

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估 陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)

空气细菌真菌污染的分级评价构建方法 张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)

2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)

北京市夏季不同O₃和PM_{2.5}污染状况研究 王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)

2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性 王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)

上海典型持续性PM_{2.5}重度污染的数值模拟 常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)

厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平 韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)

复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究 黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)

环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究 孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)

面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究 杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)

三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系 周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)

三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征 陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)

黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析 冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)

岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)

长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征 王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)

长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征 尹肃, 冯成洪, 李扬颀, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)

涌湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价 熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)

三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价 王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)

海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估 童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)

三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征 何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)

三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响 梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)

不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究 周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)

富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征 贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)

间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响 汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)

非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究 张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)

紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响 王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)

类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子 顾怡冰, 马邕文, 王金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)

富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响 李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)

铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)

富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性 方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)

3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)

HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)

水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响 王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广炜, 汪印 (1048)

煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究 张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)

硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究 周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)

低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究 端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀荣, 赵乐军, 田乐琪 (1070)

游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)

1株 *Arthrobacter arilaitensis* 菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用 何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)

海洋菌株 γ 3 的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性 孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)

几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例 师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)

不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响 张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)

绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响 周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)

黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究 方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)

黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征 张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)

包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)

砷污染土壤复合淋洗修复技术研究 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)

以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性 赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)

废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究 王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)

淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响 耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)

《环境科学》征订启事 (1138) 《环境科学》征稿简则 (1155) 信息 (824, 853, 883)

3 种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响

谢黎¹, 陈本寿², 张进忠^{1,3*}, 卢松¹, 江韬¹

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 重庆化工职业学院, 重庆 400020; 3. 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 采用静态吸附实验, 研究了 3 种低分子量有机酸(柠檬酸、苹果酸和草酸)对紫色土吸附菲的影响. 结果表明紫色土吸附菲的动力学过程符合二级动力学模型, 3 种低分子量有机酸(LMWOAs)均能显著降低紫色土吸附菲的速率常数; 线性吸附模型很好地描述了紫色土对菲的吸附热力学过程是以分配作用为主. 当加入的 3 种 LMWOAs 浓度低于 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 促进紫色土吸附菲; 当 LMWOAs 浓度 $\geq 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 抑制紫色土吸附菲, 抑制作用随 LMWOAs 浓度的增加而加强. 当 LMWOAs 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其抑制作用能力表现为柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸, 这与 3 种 LMWOAs 的分子结构和酸性强弱有关. 与对照相比, 随着 LMWOAs 浓度的增加, 紫色土溶出的溶解性有机质(DOM)含量呈现先降低后升高的趋势, 紫色土对菲的吸附量与土壤溶出的 DOM 含量呈负相关.

关键词: 紫色土; 吸附; 菲; 低分子量有机酸; 溶解性有机质

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1032-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.031

Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil

XIE Li¹, CHEN Ben-shou², ZHANG Jin-zhong^{1,3*}, LU Song¹, JIANG Tao¹

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Chemical Engineering Vocational College, Chongqing 400020, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The effects of three low-molecular-weight organic acids (citric acid, malic acid and oxalic acid) on the adsorption of phenanthrene in purple soil were studied by static adsorption experiment. The results showed that the adsorption kinetic process of phenanthrene in purple soil could be described by the second-order kinetic model, and the adsorption rate constant would significantly decrease in the presence of the three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs). The adsorption thermodynamic process could be well described by linear adsorption model, which was dominated by distribution role. The three LMWOAs could promote the adsorption of phenanthrene in purple soil when their concentrations were less than $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, whereas inhibit the adsorption when their concentrations were more than $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and the inhibition would increase with increasing concentrations. Moreover, the inhibitory ability displayed a decreasing order of citric acid, oxalic acid, and malic acid when their concentrations were $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is related to the molecular structure and acidity of the three LMWOAs. Compared with the control, the content of dissolved organic matter (DOM) released from purple soil showed a trend of first decrease and then increase with increasing LMWOAs concentration, and the adsorption capacity of phenanthrene in purple soil was negatively related to DOM content.

Key words: purple soil; adsorption; phenanthrene; low-molecular-weight organic acids; dissolved organic matter

多环芳烃(PAHs)是由两个或两个以上苯环以线性、弯接或簇聚方式排列形成的一类化合物,是世界上认识最早的一类化学致癌物^[1],还具有致畸、致突变和内分泌干扰作用^[2]. 1976年,美国环保署将包括菲、萘等在内的 16 种 PAH 列为优先监测污染物. 据报道,土壤承载了环境中 90% 以上的 PAHs 负荷^[3,4],其总量范围为 $0.83 \sim 146\,689 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,主要表现为中、轻度污染^[5]. 近年来,16 种优先监测的 PAH 在我国土壤中均有检出,以东北、东南沿海和四川盆地等地区污染最为严重^[6],其中菲、萘等 PAHs 的检出率较高^[7,8]. 土壤中富含有机质,PAHs 一旦进入土壤,极易被土壤吸附^[9]; 当

土壤环境条件发生变化时,被吸附的 PAHs 能够从土壤中释放出来,通过植物吸收进入食物链,对生态环境和人体健康都会构成潜在威胁.

PAHs 在土壤中的迁移转化主要有吸附-解吸、挥发、光降解和生物降解等途径,其中吸附-解吸为重要途径,直接影响 PAHs 的生物有效性和生态毒性^[10]. 据报道,随着 PAHs 中苯环数量的增加,砂土吸附 PAHs 的平衡时间逐渐缩短^[11]; 湿地土壤和水

收稿日期: 2015-09-02; 修订日期: 2015-11-04

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA101405)

作者简介: 谢黎(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学, E-mail: 460720414@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

田黑土对菲、苯并[a]芘的吸附热力学过程符合线性和 Freundlich 等温吸附模型,分配作用占主导地位^[12];紫色土吸附菲在 24 h 内达到动态平衡,且吸附初期的吸附速率较快^[13]。由此看来,不同类型土壤对 PAHs 的吸附特征差异很大。另一方面,在植物生长过程中,土壤根际环境会主动或被动释放糖类、有机酸和氨基酸等根系分泌物,影响 PAHs 在土壤中的吸附-解吸行为^[14, 15]。研究发现,模拟根系分泌物(含丝氨酸、苹果酸和葡萄糖等)能使被红壤、黄棕壤和棕红壤吸附的菲和芘解吸^[16];低分子量有机酸(如柠檬酸、草酸和苹果酸)对黄棕壤吸附菲的抑制作用比氨基酸(如丙氨酸和丝氨酸)强^[15],说明低分子量有机酸(LMWOAs)会影响 PAHs 在土壤中的吸附-解吸行为,其影响程度与 LMWOAs 的种类有关。研究认为,外加柠檬酸、草酸和苹果酸能够使黄棕壤、棕红壤和红壤中的有机质(SOM)溶出,进而影响菲和芘在土壤中的解吸行为^[17];在黄棕壤及其细砂粒、粉粒和黏粒中添加柠檬酸、草酸和苹果酸溶液,随着 LMWOAs 浓度的增加,黄棕壤释放的溶解性有机质(DOM)含量先下降后增加,其变化趋势与菲的吸附量呈显著负相关^[18]。

紫色土是我国西南地区广泛分布的典型农业土壤,矿质养分丰富,有机质含量较高^[16],16 种优先监测的 PAH 在紫色土中均有不同程度检出^[6]。但是,LMWOAs 是否会影响紫色土对 PAHs 的吸附与解吸行为、影响程度如何,目前尚不清楚。为此,本文选取 3 种代表性的 LMWOAs(柠檬酸、苹果酸和草酸),研究 LMWOAs 对紫色土吸附菲的影响,初步探讨其影响机制,以期防治土壤污染、保护土壤环境质量和提高有机污染土壤的修复效率提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 供试土壤

紫色土样品采自西南大学实验农场的表层土壤(0~20 cm),经自然风干、研磨、过 60 目筛后备用。土壤基本理化性质:pH 为 5.64,有机碳含量(f_{oc})为 11.93 g·kg⁻¹,阳离子交换量为 20.65 cmol·kg⁻¹,黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 4%、42% 和 54%。

1.2 主要试剂

菲(分析纯,纯度>97%)购自 Aldrich Chemical 公司,相对分子质量为 178.23,在 25℃ 纯水中的溶解度为 1.18 mg·L⁻¹,正辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$)为

4.45;柠檬酸、苹果酸和草酸均为分析纯,购自成都科龙化学试剂公司;甲醇为色谱纯,购自 Fisher Scientific 公司。

称取 50 mg 菲,加入 2.5 mL 甲醇(控制最后溶液中甲醇的体积分数低于 0.5%,避免其对吸附过程的影响),溶解后,用去离子水稀释,定容至 500 mL,配制成质量浓度为 100 mg·L⁻¹的非贮备液,避光保存于 4℃ 冰箱中。临用前分别取适量的非贮备液,用去离子水稀释,配制成质量浓度为 1、2、4、6、8 和 10 mg·L⁻¹的非工作液。

分别称取适量的柠檬酸、苹果酸和草酸,加去离子水溶解,加入 0.01 mol·L⁻¹的 KCl 溶液(调节离子强度)和 0.05% 的 NaN₃ 溶液(抑制微生物生长),定容,配制成浓度为 100 mmol·L⁻¹的 LMWOAs 贮备溶液。临用前根据需要用去离子水稀释,配制不同浓度的 LMWOAs 溶液。

1.3 实验步骤

1.3.1 吸附动力学实验

称取紫色土样品 1 g,加入 10 mL 浓度为 10 mmol·L⁻¹的柠檬酸溶液、10 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹的非工作液,置于 25℃ 恒温摇床,分别振荡 1、2、4、8、12、24、48 和 72 h,离心分离,测定上清液中菲的含量,计算紫色土对菲的吸附量,研究柠檬酸存在下紫色土对菲的吸附动力学特征,每个实验做 3 次重复。对照处理的实验步骤同上,用 0.01 mol·L⁻¹的 KCl 溶液和 0.05% 的 NaN₃ 溶液代替柠檬酸溶液,下同。

草酸、苹果酸存在下紫色土吸附菲的动力学实验步骤同上。

1.3.2 吸附热力学实验

称取紫色土样品 1 g,加入 10 mL 浓度为 10 mmol·L⁻¹的柠檬酸溶液,再分别加入 10 mL 质量浓度为 1、2、4、6、8、10 mg·L⁻¹的非工作液,置于 25℃ 恒温摇床,振荡 24 h,离心分离,测定上清液中菲的含量,计算紫色土对菲的吸附量,研究柠檬酸存在下紫色土对菲的吸附热力学特征。

草酸、苹果酸存在下紫色土吸附菲的热力学实验步骤同上。

1.3.3 低分子量有机酸浓度对紫色土吸附菲的影响

称取紫色土样品 1 g,分别加入 10 mL 浓度为 0、2、5、8、10、20 mmol·L⁻¹的柠檬酸溶液,再加入 10 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹的非工作液,置于 25℃ 恒温摇床,振荡 24 h,离心分离,测定上清液中的菲和 DOM 含量,考察柠檬酸溶液浓度对紫色土

吸附菲的影响.

草酸、苹果酸溶液浓度影响紫色土吸附菲的实验步骤同上.

1.3.4 样品处理与测定

水相中菲的测定参照 Gao 等^[20]的方法进行. 取 3 mL 上清液, 加入 7 mL 甲醇, 混匀, 过 0.22 μm 有机滤膜后, 用岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪 (配紫外检测器) 测定滤液中菲的含量. 高效液相色谱分析条件: 色谱柱为 C_{18} 反相色谱柱 (4.6 mm \times 150 mm), 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$, 流动相为甲醇, 流速为 1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 20 μL , 检测波长为 245 nm.

水相中 DOM 的测定参照占新华等^[21]的方法进行. 取上清液 0~5 mL (有机碳含量为 0~25 mg), 如不足 5 mL, 加去离子水补至 5 mL, 再加入 2.5 mL 浓度为 10 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Mn}(\text{III})$ -焦磷酸溶液和 2.5 mL 浓 H_2SO_4 , 摇匀后静置 1 h, 用可见分光光度计于 490 nm 下测定吸光值, 换算获得上清液中 DOM 的总量. 在本实验条件下, 上清液中的 DOM 包括土壤溶出的有机质、LMWOAs 和未被吸附的菲, 因此土壤溶出的 DOM 含量为上清液中 DOM 的总量扣除添加的 LMWOAs 和未被吸附的菲折合的有机碳含量.

2 结果与讨论

2.1 低分子量有机酸存在下紫色土吸附菲的动力学特征

图 1 为 LMWOAs 存在下紫色土吸附菲的动力学曲线. 从中可以看出, 在 0~24 h 内紫色土对菲的吸附均随时间的延长吸附量增大, 其中 0~12 h 为快速吸附, 12~24 h 为慢速吸附; 在柠檬酸、草酸和苹果酸存在下, 24 h 时紫色土对菲的吸附量分别为 86.60、90.32 和 94.72 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均低于对照 (95.84 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 表明 3 种 LMWOAs 的存在降低了紫色土对菲的吸附, 其作用顺序为柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸; 24 h 后吸附逐渐趋于平衡.

目前, 关于土壤吸附 PAHs 的动力学研究报道相对较少. 有研究表明, 将包含菲在内的 16 种 PAH

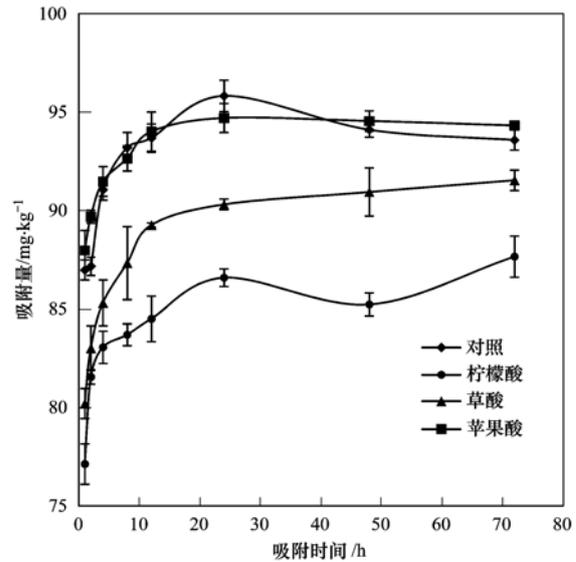


图 1 吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves

混合物加入到砂土中, 发现 PAHs 在砂土中达到吸附平衡的时间与 PAHs 的种类有关, PAHs 的环数越大其吸附量越大, 且达到吸附平衡的时间越短; 一般来说, 低于 4 环的 PAHs 达到吸附平衡的时间约为 16~24 h^[11]. 石英或石英和蒙脱石的混合物在 4 h 内对菲的吸附基本完成, 此时吸附速率较快, 为线性分配过程, 4 h 后吸附速率变慢, 并逐渐达到吸附平衡^[22]. 这些研究与本研究的结果基本一致. 土壤吸附有机污染物是土壤有机质 (SOM) 和土壤矿物共同作用的结果^[23], 当土壤的 $f_{oc} > 0.1\%$ 时, 土壤吸附 PAHs 与 f_{oc} 呈正相关, 土壤矿物对吸附的贡献相对较小^[24]. 本研究中紫色土的 f_{oc} 为 1.193% ($> 0.1\%$), 说明紫色土吸附菲的主要胶体物质是 SOM. SOM 包括处于分配相的橡胶态和空穴填充相的玻璃态^[25], 橡胶态 SOM 吸附菲与其含量无关, 吸附过程快速可逆, 表现为线性吸附; 玻璃态 SOM 的空穴内部存在能量不同的特殊吸附位点^[23], 使得菲在此相中的扩散比在分配相中慢得多, 此时土壤对菲表现为非线性吸附, 吸附速度较慢. 用二级动力学方程和 Elovich 方程拟合实验结果, 获得如表 1 所示的动力学参数.

表 1 紫色土吸附菲的动力学参数¹⁾

Table 1 Adsorption kinetic parameters of phenanthrene in purple soil

低分子量有机酸	二级动力学方程			Elovich 方程		
	动力学参数		R^2	动力学参数		R^2
对照	$Q_e = 96.15$	$h = 1.124$	0.999	$\alpha = 8.537$	$\beta = 0.530$	0.751
柠檬酸	$Q_e = 86.96$	$h = 0.040$	0.997	$\alpha = 5.565$	$\beta = 0.496$	0.859
草酸	$Q_e = 91.74$	$h = 0.046$	0.999	$\alpha = 4.321$	$\beta = 0.346$	0.953
苹果酸	$Q_e = 95.24$	$h = 0.125$	0.998	$\alpha = 3.463$	$\beta = 0.640$	0.879

1) Q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); h 为初始吸附速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$]; α 和 β 为模型参数; R^2 为决定系数

从表 1 可以看出,上述两个模型均能反映紫色土吸附菲的动力学过程. 其中,二级动力学方程的拟合效果更好,获得柠檬酸、草酸和苹果酸存在下的初始吸附速率常数分别为 0.040、0.046 和 0.125 $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$,均比对照的初始吸附速率常数[1.124 $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$]低得多. 另外,柠檬酸、草酸和苹果酸存在下的平衡吸附量分别为 86.96、91.74 和 95.24 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均低于对照的平衡吸附量(96.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),说明 LMWOAs 的存在能够降低紫色土对菲的吸附,且以柠檬酸的作用最强.

2.2 低分子量有机酸存在下紫色土吸附菲的热力学特征

图 2 为 LMWOAs 存在下紫色土吸附菲的热力学曲线. 从中可以看出,紫色土对菲的吸附量均随平衡浓度的增加而增大,但是 LMWOAs 存在下吸附曲线的陡度明显低于对照,其中柠檬酸存在下吸附曲线的陡度最低,说明 LMWOAs 能够抑制紫色土吸附菲,柠檬酸的抑制能力强于草酸和苹果酸.

用线性和 Freundlich 吸附模型拟合实验结果,获得如表 2 所示的吸附参数. 从中可以看出,线性

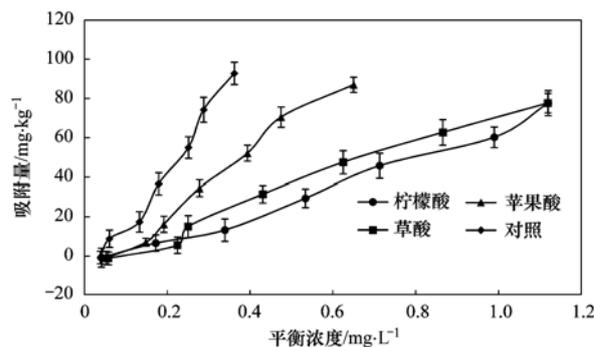


图 2 吸附热力学曲线

Fig. 2 Adsorption thermodynamic curves

和 Freundlich 吸附模型均可以描述紫色土吸附菲的热力学过程. 总体看来,线性模型能够更好地描述该吸附过程,因此分配作用是紫色土吸附菲的主导机制. 高彦征等^[26]发现被重金属污染的水田黑土吸附菲的过程遵循线性吸附模型,作为疏水性有机化合物的 PAHs,可以通过溶解作用分配到土壤有机质中;罗雪梅等^[12]发现黄河三角洲地区的湿地土壤对菲和苯并[a]芘的吸附过程符合线性和 Freundlich 等温吸附模型. 由此可见,不同类型的土壤对菲的吸附特性具有差异.

表 2 紫色土对菲的等温吸附参数¹⁾

Table 2 Isothermal adsorption parameters of phenanthrene in purple soil

低分子量有机酸	线性模型			Freundlich 模型		
	$K_d/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	$K_{oc}/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	$1/n$	R^2
对照	289.72	24 283	0.983	729.97	1.835	0.934
柠檬酸	71.54	5 997	0.987	64.49	1.311	0.997
草酸	77.54	6 500	0.983	83.93	1.526	0.964
苹果酸	159.21	13 345	0.984	271.70	1.846	0.980

1) K_d 为分配系数; K_{oc} 为有机碳分配系数; $1/n$ 和 K_f 均为与反应键能有关的经验常数

根据分配理论^[26],可用 K_{oc} 描述菲在紫色土中的吸附强度. K_{oc} 值越大,说明单位质量土壤有机质对菲的吸附能力越强^[32].

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \quad (1)$$

从表 2 可以看出,3 种 LMWOAs 存在时的 K_{oc} 值均比对照低得多,说明 LMWOAs 能够明显抑制紫色土吸附菲,抑制作用强度表现为柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸. 孙冰清等^[15]获得黄棕壤吸附菲的 K_{oc} 为 69 909 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$,远大于本研究中紫色土吸附菲的 K_{oc} (24 283 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$),这是因为黄棕壤的有机碳含量 (14.3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[15] 高于本研究的紫色土 (11.93 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 高彦征等^[26]获得黑土吸附菲的 K_{oc} 为 9 219 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$,远小于本研究中紫色土吸附菲的 K_{oc} ,而黑土的有机碳含量 (25.5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[26] 比本研究的

紫色土高得多,其原因可能与土壤有机质含量与成分、黏土矿物含量有关. 任丽丽^[16]也发现了类似的现象,黄棕壤、棕红壤和红壤的有机质含量分别为 14.28、9.47 和 4.94 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,但这 3 种土壤吸附菲的 K_{oc} 表现为红壤 (39 878 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 棕红壤 (21 795 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 黄棕壤 (16 587 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ling 等^[27]向华东地区 PAHs 污染的 20 种典型红壤中加入柠檬酸、草酸和苹果酸,以菲和芘为 PAHs 的代表,研究 LMWOAs 对土壤吸附 PAHs 的影响,发现这 3 种 LMWOAs 均能促进土壤中菲和芘 (PAHs 的代表) 的解吸,柠檬酸的促进作用比草酸和苹果酸强得多;任丽丽^[16]研究了柠檬酸对黄棕壤、棕红壤和红壤吸附菲的抑制作用程度,发现柠檬酸对黄棕壤吸附菲的抑制程度最强,对红壤吸附菲的抑制程度最弱. 由此可见,LMWOAs 对土壤吸附 PAHs 的抑制作用

大小与土壤类型和 LMWOAs 的种类密切相关。

吸附常数能够反映吸附剂与吸附质的亲和能力、结合稳定性和吸附质浓度的影响^[28]。从表 2 可以看出,3 种 LMWOAs 存在下的 K_d 值均比对照低,说明此时紫色土对菲的亲合能力和结合稳定性下降。苹果酸作用下的 $1/n$ (1.846) 与对照 (1.835) 比较接近;柠檬酸和草酸作用下的 $1/n$ 分别为 1.311 和 1.526,均比对照低,说明它们降低了紫色土对菲的吸附能力。这可能是加入 LMWOAs 后,降低了菲在土壤中的分配能力^[25],从而影响紫色土对菲的吸附行为。研究认为,土壤对 PAHs 的吸附主要包括两个方面:一是 PAHs 与 SOM 结合;二是 PAHs 扩散到土壤胶体的微小空隙中,随着时间的推移进入更深的吸附位点而被束缚^[29]。在自然土壤中,SOM 的特征官能团(主要是羧基和羟基)能够与土壤无机组分以金属阳离子或铁铝氧化物为键桥紧密结合,形成有机-金属离子-无机复合体,从而束缚 52%~98% 的 SOM^[30],使得进入土壤的 PAHs 被吸附固定。本研究采用的 3 种 LMWOAs 含有羧基和羟基基团,当将它们加入到紫色土中时,能够促使菲从土壤中解吸,使被吸附固定的菲进入土壤溶液;另一方面,LMWOAs 具有酸性,可降低土壤溶液的 pH 值,破坏 SOM 与土壤矿物之间的“键桥”,从而促进土壤固相有机质进入液相,形成溶解性有机质(DOM),进而降低紫色土对菲的吸附。Kong 等^[17]研究了柠檬酸、草酸和苹果酸对菲和芘在黄棕壤、棕红壤和红壤中的纵向洗脱,发现 3 种 LMWOAs 均能洗脱土壤中的菲和芘,并伴随有金属离子(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Mn^{2+}) 的溶出。

2.3 低分子量有机酸浓度对紫色土吸附菲的影响

图 3 表示不同浓度的 LMWOAs 对紫色土吸附菲的影响。从中可以看出,对照中紫色土对菲的吸附量为 $96.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;当 3 种 LMWOAs 浓度为 $0 \sim 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,紫色土对菲的吸附量逐渐增大,即促进紫色土对菲的吸附;经过 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后出现拐点,吸附量随 LMWOAs 浓度的升高而降低。当柠檬酸、草酸和苹果酸的浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,紫色土对菲的吸附量分别为 96.91 、 97.64 和 $98.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,此时柠檬酸抑制紫色土吸附菲;当柠檬酸、草酸和苹果酸的浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,菲的吸附量分别为 91.52 、 92.86 和 $94.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,此时 3 种 LMWOAs 对吸附作用均表现为抑制,其中柠檬酸的抑制能力最强。

任丽丽^[16]发现,随着柠檬酸浓度的增加($0 \sim$

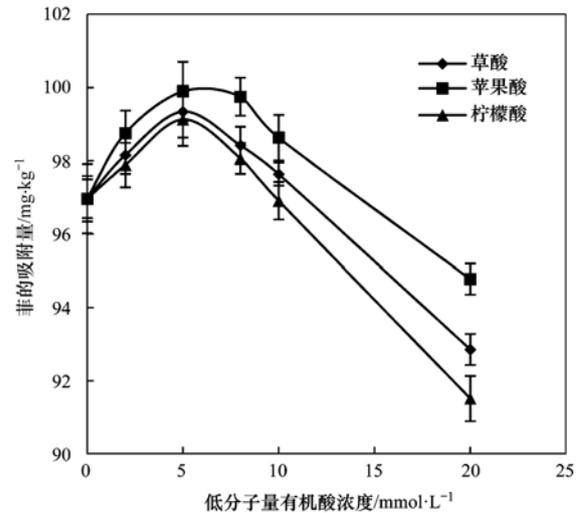


图 3 LMWOAs 浓度对紫色土吸附菲的影响

Fig. 3 Effects of LMWOAs concentration on the adsorption of phenanthrene in purple soil

$1000 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),对黄棕壤、棕红壤和红壤吸附菲和芘的抑制作用逐渐增强;王楠^[18]在黄棕壤及其细砂粒、粉粒、黏粒中添加柠檬酸、草酸和苹果酸溶液,当 LMWOAs 的浓度为 $0 \sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,促进了土壤对菲的吸附;经过 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后出现拐点,继续增加 LMWOAs 的浓度,3 种有机酸均抑制了菲的吸附,以柠檬酸对黄棕壤吸附菲的抑制作用更强。Gao 等^[31]指出,柠檬酸、草酸和苹果酸能使湿润淋溶土中菲、芘和萘等 8 种 PAH 从土壤中解吸,从而影响 PAHs 在土壤中的迁移转化行为。这是因为加入的 LMWOAs 能够促使土壤中 DOM 的溶出,促进了土壤中 PAHs 的解吸。因此,LMWOAs 对土壤吸附 PAHs 的影响与土壤类型有关。

图 4 表示 LMWOAs 浓度对吸附平衡液中 DOM 含量的影响。

从图 4 可以看出,当 3 种 LMWOAs 浓度为 $2 \sim 8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤溶出的 DOM 含量低于对照,且以 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时溶出的 DOM 含量最低;当 LMWOAs 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,苹果酸和草酸溶出的 DOM 含量均低于对照,但柠檬酸溶出的 DOM 含量略高于对照;当 LMWOAs 浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,3 种 LMWOAs 溶出的 DOM 含量均高于对照。王楠^[18]在黄棕壤及其细砂粒、粉粒、黏粒中加入柠檬酸、草酸和苹果酸溶液,也发现于本研究类似的结果,即低浓度($<10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)抑制土壤中 DOM 的溶出,高浓度($>10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)促进 DOM 的溶出。出现这些现象的原因可能与溶液 pH 有关,溶液 pH 变化影响 DOM 在土壤固-液两相间的分配平衡^[32]。丁青^[33]

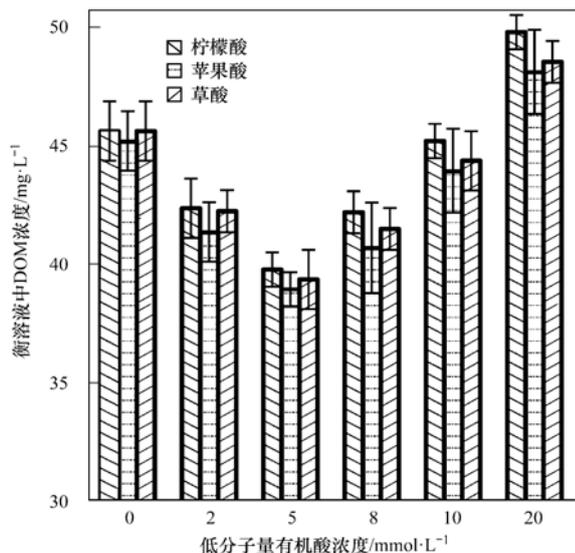


图4 LMWOAs 浓度对吸附平衡液中 DOM 含量的影响

Fig. 4 Effects of LMWOAs concentration on DOM content in the adsorption equilibrium solution

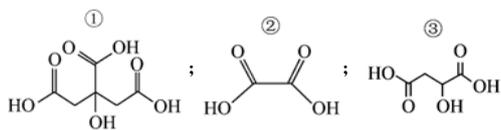
将 DOM 加入到黄棕壤 (pH 7.24) 和红壤 (pH 5.8) 中,发现 DOM 能够促进黄棕壤吸附异丙隆,但抑制红壤吸附异丙隆. 结合图 3 和 4,发现随着 LMWOAs 浓度的增加,土壤溶出的 DOM 含量与紫色土对菲的吸附量呈负相关关系.

LMWOAs 是土壤根系分泌物中较为活跃的成分,含有羧基、羟基等特征官能团,并表现出不同程度的酸性,进而影响根际环境中化学物质的迁移转化. 本研究选用的 3 种 LMWOAs 的化学特征如表 3 所示.

表 3 3 种低分子量有机酸的化学特征

Table 3 Chemical characteristics of the three LMWOAs

LMWOAs	结构式	酸式解离常数			特征官能团数/个	
		pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	—OH	—COOH
柠檬酸	①	3.13	4.76	6.40	1	3
草酸	②	1.23	4.19	—	—	2
苹果酸	③	3.46	5.13	—	1	2



如前所述,LMWOAs 中的羧基和羟基能够与土壤黏土矿物相互作用,形成 LMWOAs-金属阳离子-无机复合物,从而使紫色土中被束缚的 SOM 释放出来,溶入水相,形成 DOM; 另一方面,LMWOAs 的酸性会影响紫色土对 DOM 的吸附能力,加之土壤 pH 的变化会影响 DOM 在土壤固-液两相间的分配平衡^[32]. DOM 为复杂的、非均一性的有机混合体系,

同时含有亲水组分和疏水组分,其中亲水组分易于迁移,疏水组分容易与有机物结合. DOM 与有机污染物结合主要有形成氢键、疏水分配和共价键合等机制^[34],DOM 内部的疏水孔区可促使疏水性有机物被吸附分配到 DOM 中^[35, 36]. Landrum 等^[37]报道菲在 DOM 中的分配系数 (K_d) 为 $8\ 317.6\ L \cdot kg^{-1}$,远大于本研究菲在紫色土中的分配系数 ($289.72\ L \cdot kg^{-1}$),使菲更容易被 DOM 吸附. 因此,当溶液中 DOM 含量越高,DOM 对菲的吸附能力越强,进而使得紫色土对菲的吸附量越低. 总体来说,由于 LMWOAs 的存在,紫色土中的部分 SOM 被释放到溶液中,成为 DOM,土壤自身吸附位点变少^[38],同时 DOM 能够使大量菲分配到水相中,导致紫色土对菲的吸附能力减弱. 因此,紫色土对菲的吸附量与土壤溶出的 DOM 含量呈负相关.

LMWOAs 的特征官能团和酸性强弱共同影响土壤对 PAHs 的吸附^[27, 36]. 在 3 种 LMWOAs 中(表 3),由于柠檬酸分子中特征官能团最多,溶出的 DOM 含量高于苹果酸和草酸(图 4),因此柠檬酸对紫色土吸附菲的抑制作用最强; 尽管苹果酸分子比草酸分子多 1 个羟基,但是草酸的 K_{a1} 比苹果酸高 2.23 个数量级,且溶出的 DOM 含量比苹果酸高(图 4),因此草酸对紫色土吸附菲的抑制作用比苹果酸强.

3 结论

(1) 二级动力学方程能够很好地描述紫色土吸附菲的动力学过程,3 种 LMWOAs 存在下紫色土吸附菲的速率常数比对照低得多,LMWOAs 降低了紫色土对菲的吸附能力.

(2) 线性吸附模型能够很好地描述紫色土吸附菲的热力学过程,该过程以分配作用为主.

(3) 低浓度 LMWOAs 能够促进紫色土吸附菲; 高浓度 LMWOAs 起抑制作用,作用能力与 LMWOAs 的种类和浓度有关.

(4) 土壤溶出的 DOM 含量与加入的 LMWOAs 浓度有关,高浓度 LMWOAs 能够促进土壤中有机的溶出,紫色土对菲的吸附量与土壤溶出的 DOM 含量呈负相关.

参考文献:

- [1] 曹云者,柳晓娟,谢云峰,等. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量特征分析[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 197-203.
- [2] 董彦,韩甜甜,沈向,等. 我国农业土壤中 PAHs 研究现状[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2013, 44(1): 155-

- 159.
- [3] 王学彤, 贾英, 孙阳昭, 等. 典型污染区农业土壤中 PAHs 的分布、来源及生态风险[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(11): 2433-2439.
- [4] 姚林林, 张彩香, 李佳乐, 等. 污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1553-1560.
- [5] 姜永海, 韦尚正, 席北斗, 等. PAHs 在我国土壤中的污染现状及其研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(3): 1176-1181.
- [6] 马万里. 我国土壤和大气中多环芳烃分布特征和大尺度数值模拟[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010. 45-48.
- [7] 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 等. 岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 2937-2943.
- [8] 韩晓君. 不同环境土壤中多环芳烃(PAHs)分布与降解特性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009. 1-9.
- [9] Wileke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-a review[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2000, **163**(3): 229-248.
- [10] 高学晟, 姜霞, 区自清. 多环芳烃在土壤中的行为[J]. 应用生态学报, 2002, **13**(4): 501-504.
- [11] 陈静, 王学军, 胡俊栋, 等. 多环芳烃(PAHs)在砂质土壤中的吸附行为[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(1): 69-73.
- [12] 罗雪梅, 何孟常, 刘昌明. 黄河三角洲地区湿地土壤对多环芳烃的吸附特征[J]. 环境化学, 2007, **26**(2): 125-129.
- [13] 马立超, 周媛媛, 轩换玲, 等. 紫色土对非的吸附动力学及热力学研究[J]. 农业与技术, 2014, **34**(8): 7-8, 11.
- [14] Ling W T, Ren L L, Gao Y Z, *et al.* Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, **41**(10): 2187-2195.
- [15] 孙冰清, 高彦征, 孙瑞. 几种低分子量有机酸和氨基酸对黄棕壤吸附非的影响[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(1): 158-163.
- [16] 任丽丽. 根系分泌物对土壤中多环芳烃的活化作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2009. 41-47.
- [17] Kong H L, Sun R, Gao Y Z, *et al.* Elution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil columns using low-molecular-weight organic acids[J]. Soil Science Society of America Journal, 2012, **77**(1): 72-82.
- [18] 王楠. 低分子量有机酸对土壤不同粒径组分吸附 PAHs 的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2012. 25-39.
- [19] 何毓蓉. 中国紫色土(下篇)[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 13-31.
- [20] Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, *et al.* Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on phenanthrene sorption by soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **140**(1-2): 138-144.
- [21] 占新华, 周立祥. 土壤溶液和水体中水溶性有机碳的比色测定[J]. 中国环境科学, 2002, **22**(5): 433-437.
- [22] Müller S, Totsche K U, Kögel-Knabner I. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces[J]. European Journal of Soil Science, 2007, **58**(4): 918-931.
- [23] 占新华, 周立祥. 多环芳烃(PAHs)在土壤-植物系统中的环境行为[J]. 生态环境, 2003, **12**(4): 487-492.
- [24] Ling W T, Gao Y Z. Promoted dissipation of phenanthrene and pyrene in soils by amaranth (*Amaranthus tricolor* L.) [J]. Environmental Geology, 2004, **46**(5): 553-560.
- [25] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**(8): 2432-2440.
- [26] 高彦征, 熊巍, 凌婉婷, 等. 重金属污染的长春水田黑土对非的吸附作用[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(2): 161-165.
- [27] Ling W, Sun R, Gao X, *et al.* Low-molecular-weight organic acids enhance desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil[J]. European Journal of Soil Science, 2015, **66**(2): 339-347.
- [28] Wadaskar J V, Ekhe J D, Kale S P. Adsorption-desorption of HCH and endosulfan on a soil[J]. Environmental Technology, 2006, **27**(9): 1011-1017.
- [29] 孙瑞. 低分子量有机酸对土壤中典型有毒有机物的活化作用[D]. 南京: 南京农业大学, 2011. 21-25.
- [30] Yang Y, Ratté D, Smets B F, *et al.* Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption[J]. Chemosphere, 2001, **43**(8): 1013-1021.
- [31] Gao Y Z, Yuan X J, Lin X H, *et al.* Low-molecular-weight organic acids enhance the release of bound PAH residues in soils[J]. Soil and Tillage Research, 2015, **145**: 103-110.
- [32] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, **15**(2): 326-330.
- [33] 丁青. 低分子量有机酸和可溶性有机质对异丙隆在两种土壤中迁移的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2010. 43-50.
- [34] 赵晓丽, 毕二平. 水溶性有机质对土壤吸附有机污染物的影响[J]. 环境化学, 2014, **33**(2): 256-261.
- [35] Maxin C R, Kögel-Knabner I. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter[J]. European Journal of Soil Science, 1995, **46**(2): 193-204.
- [36] McCarthy J F, Jimenez B D. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation[J]. Environmental Science & Technology, 1985, **19**(11): 1072-1076.
- [37] Landrum P F, Nihart S R, Eadie B J, *et al.* Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters[J]. Environmental Science & Technology, 1984, **18**(3): 187-192.
- [38] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸非的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 267-271.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong,JIANG Jing-kun,DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun,ZHANG Peng,YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHAGN Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行