

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响

胡斌, 梁东丽*, 赵文龙, 缪树寅

(西北农林科技大学资源环境学院, 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 杨凌 712100)

摘要: 采用土培盆栽试验和室内分析相结合的方法, 研究了 Cu、Se 复合污染土壤中 2 种金属的形态转化及其对生物有效性的影响。结果表明, 在未污染土壤中, Cu 主要以残渣态存在, Se 主要以有机结合态和残渣态存在。在外源 Cu、Se 污染土壤中, 平衡后 (14 d), 外源 Cu 主要以铁锰氧化物结合态存在, Se 主要以可交换态及碳酸盐结合态存在; 小白菜收获后, 土壤中的 Cu 向有机结合态转化, 而 Se 向铁锰氧化物结合态转化。外源 Cu 与土壤结合程度 (I_R 值) 均随外源 Cu 和 Se 浓度升高而逐渐降低; 而 Se 与土壤结合程度 (I_R 值) 与外源 Cu 浓度无关, 随外源 Se 浓度升高而下降。S 型曲线拟合方程表明, 适量的 Se ($\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 可以促进小白菜对 Cu 的吸收, 同样适量的 Cu ($\leq 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 能促进小白菜对 Se 的吸收。土壤的 Cu、Se 的 I_R 值与小白菜体内 Cu、Se 含量呈显著负相关 ($P < 0.05$), 小白菜种植前后土壤中可交换态和有机结合态铜和硒的变化量与小白菜地上、地下含量也呈显著相关 ($P < 0.05$)。因此, 土壤元素的 I_R 值和作物种植前后该元素形态的变化量均可作为评价重金属生物有效性的指标。

关键词: 铜; 硒; 复合污染; 重金属形态; 生物有效性

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2817-08

Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil

HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, MIAO Shu-yin

(Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China)

Abstract: Pot experiments and laboratory analysis methods were used to investigate the form transformation of additional copper and selenium and their bioavailability for pakchoi (*Brassica chinensis*) in co-contaminated soil. The results showed that Cu mainly existed in residual bound form, while selenium was present mainly in organic bound and residual form in the uncontaminated soil. In the contaminated soil, copper was mainly bounded to hydrated oxides of iron and manganese, while Se was in exchangeable and carbonate forms. After one month of growing season, Cu tended to transfer into organic bound fractions, while Se tended to bind to hydrated oxides of iron and manganese. The I_R value of Cu decreased with increasing copper and selenium concentrations, while the I_R value of Se decreased with increasing Se concentration and had nothing to do with the concentration of exogenous Cu for both before planting and after harvesting of pakchoi. The parameters estimated by S curve fitting indicated that suitable amount of Se ($\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) could promote the Cu uptake by pakchoi, and certain amount of Cu ($\leq 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) could promote Se absorption by pakchoi. Both the I_R values for Cu and Se had similar trends as the Cu, Se concentrations in pakchoi, which meant that the I_R value could be used to evaluate the bioavailability of heavy metals in soil. Partial correlation analysis showed that Cu and Se in exchangeable and organic bound forms in soil had better bioavailability for pakchoi. Therefore, the I_R value of elements in soils and the change of elements before planting and after harvesting of pakchoi can be used as indicators for evaluating the bioavailability of heavy metals.

Key words: copper; selenium; combined pollution; heavy metal fractions; bioavailability

铜 (Cu) 既是生物生长所必需的微量元素, 也是一种常见的重金属污染物^[1], 在土壤中以阳离子 Cu^{2+} 存在。近年来, 由于铜矿的开采、城市污泥堆肥化普及、含铜杀菌剂和有机肥的大量使用^[2], 导致土壤铜污染日益严重^[3]。硒 (Se) 是一种人和动物必需的微量元素, 主要通过地球化学途径和人为途径进入环境中^[4], 在土壤中多以 SeO_3^{2-} 或 SeO_4^{2-} 存在^[5], 也是作物吸收硒的主要形式^[6]。近年来随着硒在农业、工矿业、电子业等多个行业的广泛使

用^[7,8], 再加上土壤中硒的缺乏、必需、毒害这 3 个剂量之间的差异较小^[9], 土壤硒污染问题愈加突出, 硒因此成为与全球环境和人体健康密切相关的元素而受到越来越多的关注^[10]。环境中的硒污染主

收稿日期: 2011-10-07; 修订日期: 2011-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41171379); 西北农林科技大学“创新团队建设计划”项目

作者简介: 胡斌 (1987~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: hubin1848@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: dongliliang2005@yahoo.com

要是由煤矿和化石燃料的焚烧造成的^[4],最近的研究发现煤矿及火电厂周边农田土壤硒含量远高出土壤背景值近 50 倍^[11].

在环境中污染物多以 2 种或多种污染物复合污染形式出现^[12],不同重金属间的吸附、解吸、配位等作用会影响各自在土壤中的形态分布和生物有效性^[13]. 国内外有关复合污染的研究多集中于 Cu 与 Cd、Zn、Pb 等金属阳离子间^[14,15],也有 Se 与 Pb、Cd、As、Hg 存在不同程度的拮抗或者解毒作用的报道^[4]. 当土壤中 Cu、Se 两种阴阳离子共存时,它们间的相互作用对其形态转化和生物有效性都可能产生不同的影响.

重金属毒性和生物有效性,不仅取决于其在土壤中的总量,还取决于其在土壤中的存在形态^[16]. 很多学者都用简单相关分析研究土壤中重金属形态含量与植物体金属含量的关系^[17],但这种方法仅考虑了作物生长介质中金属不同形态对其吸收的影响,并没有把种植作物前后土壤中重金属各种形态的变化与作物吸收联系起来;且简单的相关分析具有一定的局限性^[18],而偏相关分析则可以解决这一问题^[19]. 因此,本研究分析了铜、硒单一和复合污染对其形态转化的影响,并探讨了土壤环境中 Cu-Se 阴阳重金属复合污染对其生物有效性的影响,以期为污染地区植物修复和农业环境保护提供参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤类型为壤土,采自西北农林科技大学试验田,以多点取样法采集耕层(0~20 cm)土壤. 其基本理化性状为: pH 7.75、CEC 23.34 cmol·kg⁻¹、黏粒 39.50%、碳酸钙 55.00 g·kg⁻¹、有机质 16.33 g·kg⁻¹、全氮 1.11 g·kg⁻¹、全硒

0.221 mg·kg⁻¹、全铜含量为 21.53 mg·kg⁻¹. 供试硒为亚硒酸钠(Na₂SeO₃)、铜为硫酸铜(CuSO₄),均为分析纯试剂. 盆栽作物为小白菜(*Brassica chinensis*),品种为秦白 2 号,由西北农林科技大学园艺学院种子公司提供.

1.2 试验设计

根据前期种子发芽率和根长抑制率预实验及已有的研究结果^[20],Cu 和 Se 分别设置为 4 个浓度水平,其中 Cu 浓度依次为 0、200、400、800 mg·kg⁻¹; Se 浓度分别为 0、2.5、10、20 mg·kg⁻¹,采用二因素完全试验设计方案,共 16 个处理,每个处理设置 4 个重复.

具体方法是:取过 5 mm 筛风干土 3 500 g,将 Cu、Se 按换算好的浓度分别以硫酸铜(CuSO₄)和亚硒酸钠(Na₂SeO₃)溶液的形式,均匀喷入土壤并充分混匀,装入内径 15 cm 的塑料盆,补水至田间持水量的 70%. 在培养箱中(25℃,50%湿度)平衡 14 d 后播种. 小白菜种于 2009 年 6 月 15 日,每盆播种 15 粒,待出苗 7 d 后,每盆定苗 8 株. 在通风网室内生长,定期称重浇水,以维持土壤湿度,30 d 后收获.

1.3 测定指标和方法

1.3.1 小白菜体内重金属含量测定

分别收获小白菜的地上、地下部分,然后用蒸馏水冲洗干净,再用吸水纸擦干. 将鲜样在 95℃下杀青 30 min 后,于 65℃干燥箱烘至恒重,测定其地上、地下部的铜和硒含量.

1.3.2 土壤中重金属形态测定

分别在小白菜种植前和收获后采集土壤样品,混匀风干后,过 100 目筛,测定土壤中重金属铜和硒各形态含量. 土壤重金属 Cu 形态分析采用修正的 Tessier 法(1979)和 Shuman 法(1985). 硒的形态分析采用文献[21]的方法,具体形态分级如表 1 所示.

表 1 土壤重金属铜、硒形态测定方法

Table 1 Sequential extraction methods for copper and selenium fractions

编号	Cu 形态		Se 形态	
	形态	分析方法	形态	分析方法
F ₁	交换态(EXE)	0.1 mol·L ⁻¹ NH ₄ HAC 溶液 10 mL,室温下振荡 2 h	水溶态(SOL)	0.25 mol·L ⁻¹ KCl 溶液 10 mL,室温下振荡 1 h
F ₂	碳酸盐结合态(CAB)	1 mol·L ⁻¹ NaAc 溶液 10 mL,室温下同法振荡 2 h	可交换态和碳酸盐结合态(CAB)	0.7 mol·L ⁻¹ pH 5.0 的 KH ₂ PO ₄ 溶液 10 mL,室温下振荡 1 h
F ₃	铁锰氧化物结合态(FMO)	0.1 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl + 0.01 mol·L ⁻¹ HCl,室温下同法振荡 0.5 h	铁锰氧化物结合态(FMO)	2.5 mol·L ⁻¹ HCl 10 mL, 90℃的恒温水浴 50 min
F ₄	有机物结合态(OM)	0.01 mol·L ⁻¹ HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂ 于 85℃的恒温水浴中加热 2 h	有机及硫化物结合态(OM)	5% K ₂ S ₂ O ₈ 溶液 8 mL 和 (1:1) HNO ₃ 2 mL, 90℃的恒温水浴 3 h
F ₅	残渣态(RES)	HNO ₃ -HF-HClO ₄ 消解	残渣态(RES)	HNO ₃ -HClO ₄ 消解

植物样品用 10 mL 体积比为 4:1 的 HNO₃-HClO₄ 混酸消解; 土壤和植物样液中铜用火焰原子吸收光谱法测定, 硒用氢化物发生-原子荧光光谱法测定(北京吉天 AFS-930 双道原子荧光光度计). 土壤理化性质用常规方法测定^[22].

1.4 数据处理分析

使用 Sigmaplot 10.0 和 SPSS 13.0 进行数据分析处理. 同时引入 I_R 参数^[23,24] 表示土壤重金属的转化行为:

$$I_R = \sum_{i=1}^5 (F_i \times i^2) / 25 \tag{1}$$

$$f = \frac{a}{1 + e^{-\frac{x-x_0}{b}}} \tag{2}$$

式(1)中, F 为各形态重金属的百分含量; i 为土壤中重金属形态顺序数($i=1, 2, 3, \dots$); I_R 描述了重金属与土壤结合的紧密程度, 也在一定程度上反映了重金属有效性的 大小, 若土壤重金属仅以可溶态存在, 则 I_R 值最小, 取值为 0.04; 若土壤重金属仅以残渣态存在, 则 I_R 值最大, 取值为 1. 式(2)为 S 型曲线方程, 其中 a 为植物可达到的最大吸收量; x_0 为植物对土壤中重金属吸收最大速率时, 对应的土壤中有 效态重金属的含量, 反映了植物对重金属吸收能力的大小; b 为方程的参数.

2 结果与分析

2.1 复合污染土壤中铜和硒各形态含量变化

2.1.1 土壤中铜形态含量的变化

复合污染土壤中, 铜主要以可交换态(16% ~ 29%)、铁锰氧化物结合态(26% ~ 35%)和残渣态(32% ~ 53%)形式存在, 而单一铜污染土壤中铜则以残渣态最多. 复合污染土壤中, 可交换态、铁锰氧化物结合态铜占总铜的百分含量均高于单一 Cu 污染土壤, 并随外源铜含量升高而增大, 而残渣态铜占总铜的百分含量则随之下降. 复合污染土壤中, 可交换态铜和铁锰氧化物结合态铜百分比含量随外源硒浓度升高而升高, 而有机结合态铜和残渣态铜含量则随之降低, 说明硒可以促进铜向可交换态和铁锰氧化物结合态转化.

种植作物前后土壤中各个形态铜占总铜的百分含量对比可以看出(图 1), 土壤中可交换态铜占总铜的百分比在收获后较种植前下降了 30% ~ 59%, 而铁锰氧化物结合态铜含量却升高了 12% ~ 63%, 有机结合态铜占总铜的百分比增加了 1.6 ~ 7.1 倍, 说明随着铜施入时间的延长和作物对铜的吸收, 外源加入土壤中的铜向铁锰氧化物结合态和有机结合态转化.

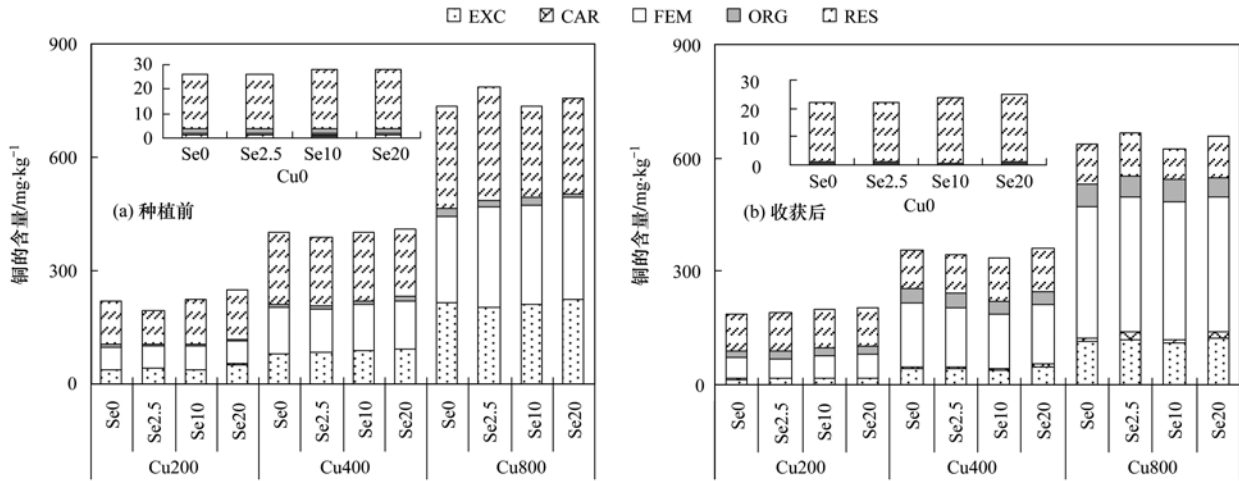


图1 小白菜种植前后土壤中铜的各形态含量

Fig. 1 Copper speciation contents in soil before and after planting pakchoi

2.1.2 土壤中硒形态含量的变化

单一硒污染和复合污染处理, 硒主要以可交换态及碳酸盐结合态存在, 占总硒量的 51% ~ 71%; 其余 4 种形态百分比差异不大(图 2). 对于单一硒污染土壤, 土壤中水溶态硒、可交换态及碳酸盐结合态硒、铁锰氧化物结合态硒占总硒的百分比随着

外源硒浓度升高而增大, 而有机结合态硒和残渣态硒占总硒的百分含量则随之降低. 复合污染土壤中, 水溶态、可交换态及碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态硒百分比含量随外源铜浓度升高而升高, 而有机结合态、残渣态硒则随之降低, 说明铜可以促进硒向水溶态、可交换态及碳酸盐结合态、铁锰氧化

物结合态转化.

小白菜种植前后土壤中水溶态硒和有机结合态硒占总硒的百分含量分别下降了 7.3% ~ 66.7% 和 4.36% ~ 81.5%, 而可交换态及碳酸盐结合态、铁

锰氧化物结合态则分别增加了 9% ~ 16% 和 60% ~ 191%. 说明随施入硒时间延长和作物对硒的吸收, 外源施入的硒向可交换态及碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态转化.

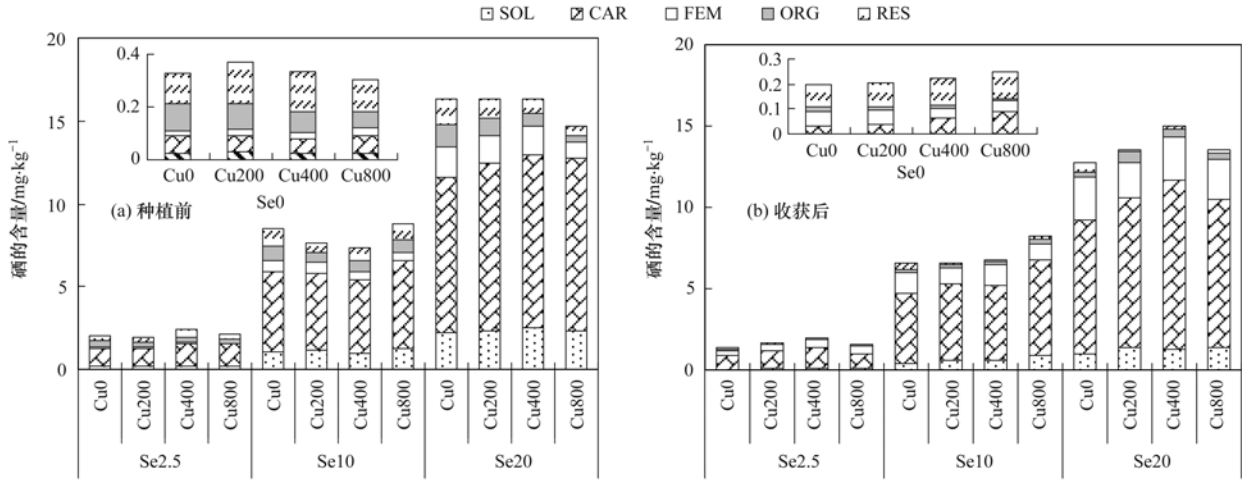


图 2 小白菜种植前后土壤中硒的各形态含量

Fig. 2 Selenium speciation contents in soil before and after planting pakchoi

2.2 复合污染土壤中铜、硒与土壤的结合强度

为了定量地描述重金属与土壤的相对结合强度进一步来反映其有效性大小, 本研究分别计算了不同处理土壤中铜和硒结合强度指数 I_R (见表 2). I_R 值低表明重金属主要以交换态和不稳定态存在, I_R 值高表明大部分重金属以残渣态存在. 小白菜种植前后土壤铜的 I_R 值与施入的外源硒浓度无关, 均随外源铜的升高而逐渐降低, 最大降幅可达 54.6% (Cu800); 以不施铜处理的

土壤的 I_R 最高 (种植前、后分别为 0.91 和 0.97). 对比作物种植前后土壤铜的 I_R 值不难看出, 当土壤中 $Cu \leq 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 伴随着小白菜对铜吸收使得土壤中可交换态铜含量显著下降 (图 1), 从而使得铜的 I_R 值增大; 而当 $Cu \geq 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 并没有引起土壤可交换态铜含量下降 (图 1), 反映在土壤 I_R 值较种植前反而下降. 同等的铜浓度下, 土壤铜的 I_R 值随外源硒浓度的增加呈下降的趋势.

表 2 小白菜种植前后土壤中铜和硒的 I_R 值¹⁾

Table 2 I_R values of Cu and Se in soil before and after planting pakchoi

处理编号	种植前				收获后			
	Cu0	Cu200	Cu400	Cu800	Cu0	Cu200	Cu400	Cu800
Cu	Se0	0.91 ± 0.028 ^a	0.65 ± 0.019 ^b	0.61 ± 0.018 ^{cde}	0.51 ± 0.015 ^f	0.97 ± 0.028 ^a	0.7 ± 0.020 ^b	0.53 ± 0.015 ^c
	Se2.5	0.91 ± 0.026 ^a	0.59 ± 0.017 ^b	0.6 ± 0.018 ^{de}	0.53 ± 0.015 ^{fg}	0.97 ± 0.026 ^a	0.7 ± 0.017 ^b	0.54 ± 0.016 ^{cd}
	Se10	0.91 ± 0.027 ^a	0.65 ± 0.019 ^{bc}	0.58 ± 0.017 ^{de}	0.48 ± 0.014 ^g	0.97 ± 0.027 ^a	0.68 ± 0.019 ^b	0.57 ± 0.017 ^{cd}
	Se20	0.91 ± 0.025 ^a	0.63 ± 0.018 ^{cd}	0.57 ± 0.017 ^e	0.48 ± 0.014 ^g	0.97 ± 0.029 ^a	0.68 ± 0.020 ^b	0.55 ± 0.016 ^d
Se	Se0	0.62 ± 0.015 ^a	0.65 ± 0.019 ^a	0.66 ± 0.019 ^b	0.6 ± 0.018 ^c	0.65 ± 0.019 ^a	0.64 ± 0.019 ^a	0.62 ± 0.018 ^b
	Se2.5	0.38 ± 0.011 ^d	0.37 ± 0.011 ^d	0.38 ± 0.014 ^d	0.33 ± 0.009 ^e	0.28 ± 0.008 ^d	0.27 ± 0.008 ^{de}	0.26 ± 0.007 ^{ef}
	Se10	0.31 ± 0.009 ^f	0.26 ± 0.007 ^g	0.29 ± 0.008 ^g	0.28 ± 0.008 ^g	0.24 ± 0.007 ^g	0.24 ± 0.007 ^g	0.22 ± 0.006 ^h
	Se20	0.29 ± 0.008 ^h	0.25 ± 0.007 ^h	0.23 ± 0.006 ⁱ	0.2 ± 0.006 ^j	0.21 ± 0.006 ^{hi}	0.21 ± 0.006 ^{hi}	0.2 ± 0.006 ⁱ

1) 每一列采用 Duncan 法进行多重比较, 不同字母表示 5% 显著水平

小白菜种植前后土壤中硒的 I_R 值均随外源硒浓度的升高而降低, 最大降幅可达 71.3%, 而随外源铜的浓度升高变化不一. 种植前土壤硒的 I_R 值只在外源铜最高浓度处理 (Cu800) 时下降, 但是差异不显著; 收获后的土壤中, 除不施硒处理外, 其它

所有处理土壤硒的 I_R 值均与外源的铜和硒浓度无关, 趋于一个常数. 当土壤中 $Se \leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 以 Cu400 处理下土壤硒的 I_R 值最大; 而当 Se 为 20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 土壤硒的 I_R 值随外源 Cu 浓度升高而下降.

2.3 复合污染土壤中铜和硒的生物有效性

土壤中金属形态的分布和重金属与土壤的结合强度都不同程度地反映了土壤中各金属有效性的

现出来. 小白菜地上、地下部铜和硒的含量, 分别随外源铜、硒浓度增大而升高(图3). 复合污染土壤中, $\text{Cu} \leq 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 可以促进小白菜对硒的吸收; 而 $\text{Se} \leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 则可以促进铜的吸收.

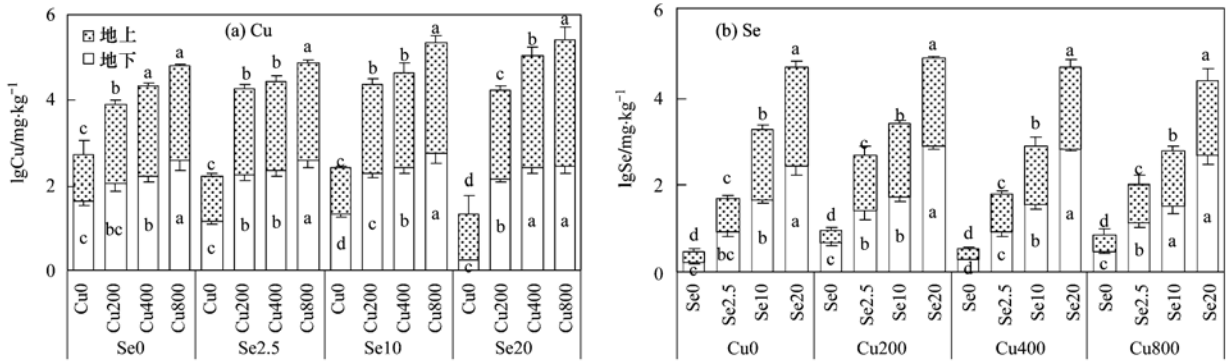


图3 铜硒复合污染对小白菜 Cu、Se 吸收量的影响

Fig. 3 Effects of Cu and Se co-contamination on the uptake of Cu and Se by pakchoi

将土壤中 Cu、Se 的 I_R 值与小白菜体内 Cu、Se 含量做相关分析, 结果如表 3. 由表 3 可以看出, 种植前和收获后土壤 Cu、Se 的 I_R 值与小白菜体内 Cu、Se 的含量均达到显著相关 ($P < 0.05$), 说明土壤中 Cu、Se 的 I_R 值的变化与小白菜体内对应的 Cu、Se 含量变化趋势一致, 可以用于表征土壤的生物有效性. 为进一步探讨土壤铜、硒各形态对小白菜生物有效性的影响, 分别将种植前、收获后土壤铜、硒各形态含量及种植前后各形态变化量与小白菜体内铜、硒含量做偏相关分析, 结果见表 4. 其中,

用种植前土壤中 5 种形态的铜、硒含量减去收获后各对应形态的值代表小白菜生长过程中各个形态铜和硒的改变量.

表3 土壤 I_R 值与小白菜体内 Cu、Se 含量相关系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficient between soil I_R value and the concentration of Cu and Se in pakchoi

相关系数	铜		硒	
	前	后	前	后
地上	-0.631 **	-0.647 **	-0.531 *	-0.552 *
地下	-0.852 **	-0.884 **	-0.542 *	-0.539 *

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$; $n = 16$, 下同

表4 不同铜、硒形态的生物有效性¹⁾

Table 4 Bioavailability of different speciation of Cu and Se

偏相关 系数		种植前					收获后					变化量				
		F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	ΔF ₁	ΔF ₂	ΔF ₃	ΔF ₄	ΔF ₅
地上部	铜	-0.162	-0.101	0.494	-0.567	-0.328	0.490	-0.519	0.839 **	-0.561	0.563	0.617 *	-0.388	0.439	-0.270	-0.232
	硒	-0.094	0.037	0.513	0.544	-0.497	0.116	-0.310	0.480	0.315	0.564	0.795 **	0.463	0.477	0.678 *	-0.113
地下部	铜	-0.146	0.009	0.321	0.569	-0.237	-0.309	-0.134	0.287	-0.058	0.103	0.877 **	0.683 *	0.557	0.678 *	-0.523
	硒	-0.541	0.482	0.517	-0.296	0.091	-0.007	-0.415	0.682 *	0.560	-0.496	0.796 **	0.011	0.315	0.872 **	0.528

1) F₁~F₅ 分别代表种植前、后土壤中 5 种形态铜、硒含量, ΔF₁~ΔF₅ 表示种植前、后做差得到的 5 种形态铜、硒变化量

由表 4 可以看出, 小白菜体内铜、硒含量与土壤铜、硒各形态在种植前后的变化量相关性较好, 而与种植前或收获后各形态含量间相关较差, 说明小白菜种植前和收获后的各形态变化量能更好地反映土壤铜、硒的生物有效性. 小白菜地上、地下部 Cu 含量与种植前后土壤可交换态 Cu 含量的变化量间呈显著正相关 ($P < 0.05$), 这也与图 1 中铜的可交换态减少相一致. 另外, 小白菜地下部 Cu 含量还与种植前后土壤碳酸盐结合态、有机结合态 Cu 含量的变化量成正相关, 这是因为植物根系分泌物促

进了重金属由其它形态向作物易吸收利用形态的转化^[23]. 小白菜地上、地下部 Se 含量与土壤中可溶态 Se 和有机结合态 Se 的变化量间呈显著正相关 ($P < 0.05$), 这也与图 2 中小白菜种植作物前后土壤中可溶态和有机结合态 Se 含量大幅下降相一致.

表 5 给出的是小白菜地上和地下部 Cu、Se 含量与土壤有效 Cu、Se 含量之间的 S 型曲线方程的拟合结果. 对于铜而言, 复合污染处理的地上部 x_0 和 a 值均随外源硒浓度升高而增大, 说明硒的存在阻碍了小白菜地上部分对铜的吸收; 地下部 x_0

和 a 值均随外源硒浓度升高呈而先升高后降低趋势,且 x_0 和 a 值均在 Se10 处达到最大,说明适量的硒($\leq 10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)可以促进小白菜地下部对铜的吸收,但过量的硒则抑制其吸收.

对于硒而言,复合污染处理中,地上、地下部的 x_0 值均高于单一硒处理,说明外源铜抑制了小白菜

对硒的吸收.小白菜地上和地下 a 值变化不同,地上部 a 值随外源铜浓度升高呈先降低后升高趋势;与此相反,地下部 a 值随外源铜浓度升高呈先高升后降低趋势,说明适量的铜($\leq 200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)可以促进地上部对硒的吸收,而超过这一浓度,则会产生抑制作用.

表 5 小白菜体内 Cu、Se 含量与土壤中有效态 Cu、Se 的 S 型曲线拟合参数¹⁾

Table 5 Parameters estimated by S curve fitting between Cu, Se content in pokchoi and available Cu, Se content in soil

处理		地上				地下			
		R^2	a	b	x_0	R^2	a	b	x_0
铜	Se0	0.972	167.09	12.18	20.86	0.984	457.02	36.33	67.65
	Se2.5	0.902	196.38	19.56	28.04	0.988	351.48	20.66	30.98
	Se10	0.973	411.45	19.60	42.37	0.970	560.82	18.54	37.78
	Se20	0.998	924.25	15.84	50.57	0.996	258.78	3.96	18.59
硒	Cu0	0.999	189.61	0.134	0.56	0.999	283.669	0.156	0.65
	Cu200	0.987	103.60	0.26	0.65	0.999	4126.23	0.30	6.84
	Cu400	0.997	100.97	0.29	0.99	0.999	5262.54	0.22	5.41
	Cu800	0.984	428.12	0.44	9.41	0.998	2284.12	0.17	4.39

1) $n = 16, P < 0.05$

3 讨论

土壤重金属形态受土壤 pH 值、电导率、氧化还原电位、有机质和微生物活性等多方面因素的影响^[7]. 本研究发现外源铜和硒进入土壤后分别以铁锰氧化物结合态和可交换态及碳酸盐结合态存在. 铜在土壤中并不是以单纯的离子态存在,大部分被铁铝氧化物吸附形成 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 或者 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Al}$ 形式^[4]. Luo 等^[25] 研究发现,在铜污染土壤中,以铁锰氧化物结合态铜含量最高;而未污染土壤中,则以残渣态铜含量最高. 许超等^[17] 发现,酸性矿区土壤中 Cu 以残渣态和可还原态为主. Se^{4+} 易被土壤黏土矿物复合体所吸收或结合^[26],故在土壤中的可交换态及碳酸盐结合态硒百分含量最高^[20,24].

本研究发现,种植作物后,土壤中铁锰氧化物结合态 Cu 含量却升高了 12% ~ 63%,有机结合态铜含量增加了 1.6 ~ 7.1 倍,而可交换态及碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态硒则分别增加了 9% ~ 16% 和 60% ~ 191%. 其原因是,外源重金属进入土壤后,会迅速被土壤表面所吸附,形成可交换态,然后缓慢的向稳定的其他形态转化^[27]. 土壤中外源添加的重金属在不同固相的分布是一个多级反应过程^[28];重金属最先由土壤表面的快速的配位吸附作用被固定,这种吸附作用是由土壤液相向土壤颗粒的表层和带负电荷的有机质所形成的浓度梯度差产生;随后,由表层进一步吸附到内层的碳酸盐、铁

锰氧化物和矿物晶格上. 随着施入时间的增长,铜由可交换态向稳定态(如有机结合态和还原态)转化^[29],外源添加的亚硒酸盐在土壤中也由水溶态转化为其他形态^[24].

Han 等^[23] 于 2004 年提出 I_R 值的计算方法,而后有研究^[30] 将其应用于单一及复合污染中,并提出 I_R 值可以在一定程度上反映重金属的有效性. 事实上,土壤中重金属不稳定态(例如可交换态)含量越多,其生物有效性也就越高,对应的 I_R 值也就越低,反之亦然. 本研究发现,铜和硒的 I_R 值均随外源重金属浓度升高而减小. 这是因为,在自然土壤中,重金属多被固定在土壤固相内部,很难释放出来,其 I_R 值也就较高^[23];而当高浓度的外源重金属进入土壤中后,多以与土壤结合程度较差的形态存在^[27],因此 I_R 值会降低. 实验还发现,土壤中铜、硒的 I_R 值与小白菜体内铜、硒含量呈显著正相关($P < 0.05$),说明 I_R 值可以用于表征土壤重金属的生物有效性,王松山等^[24] 的研究也证实了这一点.

当土壤中重金属以水溶交换态和有机结合态存在时,易于为植物吸收利用而转运到地上部分^[27];但以铁锰氧化物结合态和残渣态存在时,植物可利用性较差^[31]. 本研究发现,土壤可交换态和有机结合态的铜、硒的变化量与小白菜体内铜、硒含量呈显著相关,说明这两个形态的铜、硒具有较高的生物有效性,这也与植物根系分泌的有机物,与土壤中重金属发生络合作用,进而形成弱的有机结合态金属,较容易被植物吸收有关^[23,31].

王松山^[24]和 Liu^[32]等都使用了 Monod 方程来研究植物对重金属的吸收规律,但是 Monod 方程的曲线斜率不断减小,认为生物对重金属的吸收速率是递减的。但事实上,多数金属在低浓度时,对生物生长是有促进作用的,生物对重金属的吸收,并不是速率递减的过程^[33]。因为,当外源重金属浓度较低时,植物吸收速率随外源重金属浓度升高而不断升高,达到最大吸收速率后,随着外源金属浓度的升高,会对植物产生毒害作用,进而植物吸收速率开始降低,最后趋于平稳。因而 S 型曲线更适合用于描述生物对重金属的吸收规律。李珊等^[34]研究也发现复合污染的指标符合 S 型曲线。本研究对实验数据的 S 型曲线拟合结果与吸收量和 I_R 值相吻合,说明 S 型曲线适用于复合污染对生物的影响研究。

4 结论

(1)施加外源铜硒污染物后(14 d),铜主要以铁锰氧化物结合态存在,硒则以可交换态及碳酸盐结合态存在。小白菜收获后,土壤中的铜向有机结合态转化,而硒向铁锰氧化物结合态转化。

(2)小白菜种植前后,土壤铜的结合强度指数(I_R 值)均随外源铜、硒浓度的升高而下降,土壤硒的结合强度指数(I_R 值)与土壤铜的浓度无关,随外源硒浓度的升高而降低。S 型曲线拟合方程表明,适量的硒($\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)可以促进小白菜对铜的吸收,适量的铜($\leq 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)也能促进小白菜对硒的吸收。

(3)土壤的 Cu、Se 的 I_R 值与小白菜体内 Cu、Se 含量呈显著负相关($P < 0.05$),小白菜种植前后土壤中可交换态和有机结合态铜和硒的变化量与小白菜地上、地下含量也呈显著相关($P < 0.05$)。因此,土壤元素的 I_R 值和作物种植前后该元素形态的变化量均可作为评价重金属生物有效性的指标。

参考文献:

- [1] 徐明岗, 张茜, 孙楠. 不同养分对磷酸盐固定的污染土壤中铜锌生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(7): 2053-2058.
- [2] Xiong X, Li Y X, Li W, *et al.* Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, **54**(11): 985-990.
- [3] He M M, Tian G M, Liang X Q. Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **163**(2-3): 671-677.
- [4] Rosen B P, Liu Z J. Transport pathways for arsenic and selenium: a minireview[J]. Environment International, 2009, **35**(3): 512-515.
- [5] 薛瑞玲, 梁东丽, 王松山, 等. 外源亚硒酸盐和硒酸盐在土壤中的价态转化及其生物有效性[J]. 环境科学, 2010, **32**(6): 1726-1733.
- [6] Bañuelos G S, Lin Z Q. Phytoremediation management of selenium-laden drainage sediments in the San Luis Drain: a greenhouse feasibility study [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2005, **62**(3): 309-316.
- [7] Eich-Greatorex S, Sogn T A, Øgaard A F, *et al.* Plant availability of inorganic and organic selenium fertiliser as influenced by soil organic matter content and pH[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2007, **79**: 221-231.
- [8] Fordyce F M, Zhang G D, Green K, *et al.* Soil, grain and water chemistry in relation to human selenium-responsive diseases in Enshi District China[J]. Applied Geochemistry, 2000, **15**(1): 117-132.
- [9] 杜前进, 张永发, 唐树梅, 等. 水稻不同品种在海南富硒土壤中硒的吸收和分配机理[J]. 中国土壤与肥料, 2009, (6): 37-40.
- [10] Lim T T, Goh K H. Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction; implication on soil cleanup[J]. Chemosphere, 2005, **58**(1): 91-101.
- [11] Huang S S, Hua M, Feng J S, *et al.* Assessment of selenium pollution in agricultural soils in the Xuzhou District, Northwest Jiangsu, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(4): 481-487.
- [12] Huang Y Z, Hu Y, Liu Y X. Combined toxicity of copper and cadmium to six rice genotypes (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(5): 647-653.
- [13] Wang J, Zhang C B, Jin Z X. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulownia fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China[J]. Geoderma, 2009, **148**(3-4): 299-306.
- [14] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 新型杂化材料钝化修复镉铅复合污染土壤的效应与机制研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(2): 581-588.
- [15] Huang Y Z, Hu Y, Liu Y. Heavy metal accumulation in iron plaque and growth of rice plants upon exposure to single and combined contamination by copper, cadmium and lead[J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, **29**(6): 320-326.
- [16] 谢小进, 康建成, 李卫江, 等. 上海宝山区农用土壤重金属分布与来源分析[J]. 环境科学, 2010, **31**(3): 768-774.
- [17] 许超, 夏北成, 吴海宁, 等. 酸性矿山废水污灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 900-906.
- [18] 叶林春, 张青松, 蒋小军, 等. 矿区植物假繁缕对铅、锌积累特性的研究[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(2): 239-245.
- [19] 程东祥, 张玉川, 马小凡, 等. 长春市土壤重金属化学形态与土壤微生物群落结构的关系[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(4): 1279-1285.

- [20] 吴雄平. 石灰性土壤中硒的形态变化及其生物有效性研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2009.
- [21] 瞿建国, 徐伯兴, 龚书椿. 连续浸提技术测定土壤和沉积物中硒的形态[J]. 环境化学, 1997, **16**(3): 277-283.
- [22] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [23] Han F X, Su Y B, Sridhar B B M, *et al.* Distribution, transformation and bioavailability of trivalent and hexavalent chromium in contaminated soil[J]. Plant and Soil, 2004, **265**(1-2): 243-252.
- [24] 王松山, 吴雄平, 梁东丽, 等. 不同价态外源硒在石灰性土壤中的形态转化及其生物有效性[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(12): 2499-2505.
- [25] Luo Y M, Jiang X J, Wu L H, *et al.* Accumulation and chemical fractionation of Cu in a paddy soil irrigated with Cu-rich wastewater[J]. Geoderma, 2003, **115**(1-2): 113-120.
- [26] Hawkesford M J, Zhao F J. Strategies for increasing the selenium content of wheat[J]. Journal of Cereal Science, 2007, **46**(3): 282-292.
- [27] McLaughlin M J. Ageing of metals in soils changes bioavailability [J]. Environmental Risk Assessment, 2001, (4): 1-6.
- [28] Tang X Y, Zhu Y G, Cui Y S, *et al.* The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China[J]. Environment International, 2006, **32**(5), 682-689.
- [29] Lu A X, Zhang S Z, Qin X Y, *et al.* Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**(2): 173-178.
- [30] 王丹, 魏威, 梁东丽, 等. 土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 3313-3320.
- [31] 张维碟, 林琦, 陈英旭. 不同 Cu 形态在土壤-植物系统中的可利用性及其活性诱导[J]. 环境科学学报, 2003, **23**(5): 376-381.
- [32] Liu X L, Zhang S Z, Sha X Q. Combined toxicity of cadmium and arsenate to wheat seedlings and plant uptake and antioxidative enzyme responses to cadmium and arsenate co-contamination [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, **68**(2): 305-313.
- [33] Redjala T, Sterckeman T, Morel J L. Cadmium uptake by roots: contribution of apoplast and of high-and low-affinity membrane transport systems[J]. Environmental and Experimental Botany, 2009, **67**(1): 235-242.
- [34] 李珊, 程舟, 杨晓伶, 等. 镉与锌复合污染对栝楼幼苗生理特性的影响[J]. 西北植物学报, 2007, **27**(6): 1191-1196.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-qiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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