

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)

氨氮对稀有鮎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)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究

孟凡勇¹, 刘锐^{1*}, 小林刚², 万梅¹, 余素林¹, 陈吕军^{1,3}

(1. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 嘉兴 314006; 2. 横滨国立大学大学院环境情报研究院, 横滨 240-8501; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 吸附是挥发性氯代烃 (volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs) 赋存于土壤的主要机制之一。开展动态吸附实验, 研究了4种常见VCHs污染物在我国8种典型土壤中的吸附平衡关系。结果表明, 土壤在干燥条件下对VCHs气体的吸附能力要远大于湿润条件, 且随含水率的升高吸附能力急剧下降, 在含水率达到10%以后土壤吸附量趋于稳定。湿润土壤对三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、1,1,1-三氯乙烷(MC)气体的吸附等温线符合Henry型吸附等温式, 而1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-TCA)符合Freundlich模型。VCHs在湿润土壤中的吸附量总体上与土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)含量呈正相关, 且受SOC类型和化合物极性影响较大。弱极性的TCE、PCE在土壤中的吸附能力与SOC含量呈严格正相关, 而极性的MC、1,1,2-TCA在黑土等高碳土壤中不仅与SOC含量有关, 还受到SOC物质组成的影响。建立了TCE和PCE在湿润土壤中的平衡吸附量预测模型, 预测值与实测值相关性良好($n=80, R^2=0.98$)。

关键词: 挥发性氯代烃; 湿润土壤; 吸附等温线; 土壤有机碳; 土壤矿物

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1361-08

Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils

MENG Fan-yong¹, LIU Rui¹, Kobayashi Takeshi², WAN Mei¹, YU Su-lin¹, CHEN Lü-jun^{1,3}

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Ecological and Environmental Research Department, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 2. Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Adsorption is one of the principal mechanisms for soil contamination by volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs). Dynamic adsorption experiments were carried out to study the equilibrium adsorption of four common VCHs pollutants onto eight typical soils in China. Results showed that dry soils had far greater adsorption capacity than humid soils. The soil adsorption capacity sharply decreased with the increase in the soil water content, and then reached a plateau as the water content rose to 10% or above. The adsorption isotherms of trichloroethylene (TCE), tetrachloroethylene (PCE) and 1,1,1-trichloroethane (MC) could be fitted with Henry's equation, while the adsorption isotherms of 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA) could be fitted with Freundlich model. The adsorption capacities of VCHs on humid soils were principally influenced by the content of soil organic carbon (SOC), but sometimes also impacted by the composition of SOC and the polarities of the VCHs molecules. Low polar molecules such as TCE and PCE showed adsorption capacities positively dependent on the SOC content. High polar molecules such as MC and 1,1,2-TCA displayed adsorption behavior not only influenced by SOC content but also by the SOC composition of high SOC content soils such as black soil. An adsorption equilibrium simulation model was developed for TCE and PCE on humid soils, the predicted values correlating well with the measured values ($n=80, R^2=0.98$).

Key words: volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs); humid soil; sorption isotherm; soil organic carbon; soil minerals

近年来,随着我国的城市扩张、经济发展和产业结构调整,全国各地普遍加大了污染企业的关停并转迁力度。一些紧临城区的原工业用地区块逐渐转为商住用地,从而给污染场地的健康风险评估和污染修复带来了广泛社会需求。既有调研结果表明,四氯乙烯、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷等挥发性氯代烃(volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)类溶剂在土壤和地下水中的污染发生广泛^[1-4]。

吸附是VCHs赋存于土壤的主要机制之一,土壤对VCHs的吸附行为不仅直接影响土壤中VCHs

的浓度及其分布,而且影响VCHs在土壤中的迁移转化,并对污染场地的修复能力产生重大影响。VCHs在饱和土壤中的吸附会极大地阻滞其在地下水的迁移,从而起到保护地下水资源的作用。在非饱和带,由于涉及气、液、固三相间的分配,VCHs在饱和土壤中的吸附行为非常复杂。

收稿日期: 2011-06-15; 修订日期: 2011-10-13

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2008DFA91300)

作者简介: 孟凡勇(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向土壤与地下水的污染机制与修复技术, E-mail: meng-fan@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: liuruitsinghuazj@gmail.com

Unger 等^[5]指出土壤含水率对于吸附有重要影响,土壤的 VCHs 吸附量随土壤含水率增大而减小. 饱和条件下,土壤有机碳(soil organic carbon, SOC)是决定 VCHs 吸附量的重要因素. 一般地, SOC 含量 < 0.2% 时,土壤吸附量与 SOC 含量相关不大,土壤矿物成为影响吸附的主要因素^[7]. 而 SOC 含量高于 0.2% 时, Chiou 等^[6]提出的线性分配模型认为土壤吸附量与 SOC 含量呈线性相关. 文献[8~12]认为 VCHs 在土壤达到吸附平衡需要几天甚至几个月时间,呈现出竞争吸附、吸附/解吸滞后等非理想吸附现象. 近年来文献[13~15]通过研究土壤组分及化合物性质对吸附的影响,合理解释了部分非理想吸附现象.

文献[16~18]研究饱和条件下 VCHs 在土壤中的吸附,发现在低浓度下吸附等温线可用 Henry 等式表示,且土壤-水相吸附平衡系数 K_{sw} ($L \cdot kg^{-1}$) 与 SOC 含量($\alpha, \%$)呈正比[式(1)]:

$$K_{sw} = K_{oc} \times \alpha \quad (1)$$

式中, K_{oc} ($L \cdot kg^{-1}$) 为单位土壤有机碳的土壤-水相吸附平衡常数. 许多研究指出 K_{oc} 值与有机化合物的正辛醇-水分配系数 K_{ow} 或水溶解度 S_w 有关,并得出了一系列预测式,如表 1 所示.

表 1 K_{oc} 值的预测式¹⁾

Table 1 Predicted equations of K_{oc}

关系式	文献
$\lg K_{oc} = 3.64 - 0.55 \lg S_w; S_w, mg \cdot L^{-1}$	[19]
$\lg G = 4.04 - 0.557 \lg S_w, K_{oc} = G/1.724; S_w, mmol \cdot L^{-1}$	[6]
$\lg K_{oc} = 5.3 - 0.54 \lg S_w; S_w, \times 10^9$ (摩尔分数)	[20]
$\lg K_{oc} = a \lg K_{ow} + b + (1.52 \lg [H]/[O] - 0.73)$	[21]
$\lg K_{oc} = 0.903 \lg K_{ow} - 2.906, 1.7 < \lg K_{ow} < 7.0$	[22]
$K_{oc} = 0.0073 K_{ow}^{0.50}$, Chloroethylenes	[23]
$K_{oc} = 0.0045 K_{ow}^{0.79}$, Chloroethanes	[23]

1) $[H]/[O]$ 为 SOC 的氢氧原子比, G 表示单位土壤有机质的分配系数

然而,有关 VCHs 气体在不饱和土壤中的吸附研究不多. Grathwohl 等^[21]和 Carmo 等^[24]提出 VCHs 气体在湿润土壤中的吸附等温线可以用 Freundlich 等式[式(2)]表示. Peterson 等^[25]则发现 VCHs 气体在湿润土壤中的吸附等温线符合 Henry 等式[式(3)].

$$c_s = K_{sw} c_g^{1/n} \quad (2)$$

$$c_s = K_{sg} c_g \quad (3)$$

式(1)中, c_s ($mg \cdot kg^{-1}$) 为湿润土壤的平衡吸附量; c_g ($mg \cdot m^{-3}$) 为气体浓度; K_{sw} 和 n 是依赖于土壤有机碳含量的实验参数. 式(2)中 c_s 和 c_g 分别为湿

润土壤平衡吸附量和气体浓度, K_{sg} ($m^3 \cdot kg^{-1}$) 为土壤-气相吸附平衡系数.

我国的土壤和地下水污染研究开展较晚,对于 VCHs 在我国典型土壤中的吸附行为研究较少. 本研究选择 4 种常见 VCHs 污染物和 8 种我国典型土壤,分析了 VCHs 气体在湿润土壤中的吸附特性,通过解析平衡吸附系数与土壤特性间的关系,最终建立湿润土壤的 VCHs 吸附量预测模型,以期 VCHs 污染场地的快速调查与修复工艺参数的优选提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:气相色谱仪 (SHIMADZU GC-2014, 配置 ECD 检测器); 非极性键合交联固定相毛细管色谱柱 (Restek, Rtx-1); 标准气体发生器 (GASTEC PD-1B); AL204-IC 电子天平 (Mettler-Toledo); 低温恒温槽 (DC-0515, 上海衡平仪器仪表厂); KQ5200E 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 10 mL Oak Ridge 离心管 (Teflon FEP, Nalgene); DK800-4F 耐腐蚀型玻璃转子流量计 (20~200 $mL \cdot min^{-1}$, 常州双环热工仪表有限公司); 微型气泵 (2 $L \cdot min^{-1}$, 成都气海机电有限公司); 5 μL 气相进样针 (Hamilton); 100 μL 和 1 000 μL 气相进样针 (上海高鸽).

实验试剂:选择污染场地中常见的 VCHs 污染物作为目标化合物,包括:三氯乙烯 (trichloroethylene, TCE)、四氯乙烯 (tetrachloroethylene, PCE)、1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-trichloroethane, MC)、1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-trichloroethane, 1,1,2-TCA), 均为分析纯; 无水 Na_2SO_4 , 分析纯; 甲醇, 色谱级.

1.2 土壤样品

选择我国工业发达地区的典型土壤作为研究对象,由北向南分别为:黑龙江黑土、辽宁棕壤、河南黄潮土、安徽潮土、长三角地区水稻土 (嘉兴粉泥田、青紫泥)、江西红壤及广东水稻土. 将 8 种典型土壤连续蒸汽灭菌后用去离子水调制成一定含水率的土壤,置于玻璃干燥器中保存备用 (下部加入纯水,使干燥器内空气湿度达饱和,以防止土壤含水率变化). 各种土壤的主要理化性质见表 2 所示. 表 2 中黑龙江黑土、辽宁棕壤、河南黄潮土、安徽潮土、江西红壤及广东水稻土为从中国计量科学研究院购买的标准土壤,阳离子交换量 (CEC) 值、SOC 含量、pH 等理化性质为说明书中给出数据; 嘉兴粉泥田和青紫

表 2 湿润土壤的理化性质¹⁾

Table 2 Physical and chemical properties of humid soils

项目	江西红壤	辽宁棕壤	河南黄潮土	安徽潮土	嘉兴粉泥田	嘉兴青紫泥	黑龙江黑土	广东水稻土
SOC 含量/%	0.423	0.580	0.766	0.986	1.177	1.508	2.001	2.233
含水率/%	36.4	29.0	25.5	31.1	31.9	36.8	33.9	41.7
pH	4.71	6.80	8.15	8.18	7.04	6.70	6.14	6.80
CEC/cmol(+)·kg ⁻¹	10.0	21.6	12.8	20.0	—	—	31.0	19.7

1) —表示没有测定

泥采自嘉兴市郊,土壤的 pH、含水率、SOC 含量根据相关国标法测定^[26-28]. 土壤对有机化合物的吸附受 CEC 的影响很小,故未对两种土壤的 CEC 进行测定.

1.3 动态吸附平衡实验方法

湿润土壤对 VCHs 气体的吸附能力比干燥土壤要小很多,如果使用静态顶空批次吸附平衡装置,容器壁上的吸附量变得不可忽略. 因此,本实验选用一套 GASTEC 标准气体发生装置,连续均匀地发生恒定浓度的 VCHs 气体,采用动态吸附平衡实验装置进行实验,装置如图 1 所示. 图中管路、接头均为 PTFE 材质,气体采样口用三通接头制作,土柱为特制的硼硅酸盐玻璃柱.

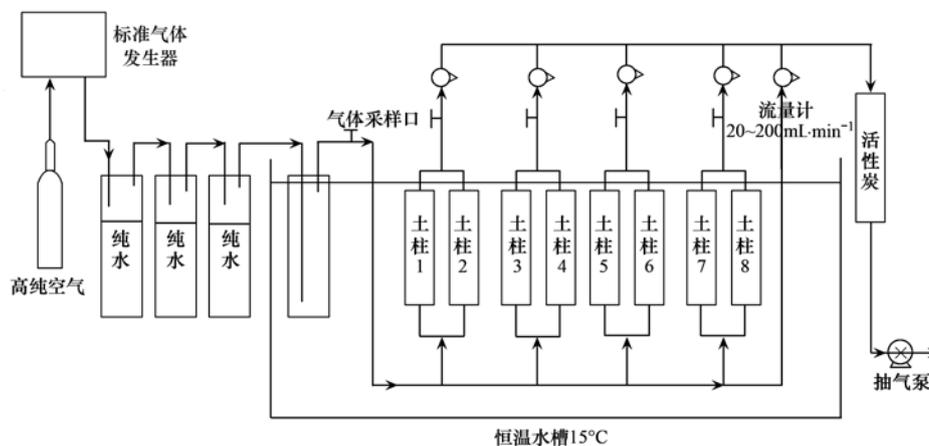


图 1 动态吸附平衡实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of dynamic equilibrium adsorption

μL 进 GC-ECD 分析,测得平衡气体浓度 c_c ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$).

(4) 取出土柱,用热甲醇提取法测定湿润土壤吸附量,每个样品测试 3 次取平均值,用式(4)计算湿润土壤的平衡吸附量 c_s ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$):

$$c_s = \frac{0.006 \times c_M}{M_{\text{soil}} \times 100 / (100 + a)} \quad (4)$$

1.4 土壤吸附量的分析

湿润土壤的 VCHs 吸附量用热甲醇提取法^[29]进行测定,步骤如下.

实验步骤如下:

(1) 向土柱中加入约 5 g 湿润土壤样品并连接在装置上,为减小温度对吸附的影响,综合考虑我国大多数地区土壤的年平均温度,将恒温水槽设定在 15°C.

(2) 用标准气体发生器制得特定浓度的 VCHs 气体经加湿后,通过水槽中的缓冲瓶以保证气体温度为 15°C,湿度为 95% ~ 100%,防止土壤含水率发生较大变化.

(3) 连续通入恒定浓度的 VCHs 气体使土壤充分吸附. 预备实验表明,通气 48 h 后气体浓度基本变化不大,因此认为吸附 48 h 时基本趋近平衡状态. 用 1 000 μL 精密注射器由气体采样口抽取 200

(1) 向 10 mL 离心管中加入 6 mL 甲醇,并加入 2 g 无水 Na_2SO_4 以吸收甲醇提取液中的水分.

(2) 将污染土壤样品 2 g 左右迅速加入准备好的离心管中,立即用旋盖密封,摇匀. 用电子天平称量加入前后的离心管质量,用差量法计算加入土壤的质量 M_{soil} (g).

(3) 将离心管置于可加热的超声波清洗器中,在 50°C 下超声提取 1 h,间断地用手振荡摇匀加速土壤固体的分散. 静置 12 h 后用冷冻离心机在室温下以 5 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min,用 5 μL 气相进样针

取 1 μL 上清液用 GC-ECD 测试, 色谱条件为: 进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 柱头压 75 kPa; 分流比 200; 吹扫流量 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 色谱柱初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 60 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$; ECD 温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 电流 1 nA. 得到甲醇提取液的浓度 $c_{\text{M}}(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$.

2 结果与讨论

2.1 土壤含水量对土壤吸附能力的影响

用长三角地区的粉泥田和青紫泥, 分析了 TCE 气体浓度约为 700 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 土壤在不同含水率时平衡吸附量的变化, 如图 2 所示. 含水率对土壤吸附能力影响很大, 土壤在干燥条件下的平衡吸附量要远远大于湿润时的平衡吸附量, 约为 1 000 倍左右. 含水率 5% 以下时, 平衡吸附量随含水率的升高而急剧下降, 之后下降趋势减缓, 含水率达到 10% 以后土壤吸附量趋于稳定. 这是因为土壤矿物具有较大的比表面积, 且表面含有大量亲水性集团^[5]. 干燥时矿物表面能够大量吸附气态 VCHs, 因水分子常以配位共价键或氢键在矿物表面形成配位水, 随着土壤含水量的增大, 水分子极大地抑制了 VCHs 在矿物表面的吸附, 使得 VCHs 吸附量急剧减少.

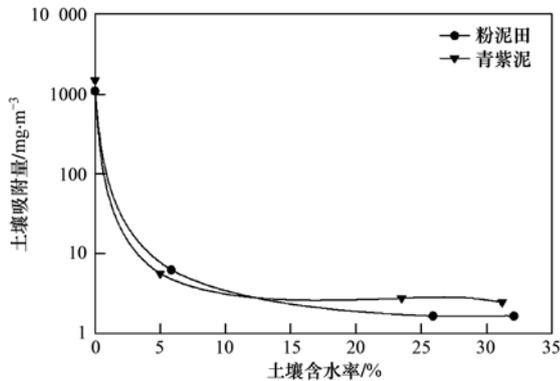


图 2 土壤含水率对吸附能力的影响

Fig. 2 Change of adsorption capacity with soil water content

2.2 湿润土壤的平衡吸附等温式

由动态平衡吸附实验所得到的湿润土壤对 TCE、PCE、MC、1,1,2-TCA 的吸附等温线如图 3 ~ 图 6 所示. 在实验气体浓度范围内, TCE、PCE 和 MC 在各土壤中的平衡吸附量与气体浓度呈现良好的线性关系, 即吸附等温线符合 Henry 模型[等式(3)], 1,1,2-TCA 在各土壤中的平衡吸附量与气体浓度呈现非线性关系, 吸附等温线符合 Freundlich 模型[等式(2)].

图 3 ~ 图 5 中吸附等温线的斜率分别为 TCE、

PCE、MC 在各土壤中的土壤-气相吸附平衡系数 K_{SC} , 如表 3 所示. 图 6 中吸附等温线的 Freundlich 方程参数 K_{SWC} 和 $1/n$ 见表 4.

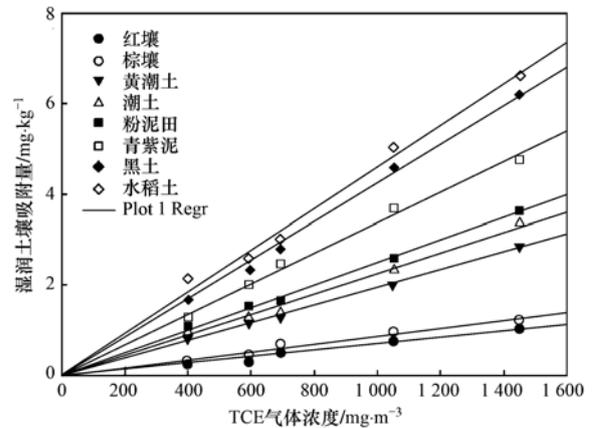


图 3 TCE 在湿润土壤中的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of TCE on humid soils

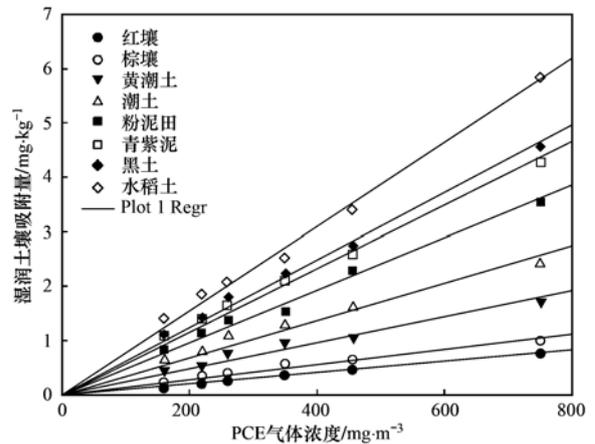


图 4 PCE 在湿润土壤中的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of PCE on humid soils

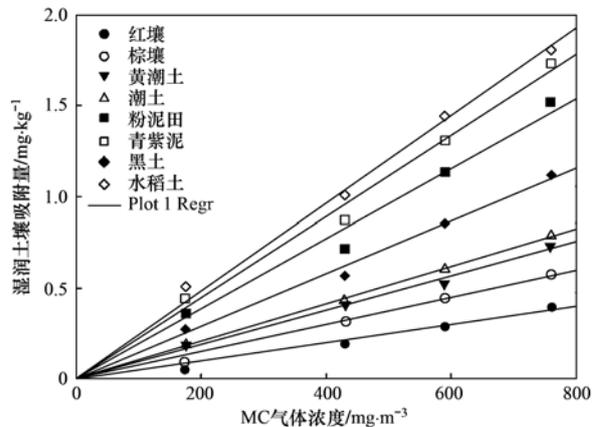


图 5 MC 在湿润土壤中的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of MC on humid soils

VCHs 在湿润土壤中的平衡吸附量基本与土壤有机碳含量呈正相关, 同时受到化合物极性和有机

表3 TCE、PCE、MC 的土壤-气相吸附平衡系数

项目	红壤	棕壤	黄潮土	潮土	粉泥田	青紫泥	黑土	水稻土
TCE	7.114E-4	8.650E-4	1.949E-3	2.252E-3	2.495E-3	3.377E-3	4.250E-3	4.608E-3
PCE	1.039E-3	1.408E-3	2.410E-3	3.434E-3	4.814E-3	5.823E-3	6.201E-3	7.726E-3
MC	4.956E-4	7.461E-4	9.440E-4	1.026E-3	1.921E-3	2.230E-3	1.443E-3	2.406E-3

表4 1,1,2-TCA 的 Freundlich 方程参数

项目	红壤	棕壤	黄潮土	潮土	粉泥田	青紫泥	黑土	水稻土
K_{swc}	0.0477	0.1456	0.1351	0.2390	0.3854	0.2604	0.2480	0.8444
$1/n$	0.7913	0.6366	0.3916	0.6400	0.6325	0.6464	0.6837	0.5566

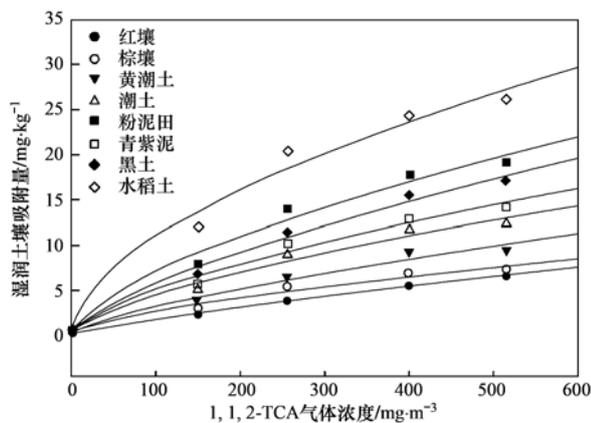


图6 1,1,2-TCA 在湿润土壤中的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of 1,1,2-TCA on humid soils

碳性质的影响. 弱极性的 TCE、PCE 在湿润土壤中的吸附能力随 SOC 含量的增大而增大: 水稻土 > 黑土 > 青紫泥 > 粉泥田 > 潮土 > 黄潮土 > 棕壤 > 红壤. 极性较大的 MC 和 1,1,2-TCA, 在湿润土壤中的吸附能力也基本随 SOC 含量的增大而增大: 水稻土 > 黑土、青紫泥、粉泥田 > 潮土 > 黄潮土 > 棕壤 > 红壤, 但在 SOC 较高的黑土、青紫泥、粉泥田之间吸附能力的顺序随物质不同有所变化.

极性的 MC 和 1,1,2-TCA 表现出的吸附差异, 可能与 SOC 的种类有关. 黑土中的腐殖质较多, 青紫泥长期处于厌氧条件下, 这使得 SOC 的风化程度较其他土壤低, 相应的有机碳的极性较低, 从而对极性的 MC、1,1,2-TCA 的吸附能力与 TCE、PCE 相比有减小的趋势. Jeong 等^[13]和 Huang 等^[30]对不同类型的 SOC 的吸附能力进行研究, 发现土壤中的重组分 SOC (油母岩质、腐殖物、黑碳等) 对 VCHs 的吸附起主导作用, 但对于 SOC 与 VCHs 分子间的相互作用还有待深入研究.

2.3 土壤-水相吸附平衡系数与土壤特性间的关系分析

吸附行为主要受土壤特性和 VCHs 性质影响, 本研究仅对 4 种 VCHs 的吸附行为进行了分析, 因此将来有必要增加 VCHs 数量, 对多种 VCHs 的吸附行为进行定量分析. 若不考虑吸附存在差异的 MC 和 1,1,2-TCA, 弱极性的 TCE、PCE 的吸附行为极为相似, 因此选择 TCE、PCE 尝试建立它们的湿润土壤平衡吸附量预测方法.

假设 VCHs 在湿润土壤中的吸附首先是气态 VCHs 溶解于土壤颗粒表面的水相中, 此时 VCHs 在土壤的气相-水相间的分配平衡可用 Henry 定律 [式 (5)] 描述, 溶于水相中的 VCHs 再吸附于土壤固体, 如图 7 所示.

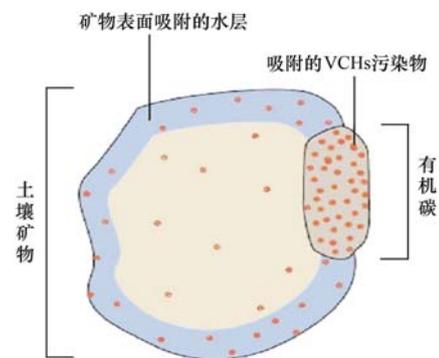
图7 VCHs 在湿润土壤中的吸附模型^[31]

Fig. 7 Adsorption model of VCHs in humid soil

这样湿润土壤的 VCHs 吸附量 c_s 可以认为包括两部分: 被水相覆盖的固体吸附部分 c_{s1} [式 (6)] 和溶解于水相中的部分 c_{s2} [式 (7)].

$$c_G = K_H \times c_w \quad (5)$$

$$c_{s1} = K_{sw} \times c_w \quad (6)$$

$$c_{s2} = \frac{a}{100} \times c_w \quad (7)$$

式中, K_H ($L \cdot m^{-3}$) 为 Henry 常数, c_w ($mg \cdot L^{-3}$) 为土壤水相中的 VCHs 浓度, K_{sw} ($L \cdot kg^{-1}$) 为土壤-水相

吸附平衡系数, a (%) 为土壤干基含水率, 将水密度视为 $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. 则湿润土壤的总吸附量 c_s 可用下式表示:

$$c_s = c_{s1} + c_{s2} = \left(K_{sw} + \frac{a}{100} \right) \times c_w \quad (8)$$

联立等式(3)、(5)、(8), 则可求得 K_{sw} 的计算式:

$$K_{sw} = K_{sg} \times K_H - \frac{a}{100} \quad (9)$$

将表3中所得 K_{sg} 和化合物的 K_H 代入式(9)即求得 K_{sw} , 见表5. 这里 $K_H (\text{L}\cdot\text{m}^{-3})$ 按照式(10)进行计算:

$$K_H = \frac{1000PM}{S_w RT} \quad (10)$$

式中, P (Pa) 为化合物饱和蒸汽压; $M (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ 为化合物摩尔质量; $S_w (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为化合物在温度 T 时的水溶解度; $R = 8.3144 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, 为理想气体常数; T (K) 为实验温度.

表5 TCE、PCE 的土壤-水相吸附平衡系数

Table 5 Soil-water adsorption equilibrium coefficients of TCE, PCE

项目	红壤	棕壤	黄潮土	潮土	粉泥田	青紫泥	黑土	水稻土
TCE	0.006 5	0.109 2	0.554 2	0.698 9	0.746 9	1.133 4	1.477 1	1.571 3
PCE	0.550 6	0.949 4	1.616 8	2.363 2	3.428 9	4.166 7	5.119 6	6.384 0

2.4 土壤-水相吸附平衡系数与有机碳含量间的关系

分析表4中 K_{sw} 与表2中 SOC 含量 α (%) 间的相关性, 发现 K_{sw} 与 α 呈良好的线性关系(图8), 可用式(11)表示:

$$K_{sw} = K_{oc} \times \alpha + \varepsilon \quad (11)$$

式中, $\varepsilon (\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$ 表示当 $\alpha = 0$ 时土壤矿物对吸附的影响程度.

理论上讲 $\varepsilon > 0$, 而这里 ε 为负值, 这可能是由于 $\alpha < 0.4$ 时 SOC 的吸附贡献变小, 而 VCHs 在土壤矿物上的吸附起重要作用, 使得总的吸附呈现非线性, 如图8中虚线所示. 在 $\alpha < 0.2$ 时, VCHs 在湿润土壤中的吸附不适用于有机碳分配理论, 且 VCHs 在土壤矿物中达到吸附平衡需要几周甚至更长时间^[7]. Cheng 等^[32] 研究发现土壤矿物的微孔结构对 VCHs 的吸附起着重要作用, 孔径 $\leq 2 \text{ nm}$ 的微

孔即使在饱和条件下也可以强烈吸附 VCHs, 且微孔吸附量由微孔总体积和微孔的疏水性决定. 虽然湿润条件下土壤矿物的吸附量很小, 但对于 SOC 含量很低的土壤不能忽略土壤矿物的吸附部分. 本研究中 α 在 $0.42 \sim 2.23$ 范围内, 对于有机碳含量更高的土壤没有进行实验, 有研究报道 $\alpha > 8$ 时土壤的吸附量大于线性分配模型的预测值^[23], 也表现为非线性吸附, 这是因为有机碳含量极高的土壤中含有大量未分解的动植物残体等各类有机物质, 对有机化合物的吸附能力较大. 因此, 对于本研究中的8种湿润土壤, 可以利用式(11)计算 K_{sw} .

VCHs 的 K_{oc} 与其 K_{ow} 或水溶解度 S_w 有关(见表1), 虽然本研究中的 K_{oc} 值有随 S_w 减小而变大的趋势, 但仅有 TCE、PCE 这2种化合物还不能分析 K_{oc} 与 K_{ow} 或 S_w 间的相关关系. 将本研究所得的 K_{oc} 值与 Carmo 等^[24] 提出的预测式进行比较, 发现均在预测值的 $\pm 30\%$ 范围以内.

此外, 分析 K_{sw} 与土壤 pH 和 CEC 间的关系, 没有发现明显相关性.

2.5 湿润土壤平衡吸附量的预测

利用以上分析结果对湿润土壤的 TCE、PCE 吸附量进行预测. 将式(11)代入式(8)得:

$$c_s = \left(K_{oc} \times \alpha + \varepsilon + \frac{a}{100} \right) \times \frac{c_G}{K_H} \quad (12)$$

分别利用图8中的 K_{oc} 与 ε 值, 代入式(12)对 TCE、PCE 在湿润土壤中的平衡吸附量进行预测, 并与实测值进行比较(图9), $R^2 = 0.98$, 图中虚线表示95%的预测区间, 可见预测值与实测值相关良好.

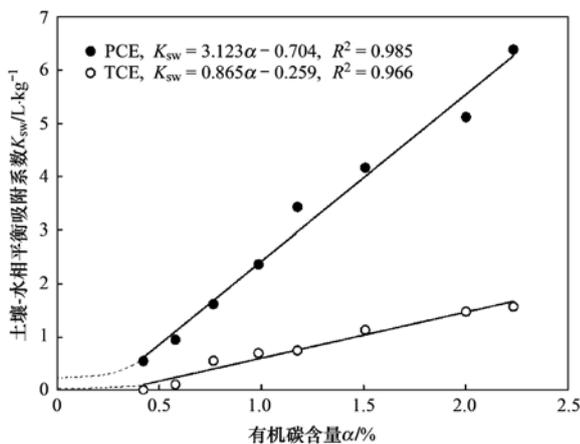


图8 K_{sw} 与 SOC 含量间的关系

Fig. 8 Relationship between K_{sw} and SOC content

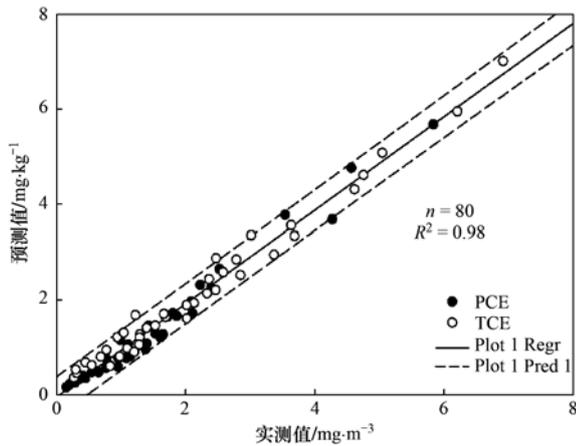


图9 TCE、PCE的预测吸附量与实测吸附量的比较

Fig. 9 A comparison between the measured values and the predicted values of adsorption amount of TCE and PCE onto humid soils

3 结论

(1)土壤在干燥条件下对VCHs气体的吸附能力要远大于湿润条件,且随含水率的升高吸附能力急剧下降,在含水率达到10%以后土壤吸附量趋于稳定。

(2)湿润土壤对TCE、PCE、MC气体的吸附等温线符合Henry型吸附等温式,而1,1,2-TCA符合Freundlich模型。VCHs在湿润土壤中的吸附量总体上与土壤有机碳含量呈正相关,且受SOC类型和化合物极性影响较大。

(3)TCE、PCE的 K_{sw} 与SOC含量呈良好的线性关系,利用实验所得 K_{oc} 与 ϵ 值可以对湿润土壤吸附量进行预测。

参考文献:

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for trichloroethylene [R]. Atlanta: US Department of Health and Human Services, 2003.
- [2] 中国地质调查局. 全国地下水污染调查评价工作进展 [EB/OL]. <http://water.cgs.gov.cn/web/xmjz/xmjzy/dgxmjz/index.html>, 2008.
- [3] 张达政, 陈鸿汉, 李海明, 等. 浅层地下水卤代烃污染初步研究 [J]. 中国地质, 2002, **29**(3): 326-329.
- [4] 刘明亮. 土壤/沉积物对三氯乙烯的吸附行为研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2007.
- [5] Unger D R, Lam T T, Schaefer C E, *et al.* Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(4): 1081-1091.
- [6] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds [J]. Science, 1979, **206**(4420): 831-832.
- [7] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(12): 3341-3347.
- [8] Brusseau M L, Rao P S C, Gillham R W. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media [J]. Critical Reviews in Environmental Control, 1989, **19**(1): 33-99.
- [9] Culver T B, Brown R A, Smith J A. Rate-limited sorption and desorption of 1, 2-dichlorobenzene to a natural sand soil column [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(12): 2446-2452.
- [10] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(8): 2432-2440.
- [11] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, *et al.* Compound-specific factors influencing sorption nonlinearity in natural organic matter [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(16): 5897-5903.
- [12] Pignatello J J, Lu Y F, LeBoeuf E J, *et al.* Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon-free natural organic materials [J]. Journal of Environmental Quality, 2006, **35**(4): 1049-1059.
- [13] Jeong S, Wander M M, Kleinedam S, *et al.* The role of condensed carbonaceous materials on the sorption of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(5): 1458-1464.
- [14] Shi X, Ji L L, Zhu D Q. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(1): 319-324.
- [15] Riley R G, Szecsody J E, Sklarew D S, *et al.* Desorption behavior of carbon tetrachloride and chloroform in contaminated low organic carbon aquifer sediments [J]. Chemosphere, 2010, **79**(8): 807-813.
- [16] Karickhoff S W. Organic pollutant sorption in aquatic systems [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1984, **110**(6): 707-735.
- [17] McCarty P L, Reinhard M, Rittman B E. Trace organics in groundwater [J]. Environmental Science and Technology, 1981, **15**(1): 40-48.
- [18] Peng D L, Dural N H. Multicomponent adsorption of chloroform, carbon tetrachloride, and 1, 1, 1-trichloroethane on soils [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1998, **43**(3): 283-288.
- [19] Kenaga E E. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1980, **4**(1): 26-38.
- [20] Karickhoff S W, Brown D S, Scott T A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments [J]. Water Research, 1979, **13**

- (3): 241-248.
- [21] Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations [J]. Environmental Science and Technology, 1990, **24**(11): 1687-1693.
- [22] Baker J R, Miheleic J R, Luehrs D C, *et al.* Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients [J]. Water Environment Research, 1997, **69**(2): 136-144.
- [23] Kobayashi T, Shimizu Y, Urano K. Estimation of adsorbed amounts of volatile chlorinated organic compounds to wet soil based on the properties of the compounds and soils [J]. Science of the Total Environment, 2003, **301**(1-3): 215-223.
- [24] Carmo A M, Hundal L S, Thompson M L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(20): 4363-4369.
- [25] Peterson M S, Lion L W, Shoemaker C A. Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system [J]. Environmental Science and Technology, 1988, **22**(5): 571-578.
- [26] NY/T 1121. 2-2006, 土壤 pH 的测定 [S].
- [27] LY/T 1213-1999, 森林土壤含水量的测定 [S].
- [28] NY/T 1121. 6-2006, 土壤有机质的测定 [S].
- [29] Dincutoiu I, Górecki T, Parker B L. A novel technique for rapid extraction of volatile organohalogen compounds from low permeability media [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(17): 3978-3984.
- [30] Huang H C, Lee J F, Lee C K, *et al.* The structural and sorptive characteristics of high-surface-area carbonaceous material (HSACM) in soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **138**(3): 485-492.
- [31] Chiou C T, Kile D E. Contaminant sorption by soil and bed sediment-is there a difference? [EB/OL]. <http://toxics.usgs.gov/pubs/FS-087-00/>, 2000.
- [32] Cheng H F, Reinhard M. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(24): 7694-7701.

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@cees.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@cees.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