

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, LI Yu-jiao, DONG Chang-xun

(College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Size fractions of soil aggregates in Lake Tai region were collected by the low-energy ultrasonic dispersion and the freeze-dissiccation methods. The dissolution of aluminum and changes of pH in soil solution during sorption of Cu^{2+} and changes of the dissolution of aluminum at different pH in the solution of Cu^{2+} by aggregates were studied by the equilibrium sorption method. The results showed that in the process of Cu^{2+} sorption by aggregates, the aluminum was dissolved and the pH decreased. The elution amount of aluminum and the decrease of pH changed with the sorption of Cu^{2+} , both increasing with the increase of Cu^{2+} sorption. Under the same conditions, the dissolution of aluminum and the decrease of pH were in the order of coarse silt fraction > silt fraction > sand fraction > clay fraction, which was negatively correlated with the amount of iron oxide, aluminum and organic matter. It suggested that iron oxide, aluminum and organic matters had inhibitory and buffering effect on the aluminum dissolution and the decrease of pH during the sorption of Cu^{2+} .

Key words: aggregates; copper; sorption; aluminum dissolution; pH

一般认为土壤酸化主要是酸沉降和化肥的大量施用, 但是土壤中污染的重金属离子吸附过程释放出的 H^+ 以及伴随致毒和致酸离子铝的溶出都会引起土壤溶液 pH 的下降^[1,2]。目前土壤中铝的溶出方面的研究, 主要是关于模拟酸雨和有机酸在不同 pH 下对土壤中铝的溶出^[3~5], 结果均表明, 土壤 pH 降低, 铝的溶出量显著增加。但是, 重金属污染后发生 H^+ 交换导致土壤 pH 下降并伴随铝的溶出研究相对较少。Speir 等^[6]在新西兰土壤中加入 10~100 $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的铜和其它金属元素硝酸盐, 发现土壤 pH 显著下降。王代长等^[7]研究红壤和赤红壤铜吸附过程中流出液中有质子释放。谢正苗^[1]认为铜的加入导致土壤酸化不仅仅是 H^+ 交换吸附的结果, 而且也有铝离子的贡献。Yu 等^[8]和 Hargrove 等^[9]研究发现红壤中铜离子等温吸附平衡液的 pH 显著下降, 并且发生铝的溶出。重金属污染后土壤 pH 下

降并伴随铝的溶出, 并且 pH 下降与铝的溶出有相互促进作用。

土壤团聚体颗粒是构成土壤的最基本结构单元, 是田间微观尺度的环境容量与过程的物质载体。由于土壤的不同粒径团聚体颗粒与有机质和矿物质的结合方式不同, 它们对植物养分的吸收和分布、对重金属和有机毒物的束缚能力以及生物有效性等方面存在差异。目前国内外已经开始了不同粒组团聚体颗粒中重金属的吸附机制及移动性的研究^[10~12], 但团聚体颗粒对重金属的吸附过程中有关 pH 下降与铝溶出方面的研究鲜见报道。土壤酸化

收稿日期: 2013-04-16; 修订日期: 2013-06-02

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目(SBE201370422); 南京农业大学 SRT 项目

作者简介: 许海波(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境污染控制与修复, E-mail: 2011111010@njau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: dongcx@njau.edu.cn

和铝的溶出对陆地植被具有潜在的毒害作用,铝的溶出与活化一直是土壤化学和环境化学所关注的重要课题^[5,6,13],南方地区重金属污染往往伴随土壤酸化.因此,本研究以太湖地区典型土壤黄泥土(水稻土)团聚体颗粒为对象,从微观尺度分析土壤铜吸附过程铝的溶出以及土壤溶液 pH 的变化,以期深入了解土壤对铜的吸附机制、探讨土壤环境重金属污染与酸化的可能关系提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为太湖地区水稻土(黄泥土),采自江

苏省吴江市金家坝镇,样品取自 0 ~ 15 cm 耕层.土壤采集后置于冷藏箱保存.土壤团聚体颗粒分离依据 Stemmer 等方法^[14]分离出砂粒级(2.00 ~ 0.20 mm)、粗粉砂级(0.20 ~ 0.02 mm)、粉砂级(0.02 ~ 0.002 mm)和黏粒级(<0.002 mm).

1.2 实验方法

1.2.1 土壤团聚体基本性质测定

土壤 pH 用 pH 计测定,土壤阳离子交换量(CEC)用 NH_4OAc 交换法测定,有机质用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法(外加热法)测定,游离氧化铁、氧化铝用 DCB 法测定,交换性氢和交换性铝用 KCl 溶液淋洗、碱滴定法测定^[15].团聚体颗粒的基本性质如表 1.

表 1 团聚体颗粒组的基本性质

Table 1 Basic properties of aggregates

土样	pH (水:土=1:5)	占土壤质量分数 /%	CEC /cmol·kg ⁻¹	有机质 /g·kg ⁻¹	游离氧化铝 /g·kg ⁻¹	游离氧化铁 /g·kg ⁻¹	交换性氢 /g·kg ⁻¹	交换性铝 /g·kg ⁻¹
砂粒级	5.80 ± 0.01	18.80	21.40 ± 2.12	36.3 ± 4.13	4.33 ± 0.08	29.0 ± 0.70	46.8 ± 1.21	1.44 ± 0.12
粗粉砂级	6.05 ± 0.03	42.25	16.69 ± 1.33	25.7 ± 0.50	2.06 ± 0.29	14.3 ± 0.10	16.2 ± 2.32	3.33 ± 0.15
粉砂级	5.81 ± 0.05	29.53	15.36 ± 0.92	28.6 ± 0.78	3.69 ± 0.34	19.2 ± 0.22	12.6 ± 5.27	4.32 ± 0.26
黏粒级	6.02 ± 0.05	9.31	47.32 ± 1.15	46.9 ± 0.94	5.13 ± 0.22	32.0 ± 0.41	26.1 ± 3.24	2.39 ± 0.25

1.2.2 Cu^{2+} 的吸附和铝溶出实验

称取若干份团聚体样品 1.000 g 于 50 mL 塑料离心管中,分别加入一系列质量浓度的 Cu^{2+} 溶液($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (含 Cu^{2+} 0、10、20、40、80、120、160、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 20 mL,固液比为 1:20,以 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液作为支持电解质. CuCl_2 溶液用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 至 5.50 ± 0.02,接近土壤 pH.离心管置于恒温振荡机(杰瑞尔 CHA-S)内,在 25℃ 下、200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h,恒温静置 22 h,并间歇振荡.然后以 5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心(瑞江 RJ-TDL-50A) 10 min,倾出上清液,铝浓度用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES, Optima 2100)测定,上清液 Cu^{2+} 浓度及初始浓度用原子吸收分光光度计(Hitachi Z-2000)测定,用差减法计算 Cu^{2+} 吸附量,用 pH 计(EVTECH pH510)测量上清液 pH.

1.2.3 不同 pH 下 Cu^{2+} 和 KCl 溶液铝的溶出

配制 Cu^{2+} (50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 KCl (0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液,分别用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 溶液调节成一系列 pH (3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5),两种溶液的 pH 尽量一致, Cu^{2+} 溶液以 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液作为支持电解质.用此不同 pH 的 Cu^{2+} 溶液和 KCl 溶液同上述 Cu^{2+} 吸附实验的方法,测定平衡液中铝的质量浓度和平衡液的 pH,计算两种溶液不同 pH 下铝溶出量.以上实验做 3 次重复.

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 吸附过程中铝的溶出及 pH 变化

2.1.1 外加 Cu^{2+} 溶液浓度与铝溶出量的关系

铝在土壤中以硅铝酸盐和铝的氢氧化物的形态存在,盐类如 KCl 很难置换铝,只是在土壤溶液 pH 发生变化后可转化为 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等形态^[2],但也有研究发现重金属的吸附可以置换交换性铝^[1]. Hargrove 等^[9]研究土壤铝分级是用 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 提取 Al^{3+} ,发现 CuCl_2 不但能提取无机态、多聚态、水合态,而且还能提取有机态和矿物层间的 Al^{3+} . 本实验采用黄泥土团聚体颗粒,加入 0 ~ 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 溶液(pH 5.5)进行平衡吸附,发现在外加 Cu^{2+} 质量浓度小于 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,平衡液中没有检测出铝,大于 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才检测出铝.分析认为 Cu^{2+} 首先与土壤表面亲和力和较大的吸附位点如有机质中某些官能团(如羧基、酚羟基)发生螯合作用,产生强烈的专性吸附,另外,土壤胶体表面 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子与土壤的亲合力小于 Al^{3+} 和 H^+ ,在 Cu^{2+} 质量浓度较低时先于 Al^{3+} 和 H^+ 被 Cu^{2+} 交换,只有在高 Cu^{2+} 质量浓度下, Al^{3+} 和 H^+ 才被 Cu^{2+} 交换下来^[16]. 在外加 Cu^{2+} 浓度大于 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,铝的溶出量随外加 Cu^{2+} 质量浓度的增加而显著增加(图 1),其中粗

粉砂级增加最为显著. 团聚体 Cu^{2+} 吸附量越大, 铝的溶出量越大, 本实验室对 Cu^{2+} 吸附量和铝的溶出量之间的关系做过详细讨论, 表明 Cu^{2+} 吸附量和铝的溶出量显著正相关^[17]. Yu 等^[8] 对红壤 Cu^{2+} 污染研究发现, 在 Cu^{2+} 离子初始浓度大于 $750 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (大约 $48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时才有铝离子检出; 郭景恒等^[5] 研究森林土壤中 Ca-H-Al 交换过程, Ca^{2+} 浓度较低时 Ca-Al 交换反应所释放的 Al 较低, 土壤以释放 H^+ 为主. 当 Ca^{2+} 增加时 Ca-Al 交换反应逐渐占据主导地位, 这些结论与本实验研究结果类似.

外加 Cu^{2+} 浓度相同条件下, 铝的溶出量大小顺

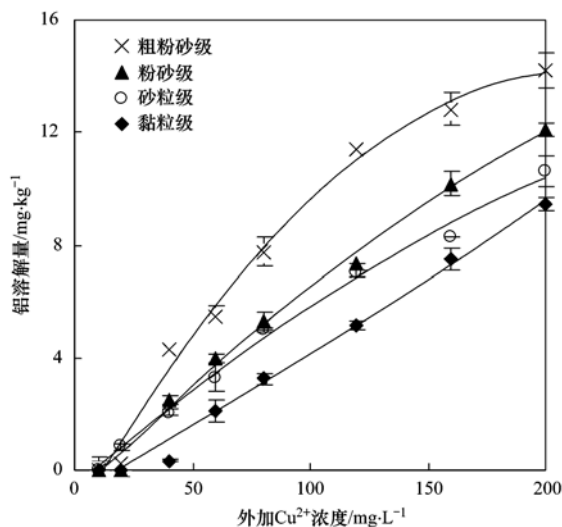


图 1 Al 溶出量与外加 Cu^{2+} 浓度的关系

Fig. 1 Relationships between dissolution amount of Al and initial Cu^{2+} concentration

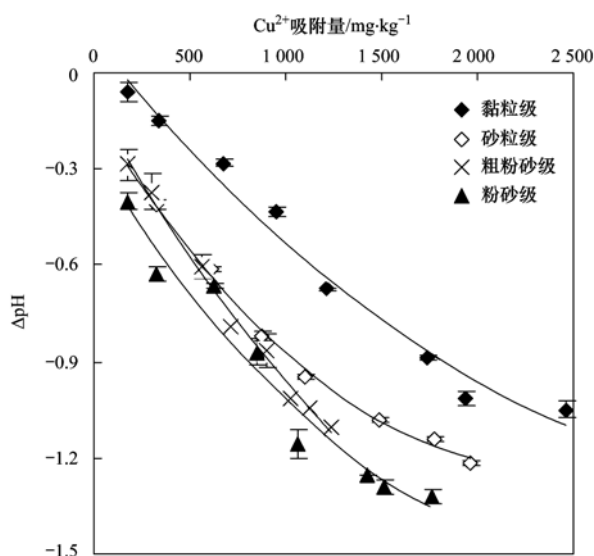


图 2 Cu^{2+} 吸附量与平衡液 ΔpH 的关系

Fig. 2 Relationships between adsorption amount of Cu^{2+} and ΔpH in equilibrium solution

序为粗粉砂级 > 粉砂级 > 砂粒级 > 黏粒级. 该顺序与 4 个粒组中游离态氧化铝质量分数以及 CEC 大小顺序相反. 分析认为, 黏粒级和砂粒级中虽然含有较多的氧化铝, 同时也含有较多的氧化铁和有机质 (表 1), 对铝的溶出起到了抑制作用. 因为氧化铁能够以胶膜的形式包被着一部分含铝矿物, 使这些矿物暴露于溶液的面积减小. 此外, 氧化铁的 Fe—OH 基团与离子交换的速度较离子侵入含铝矿物的速度快得多^[18]. 朱茂旭等^[19] 研究红壤中质子化及铝的溶出, 认为氧化铁对土壤有掩蔽作用, 可阻碍铝的释放. 黄运湘等^[20] 研究表明, 因为活性氧化铁多, 羟基表面也多, 进入土壤的 H^+ 很可能按快反应途径在氧化物表面转化为表面正电荷, 减少了铝的释放. 在本实验过程也测定了 Cu^{2+} 吸附平衡液中铁含量, 发现低浓度的 Cu^{2+} 溶液没有检测到铁, 只有 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液中铁的浓度仅达到 $0.042 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 远小于铝的溶出量. 刘俐等^[21] 研究酸雨对红壤中硅铝铁释放, 结果显示铁基本没有释放, 佐证了氧化铁对土壤有掩蔽作用. 另外, 黏粒级和砂粒级含有较多的有机质, 特别是大分子腐殖酸中含有许多活性基团, 可以与铝进行络合反应, 还可以与氧化铁等产生复合作用而减少其活性表面, 增强了土壤对铝的固持能力^[22]. 这两个因素结合起来, 使含氧化铁和有机质较多的粒级如黏粒级和砂粒级, 铝的溶出量明显减少. 所以, 土壤中有机质和氧化铁矿物对于铝的溶出起到一定的保护和固定作用. 另外土壤中阳离子交换量 (CEC) 反映了土壤胶体的负电荷量, 阳离子交换量越高, 负电荷量就越高, 能够提供较多吸附点位来吸附重金属离子, 也能增加重金属的吸附量^[11, 23], 铝溶出量也相应增加. 虽然砂粒级和黏粒级具有较高的 CEC, 但铝溶出量相对较少, 由于其含有较高有机质和氧化铁对于铝的溶出起到一定的保护和固定作用.

2.1.2 Cu^{2+} 吸附量与平衡液 pH 下降的关系

土壤对 Cu^{2+} 的吸附作用按其吸附的机制不同分为专性吸附和非专性吸附. 土壤胶体表面带有剩余的负电荷, 可以与带正电荷的 Cu^{2+} 发生静电吸附作用 (即非专性吸附), 作用的结果既不发生电子转移, 也没有与固相表面原子之间的共享电子, 故不释放 H^+ . 而专性吸附的载体是铁、锰、铝、硅等水合氧化物、有机质和层状硅酸盐, 水合基 ($-\text{OH}_2$) 和配位羟基 ($-\text{OH}$) 的质子, 在一定条件下, 可以解离而与溶液中的 Cu^{2+} 发生交换或在表面上形成配位化合物, 有机质中的羧基和酚羟基等也能通过共价

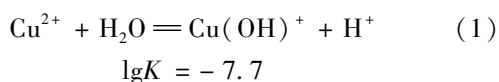
键或配位键与 Cu^{2+} 进行络合作用而释放出 H^+ , 从而使溶液的 pH 下降^[16]. 图 2 是团聚体对 Cu^{2+} 吸附量与溶液 pH 下降值 ΔpH (溶液的初始 pH - 平衡液的 pH) 的关系. 随着吸附量增加, 溶液 pH 下降显著. 外加 Cu^{2+} 浓度在 $10 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, ΔpH 下降 0.15 ~ 1.20 个单位.

ΔpH 与 Cu^{2+} 吸附量不是简单的直线关系而是曲线关系. 根据前人的研究结果, 影响其关系可能有以下 3 个方面原因.

(1) 在低 Cu^{2+} 浓度范围, 主要是释放出 H^+ 的专性吸附^[16], 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 吸附总量的增加除专性吸附外, 主要是不释放 H^+ 非专性吸附的贡献, 所以 H^+ (释放)/ M^{2+} (吸附) 比不是一确定的数值.

(2) 据于天仁等^[18]报道, 当金属离子与土壤胶体表面的羟基作用时, H^+/M^{2+} 交换比不是 2, 而是介于 1 ~ 2 之间的非整数. 吸附过程体系 pH、表面电荷和吸附量的变化、离子强度甚至供试样品的前处理等因素, 均会改变反应机制而影响吸附过程 H^+/M^{2+} 比率.

(3) Cu^{2+} 在溶液中的水解作用或羟基络合物的形成, 也释放一定数量的 H^+ . 在本实验溶液 pH 5.5 条件下, 以 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 两种形态为主, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 的优先吸附^[2], 使水解反应平衡向右移动而释放 H^+ .



另外在 2.1 节中讨论的由 Cu^{2+} 附置换出的土壤表面的 Al^{3+} 在溶液中发生水解反应, 也提供了额外的质子.

以上 3 个方面因素影响吸附过程 H^+/M^{2+} 比率即溶液 ΔpH 与吸附量的关系.

外加 Cu^{2+} 浓度相同条件下, pH 下降幅度为粉砂级 > 粗粉砂级 > 砂粒级 > 黏粒级, 外加 Cu^{2+} 浓度在 $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, ΔpH 最大分别为 1.22、1.32、1.11、1.05 个单位, 而各团聚体 Cu^{2+} 吸附量大小顺序为黏粒级 > 砂粒级 > 粉砂级 > 粗粉砂级, 两者顺序不一致, 可能是因为土壤溶液 pH 下降除了与吸附过程中 H^+ 释放的数量和铝的溶出量有关以外, 更主要与土壤的缓冲能力有关. 其中黏粒级 pH 下降幅度明显小于其它粒级, 主要因为其含有较多的有机质和氧化铁、氧化铝等黏土矿物、盐基离子, 与 H^+ 的交换作用, 以及 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$ 作为接受质子的主要物质对酸碱具有一定缓冲能力, 所

以黏粒级虽然 Cu^{2+} 吸附量较大, 但是 pH 下降相对较小.

2.2 溶液 pH 对 Cu^{2+} 吸附过程铝溶出的影响

Cu^{2+} 吸附过程释放 H^+ 并伴有铝的溶出, 同时 H^+ 释放引起 pH 下降又促进铝的溶出, 为进一步考察 Cu^{2+} 的吸附与铝溶出之间的关系以及 pH 下降对铝溶出的影响, 测定了 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液 (含 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl) 在不同 pH 条件下铝的溶出量, 并以相同 pH 条件的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液做对照, 测定了铝的溶出量. 图 3 和图 4 分别是 Cu^{2+} 溶液和 KCl 溶液分别在 pH 3.5 ~ 6.5 范围, pH 与铝的溶出量的关系. 结果表明, 在相同 pH 条件下, Cu^{2+} 溶液中铝的溶出量明显超过 KCl 溶液, 大约超过 2.1 ~ 5.2 倍, 且溶液 pH 越低这种差异越明显, 说明 pH 降低, 更促进 Cu^{2+} 对铝的溶出作用. 而且 KCl 溶液在 pH 5.5 条件下, 铝的溶出量极小, 砂粒级和黏粒级几乎检测不到, 而相同 pH 的 Cu^{2+} 溶液中铝的溶出量达到 $4.9 \sim 20.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表明溶液中 K^+ 对铝溶出几乎没有作用, 主要是 Cu^{2+} 和 H^+ 对土壤中铝溶出有作用. 从中看到, Cu^{2+} 溶液在不同 pH 条件下, 各团聚体颗粒铝的溶出量随 pH 变化有相同的趋势, 均随 pH 增加铝的溶出量逐渐减少.

与 Cu^{2+} 溶液相比, KCl 溶液的 pH 对铝的溶出的影响表现出不同的变化规律, 如图 4. 在外加 KCl 溶液 pH 3.5 ~ 5.5 范围, 随 pH 增加, 铝的溶出量急剧减少, 而 pH > 5.5 范围, 随 pH 升高, 铝的溶出量又略有增加, 铝的溶出量随 KCl 溶液 pH 增加呈 V 字形变化. 目前研究模拟酸雨对铝的溶出, pH 设置多在 pH < 5.5, 很多研究结果与本实验 pH < 5.5 的结果类似, 刘莉等^[24]研究三峡库区土壤铝离子的淋溶量随酸雨 pH 值下降而上升, 在 pH 3.5 的酸雨作用下, 土壤中铝离子的溶出量较少, 而当酸雨 pH = 2.50 时, 铝离子的溶出量骤然升高. 郭朝晖等^[25]研究模拟酸雨对红壤和黄红壤中铝的溶出, 表明铝溶出量与模拟酸雨 pH 值密切相关, 当模拟酸雨 pH 值在 5.60 ~ 3.50 时, 红壤浸出液中铝浓度几乎在同一水平, 当 pH ≥ 4.50 时, 黄红壤中溶出铝亦未明显变化, 当模拟酸雨 pH = 3.50 时, 黄红壤中铝溶出明显增多, 当 pH = 3.00 时, 供试土壤中铝溶出量急剧增加. pH > 5.5 范围的相关研究未见报道.

KCl 溶液的 pH > 5.5 范围, 随 pH 升高, 铝的溶出量又略有增加 (图 4), 这一变化与铝在不同 pH 条件下的形态有关. 铝在土壤溶液中以 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形态存在^[21], pH

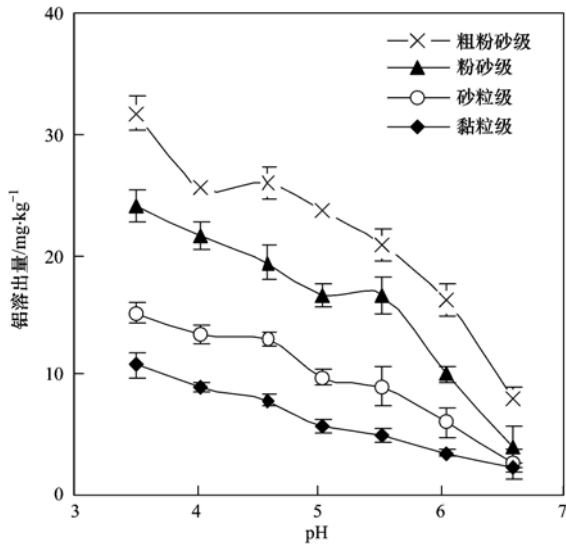


图3 CuCl_2 溶液铝溶出量与 pH 的关系

Fig. 3 Relationships between dissolution amount of Al and pH in the solution of CuCl_2

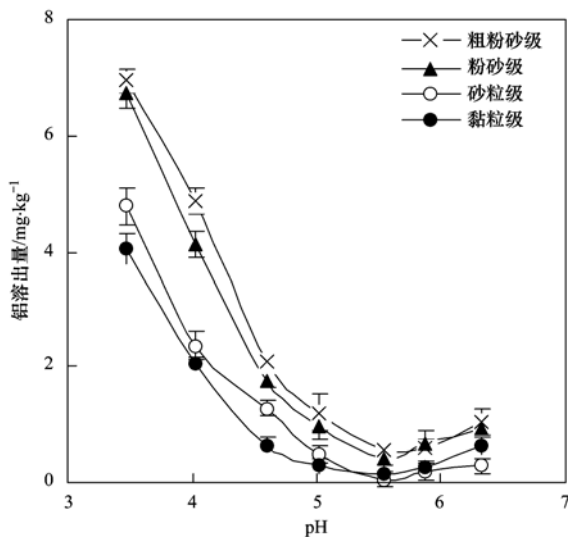


图4 KCl 溶液铝溶出量与 pH 的关系

Fig. 4 Relationships between dissolution amount of Al and pH in the solution of KCl

<4.5 时,铝主要以易溶的单体羟基铝形态[如 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等]存在,被大量释放,当 $\text{pH} > 4.5$ 时,主要是铝和氢氧根高配位数络合物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等多羟基铝形式存在, $\text{pH} > 6.5$ 主要以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 铝的氢氧根高配位数络合物形态存在,并随溶液碱度增加而增加,所以在弱酸性或碱性条件铝溶液被固定,在酸性或碱性较强的土壤环境中,铝的活性增强,更容易进入溶液^[2]. 所以 KCl 溶液在 $\text{pH} > 5.5$ 范围,随 pH 升高,铝的溶出量逐渐增加. 而 Cu^{2+} 溶液吸附过程铝溶出以及 pH 下

降较多,平衡液的 pH 在 5.5 以下(由于篇幅有限, KCl 和 Cu^{2+} 溶液吸附的平衡液的 pH 未列出),所以铝的溶出量未见增加.

3 结论

(1) 土壤团聚体吸附 Cu^{2+} 后导致铝的溶出并伴有溶液 pH 下降, Cu^{2+} 与铝的溶出量和 pH 下降均呈正相关关系. Cu^{2+} 吸附量相同条件下,砂粒级和黏粒级因含有较多的有机质和氧化铁,铝的溶出量和 pH 下降幅度比粗粉砂级和粉砂级小.

(2) Cu^{2+} 溶液 pH 下降,铝的溶出量增加显著. 所以土壤重金属污染尤其酸化土壤的污染增加铝的溶出及土壤酸化的风险,土壤中有有机质和氧化铁对土壤酸化具有一定缓冲能力,对控制重金属污染土壤铝的溶出具有抑制作用.

参考文献:

- [1] 谢正苗. 土壤中铜的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1996, 4(2): 1-23.
- [2] 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. 35-45.
- [3] Rosenberg M B, Butcher D J. Investigation of acid deposition effects on southern appalachian red spruce (*Picea rubens*) by determination of calcium, magnesium, and aluminum in foliage and surrounding soil using ICP-OES[J]. Instrumentation Science & Technology, 2010, 38(5): 341-358.
- [4] Klugh-Stewart K, Cumming J R. Organic acid exudation by mycorrhizal *Andropogon virginicus* L. (broomsedge) roots in response to aluminum[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41(2): 367-373.
- [5] 郭景恒, 张晓山, 张逸, 等. 酸性森林土壤中 Ca-H-Al 交换过程与铝的溶解机制研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(1): 92-97.
- [6] Speir T W, Kettels H A, Percival H J, et al. Is soil acidification the cause of biochemical responses when soils are amended with heavy metal salts? [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1999, 31(14): 1953-1961.
- [7] 王代长, 孙志成, 蒋新, 等. 酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 275-279.
- [8] Yu S, He Z L, Huang C Y, et al. Adsorption-desorption behavior of copper at contaminated levels in red soils from China [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31(4): 1129-1136.
- [9] Hargrove W L, Thomas G W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes[J]. Soil Science Society of America Journal, 1984, 45(1): 51-153.
- [10] Karathanasis A D, Johnson D M. Subsurface transport of Cd, Cr, and Mo mediated by biosolid colloids[J]. Science of the Total Environment, 2006, 354(2-3): 157-169.

- [11] 李朝立, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(5): 1406-1411.
- [12] Wang F, Pan G X, Li L Q. Effects of free iron oxyhydrates and soil organic matter on copper sorption-desorption behavior by size fractions of aggregates from two paddy soils [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(5): 618-624.
- [13] 辛焰, 赵瑜, 段雷. 中国南方森林黄壤的铝活化模式[J]. 环境科学, 2009, **30**(7): 2040-2046.
- [14] Stemmer M, Gerzabcki M H, Kandeler E. Organic matter and enzyme activity in particle-size fractions of soils obtained after low-energy sonication[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1998, **30**(1): 9-17.
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [16] Yu S, He Z L, Huang C Y, *et al.* Effects of anions on the capacity and affinity of copper adsorption in two variable charge soils[J]. Biogeochemistry, 2005, **75**(1): 1-18.
- [17] 董长勋. 水稻土(黄泥土)微团聚体表面性质及对铜离子吸附与解吸特性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2007. 60-61.
- [18] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 213-214.
- [19] 朱茂旭, 蒋新, 季国亮, 等. 酸性条件下红壤中铝的活化及环境意义[J]. 地球化学, 2002, **31**(4): 361-365.
- [20] 黄运湘, 廖柏寒, 王志坤. 模拟酸雨对森林红壤中铝的溶出及不同土层酸度变化的影响[J]. 生态环境, 2005, **14**(4): 478-482.
- [21] 刘俐, 宋存义, 李发生. 模拟酸雨对红壤中硅铝铁释放的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(10): 2376-2382.
- [22] 秦瑞君, 陈福兴. 有机质对土壤高活性铝的影响[J]. 土壤通报, 1998, **29**(3): 111-112.
- [23] 李玉萍, 刘晓端, 宫辉力. 土壤中铅铜锌镉的吸附特性[J]. 岩矿测试, 2007, **26**(6): 445-449.
- [24] 刘莉, 周志明, 林勇, 等. 模拟酸雨对三峡库区土壤中铝溶出及不同土壤缓冲性能的影响[J]. 重庆大学学报, 2010, **33**(3): 92-98.
- [25] 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒. 模拟酸雨对红壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活动性的影响[J]. 土壤学报, 2003, **40**(3): 380-385.

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, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (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 Jin-shui, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (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, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (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