

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO₂ 的来源 刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)

广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映 廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)

北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)

白马泉风景区夏季大气 PM_{2.5} 中二次有机物的初步研究 代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)

机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)

法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)

胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)

基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)

流域水质时空分布特征及其影响因素初析 黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)

潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)

春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)

西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)

三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)

淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)

三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)

沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 李振炜, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)

合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)

三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)

黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)

竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)

雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)

中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)

三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)

海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)

新生态铁的混凝作用探索 杨雪, 张景成, 关小红 (1221)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)

核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯奎 (1241)

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)

掺氮 Ta₂O₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)

O₃/H₂O₂ 降解水中扑灭通效能研究 李绍峰, 孙楚 (1260)

Pr-N 共掺杂 TiO₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学 沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)

聚合铝铁对 A²/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)

温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)

温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)

好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)

除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)

利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌 王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)

紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)

1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究 陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)

氨氮对稀有鮕鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)

多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)

生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)

水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:¹⁴C连续标记法 聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)

油田污染土壤残留油组成与特征参数分析 王坚, 张旭, 李广贺 (1352)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)

中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)

基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)

填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)

生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)

岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)

《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135, 1215, 1396)

生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响

王廷廷^{1,2}, 余向阳^{1*}, 沈燕¹, 张超兰³, 刘贤进¹

(1. 江苏省农业科学院食品质量安全检测研究所农业部食品安全监控重点开放实验室, 南京 210014; 2. 广西大学农药与环境毒理研究所, 南宁 530005; 3. 广西大学环境学院, 南宁 530005)

摘要: 分别在黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土中添加0.5% (质量分数) 生物质炭, 采用批处理等温吸附实验及室内消解实验测定了CAP的吸附等温线及消解动态, 目的是揭示不同类型土壤中施用生物质炭对残留CAP的环境行为影响规律, 为评估生物质炭田间施用综合生态效应, 评价土壤残留CAP的环境污染风险提供理论依据。结果表明, 生物质炭施用可提高土壤对CAP的吸附活性, 但提高程度因土壤性质不同而异。有机质含量较高的黑土中添加生物质炭, 吸附农药 K_d 值提高了2.17%, 而有机质含量较低的潮土添加等量生物质炭后则提高了139.13%。生物质炭施入土壤后其对农药吸附活性受到不同程度抑制。与施入土壤前比较, 生物质炭施入黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土中后吸附常数 $K_{F, \text{biochar}}$ 分别降低了96.94%、90.6%、91.31%、68.26%和34.59%。CAP在黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土中的消解半衰期为115.52、133.30、154.03、144.41和169.06 d, 而在添加生物质炭的土壤中消解半衰期分别延长了20.39、35.76、38.51、79.19和119.75 d。与吸附实验结果一致, 生物质炭施入黑土对延缓农药土壤消解作用最小, 而潮土中施入生物质炭效果最明显。本研究表明生物质炭施入土壤后可增强对农药的吸附作用, 延缓农药的土壤消解, 但影响程度与土壤性质有关。

关键词: 生物质炭; 氯虫苯甲酰胺; 土壤; 吸附; 消解

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1339-07

Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils

WANG Ting-ting^{1,2}, YU Xiang-yang¹, SHEN Yan¹, ZHANG Chao-lan³, LIU Xian-jin¹

(1. Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Management, Ministry of Agriculture, Institute of Food Quality Safety and Detection, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Guangxi University, Nanning 530005, China; 3. College of Environment, Guangxi University, Nanning 530005, China)

Abstract: The effects of biochar amendment on sorption and dissipation of chlorantraniliprole (CAP) in 5 different agricultural soils were studied. Red gum wood (*Eucalyptus* spp.) derived biochar was amended into a black soil, a yellow soil, a red soil, a purplish soil, and a fluvo-aquic soil at the rate of 0.5% (by weight). The sorption and dissipation behaviors of CAP in soils with and without biochar amendment were measured by batch equilibration technique and dissipation kinetic experiment, respectively. The objective was to investigate the impact of biochar application on the environmental fate of pesticides in agricultural soils with different physical-chemical properties, and evaluate the potential ecological impacts of field application of biochar materials. The results showed that biochar application in soils could enhance the sorption of CAP, but the magnitudes were varied among soils with different properties. Amendment of 0.5% (by weight) biochar in the black soil, which have high content of organic matter (4.59%), resulted in an increase of sorption coefficient (K_d) by 2.17%; while for the fluvo-aquic soil with organic matter content of 1.16%, amendment of biochar at the same level led to an increase of 139.13%. The sorption capacity of biochar was partially suppressed when biochar was mixed with soils. The calculated $K_{F, \text{biochar}}$ of biochar after mixed in the black soil, yellow soil, red soil, purplish soil, and fluvo-aquic soil were decreased by 96.94%, 90.6%, 91.31%, 68.26%, and 34.59%, respectively, compared to that of the original biochar. The half-lives of CAP in black soil, yellow soil, red soil, purplish soil, and fluvo-aquic soil were 115.52, 133.30, 154.03, 144.41 and 169.06 d, respectively. In soils amended with biochar, the corresponding half-lives of CAP were extended by 20.39, 35.76, 38.51, 79.19, and 119.75 d, respectively. Similar to the effects of biochar on CAP sorption, in soil with higher content of organic matter, the retardation of CAP dissipation by amending biochar was smaller than that in soil with lower content of organic matter. Our results suggested that application of biochar in soils could enhance the sorption and sequestration of CAP, and retard its soil dissipation, but the magnitudes depended on the organic matter content of the soils.

Key words: biochar; chlorantraniliprole; soil; adsorption; dissipation

收稿日期: 2011-06-02; 修订日期: 2011-08-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071719); 江苏省农业科技创新基金项目(cx(09)630)

作者简介: 王廷廷(1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为农药残留与环境行为, E-mail: winner28.ok@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yu981190@hotmail.com

生物质炭 (biochar) 是生物质在厌氧及温度相对较低 ($< 700^{\circ}\text{C}$) 条件下热解生成的富含碳的固态物质^[1]. 田间施用生物质炭可增强土壤固碳作用, 减少温室气体 CO_2 的排放^[2], 改善土壤理化性质^[3,4], 提高土壤养分利用率并促进农作物生长^[5,6]. 近年来, 生物质炭材料作为一种高效、多功能的土壤改良物质逐渐受到关注, 利用生物质热解制备生物质炭并输入农田作为一种有效的环境保护和农业改良措施在全球范围内推广^[7]. 生物质炭具有高比表面积、特殊的孔隙结构和表面理化性质, 可强烈吸附和隔离土壤中的有机污染物^[8-11]. 这种作用一方面能有效减少土壤残留农药等污染物对农产品的转移污染^[12,13], 降低污染物的生态毒性^[14]; 但另一方面可导致土壤施用除草剂的药效降低^[15], 污染物土壤残留期延长^[16,17]. 土壤作为生物质炭沉积的载体, 其组成和理化性质对生物质炭的吸附活性有重要影响. 研究表明, 由于土壤中的有机污染物、溶解性有机质以及脂类物质等可沉积于生物质炭表面, 阻塞微孔或竞争吸附位点^[18-20], 施入土壤的生物质炭的吸附活性一般会降低 50% 左右^[21,22]. 鉴于土壤理化性质的复杂性和生物质炭对污染物环境行为及生物有效性综合影响的复杂性, 为合理评价生物质炭输入农田的综合效应, 指导生物质炭合理施用, 非常有必要研究不同类型土壤中生物质炭对农药吸附及生物有效性的影响规律.

氯虫苯甲酰胺 (chlorantraniliprole) 是第一个具有新型邻酰胺基苯甲酰胺类化学结构的广谱杀虫剂. 该杀虫剂作用机制独特, 杀虫高效^[23]. 美国环保署对氯虫苯甲酰胺的评估结果认为, 该农药母体在土壤中的残留期较长, 长期使用存在一定的累积残留风险^[24]. 付启明等^[25]认为氯虫酰胺在醇溶液中的光解途径主要涉及到分子环合和重排. 目前, 关于

氯虫苯甲酰胺的土壤环境行为研究尚鲜见报道. 本研究目的在于揭示生物质炭对不同类型土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解动态的影响规律, 结果对评估生物质炭田间施用的综合生态效应, 评价土壤中氯虫苯甲酰胺的环境污染风险, 进行农药污染治理具有重要的理论指导意义.

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 试剂和仪器

氯虫苯甲酰胺标准品 (含量 $> 98.1\%$, Sigma-Aldrich, 美国). 乙腈等有机溶剂均为 HPLC 级 (Merck, 德国). Agilent 1200SL-6410 Triple Quad 液相色谱-串联质谱仪 (Agilent, 美国), 112 型氮吹仪 (Clarion, 美国), AUW2200 型岛津电子天平 (Shimadzu, 日本), 旋转式摇床 (太仓仪器设备厂, 中国太仓), WH-3 微型漩涡混合仪 (上海沪西分析仪器厂, 中国上海).

1.1.2 供试生物质炭

供试生物质炭为实验室在 450°C 条件下热解红桉树 (*Eucalyptus* spp.) 碎木屑制成^[13]. 制备方法为: 选取 5 mm 左右厚度的碎木屑, 叠放入瓷坩埚内并加盖密封后置于马氟炉内灼烧, 燃烧温度在 2 h 内快速升至目标温度 450°C . 随后, 于 450°C 烧制生物质炭需继续保持 2 h. 待马氟炉温度自然降至室温后, 取出烧制好的生物质炭, 并用研钵磨碎过 300 目筛. 生物质炭的比表面积为 $27.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总微孔体积为 $0.0037 \text{ mL}_{(\text{liq})} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.1.3 供试土壤及吸附剂

供试的黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土分别取自黑龙江哈尔滨、江苏太湖、江西南昌、四川雅安和河南郑州. 采集 0 ~ 20 cm 的耕作层土壤, 晾干研磨过 2 mm 筛备用. 5 种土壤样品的理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质¹⁾

Table 1 Selected physico-chemical properties of the soils

土壤类型	有机质含量 /%	pH	阳离子交换量 / $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$	粉粒含量 /%	砂粒含量 /%	黏粒含量 /%	质地
黑土	4.59	7.52	27.64	38	40	22	壤土
黄壤	1.69	6.57	16.41	54	30	16	黏砂壤土
红壤	1.48	4.41	10.33	27	16	56	黏壤土
紫色土	1.24	7.87	20.57	40	42	18	壤土
潮土	1.16	7.96	8.71	11	77	12	砂质壤土

1) 有机质含量 (OM%) = $1.724 \times \text{OC}\%$, OC% 为有机碳含量, 采用油浴- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法测有机质含量; 土壤 pH 值由电位法测定; 阳离子交换量 (CEC) 参考土壤农业化学常规分析方法中的测定方法; 粒径分析采用 MASTERSIZER2000 粒径分析仪测定

在上述 5 种土壤中分别添加质量分数 0.5% 的生物质炭,并于旋转式振荡器上反复振荡 3 d,使生物质炭和土壤颗粒充分混合均匀,作为吸附剂备用。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附实验

吸附实验采用批处理恒温振荡法^[26]。背景溶液为含 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 的溶液,并添加 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 叠氮钠以抑制微生物生长。氯虫苯甲酰胺标准品用丙酮溶解配成 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液保存于 4°C 冰箱,每次吸附实验前用背景溶液稀释成 6 种不同浓度 (0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.4 、 0.8 、 $1.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的实验溶液。

称取一定量的吸附剂 [1 g 土壤或 0.5 g 添加 0.5% (质量分数) 生物质炭的土壤] 置于总体积 12 mL 的玻璃离心管中,然后加入 10 mL 不同浓度的氯虫苯甲酰胺实验溶液,用聚四氟乙烯密封塞密封,于室温下 (25 ± 2) $^\circ\text{C}$ 以 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度在旋转式振荡器上振荡 24 h (预实验表明 24 h 吸附已达平衡)。以 $6000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min ,测定上清液中氯虫苯甲酰胺浓度,计算吸附剂的吸附量,每处理重复 3 次。吸附实验在密封避光条件下进行,同时平行设置未添加吸附剂和未添加农药的空白对照,未添加吸附剂的空白实验表明整个吸附实验过程中氯虫苯甲酰胺损失率低于 5% 。

1.2.2 土壤消解实验

分别称取 20.0 g 土壤样品 (包括添加及未添加生物质炭的土壤样品) 于 250 mL 锥形瓶中,重复处理 30 份,按土壤中含 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的量加入 4.0 mL 浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯虫苯甲酰胺储备液,充分混匀并于通风橱内过夜,使丙酮挥发。加纯净水调节土壤含水量为田间最大持水量的 60% 。然后将所有处理样品放入 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$ 恒温智能培养箱中黑暗培养,每个处理均设 3 次重复。当培养 0 、 3 、 8 、 15 、 22 、 30 、 60 、 90 、 120 、 150 和 180 d 时,分别取样测定氯虫苯甲酰胺残留量。培养过程中及时调节锥形瓶内水分含量,以保持原有持水状态。

1.2.3 土壤残留氯虫苯甲酰胺提取

称取 10.0 g 土壤样品于 100 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 乙腈,于恒温振荡器上水平振荡萃取 4 h ,静置,真空抽滤,收集滤液并加入 2.0 g 固体氯化钠和 2.0 g 无水硫酸镁,涡旋振荡,静置分层,取 10 mL 上层清液于玻璃试管中,在 50°C 下氮吹浓缩至近干,用色谱乙腈定容至 1 mL ,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后用液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS/MS) 测定。

1.2.4 仪器分析方法

色谱条件: Agilent Zorbax SB-C18 色谱柱 ($2.1 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, $3.5 \mu\text{m}$); 柱温 (25 ± 1) $^\circ\text{C}$; 进样量 $2 \mu\text{L}$; 流动相: 乙腈: 水 = $80:20$ (体积比); 流速: $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

质谱条件: 电喷雾正离子模式; 离子源温度: 350°C ; 检测方式: 多反应监测; 毛细管电压: 4000 V ; 传输区电压: 120 V ; 雾化气流速: $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 碰撞气为氮气。定量离子对、定性离子对、碰撞能量等参数见表 2。吸附实验背景溶液中添加浓度为 0.05 、 0.5 、 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,添加回收率在 $97.6\% \sim 99.4\%$ 之间,相对标准偏差为 $0.31\% \sim 0.70\%$; 土壤降解实验中添加浓度为 1 、 5 、 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,添加回收率为 $98.6\% \sim 100.7\%$, 相对标准偏差为 $0.92\% \sim 3.54\%$, 均满足残留分析的要求。

表 2 氯虫苯甲酰胺的结构及质谱条件参数

Table 2 LC-MS/MS parameters for chlorantraniliprole

分析物	离子对 (m/z)	碰撞能量/V
氯虫苯甲酰胺	484/285.7 ¹⁾	8
	484/452.8	12
	484/176.8	46

1) 定量离子对 (quantitative ion pairs)

1.2.5 数据处理

根据吸附实验测定数据绘制吸附等温线,并用 Freundlich 模型如式 (1) 所示对实验数据进行拟合。

$$c_s = K_f c_w^{n_f} \quad (1)$$

式中, c_s 为吸附平衡时吸附剂吸附的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_w 为上清液中溶质浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_f 为 Freundlich 模型中与吸附容量和吸附强度有关的常数 ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), n_f 为指示吸附等温线非线性大小的 Freundlich 指数。

采用公式 (2) 计算土壤和添加生物质炭的土壤联合吸附的单点平衡常数,公式 (3)^[27] 计算土壤和生物质炭联合吸附作用,采用由公式 (3) 衍生的公式 (4) 计算土壤中生物质炭吸附常数 $K_{F,\text{biochar}}$ 。

$$K_d = \frac{c_s}{c_w} \quad (2)$$

$$c_s = f_{\text{soil}} K_{F,\text{soil}} c_w^{n_{\text{soil}}} + f_{\text{biochar}} K_{F,\text{biochar}} c_w^{n_{\text{biochar}}} \quad (3)$$

$$K_{F,\text{biochar}} = \frac{(c_s - f_{\text{soil}} K_{F,\text{soil}} c_w^{n_{\text{soil}}})}{f_{\text{biochar}} c_w^{n_{\text{biochar}}}} \quad (4)$$

式中, c_s 和 c_w 如上所述, K_d 为单点平衡吸附常数, f_{soil} 和 f_{biochar} 分别为土壤和生物质炭的质量分数 (%), $K_{F,\text{soil}}$ 和 $K_{F,\text{biochar}}$ 分别为土壤和生物质炭的 Freundlich 吸附常数, n_{soil} 和 n_{biochar} 分别为土壤和生物

质炭的 Freundlich 指数.

采用一级降解动力学方程(5)对氯虫苯甲酰胺土壤消解数据进行模拟.

$$c_t = c_0 e^{-kt} \quad (5)$$

式中, c_0 为土壤中氯虫苯甲酰胺初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_t 为 t 时土壤中氯虫苯甲酰胺的残留浓度 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), k 为降解速率常数, t 为时间(d). 农药降解半衰期 $T_{1/2} = 0.693/k$.

2 结果与讨论

2.1 生物质炭对土壤吸附氯虫苯甲酰胺的影响

氯虫苯甲酰胺在 5 种供试土壤和添加 0.5% (质量分数) 生物质炭的土壤中的吸附等温线见图 1, Freundlich 模型拟合所得吸附参数见表 3. 从图 1 可直观看出, 5 种土壤添加生物质炭后对氯虫苯甲酰胺的吸附作用均得到增强, Freundlich 模型拟合得到的 K_f 值增大而 n_f 值降低 (见表 3). 为便于直接比较土壤添加生物质炭后对氯虫苯甲酰胺吸附活性变化, 根据公式(1)和公式(2)计算出在平衡浓度 (c_w) 为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的单点平衡吸附常数 (K_d), 结果见表 3. 可以看出, 添加生物质炭的黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土相对于各自然土壤的 K_d 值分别提高了 2.17%、10.00%、18.68%、39.87% 和 139.13%, 绝对值分别增加了 0.05、0.46、0.18、0.63 和 $1.31 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. 施入量相同的条件下, 在供试 5 种土壤中, 有机质含量较高的黑土添加生物质炭后对氯虫苯甲酰胺吸附作用提高幅度最小, 而有机质含量最低的潮土吸附作用增强最明显, 约提高了 1.5 倍. 相同生物质炭施入不同理化性质的土壤中后对土壤吸附活性的影响程度有差异, 间接说明在有些土壤中施入的生物质炭的吸附活性受到部分抑制.

表 3 土壤添加生物质炭吸附氯虫苯甲酰胺 Freundlich 方程参数

Table 3 Freundlich parameters of chlorantraniliprole in soils with and without amending of biochar

吸附剂	添加 生物质炭	K_f	n_f	R^2	K_d
BC450	/	4.02×10^2	0.66	0.947 3	4.02×10^2
黑土	0	2.30	0.72	0.977 1	2.30
	0.5%	2.35	0.72	0.983 5	2.35
黄壤	0	1.80	0.91	0.929 5	1.80
	0.5%	1.98	0.81	0.948 6	1.98
红壤	0	0.91	0.97	0.953 5	0.91
	0.5%	1.08	0.84	0.940 3	1.08
紫色土	0	1.58	0.83	0.966 7	1.58
	0.5%	2.21	0.78	0.985 2	2.21
潮土	0	0.94	0.94	0.946 9	0.94
	0.5%	2.25	0.72	0.981 1	2.25

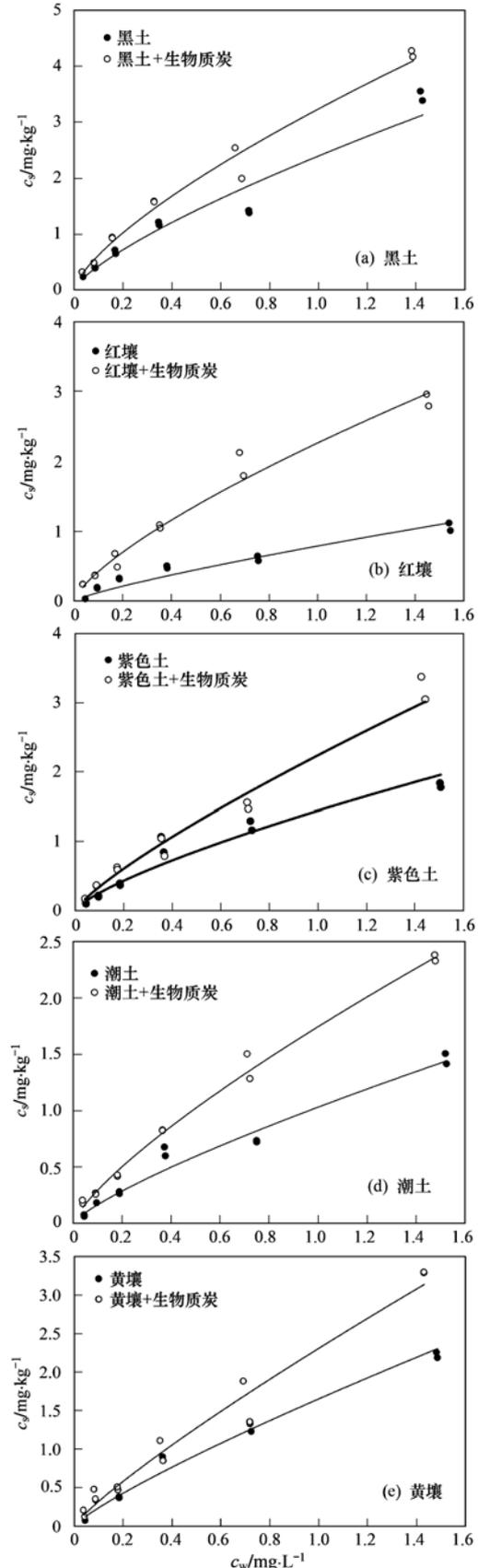


图 1 氯虫苯甲酰胺在土壤及添加生物质炭的土壤中吸附等温线
Fig. 1 Sorption isotherms of chlorantraniliprole in soils and biochar amended soils

为进一步比较生物质炭施入土壤后其对农药吸附活性的变化,假设在添加生物质炭后,土壤本身对氯虫苯甲酰胺的吸附活性不发生改变($K_{F,soil}$ 和 n_{soil} 不变),则根据公式(1)和公式(4)可计算在平衡浓度(c_w)为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,添加到土壤中的生物质炭的吸附常数 $K_{F,biochar}$.生物质炭施入黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土后, $K_{F,biochar}$ 较未施入土壤的生物质炭(表3)分别降低了96.94%、90.6%、91.31%、68.26%和34.59%.表明生物质炭施入5种供试土壤后其自身吸附活性均受到不同程度抑制,而且土壤有机质含量越高,抑制程度越高.生物质炭施入黑土、黄壤和红壤后吸附活性均降低90%以上,导致生物质炭添加到这3种土壤后,土壤吸附活性提高的幅度较小.生物质炭施入土壤后吸附活性受到抑制,主要是由于土壤中可溶性有机物(如富里酸、腐殖酸、脂类物质及其他有机物等)可沉积于生物质炭表面,阻塞微孔或竞争吸附位点^[18-20].

2.2 生物质炭对氯虫苯甲酰胺在土壤中消解的影响

氯虫苯甲酰胺在5种土壤和添加0.5%(质量分数)生物质炭的土壤中的消解动态见图2,根据图中数据,用一级动力学方程[公式(5)]可以较好拟合消解动态(决定系数 R^2 均在0.9以上,表4).本实验在避光密闭条件下进行,农药没有流失,因此认为土壤氯虫苯甲酰胺残留量减少主要是因农药降解.表4结果可以看出,氯虫苯甲酰胺在5种土壤中的消解速率依次为黑土>黄壤>紫色土>红壤>潮土.土壤吸附及微生物活性是影响土壤残留农药降解速率的主要因素,被土壤颗粒吸附的农药只有解吸进入土壤水后才能被微生物利用^[28].在5种供试土壤中,尽管黑土对氯虫苯甲酰胺吸附作用最强,但由于黑土中含有丰富的有机质,有利于微生物的生存繁殖^[29,30],加快了农药生物降解.参考文献^[31]关于化学品持久性的定义,氯虫苯甲酰胺在上述5种典型土壤中的消解半衰期均在3~6个月内,属中等降解农药.

氯虫苯甲酰胺在添加0.5%(质量分数)生物质炭的黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土中的消解半衰期分别比对照土壤中延长了20.39、35.76、38.51、79.19和119.75 d,说明生物质炭施入土壤后,由于对农药吸附作用增强,降低了农药的微生物利用率,延缓农药降解^[32],从而延长了农药的土壤残留期.氯虫苯甲酰胺在紫色土和潮土中消解速率受生物质炭影响较大,这与吸附实验结果一致.Zhang等^[30]研究表

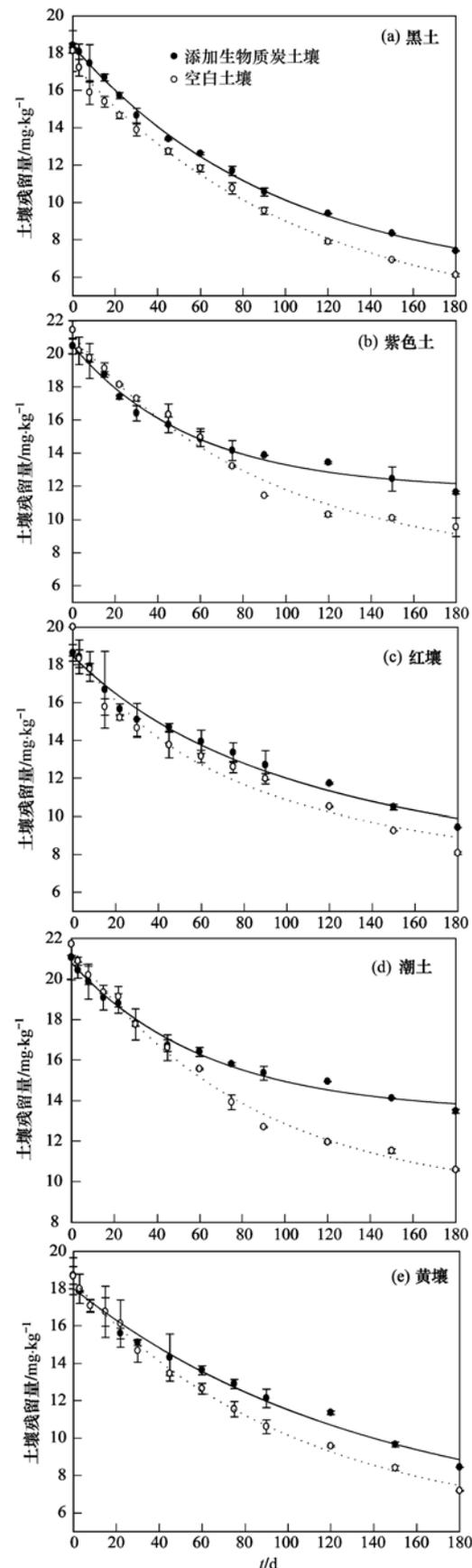


图2 氯虫苯甲酰胺在土壤及添加生物质炭土壤中的消解曲线

Fig. 2 Dissipation curve of chlorantraniliprole in soils and biochar amended soils

明尽管土壤添加生物质炭可增强微生物活性,但由于生物质炭对农药的强吸附性和明显的解吸迟滞作用,农药生物降解速率仍比未添加生物质炭的土壤中慢。Hilber 等^[33]研究也发现由于活性炭具有较高的吸附

能力,能够有效地降低污染物在液相中的浓度,使微生物不能直接利用这些污染物,从而导致有机污染物在添加活性炭的土壤中生物降解率降低。

表 4 氯虫苯甲酰胺在土壤及添加生物质炭的土壤中消解动力学特征

Table 4 Degradation equation of chlorantraniliprole in soils and biochar amended soils

供试土壤	未添加生物质炭			添加 0.5% 生物质炭		
	降解方程 ($c_t = c_0 e^{-kt}$)	半衰期/d	决定系数(R^2)	降解方程 ($c_t = c_0 e^{-kt}$)	半衰期/d	决定系数(R^2)
黑土	$c_t = 16.95e^{-0.0060t}$	115.52	0.99	$c_t = 17.66e^{-0.0051t}$	135.91	0.99
黄壤	$c_t = 17.75e^{-0.0052t}$	133.30	0.99	$c_t = 17.67e^{-0.0041t}$	169.06	0.99
红壤	$c_t = 17.75e^{-0.0045t}$	154.03	0.96	$c_t = 17.74e^{-0.0036t}$	192.54	0.98
紫色土	$c_t = 20.07e^{-0.0048t}$	144.41	0.95	$c_t = 19.07e^{-0.0031t}$	223.60	0.92
潮土	$c_t = 20.41e^{-0.0041t}$	169.06	0.95	$c_t = 19.73e^{-0.0024t}$	288.81	0.92

3 结论

(1) 土壤中施入生物质炭可提高对氯虫苯甲酰胺的吸附活性,但提高程度因土壤性质不同而异. 生物质炭添加到有机质含量相对较高的黑土中,对氯虫苯甲酰胺吸附活性增强幅度最小,而在有机质含量最低的潮土中添加等量的生物质炭,对氯虫苯甲酰胺吸附常数(K_d)增加了约 1.5 倍。

(2) 生物质炭施入土壤后其对农药吸附活性受到不同程度抑制. 生物质炭添加到黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土后其对氯虫苯甲酰胺吸附常数 $K_{F, \text{biochar}}$ 分别降低了 96.94%、90.6%、91.31%、68.26% 和 34.59%。土壤中有有机质含量越高,抑制作用越大。

(3) 生物质炭施入土壤可延缓土壤残留氯虫苯甲酰胺的消解. 氯虫苯甲酰胺在添加 0.5% (质量分数) 生物质炭的黑土、黄壤、红壤、紫色土和潮土中的降解半衰期分别比对照土壤延长了 20.39、35.76、38.51、79.19 和 119.75 d,提高了其潜在的污染风险。

参考文献:

- [1] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: an introduction [M]. London: Earth Scan Press, 2009. 1-10.
- [2] Glaser B, Parr M, Braun C, *et al.* Biochar is carbon negative [J]. Nature Geoscience, 2009, 2(12): 2.
- [3] Lehmann J, Rondon M. Biochar soil management on highly weathered soils in the humid tropics [A]. In: Uphoff N, (ed.). Biological approaches to sustainable soil systems [M]. Boca Raton: CRC Press, 2006. 517-531.
- [4] Chan K Y, Van Zwieten L, Meszaros I, *et al.* Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment [J]. Australian Journal of Soil Research, 2007, 45(8): 629-634.
- [5] Spokas K A, Koskinen W C, Baker J M, *et al.* Impacts of

woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil [J]. Chemosphere, 2009, 77(4): 574-581.

- [6] Graber E R, Harel Y M, Kolton M, *et al.* Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media [J]. Plant and Soil, 2010, 337(1-2): 481-496.
- [7] <http://www.biochar-international.org/>. International Biochar Initiative[EB/OL].
- [8] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems-a review [J]. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 2006, 11(2): 403-427.
- [9] Allen-King R M, Grathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks [J]. Advances in Water Resources, 2002, 25(8-12): 985-1016.
- [10] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, *et al.* Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environment Science and Technology, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [11] Accardi-Dey A, Gschwend P M. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon [J]. Environment Science and Technology, 2003, 37(1): 99-106.
- [12] 花莉, 陈英旭, 吴伟群, 等. 生物质炭输入对污泥施用土壤-植物系统中多环芳烃迁移的影响 [J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2419-2424.
- [13] Yu X Y, Ying G G, Kookana R S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil [J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 665-671.
- [14] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(6): 2282-2287.
- [15] Yang Y N, Sheng G Y, Huang M S. Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char [J]. Science of the

- Total Environment, 2006, **354**(2-3): 170-178.
- [16] Zhang P, Sheng G Y, Feng Y C, *et al.* Role of wheat-residue-derived char in the biodegradation of benzonitrile in soil: nutritional stimulation versus adsorptive inhibition [J]. Environment Science and Technology, 2005, **39**(14): 5442-5448.
- [17] 余向阳, 张志勇, 张新明, 等. 黑碳对土壤中毒死蜱降解的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(5): 1681-1684.
- [18] Koelmans A A, Meulman B, Meijer T, *et al.* Attenuation of polychlorinated biphenyl sorption to charcoal by humic acids [J]. Environment Science and Technology, 2009, **43**(3): 736-742.
- [19] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, *et al.* Effects of native organic material and water on sorption properties of reference diesel soot [J]. Environment Science and Technology, 2009, **43**(9): 3187-3193.
- [20] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Effects of added PAHs and precipitated humic acid coatings on phenanthrene sorption to environmental black carbon [J]. Environmental Pollution, 2006, **141**(3): 526-531.
- [21] Zhang P, Sheng G Y, Wolf D C, *et al.* Reduced biodegradation of benzonitrile in soil containing wheat-residue-derived ash [J]. Journal of Environmental Quality, 2004, **33**(3): 868-872.
- [22] Cornelissen G, Gustafsson Ö. Sorption of phenanthrene to environmental Black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(1): 148-155.
- [23] 欧晓明, 唐德秀, 林雪梅. 新型邻甲酰胺基苯甲酰胺类农药氯虫酰胺的研究概述 [J]. 世界农药, 2007, **29**(5): 6-10.
- [24] U. S Environmental Protection Agency. Pesticide fact sheet: chlorantraniliprole [R]. Washinton, DC: U. S. EPA, 2008. 11-14.
- [25] 付启明, 欧晓明, 刘红玉, 等. 新农药氯虫酰胺在醇液中的光解 [J]. 生态环境学报, 2010, **19**(3): 523-536.
- [26] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption-desorption using a batch equilibrium method [M]. Revised Draft Document. Paris: OECD, 2000. 1-45.
- [27] Liu J C, Tzou Y M, Lu Y H, *et al.* Enhanced chlorophenol sorption of soils by rice-straw-ash amendment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 692-698.
- [28] Gevaio B, Semple K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: a review [J]. Environment Pollution, 2000, **108**(1): 3-14.
- [29] Schnürer J, Clarholm M, Rosswall T. Microbial biomass and activity in an agricultural soil with different organic matter contents [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1985, **17**(5): 611-618.
- [30] Zhang P, Sheng G Y, Feng Y C, *et al.* Role of wheat-residue-derived char in the biodegradation of benzonitrile in soil: nutritional stimulation versus adsorptive inhibition [J]. Environment Science and Technology, 2005, **39**(14): 5442-5448.
- [31] 蔡道基. 农药环境毒理学研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999. 75-76.
- [32] Shimp R J, Young R L. Availability of organic chemicals for biodegradation in settled bottom sediments [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1988, **15**(1): 31-45.
- [33] Hilber I, Wyss G S, Mäder P, *et al.* Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(8-9): 2224-2230.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《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)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人