

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

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

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化 薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)

北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源 周雪明,仝雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)

利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布 刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)

兰州城区大气 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)

成都市西南郊区春季大气 PM_{2.5} 的污染水平及来源解析 林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)

中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征 刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)

固定源排放污染物健康风险评价方法的建立 陈强,吴焕波(1646)

北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试 胡月琪,邬晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)

南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价 王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金霞(1662)

CoCuMnO₂ 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学 孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)

大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化 张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)

典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征 史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)

利用 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源 赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)

柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析 王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)

三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)

亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究 王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)

平原河网典型污染物生物降解系数的研究 冯帅,李叙勇,邓建才(1724)

沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例 张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)

苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素 任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)

河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价 王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)

顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价 蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)

台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险 陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)

乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素 黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芙宁,张连凯,苏春田(1779)

岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例 王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)

广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素 黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)

基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(*Bacteroides*) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例 张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)

典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征 梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)

钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成 刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)

天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究 丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)

臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素 董秉直,张佳丽,何畅(1837)

污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析 程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)

HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学 郭俊元,王彬(1852)

放射性废水处理中吸附剂的优势藻种筛选 李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)

微米 Fe₃O₄ 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究 钱旭,王毅力,赵丽(1864)

间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能 宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)

不同灌溉方式对华北平原冬小麦土壤 CO₂ 和 N₂O 排放通量的影响 郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)

卫河新乡市区段春季溶解 CH₄ 与 N₂O 浓度特征 侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)

模拟气沉降对内蒙古克氏针茅草原 N₂O 排放的影响 杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)

土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制 曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)

黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局 高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)

耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响 史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)

北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险 赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)

准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析 刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)

纳米 TiO₂ 对土壤重金属释放及形态变化的影响 张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)

纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学 马少云,祝方,商执峰(1953)

低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响 宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)

粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响 黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)

萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析 王亚男,程立娟,周启星(1978)

高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响 郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓暘,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)

磺胺抗性消长与堆肥进程的交互特征 林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)

《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)

低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响

宋永伟¹, 王鹤茹¹, 曹艳晓¹, 李飞¹, 崔春红², 周立祥^{2*}

(1. 中南财经政法大学信息与安全工程学院, 武汉 430073; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 施用有机肥能够降低污染土壤重金属溶解性和生物可利用性,但在淹水厌氧等环境中,有机肥会分解产生大量低分子有机酸,会抑制嗜酸性硫杆菌的生物活性. 通过摇瓶实验研究了低分子有机酸对硫杆菌的毒害抑制效果和不同硫杆菌对各类有机酸的耐受水平. 结果表明,纯体系培养下, *A. ferrooxidans* 和 *A. thiooxidans* 活性抑制率在 72 h 内达到 90% 以上,所需甲、乙、丙、丁酸最低浓度分别为 41.2、78.3、43.2、123.4 mg·L⁻¹ 和 81.9、230.4、170.1、123.4 mg·L⁻¹. 其中,甲酸对 *A. ferrooxidans* 和 *A. thiooxidans* 的抑制作用最显著, *A. thiooxidans* 相比 *A. ferrooxidans* 对 4 种有机酸具有更高的耐受性. 新鲜重金属污染土壤在生物酸化初期(0 h)加入 4 种有机酸对后续土壤酸化过程影响较小,但 12 h 后加入有机酸却能使土壤生物酸化基本停止,导致土壤重金属脱除率大幅度下降. 这为有机肥改良重金属污染土壤的生物修复可行性提供一定理论依据.

关键词: 低分子有机酸; 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌; 嗜酸性氧化硫硫杆菌; 生物酸化; 重金属

中图分类号: X172; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1960-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.05.046

Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of *Acidithiobacillus* Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil

SONG Yong-wei¹, WANG He-ru¹, CAO Yan-xiao¹, LI Fei¹, CUI Chun-hong², ZHOU Li-xiang^{2*}

(1. School of Information and Safety Engineering, Zhongnan University of Economics and Law, Wuhan 430073, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Application of organic fertilizer can reduce the solubility and bioavailability of heavy metals in contaminated soil, but in the flooded anaerobic environment, organic fertilizer will be decomposed to produce a large number of low molecular organic acids, which can inhibit the biological activity of *Acidithiobacillus* species. Batch cultures studies showed that the monocarboxylic organic acids including formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid exhibited a marked toxicity to *Acidithiobacillus* species, as indicated by that 90% of inhibitory rate for Fe²⁺ and S⁰ oxidation in 72 h were achieved at extremely low concentrations of 41.2 mg·L⁻¹, 78.3 mg·L⁻¹, 43.2 mg·L⁻¹, 123.4 mg·L⁻¹ and 81.9 mg·L⁻¹, 230.4 mg·L⁻¹, 170.1 mg·L⁻¹, 123.4 mg·L⁻¹, respectively. Of these organic acids, formic acid was the most toxic one as indicated by that Fe²⁺ and S⁰ oxidation was almost entirely inhibited at a low concentration. In addition, it was found that *Acidithiobacillus ferrooxidans* was more sensitive to low molecular organic acids than *Acidithiobacillus thiooxidans*. What's more, there was little effect on biological acidification process of heavy metal contaminated soil when organic acids were added at initial stage (0h), but it was completely inhibited when these acids were added after 12 h of conventional biological acidification, thus decreasing the efficiency of heavy metals dissolution from soil.

Key words: low molecular organic acids; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; *Acidithiobacillus thiooxidans*; biological acidification; heavy metal

利用嗜酸性硫杆菌(如氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌等)的生物酸化是去除土壤^[1-4]、底泥^[5-7]、飞灰^[8]、污泥^[9-11]等中重金属的有效方法,然而在生物酸化过程往往受到重金属阳离子、阴离子和水溶性有机物等因子的抑制作用. 重金属阳离子对硫杆菌的毒害主要是使蛋白质发生变性. 据报道,0.1~1 mg·kg⁻¹的 Ag⁺几乎能完全抑制氧化亚铁硫杆菌的生长,这种抑制作用比 Cd²⁺和 Pb²⁺强5 000倍以上; 30 g·L⁻¹的 Cu²⁺、Ni⁺和 Co²⁺对氧化亚铁硫杆菌的生长也有明显的抑制作用^[12,13]. 阴离子以硫氰酸盐的抑制作用最强,5 mg·kg⁻¹的硫氰

酸盐完全抑制细菌的生长与对亚铁的氧化,此外 Cl⁻、NO₃⁻浓度大于 50 mmol·L⁻¹时,也能完全抑制氧化亚铁硫杆菌对亚铁的生物氧化^[14].

嗜酸性硫杆菌是典型的化能自养菌,对有机物特别敏感^[15]. 土壤中细菌降解有机物及污泥、底泥有机质厌氧发酵等产生低分子有机酸等都会抑制嗜

收稿日期: 2015-11-06; 修订日期: 2015-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277071, 41371476); 中央高校基本科研业务费专项(2722013JJC095)

作者简介: 宋永伟(1984~),男,博士,讲师,主要研究方向为酸性矿山废水和固体废弃物处理处置与资源化, E-mail: syw1984888@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

酸性硫杆菌的活性进而影响生物酸化和重金属脱除效果. Flournier 等^[16]发现经高温灭菌的污泥会释放低分子有机酸,嗜酸性硫杆菌不能正常对该污泥进行有效酸化. 张再利等^[17]研究显示,氧化亚铁硫杆菌在 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸和 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖浓度范围内均能很好地生长,而在丙酸、正丁酸中生长则受到抑制. 另有报道,甲酸、乙酸、丙酸等对嗜酸性硫杆菌均有强烈的抑制作用,随着有机酸浓度的增加,其对硫杆菌抑制作用逐渐增强,先后表现出弱抑制、强抑制和完全抑制^[18]. 在弱抑制时,硫杆菌铁氧化速率下降,但仍有完整的生长周期,并最终完全利用能源物质;强抑制情况下,能源物质氧化速率大幅下降且不能完全利用;而在完全抑制情况下,硫杆菌完全失活,能源物质无明显氧化的痕迹. 因此,低分子有机酸对硫杆菌生物酸化的抑制作用主要表现在 Fe^{2+} 和 S^0 氧化的延滞期加长,导致酸化速度减慢和重金属脱除效率降低.

大量施用有机肥是改良重金属污染土壤常见的农艺措施之一. 实验证明,有机肥的添加能够有效提高土壤 pH 值、降低土壤中重金属有效态含量、降低重金属的生物可利用性等^[19,20]. 然而,施用有机肥虽可通过改变重金属形态如有机质与重金属的络合来降低重金属的生物有效性和毒性,但不能从根本上去除重金属. 当环境发生变化时,重金属活性可能会重新激活. 因此,研究利用嗜酸性硫杆菌的生物酸化法去除土壤重金属具有重要意义. 但对于这些施用了有机肥的重金属污染土壤,由于有机物的分解,特别是在淹水、局部浇水等环境中,有机物可能会分解产生大量低分子有

机酸,会抑制嗜酸性硫杆菌的生物活性进而影响重金属脱除效果.

诚然,低分子有机酸对嗜酸性硫杆菌的活性抑制受到了国内外学者兴趣和研究,但大多基于若干有机酸针对某种硫杆菌的抑制效果^[21],而有机酸对不同硫杆菌的毒害抑制程度、不同硫杆菌对各类有机酸的耐受水平的比较等至今少有报道. 此外,虽然生物酸化技术的应用已经扩展到河床底泥、制革污泥、垃圾飞灰等重金属去除,包括在重金属污染土壤中的研究也有阶段性成果. 但是,施用有机肥的土壤中不同低分子有机酸对嗜酸性硫杆菌的抑制效果,及有机酸抑制时间等对生物酸化的研究未见相关报道. 为此,本研究对上述疑问进行了实验比较,并通过外源添加低分子有机酸模拟大量施用有机肥的重金属污染土壤所产生有机酸,分析有机酸添加时间对土壤生物酸化和重金属脱除效果的影响,以期有有机肥改良重金属污染土壤的生物修复提供一定理论参考.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试土壤

样品取自湖北省大冶市罗家桥街办,其位于大冶有色金属冶炼厂东南侧. 在田间持水量土壤湿度下,将土壤样品装袋编号并迅速转移至实验室 4°C 冰箱低温保存. 测定土壤基本性质见表 1,供试土壤有机质含量较低,对应的低分子有机酸浓度较小,但根据土壤二级环境质量标准(GB 15618-2008),土壤重金属 Cd、Cu 分别超标 7.1 倍和 13.6 倍.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the tested soil

指标	pH ¹⁾	有机质/%	有机酸 $\times 10^{-3}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			重金属/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
			甲酸	乙酸	丙酸	镉	铜
参数	6.42	6.23	7.83	36.00	1.26	2.13	682.16

1) pH 和有有机酸为液土比 10:1 时测定结果

1.1.2 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌的扩大培养

氧化亚铁硫杆菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* LX5 (CGMCC No. 0727) 和氧化硫硫杆菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* TS6 (CGMCC No. 0759) 分别采用改良 9K 液体培养基和 SM 液体培养基扩大培养^[22]. 改良 9K 液体培养基成分为 A 液: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5 g, KCl 0.119 g, K_2HPO_4 0.058 g, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.0168 g, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.583 g, 蒸馏水 1 000 mL, pH 2.5, 121°C 灭菌 30 min; B 液:

$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $44.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 2.5, $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤除菌,用时 A 液和 B 液混合均匀^[23]. SM 液体培养基成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.4 g, KH_2PO_4 3.0 g, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, 蒸馏水 1 000 mL, pH 2.5, 121°C 灭菌 30 min; $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫粉, 105°C 间歇灭菌,用时两者混合均匀^[24].

1.2 实验设置

1.2.1 低分子有机酸对 *A. ferrooxidans* 氧化 Fe^{2+} 和 *A. thiooxidans* 氧化 S^0 的活性影响

在低分子有机酸中,甲、乙、丙、丁酸对硫杆菌活性具有较大的抑制作用^[25, 26],4种有机酸的浓度通过测定总有机碳(TOC)含量来表示^[27]。经测定,本实验中所用的甲、乙、丙、丁酸的含量分别为551.72、527.37、578.24、831.13 g·L⁻¹。

有机酸对嗜酸性硫杆菌的抑制实验:在一系列500 mL三角瓶中,按2 g·L⁻¹的Fe²⁺加入FeSO₄·7H₂O作为能源物质,按10%接种*A. ferrooxidans*,分别加入4种不同浓度梯度的有机酸,以不加有机酸的处理为对照,之后采用改良9K液体培养基A液补足体积,确保各处理的总体积一致。最后用9 mol·L⁻¹的H₂SO₄调上述所有体系pH至3.00±0.02。低分子有机酸对*A. thiooxidans*的抑制实验与上述实验类似,仅把接种微生物换成*A. thiooxidans*,Fe²⁺换成相同浓度的S⁰,以SM液体培养基代替9K液体培养基A液。甲酸的浓度梯度分别为0、8.3、16.5、41.2、81.9、162.3、241.0、394.1 mg·L⁻¹;乙酸的浓度梯度分别为0、15.8、39.4、78.3、155.1、230.4、376.7、719.1 mg·L⁻¹;丙酸的浓度梯度分别为0、17.3、43.2、85.9、170.1、252.6、413.0、788.5 mg·L⁻¹;丁酸的浓度梯度分别为0、24.9、62.0、123.4、244.5、363.1、593.7、1133.4 mg·L⁻¹。三角瓶置于28℃、180 r·min⁻¹的摇床中培养,每隔24 h取样,过0.22 μm滤膜后测定Fe²⁺和SO₄²⁻的含量。

Fe²⁺氧化率和氧化抑制率的计算公式如下^[27]:

$$\text{Fe}^{2+} \text{ 氧化率} = \frac{\text{Fe}_{\text{initial}}^{2+} - \text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}_{\text{initial}}^{2+}} \times 100\%$$

$$\text{Fe}^{2+} \text{ 氧化抑制率} = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \times 100\%$$

式中, x_1 : t 时间的不加抑制剂的Fe²⁺氧化率, x_2 : t 时间的加入抑制剂的Fe²⁺氧化率。

S⁰氧化率和氧化抑制率的计算公式如下^[27]:

$$\text{S}^0 \text{ 氧化率} = \frac{\text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-} \text{ initial}}{\text{SO}_4^{2-} \text{ initial}} \times 100\%$$

$$\text{S}^0 \text{ 氧化抑制率} = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \times 100\%$$

式中, x_1 : t 时间的不加抑制剂的S⁰氧化率, x_2 : t 时间的加入抑制剂的S⁰氧化率。

1.2.2 土壤生物酸化过程低分子有机酸添加时间对硫杆菌利用能源物质的影响

从表1来看,供试土壤中甲、乙、丙酸的含量较低,故本实验通过外源添加低分子有机酸来模拟大量施用有机肥的土壤所产生有机酸,人为提高重金

属污染土壤有机酸浓度。将供试土壤样品预先制备成含固率为5%的土壤泥浆,取270 mL泥浆至若干500 mL三角瓶中,添加*A. ferrooxidans*和*A. thiooxidans*菌液各15 mL,并且投加2 g·L⁻¹Fe²⁺和2 g·L⁻¹S⁰作为能源物质。置于28℃、180 r·min⁻¹的摇床中培养。在0、12、24 h分别单独加入81.9 mg·L⁻¹甲酸、230.4 mg·L⁻¹乙酸、170.1 mg·L⁻¹丙酸、123.4 mg·L⁻¹丁酸作为抑制剂。以不加抑制剂的正常生物酸化处理为对照,每个处理均设3个重复。每隔12 h取样测定泥浆中Fe²⁺和SO₄²⁻含量。

1.2.3 甲酸抑制硫杆菌活性对土壤生物酸化及重金属脱除效果的影响

前期实验得出结论,甲酸对土壤生物酸化的干扰程度最大。参考1.2.2节的方法,观察测定甲酸作为硫杆菌抑制剂时土壤生物酸化过程pH的变化,并以不加抑制剂的正常土壤生物酸化处理为对照,每个处理均设3个重复,生物酸化96 h时测定液相中Cd和Cu的含量并根据土壤各重金属总量计算各自脱除率。

1.3 测定方法

将土壤与水按1:10比例混合,采用pHS-3C精密pH计测定pH值;采用液相色谱法测定土壤中各低分子有机酸含量;Cd和Cu分别采用微波消解-石墨原子吸收分光光度法和火焰原子吸收分光光度法测定;Fe²⁺含量采用邻啡罗啉比色法测定;SO₄²⁻含量采用氯化钡浊度法测定;供试纯低分子有机酸用TOC进行表征,采用TOC-5000测定。

1.4 统计分析

采用SPSS (SPSS 21 for windows) 进行统计分析,分差分析后采用SNK (Student-Newman-Keuls test)方法进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 低分子有机酸对*A. ferrooxidans*氧化Fe²⁺和*A. thiooxidans*氧化S⁰活性的影响

不同浓度梯度低分子有机酸对*A. ferrooxidans*氧化Fe²⁺和*A. thiooxidans*氧化S⁰活性的影响分别如图1和图2所示。8.3 mg·L⁻¹的甲酸在24 h后对*A. ferrooxidans*活性的抑制作用就达到90%左右,虽然8.3、16.5、41.2 mg·L⁻¹的甲酸对*A. ferrooxidans*活性的抑制效果从48 h开始有所下降,但其最低抑制率仍达到80%左右,而162.3、241.0、394.1 mg·L⁻¹的甲酸在168 h内基本完全抑制*A. ferrooxidans*的活性,抑制率达到98%。Tuttle等^[26]

研究表明, 硫杆菌在可溶性的低分子有机酸中对甲酸最为敏感, 在甲酸浓度分别达到 $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对 *A. ferrooxidans* 的抑制率分别为 98% 和 100%. Gu 等^[25] 研究也得出了相似的结果. 图 1 (b) ~ 1(d) 表明低浓度的乙酸、丙酸和丁酸在 24 h 后对 *A. ferrooxidans* 的活性抑制率有所下降, 其中 $15.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸、 $17.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙酸和 24.9

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丁酸分别在 144、96 和 96 h 时抑制率降为 0; 而 $39.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸、 $43.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙酸和 $62 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丁酸对 *A. ferrooxidans* 的活性抑制率分别从 24 h 的 87%、91%、90% 降到 168 h 的 45%、62%、70%. 所以甲、乙、丙、丁酸在 72 h 内抑制 90% 以上 *A. ferrooxidans* 活性的最低酸浓度分别为 41.2、78.3、43.2 和 $123.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

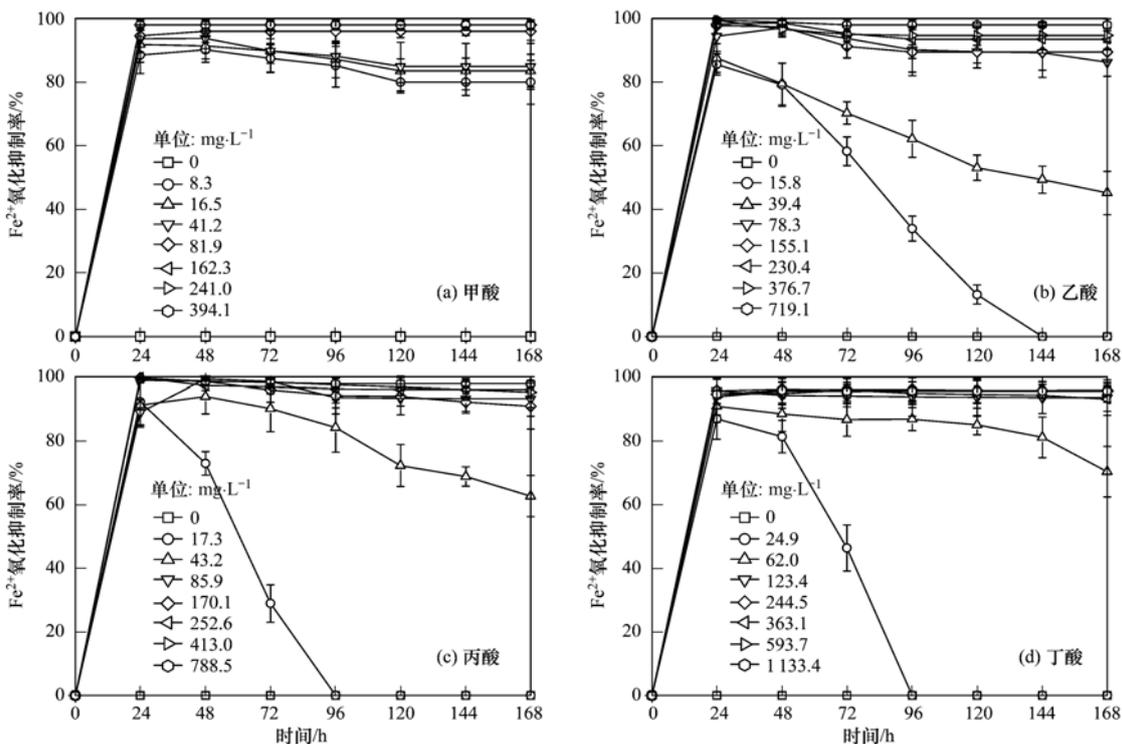


图 1 不同浓度低分子有机酸处理下 Fe^{2+} 氧化抑制率的变化情况

Fig. 1 Change of Fe^{2+} oxidation inhibition rate with different concentrations of formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid

如图 2 所示, 总体来看, 在一定浓度范围内, 有机酸对 S^0 氧化的影响是随着有机酸浓度的增加而增强. 8.3 、 16.5 、 $41.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲酸对 *A. thiooxidans* 活性的抑制率在 168 h 内基本维持在 30% ~ 89% 左右, 差异较大, 低于同水平下对 *A. ferrooxidans* 活性的抑制率. 然而当甲酸浓度达到 $81.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 *A. thiooxidans* 活性的抑制率在 24 h 时达到 90%, 并且在接下来的 144 h 内基本稳定在 96% 以上. 图 2 (b) ~ 2(d) 表明低浓度的乙酸、丙酸和丁酸在 24 h 后对 *A. thiooxidans* 的活性抑制率有所下降, 其中 $15.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸对 *A. thiooxidans* 活性的抑制率在 168 h 时降为 6.56%; $17.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丙酸和 $24.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的丁酸分别在 168 h 和 96 h 时抑制率降为 0. 这表明 *A. thiooxidans* 能够耐受一定低浓度的低分子有机酸, 而在 72 h 内 *A. thiooxidans* 活性抑制率 90% 以上时

甲、乙、丙、丁酸最低浓度分别为 81.9 、 230.4 、 170.1 和 $123.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这与初立恩等^[28] 研究结果相类似, 当乙酸浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (约 $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, *A. thiooxidans* 休止细胞活性抑制率达到 100%. 可见 *A. thiooxidans* 对低分子有机酸的耐受性要高于 *A. ferrooxidans*.

2.2 土壤生物酸化过程低分子有机酸添加时间对硫杆菌利用能源物质的影响

通过低分子有机酸对硫杆菌抑制效果可知, 促使 *A. ferrooxidans* 和 *A. thiooxidans* 活性抑制率在 72 h 内达到 90% 以上的最低甲、乙、丙、丁酸浓度分别为 41.2 、 78.3 、 43.2 、 $123.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 81.9 、 230.4 、 170.1 和 $123.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在纯体系条件下, 若 90% 的 *A. ferrooxidans* 和 *A. thiooxidans* 活性同时被抑制, 那么最低的甲、乙、丙、丁酸浓度分别为 81.9 、 230.4 、 170.1 、 $123.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 为考察低分子

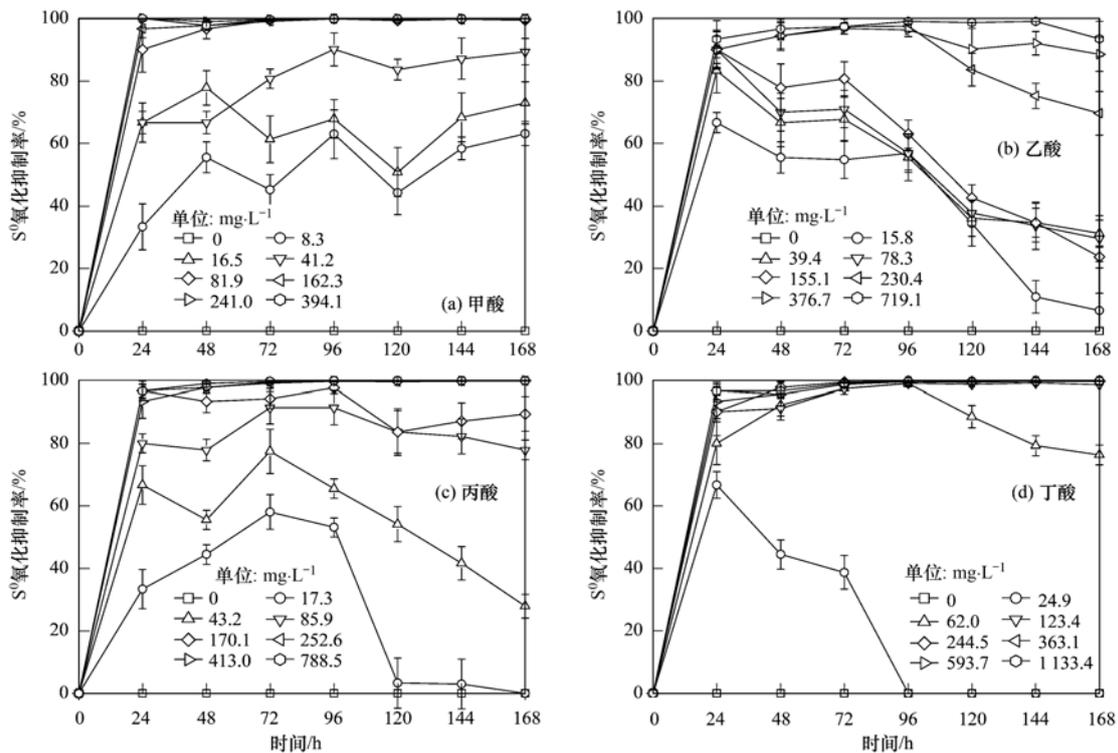


图 2 不同浓度低分子有机酸处理下 S^0 氧化抑制率的变化情况

Fig. 2 Change of S^0 oxidation inhibition rate with different concentrations of formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid

有机酸对正常土壤生物酸化是否存在干扰作用,本实验采用 $81.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸、 $230.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸、 $170.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酸、 $123.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 丁酸分别在 0、12、24 h 对土壤酸化过程中的硫杆菌活性进行抑制。

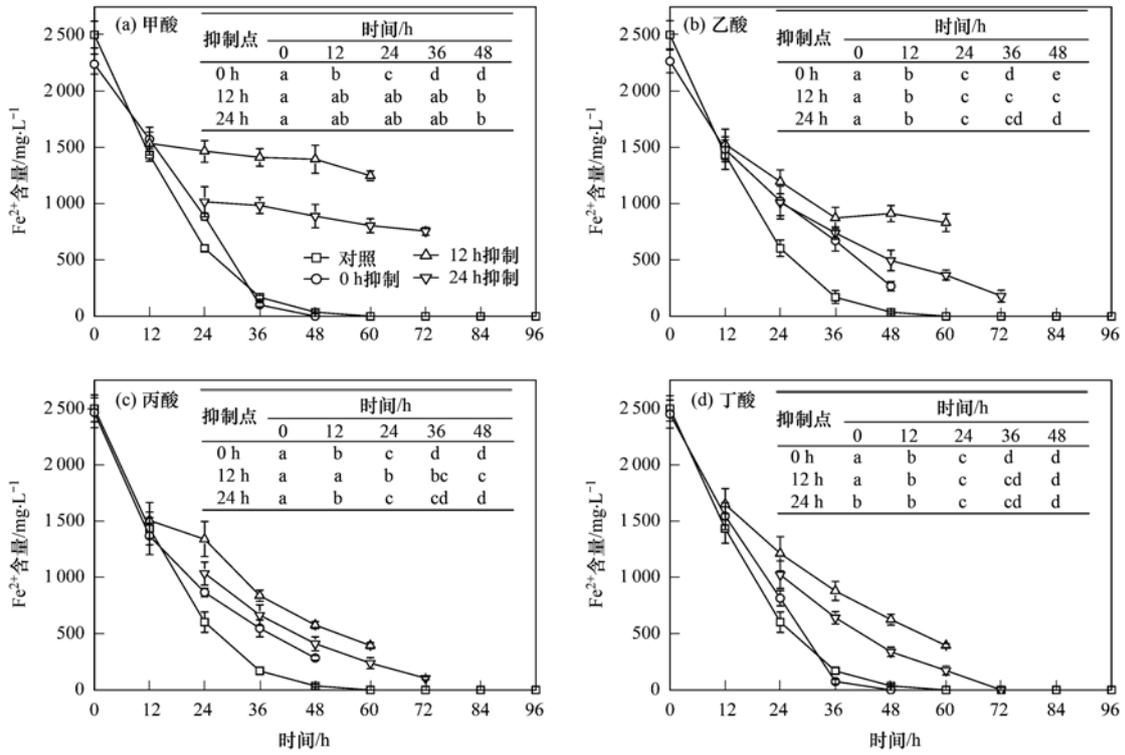
能源物质的利用速度及利用程度是间接反映硫杆菌活性的重要参考指标. 本研究考察了不同时间点各有机酸抑制下土壤泥浆中 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 含量的变化情况. 如图 3 和图 4 所示,与对照相比,不管是 *A. ferrooxidans* 氧化 Fe^{2+} 还是 *A. thiooxidans* 氧化 S^0 ,在 0 h 加入低分子量有机酸作为抑制剂,其抑制硫杆菌氧化活性效果并不明显,只是能源物质利用略慢. 这主要可能原因是本实验采用的土壤样品为鲜样,0 h 加入的有机酸中相当一部分被土壤某些异养微生物所降解,减弱了其对体系中硫杆菌的抑制效果^[29,30]. 随着时间延长,12 h 和 24 h 时土壤泥浆中的异养微生物数量由于体系 pH 的大幅下降而失活减少,不能完全以低分子有机酸作为碳源进行生物代谢利用. 从图 3 列表中可以看出,在 12 h 和 24 h 两点加入甲酸后, Fe^{2+} 含量分别在接下来的 36 h 内保持稳定;而除了在土壤正常生物酸化 12 h 时加入丙酸能够使 Fe^{2+} 在接下来的 12 h 内保持不被氧化外,其余处理加入抑制剂后的抑制效果均不显

著. 但对于 S^0 的氧化而言,在正常生物酸化的 12 h 和 24 h 两点分别加入甲、乙、丙、丁酸后其抑制作用分别维持 36 h 和 36 h、24 h 和 24 h、24 h 和 12 h、36 h 和 12 h. 所以甲酸的存在对土壤生物酸化的干扰较其它 3 种酸要大. 另外,考虑到土壤体系较为复杂,土壤胶体可能对外源添加有机酸具有一定的吸附或其它物化作用,降低液相中有机酸有效浓度. 因此,关于土壤体系中硫杆菌受有机酸毒害效应还有待深入研究.

2.3 甲酸抑制硫杆菌活性对土壤生物酸化及重金属去除效果的影响

pH 变化是土壤酸化效果优劣的重要指标. 生物酸化初期(0 h)加入甲酸后,硫杆菌受甲酸的影响导致土壤 pH 比对照下降缓慢,但在 36 h 后也能降低至 2.75,与对照基本持平(图 5). 这与同处理下土壤泥浆中 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 的变化基本相吻合[图 3 (a)和图 4(a)]. 而生物酸化 12 h 和 24 h 加入甲酸后,体系 pH 均略有所回升并在之后 36 h 内分别维持在 3.7 和 3.4 左右,说明生物产酸过程基本停止.

图 6 为生物酸化过程中甲酸投加时间点对泥浆重金属去除的影响. 与对照相比,生物酸化启动时(0h)同步添加甲酸对泥浆重金属去除没有显著影响,经 96 h 后重金属 Cd 和 Cu 的去除率仍分别达到



图中表格每行标有相同字母表示在 0.05 水平下没有显著性差异, 标有不同字母表示在 0.05 水平下有显著性差异, 下同
 图 3 不同时间点分别加入低分子有机酸抑制 *A. ferrooxidans* 活性后泥浆中 Fe^{2+} 含量变化情况

Fig. 3 Variation of Fe^{2+} after *A. ferrooxidans* was inhibited by addition of formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid at different time points of acidification, respectively

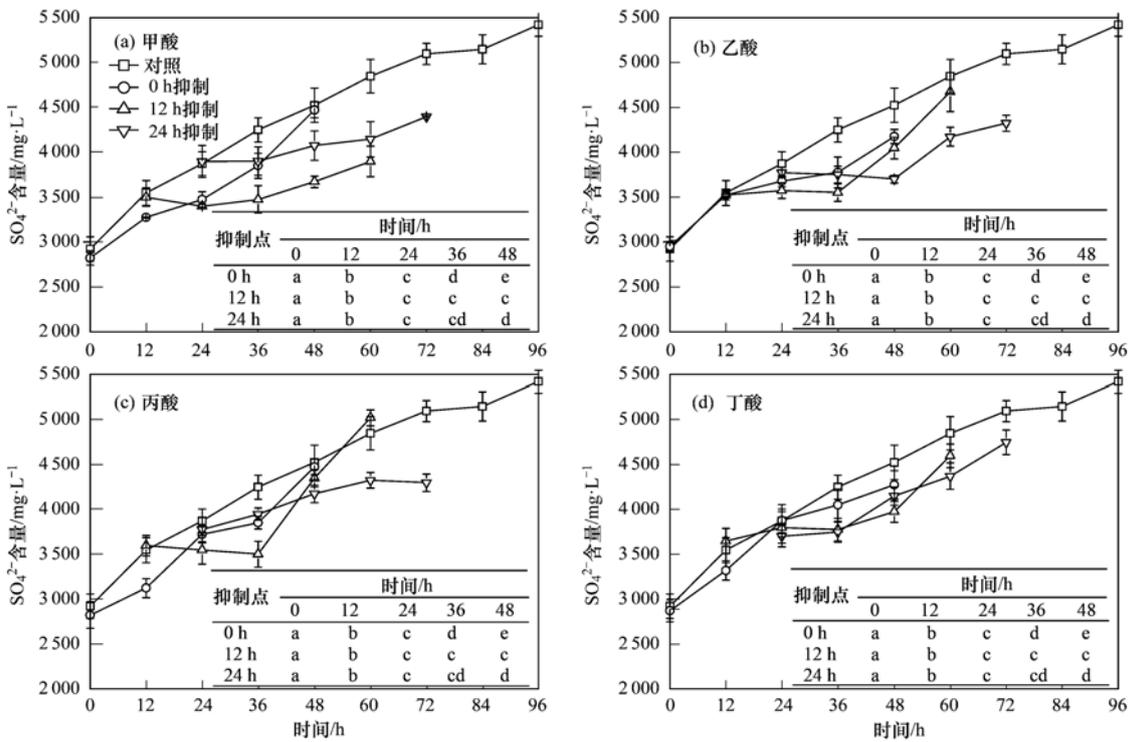


图 4 不同时间点分别加入低分子有机酸抑制 *A. thiooxidans* 活性后泥浆中 SO_4^{2-} 含量变化情况

Fig. 4 Variation of SO_4^{2-} after *A. thiooxidans* was inhibited by addition of formic acid, acetic acid, propionic acid, and butyric acid at different time points of acidification, respectively

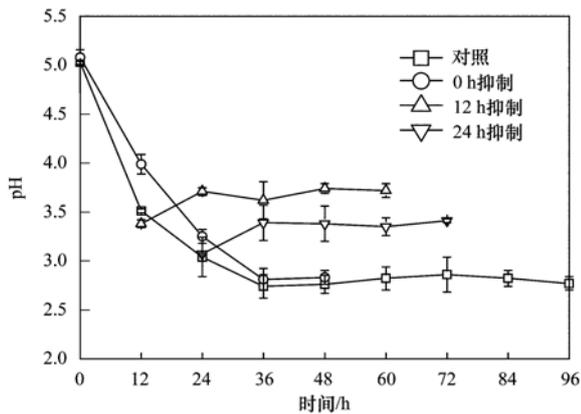


图5 在生物酸化不同时间点加入甲酸抑制硫杆菌活性后泥浆 pH 变化情况

Fig. 5 Variation of soil slurry pH after *Thiobacillus* was inhibited by addition of formic acid at different time points of acidification

67.21% 和 79.42%。在 12 h 和 24 h 时投加甲酸均降低了生物酸化后期泥浆重金属去除率,且甲酸抑制时间越早越不利于体系 pH 的下降(图 5)和重金属的浸出(图 6)。此时,重金属 Cd 和 Cu 的去除率分别降低至 28.19%、26.21% 和 37.67%、41.09%。李超等^[31]研究得出,生物酸化过程中当体系 pH 降低至 4.0 以下时,污泥固相中重金属 Cu 才能得以较好的溶出。本研究对照处理中,重金属 Cu 的去除率最高为 80%,而毕文龙等^[32]以复合硫杆菌对电镀污泥进行酸化处理时发现,污泥中 Cu 的浸出率达到了 96.8%。类似地,Zhou 等^[33]研究发现当体系污泥 pH 降低至 2.0 时,污泥重金属 Cu 的溶出率几乎接近 100%。这不仅与供试样品重金属的形态分布有一定关系,主要原因在于上述学者生物酸化时间较长(15 d)和体系终点 pH 较低而促

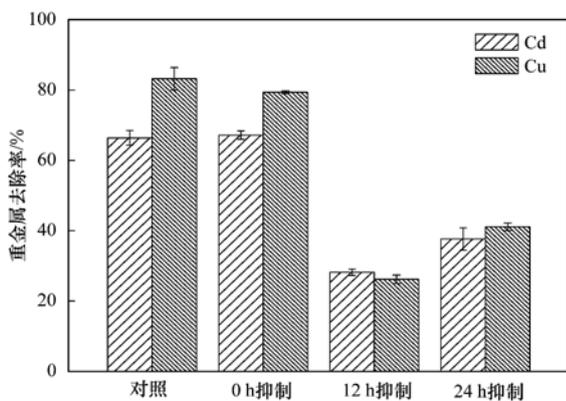


图6 在土壤生物酸化不同时间点加入甲酸抑制硫杆菌活性后泥浆重金属去除率变化情况

Fig. 6 Variation of soil slurry heavy metal removal rate after *Thiobacillus* was inhibited by addition of formic acid at different time points of acidification

使重金属浸出效率提高。

3 结论

(1) 纯体系下,要使 *A. ferrooxidans* 和 *A. thiooxidans* 活性抑制率在 72 h 内达到 90% 以上,则甲、乙、丙、丁酸这 4 种低分子量有机酸最低浓度分别为 41.2、78.3、43.2、123.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 81.9、230.4、170.1 和 123.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2) 甲、乙、丙、丁这 4 种低分子量有机酸中,甲酸对 *A. ferrooxidans* 和 *A. thiooxidans* 的抑制作用最显著,*A. thiooxidans* 相比 *A. ferrooxidans* 对上述 4 种有机酸具有更高的耐受性。

(3) 新鲜土壤在生物酸化初期(0 h)加入 4 种有机酸对后续土壤酸化过程影响较小,但 12 h 后加入抑制剂却能使土壤生物酸化基本停止。以甲酸为例,0 h 和 12 h 抑制时,土壤 Cd 和 Cu 的脱除率分别为 67.21%、79.42% 和 28.19%、26.21%。

参考文献:

- [1] Bosecker K. Microbial leaching in environmental clean-up programmes[J]. Hydrometallurgy, 2001, **59**(2-3): 245-248.
- [2] Gomez C, Bosecker K. Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Thiobacillus ferrooxidans* or *Thiobacillus thiooxidans* [J]. Geomicrobiology Journal, 1999, **16**(3): 233-244.
- [3] Liu H L, Teng C H, Cheng Y C. A semiempirical model for bacterial growth and bioleaching of *Acidithiobacillus* spp. [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, **99**(1): 77-87.
- [4] 袁世斌. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌对污染土壤中放射性核素铯的溶出[J]. 科技资讯, 2009, (29): 139-140.
- [5] Chen S Y, Lin J G. Influence of solid content on bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by *Thiobacillus* spp. [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000, **75**(8): 649-656.
- [6] Chen S Y, Lin J G. Effect of substrate concentration on bioleaching of metal contaminated sediment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **82**(1): 77-89.
- [7] Seidel H, Görsch K, Schümichen A. Effect of oxygen limitation on solid-bed bioleaching of heavy metals from contaminated sediments[J]. Chemosphere, 2006, **65**(1): 102-109.
- [8] Wong J W C, Xiang L, Gu X Y, et al. Bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using FeS_2 as an energy source[J]. Chemosphere, 2004, **55**(1): 101-107.
- [9] 王世梅,周立祥,黄峰源. 酵母菌与两种硫杆菌复合对污泥中三价铬的去除[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(2): 197-200.
- [10] 周立祥,方迪,周顺桂,等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究[J]. 环境科学, 2004, **25**(1): 62-66.
- [11] Kim I S, Lee J U, Jang A. Bioleaching of heavy metals from dewatered sludge by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005, **80**(12): 1339-

- 1348.
- [12] 夏良树, 肖志海, 付仕福. UO_2^{2+} 对氧化亚铁硫杆菌生长活性的影响[J]. 湿法冶金, 2006, **25**(6): 78-81.
- [13] 李洪枚, 柯家骏. Ni^{2+} 和 Co^{2+} 对氧化亚铁硫杆菌活性的影响[J]. 有色金属, 2000, **52**(1): 49-51, 54.
- [14] 张成桂, 张倩, 王晶, 等. 阴离子对嗜酸氧化亚铁硫杆菌生长和硫氧化活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, **19**(12): 2237-2242.
- [15] Frattini C J, Leduc L G, Ferroni G D. Strain variability and the effects of organic compounds on the growth of the chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Antonie van Leeuwenhoek, 2000, **77**(1): 57-64.
- [16] Flournier D, Lemieux R, Couillard D. Essential interactions between *Thiobacillus ferrooxidans* and heterotrophic microorganisms during a wastewater sludge bioleaching process [J]. Environmental Pollution, 1998, **101**(2): 303-309.
- [17] 张再利, 沈镭, 贾晓珊. 有机碳源对氧化亚铁硫杆菌生长的影响[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2006, **45**(6): 121-124.
- [18] 任婉侠, 李培军, 范淑秀, 等. 低分子量有机酸对氧化亚铁硫杆菌影响[J]. 环境工程学报, 2008, **2**(9): 1269-1273.
- [19] 华璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 有机肥对镉污染土壤的改良效应[J]. 农业环境保护, 1998, **17**(2): 55-59, 62.
- [20] Liu L N, Chen H S, Cai P, *et al.* Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **163**(2-3): 563-567.
- [21] 任婉侠, 李培军, 何娜, 等. 异养微生物在金属生物淋滤技术中的应用[J]. 生态学杂志, 2007, **26**(11): 1835-1841.
- [22] 周立祥, 周顺桂, 王世梅, 等. 制革污泥中铬的生物脱除及其对污泥的调理作用[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(6): 1014-1020.
- [23] Tichy R, Janssen A, Grotenhuis J T C, *et al.* Possibilities for using biologically-produced sulphur for cultivation of *Thiobacillus* with respect to bioleaching processes [J]. Bioresource Technology, 1994, **48**(3): 221-227.
- [24] Blais J F, Auclair J C, Tyagi R D. Cooperation between two *Thiobacillus* strains for heavy-metal removal from municipal sludge[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1992, **38**(3): 181-187.
- [25] Gu X Y, Wong J W C. Identification of inhibitory substances affecting bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(10): 2934-2939.
- [26] Tuttle J H, Dugan P R. Inhibition of growth, iron, and sulfur oxidation in *Thiobacillus ferrooxidans* by simple organic compounds[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1976, **22**(5): 719-730.
- [27] Fang D, Zhou L X. Effect of sludge dissolved organic matter on oxidation of ferrous iron and sulfur by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2006, **171**(1-4): 81-94.
- [28] 初立恩, 颜望明, 王祖农. 几种外源有机酸对于氧化硫硫杆菌的生长和氧化硫的影响[J]. 山东大学学报(自然科学版), 1981, (4): 110-117.
- [29] Gu X Y, Wong J W C. Degradation of inhibitory substances by heterotrophic microorganisms during bioleaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge [J]. Chemosphere, 2007, **69**(2): 311-318.
- [30] Zhou L X, Wong J W C. Microbial decomposition of dissolved organic matter and its control during a sorption experiment[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, **29**(6): 1852-1856.
- [31] 李超, 周立祥, 王世梅. 复合硫杆菌生物浸出污泥中重金属的效果及与 pH 和 ORP 的关系[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(6): 1155-1160.
- [32] 毕文龙, 崔雨琪, 方迪, 等. 嗜酸性硫杆菌和黑曲霉对电镀污泥重金属浸出效果[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(10): 4402-4408.
- [33] Zhou S G, Zhou L X, Fang D. Enhancing metal removal by co-addition of Fe^{2+} and S^0 as substrates of *Acidithiobacillus ferrooxidans* for sewage sludge bioleaching [J]. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2008, **12**(3): 159-164.

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015; Pollution Process and Emissions Variation	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Lanzhou City	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM _{2.5} in Southwest Suburb of Chengdu in Spring	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO ₂ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojingong Cave in Guangdong Province	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co ²⁺ Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe ₃ O ₄ Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO ₂ and N ₂ O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH ₄ and N ₂ O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N ₂ O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO ₂ on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i>	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorfii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

《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5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 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@reces. 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@reces. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行