

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第10期

Vol.34 No.10

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京地区大气气溶胶 PM _{2.5} 中稳定碳同位素组成研究	吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 孙德玲, 卢霞, 姜文娟 (3727)
太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析	胡冬梅, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 韩锋, 刘效峰, 冀豪栋, 张鹏九 (3733)
交通与气象因子对不同粒径大气颗粒物的影响机制研究	罗娜娜, 赵文吉, 晏星, 官兆宁, 熊秋林 (3741)
公交车燃用生物柴油的颗粒物排放特性	楼狄明, 陈峰, 胡志远, 谭丕强, 胡炜 (3749)
兰州及其周边区域大气降水 δ ¹⁸ O 特征及其水汽来源	陈粉丽, 张明军, 马潜, 李小飞, 王圣杰, 李菲 (3755)
天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区气溶胶水溶性离子变化特征及来源分析	岳晓英, 李忠勤, 张明军, 周平, 樊晋 (3764)
O ₃ /H ₂ O ₂ 氧化苯乙烯气体性能及机制	何觉聪, 黄倩茹, 叶杞宏, 罗雨薇, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (3772)
马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪	关晖, 肖化云, 朱仁果, 郑能建, 瞿玲露 (3777)
江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究	李男, 肖化云, 陈永忠, 周丹, 罗笠, 吴代敏 (3782)
辽河流域非点源污染空间特征遥感解析	王雪蕾, 蔡明勇, 钟部卿, 姚延娟, 殷守敬, 吴迪 (3788)
景观带尺度高寒区水文特征时空变化规律研究	杨永刚, 胡晋飞, 肖洪浪, 邹松兵, 尹振良 (3797)
金普湾海域表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	游丽丽, 宗海波, 张淑芳, 尹国宇, 李涛, 侯立军 (3804)
崇明东滩湿地干湿交替过程脲酶活性变化初探	韩建刚, 曹雪 (3810)
FDA 水解酶分析法表征近海泥滩微生物活性	刘叶, 邹立, 刘陆, 高冬梅 (3818)
中国东北主要河流沉积物中多溴二苯醚的含量状况及生态风险分析	袁海峰, 成杭新, 赵传冬, 刘应汉, 杨柯, 李括, 彭敏, 刘飞 (3825)
深圳大鹏湾海域表层沉积物和生物体中多环芳烃残留及其风险评价	孙闰霞, 柯常亮, 谷阳光, 卢腾腾, 杜飞雁, 马胜伟, 林钦 (3832)
PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源	边璐, 李田, 侯娟 (3840)
三峡库区蓄水初期大宁河重金属食物链放大特征研究	余杨, 王雨春, 周怀东, 高博, 赵高峰 (3847)
小型封闭水体环境因子与叶绿素 a 的时空分布及相关性研究	李飞鹏, 张海平, 陈玲 (3854)
太湖氮、磷自净能力的实验与模型模拟	韩涛, 翟淑华, 胡维平, 张红举, 李钦钦 (3862)
湖泊疏浚方式对内源释放影响的模拟研究	陈超, 钟继承, 范成新, 孔明, 余居华 (3872)
水体/底泥生物基城市河道富营养化水体修复试验研究	周慧华, 宋晓光, 吴革, 谢鑫源 (3879)
底泥调控剂对感潮河涌沉积物中重金属的影响	区凤荏, 孙国萍, 许玫英 (3888)
区域水化学条件对淮南采煤沉陷区水域沉积物磷吸附特征的影响研究	易齐涛, 孙鹏飞, 谢凯, 曲喜杰, 王婷婷 (3894)
4 种人工湿地填料的 f2 噬菌体吸附特性	陈迪, 郑祥, 魏源送, 杨勇 (3904)
稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究	纪莹雪, 王凤贺, 张帆, 张艳红, 王国祥, 顾中铸 (3912)
紫外辐射对腐殖酸化学稳定性影响机制研究	王文东, 周礼川, 丁真真, 王洪平, 孙学军 (3921)
基于石墨烯载体的铁基材料制备及除砷性能比较	朝木尔乐格, 冯流, 霍艳霞 (3927)
nTiO ₂ 在水中的分散沉降行为研究	陈金媛, 方金凤, 魏秀珍 (3933)
微生物-铁氧化物交互作用对黄土中砷活化迁移的影响	谢芸芸, 陈天虎, 周跃飞, 谢巧勤 (3940)
两性离子在聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜表面接枝改性的研究	周桂花, 肖峰, 肖萍, 王东升, 段晋明, 石健, 臧莉 (3945)
化粪池排口处土壤对典型农户生活污水氮素污染物的消减测算研究	周锋, 王文林, 王国祥, 马久远, 万寅婧, 唐晓燕, 梁斌, 季斌 (3954)
珠江三角洲典型集约化猪场废水污染特征及风险评价	李文英, 彭智平, 于俊红, 黄继川, 徐培智, 杨少海 (3963)
污泥堆肥草坪基质利用对草坪生长及土壤和水环境的影响	金树权, 周金波, 陈若霞, 林斌, 王德耀 (3969)
活性污泥絮体粒径分布与分形维数的影响因素	李振亮, 张代钧, 卢培利, 曾善文, 杨永浩 (3975)
不同恢复方式对硝化颗粒污泥活性的影响	郭秀丽, 高大文, 卢健聪 (3981)
生物陶粒反应器的氨自养反硝化研究	陈丹, 王弘宇, 宋敏, 杨开, 刘晨 (3986)
亚高山草甸土壤呼吸的空间异质性研究	严俊霞, 李君剑, 李洪建, 张义辉 (3992)
SiB3 模式对作物区 CO ₂ 通量的模拟研究	张庚军, 卢立新, 蒋玲梅, 蒋磊, Ian Baker (4000)
缙云山土地利用方式对土壤活性有机质及其碳库管理指数的影响	徐鹏, 江长胜, 郝庆菊, 祝滔 (4009)
典型农业城市街道灰尘重金属特征及其环境风险评价: 以许昌市为例	闫慧, 陈杰, 肖军 (4017)
苏州、无锡和南通道路灰尘中的多溴联苯醚和多氯联苯	史双昕, 董亮, 李玲玲, 张辉, 李斯明, 张天野, 黄业茹 (4024)
废旧汽车拆解区土壤中多环芳烃垂向分布特性	吴彦瑜, 胡小英, 洪鸿加, 彭晓春 (4031)
铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究	王旌, 罗启仕, 张长波, 谈亮, 李旭 (4036)
典型磺胺类抗生素在土柱中的淋溶规律研究	李曼, 陈卫平, 魏福祥, 焦文涛 (4042)
3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中运移行为研究	方婧, 余博阳 (4050)
多孔介质中 NAPLs 流体毛细管指进形态及分形表征	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4058)
毛竹入侵对常绿阔叶林主要树种的化感作用研究	白尚斌, 周国模, 王懿祥, 梁倩倩, 陈娟, 程艳艳, 沈蕊 (4066)
珠江口典型水产养殖区抗生素抗性基因污染的初步研究	梁惜梅, 袁湘平, 施震 (4073)
江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价	刘洋, 付强, 高军, 徐网谷, 殷波, 曹亚乔, 秦卫华 (4081)
铜胁迫对不同基因型谷子幼苗基因组 DNA 多态性的影响	张义贤, 付亚萍, 肖志华, 张喜文, 李萍 (4090)
利用高通量测序对封存 CO ₂ 泄漏情景下土壤细菌的研究	田地, 马欣, 李玉娥, 查良松, 伍洋, 邹晓霞, 刘爽 (4096)
酸性矿山废水区域废矿石中真核生物多样性分析	李思远, 郝春博, 王丽华, 吕铮, 张丽娜, 刘莹, 冯传平 (4105)
十溴联苯醚降解菌的特性及功能蛋白初步分析	常晶晶, 尹华, 秦华明, 叶锦韶, 彭辉, 宋小飞 (4112)
硒对水稻吸收积累和转运锰、铁、磷和硒的影响	胡堂, 黄益宗, 黄艳超, 刘云霞, 梁建宏 (4119)
外源铁对不同番茄品种生理特性、镉积累及化学形态的影响	刘俊, 周坤, 徐卫红, 陈惠, 张明中, 江玲, 杨芸, 王崇力, 熊治庭 (4126)
电子废物排放持久性有毒污染物的控制政策分析	李力, 吕永龙, 王铁宇 (4132)
《环境科学》征稿简则 (3926) 《环境科学》征订启事 (4057) 信息 (3878, 3953, 3999, 4041)	

3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中运移行为研究

方婧, 余博阳

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 采用实验室柱淋溶方法, 考察了纳米 CeO_2 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 材料在不同土壤中的运移行为, 分析了纳米材料在土壤中运移能力与土壤性质的相关性, 并采用胶体运移动力学模型估算了纳米材料在土壤中的最远运移距离。结果表明, 纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 在试验的大部分土壤中有很强的运移能力, 而纳米 Al_2O_3 仅在试验的酸性土壤中有较强的运移能力, 在其他土壤中几乎被全部截留。纳米材料在土壤中运移的机制非常复杂, 静电作用、土壤表面电荷异质性、团聚作用、张力作用 (straining) 以及过滤熟化作用 (ripening) 均对纳米材料的运移有着重要的影响。纳米 CeO_2 的运移能力与土壤 Zeta 电位显著负相关; 纳米 TiO_2 的运移能力与土壤黏粒含量显著负相关, 与土柱渗透系数显著正相关; 纳米 Al_2O_3 的运移能力与土壤 pH 显著负相关, 与土柱渗透系数显著正相关。模型估算的纳米 CeO_2 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 在试验土壤中的最远运移距离分别为 52 ~ 69 043、31 ~ 332 和 $< 10 \sim 5\ 722$ cm。纳米材料在一些土壤中的最远运移距离远远大于 30 cm 表层土壤的深度, 意味着纳米材料在这些土壤中有向深层土壤运移的可能。

关键词: 纳米 CeO_2 ; 纳米 TiO_2 ; 纳米 Al_2O_3 ; 土壤; 运移

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)10-4050-08

Transport Behaviors of Metal Oxide Nanomaterials in Various Soils

FANG Jing, YU Bo-yang

(School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Transport behaviors of nano- CeO_2 , nano- TiO_2 and nano- Al_2O_3 materials in various soils were investigated by column leaching experiment. The relationship between transportability of nanomaterials and soil properties was analyzed and potential transport distances of nanomaterials in soils were estimated by applying the colloid migration dynamic model. The result shows that both nano- CeO_2 and nano- TiO_2 have strong mobility in most of tested soils. While nano- Al_2O_3 is almost completely retained in most of tested soils except acidic soil, in which nano- Al_2O_3 shows relatively strong transportability. The transport mechanisms of nanomaterials in soils are very complicated. Among electrostatic interaction, soil surface charge heterogeneities, aggregation, straining and ripening, each of them plays an important role in the transport of nanomaterials. The transportability of nano- CeO_2 is negatively correlated with soil Zeta potential, while that of nano- TiO_2 is negatively correlated with soil clay content, and positively correlated with soil permeability coefficients. The transportability of nano- Al_2O_3 is negatively correlated with soil pH, and positively correlated with soil permeability coefficients. The estimated maximum transport distances of nano- CeO_2 , nano- TiO_2 and nano- Al_2O_3 materials in soils were 52-69 043 cm, 31-332 cm and $< 10 \sim 5\ 722$ cm, respectively. The estimated potential transport distances of nanomaterials in some soils are far more than the surface soil depth of 30 cm, indicating severe risks to deeper soil layers would potentially occur in these soils.

Key words: nano- CeO_2 ; nano- TiO_2 ; nano- Al_2O_3 ; soil; transport

纳米材料巨大的生产、使用和消耗将不可避免地导致越来越多的纳米材料进入环境。纳米材料潜在的人类健康风险和环境安全问题已成为人们密切关注的热点问题^[1]。研究者们普遍发现纳米材料在环境介质中的存在形态、移动能力和分布浓度将直接影响它们的生物有效性和毒性^[2]。因此, 纳米材料在环境介质中运移特性的研究是纳米材料风险评价必不可少的重要组成部分。

近年来, 人们对纳米材料在饱和多孔介质中的运移、截留和沉积行为进行了广泛的研究^[3~13]。Lecoanet 等^[6]研究了不同纳米材料在玻璃珠柱子中的移动能力, 发现表面活性剂悬浮的纳米碳管和富勒烯醇几乎能够全部穿透柱子, 其模型估算的最远

迁移距离大于 10 m。纳米材料在介质中的移动能力受到流速、溶液 pH、离子强度、腐殖酸、表面活性剂、颗粒粒径等多种因素的影响^[7~10]。Ben-Moshe 等^[11]发现在饱和玻璃珠介质中, 几种金属氧化物纳米颗粒运移能力的大小顺序是纳米 TiO_2 > 纳米 CuO > 纳米 Fe_3O_4 > 纳米 ZnO , 腐殖酸能够显著提高所有金属氧化物纳米材料在介质中的运移能力。Li 等^[8]研究指出在溶液中性 and 碱性的条件下纳米 CeO_2 能够在多孔介质中较好地运移, 而在酸性和较高离子强度条件下, 纳米 CeO_2 被介质显著

收稿日期: 2013-01-07; 修订日期: 2013-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21007057)

作者简介: 方婧 (1982 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米材料在土壤中迁移, E-mail: rceesfangjing@126.com

截留. 但是,需要指出的是以往的研究大多局限于规则多孔介质,如石英砂或玻璃珠等填充柱,与实际的环境介质如土壤和沉积物有显著的差别. 土壤是由气、液、固组成的复杂三相体系,土壤性质如颗粒大小、表面积、电荷行为、矿物类型和有机质都将影响纳米材料的团聚和运移. 纳米材料在土壤中的运移将发生比规则介质中更加复杂的物理化学作用. 目前,关于纳米材料在实际土壤介质中运移行为的研究甚少. Fang 等^[12]研究了纳米 TiO₂ 在中国 12 个典型土壤中的运移行为,发现纳米 TiO₂ 能够在部分土壤中大比例穿透,模型估算的纳米 TiO₂ 在土柱中运移的最远距离为 41.3 ~ 370 cm,而在某些土壤中纳米 TiO₂ 几乎被全部截留. Zhang 等^[13]研究指出富勒烯纳米颗粒在饱和石英砂和砂土壤中的运移行为有显著差别,这归因于土壤粗糙不规则的颗粒形态和土壤极大的组成异质性.

因此,本研究选取纳米 CeO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 材料作为典型金属氧化物纳米材料的代表,选取采自全国不同省份的 9 个土壤作为环境介质,比较分析了不同纳米材料在饱和土壤介质中的运移行为,探讨了土壤性质与纳米材料运移特性之间的关系,并通过胶体运移动力学模型估算纳米材料在土壤中的最远运移距离,旨在为纳米材料对土壤和地下水的风险评价提供理论依据.

1 理论

颗粒在多孔介质中的运移存在 3 种可能的机制:①颗粒与介质的直接接触;②由于重力作用产生的沉积;③布朗运动产生的扩散. 对于纳米颗粒而言,重力沉淀作用是可以忽略的,而其他两种机制则发挥更大的作用^[14]. 在稳定饱和流条件下,颗粒在多孔介质中的运移可以用一级沉积动力学对流-弥散方程描述^[15]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_p \frac{\partial c}{\partial x} - kc \tag{1}$$

式中, c 是颗粒物的浓度, t 是迁移时间(h), x 是迁移距离(cm), D 是颗粒物迁移时的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), v_p 是颗粒物迁移的平均速度($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$), k 是颗粒物的沉积系数(h^{-1}).

基于一级沉积动力学的假设,颗粒物流出曲线通常可以通过计算净床渗透系数来描述:

$$\lambda_0 = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) \tag{2}$$

式中, L 是柱子长度(cm), c_0 是颗粒物的起始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_f 是颗粒物穿透曲线所达到的平台浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 颗粒物沉积系数可以通过以下公式来计算:

$$k = \lambda_0 v_p = \lambda_0 L / t_p \tag{3}$$

因此,有:

$$k = -\frac{1}{t_p} \ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) \tag{4}$$

式中, t_p 是颗粒穿过柱子所需要的平均时间,在这里 k 代表的是时间和距离相关的参数. c_f/c_0 是颗粒物穿透曲线达到平台时的浓度与颗粒物起始浓度的相对浓度. 颗粒物最远迁移距离(L_{max}) 定义为当 99.9% 的颗粒被截留时颗粒所移动的距离,可以表示为:

$$L_{\text{max}} = -\frac{v_p}{k} \ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) \tag{5}$$

式中,设定 $c_f/c_0 = 0.001$.

2 材料与方法

2.1 供试土壤

本实验使用的 9 个土壤为采自中国 7 个不同省份 0 ~ 15 cm 的表层土壤. 土壤经风干,磨碎后过 1 mm 筛子以备. 土壤性质的测定参考文献[12] 的方法,试验土壤的主要性质如表 1 所示.

表 1 试验土壤的主要物理化学性质
Table 1 Selected physical and chemical properties of tested soils

土壤	采样地点	pH	CEC /cmol·kg ⁻¹	有机质含量 /%	Zeta 电位 /mV	土壤机械组成			土壤名称
						黏粒/%	粉粒/%	砂粒/%	
QZ	浙江衢州	4.88	2.51	1.54	-15.5	8.4	16.3	75.3	红壤
HuZ	浙江湖州	5.84	16.1	4.24	-14.7	35.1	47.0	17.9	黄棕壤
SD	山东威海	5.92	6.74	4.92	-16.9	15.1	26.7	58.2	棕壤
AH	安徽铜陵	6.11	4.00	1.94	-17.6	33.3	15.1	51.6	黄棕壤
YN	云南红河	7.25	31.0	1.98	-12.7	19.8	48.6	31.6	砖红壤
HZ	浙江杭州	8.10	21.0	2.57	-13.2	40.2	15.1	44.7	黄棕壤
TJ	天津滨海	8.21	27.3	5.10	-16.5	41.7	26.9	31.4	棕壤
GS	甘肃定西	8.03	33.2	5.05	-14.5	55.1	6.6	38.3	黑垆土
DB	吉林长春	7.91	20.4	4.60	-12.8	28.4	33.3	38.3	黑土

2.2 纳米材料

纳米 CeO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 材料的水相稳定悬浮母液(不含化学悬浮剂)购买自杭州万景新材料有限公司. 试验所用的纳米材料悬浮液是由母液稀释而得. 稀释后的纳米材料悬浮液粒径采用激光粒度仪(Mastersizer 2000, Marlven, Ltd. UK)测定, 纳米材料的 Zeta 电位采用 Zeta 电位测定仪(Malvern

Instrument Ltd. UK)测定. 试验纳米材料悬浮液的主要性质如表 2 所示.

纳米材料浓度采用紫外-可见分光光度计测定, 纳米 CeO₂、纳米 TiO₂ 和纳米 Al₂O₃ 的测定波长分别是 460 nm、550 nm 和 520 nm. 标准曲线通过配制一系列浓度梯度的纳米材料悬液测定吸光度, 线性范围在 0 ~ 400 mg·L⁻¹, 相关系数均达到 0.999.

表 2 试验纳米 CeO₂、TiO₂ 和 Al₂O₃ 材料悬浮液的主要性质

Table 2 Selected properties of nano-CeO₂, nano-TiO₂ and nano-Al₂O₃ suspensions

纳米材料	pH	厂家提供平均粒径 /nm	激光粒度仪测定平均粒径 /nm	Zeta 电位 /mV
nano-CeO ₂	7.9	30	98	-50.8
nano-TiO ₂	7.3	25	313	-34.7
nano-Al ₂ O ₃	5.7	20	177	44.2

2.3 土柱淋溶方法

在内径 25 mm, 长度为 20 cm 的玻璃柱中均匀地填充 10 cm 高的风干土壤. 在实验开始前, 用去离子水自下而上饱和土柱后, 首先用 100 mL 去离子水淋溶土柱使得土柱达到基本稳定和降低土壤胶体颗粒的流出; 然后用蠕动泵向土柱表面引入浓度为 300 mg·L⁻¹ 纳米材料悬浮液, 使形成 9 cm 高的水头, 调节蠕动泵流速, 在淋溶实验中始终维持 9 cm 高水头不变. 在淋溶过程中, 每隔 5 mL 收集 5 mL 流出液测定其中纳米材料的浓度. 流出液中纳米 CeO₂、纳米 TiO₂ 和纳米 Al₂O₃ 的测定方法依然采用紫外-可见分光光度法. 此外, 参照相同的土柱淋溶方法, 以去离子水淋溶土柱作为实验对照. 流出液中各个纳米材料的浓度计算需扣除对照实验流出液的吸光度. 实验表明各种土壤对照实验流出液在 460、550 和 520 nm 波长处吸收极小(吸光度小于 0.005), 因此其对纳米材料浓度定量的影响可以忽略. 流入液中纳米材料的起始浓度用 c₀ 表示, 流出液中纳米材料的浓度用 c_f 表示, 流出曲线则表示为

纳米材料的相对浓度(c_f/c₀)与流出液体积(孔隙体积数)的函数. 淋溶实验中, 不同土柱的物理参数如表 3 所示.

为了更好地探讨纳米材料在土壤中运移的影响因子, 本试验还测定了纳米材料在不同土壤中运移的渗透系数和流出液的离子强度. 渗透系数的测定由达西定律得到, 其计算表达式为:

$$Q = K \times F \times h/L \tag{6}$$

式中, Q 为单位时间渗流量(cm³·h⁻¹), F 为土柱横截面(cm²), h 为土柱水头高度(cm), L 为渗流路径长度(cm), K 为渗透系数(cm·h⁻¹).

为了统一定量纳米材料在各土壤中流出液的离子强度, 收集纳米材料在不同土壤中的流出液各 150 mL, 然后用 DDS-307 电导率测定仪(Arca Technology Corporation)测定其电导率. 流出液的离子强度通过离子强度与电导率的线性关系求得^[12]:

$$I = 0.0127 \times EC \tag{7}$$

式中, I 和 EC 分别是离子强度(mol·L⁻¹)和电导率(mS·cm⁻¹).

表 3 淋溶实验中土柱的物理参数

Table 3 Physical conditions of soil columns experienced during the breakthrough experiment

土柱	QZ	HuZ	SD	AH	YN	HZ	TJ	GS	DB
土壤平均粒径/μm	135	41	107	93	65	82	61	69	74
装柱容重/g·cm ⁻³	1.20	1.09	1.18	1.16	1.13	1.18	1.12	1.12	1.08
孔隙体积 V ₀ /mL	17.1	23.3	17.4	18.9	18.8	18.5	19.1	19.6	19.7
纳米材料团聚体粒 径与土壤平均粒 径之比(d _p /d _c)									
nano-CeO ₂	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001
nano-TiO ₂	0.002	0.008	0.003	0.003	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004
nano-Al ₂ O ₃	0.001	0.004	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002

3 结果与讨论

3.1 土壤性质与纳米材料特征分析

由表 1 可以看出, 本实验采用的土壤性质差异显著. 土壤 pH、CEC 和有机质含量的范围分别是 4.88 ~ 8.21、2.52 ~ 33.2 cmol·kg⁻¹ 和 1.54% ~

5.1%. 土壤表面的 Zeta 电位范围在 $-12.7 \sim -17.6$ mV, 说明土壤颗粒表面总体显电负性. 从土壤类型来看, 试验的 9 个土壤包含红壤、黄棕壤、棕壤、砖红壤、黑垆土和黑土.

尽管纳米材料厂家提供的纳米材料平均粒径在 $20 \sim 30$ nm, 但是本试验实际测定的纳米 CeO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3 悬浮液团聚体的平均粒径分别为 98、313 和 177 nm(表 2). 这与先前的研究一致, 纳米材料在水相中往往以团聚体的形式存在^[12,17]. 纳米 CeO_2 悬浮液的 pH 为 7.9, 呈碱性; 纳米 TiO_2 悬浮液 pH 为 7.3, 呈中性偏弱碱性; 纳米 Al_2O_3 悬浮液的 pH 为 5.7, 呈酸性. 纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 表面 Zeta 电位均显示较强电负性, 分别为 -50.8 mV 和 -34.7 mV, 而纳米 Al_2O_3 表面的 Zeta 电位为 44.2 mV, 则显示较强的正电性. Zeta 电位是表征悬浮液稳定性的重要指标, 其绝对数值越大表示悬浮液的稳定性越强. 一般认为 Zeta 电位数值大于 30 mV 的悬浮液是稳定的^[18]. 本实验考察的 3 种纳米材料悬浮液均具有较大的稳定性.

3.2 纳米材料在不同土壤中的运移行为

纳米材料在不同土壤中的流出曲线差异显著(图 1). 颗粒物在多孔介质中的流出最大平台浓度(c_f/c_0)是表征其迁移能力的重要因子^[2]. 本试验的 3 种纳米材料在不同土壤中的流出最大平台浓度如表 4 所示. 纳米 CeO_2 在试验的 QZ、HuZ、SD、AH、TJ 和 DB 等 6 个土壤中快速流出, 在 2 个孔隙体积内达到流出相对浓度 0.7 以上. 在 GS 和 YN 土壤中, 纳米 CeO_2 的起始穿透时间较上述 6 个土壤延迟, 但纳米 CeO_2 在其中的流出浓度持续增加, 在孔隙体积为 4 和 3 时分别达到流出最大平台浓度 0.867 和 0.263. 值得注意的是, 纳米 CeO_2 在 HZ 土壤中的流出曲线呈抛物线型, 在 1 个孔隙体积时, 纳米 CeO_2 在 HZ 土壤中达到流出最大浓度约为 0.1, 但随后其流出浓度逐渐降低至 0. 纳米 TiO_2 在试验的 QZ、HuZ、SD、AH、HZ、YN 和 DB 等 7 个土壤中均能快速流出, 并最终达到流出最大平台浓度 0.319~0.812. 在 GS 土壤中, 纳米 TiO_2 起始流出时间较上述 7 个土壤延迟, 但纳米 TiO_2 的流出浓度持续增加, 在孔隙体积 6 时达到流出最大平台浓度为 0.1. 与纳米 CeO_2 在 HZ 土壤中的流出曲线类似, 纳米 TiO_2 在 TJ 土壤中的流出曲线也呈抛物线型, 流出浓度在达到 0.47 之后逐渐下降. 对于纳米 Al_2O_3 而言, 其在试验土壤中的运移能力较纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 弱. 纳米 Al_2O_3 仅在 QZ、HuZ 和

SD 土壤中有较大比例的流出, 它们的流出最大平台浓度分别达到 0.988、0.636 和 0.797. 在 HZ 土壤中, 纳米 Al_2O_3 的流出曲线也呈抛物线型, 流出浓度在达到 0.613 之后下降至 0. 在其余的 5 个土壤中, 纳米 Al_2O_3 几乎完全被土壤截留, 流出液中几乎检测不到纳米 Al_2O_3 的浓度.

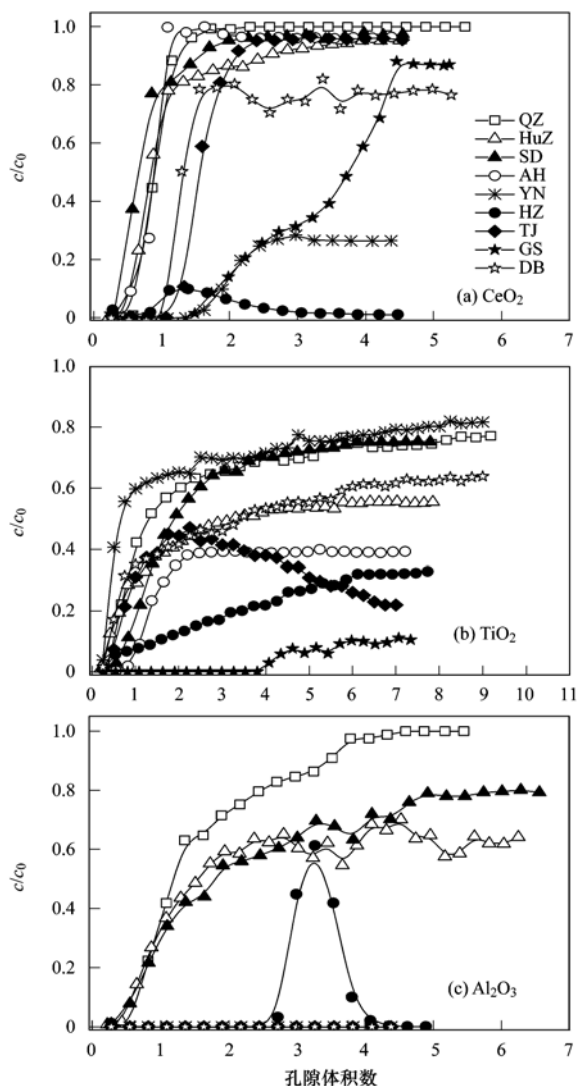


图 1 纳米 CeO_2 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 在试验的 9 个土壤中的流出曲线

Fig. 1 Breakthrough curves of nano- CeO_2 , nano- TiO_2 and nano- Al_2O_3 in 9 soil columns

土壤是极其复杂的多孔介质, 纳米材料在土壤中的运移机制也必然是复杂的. 从静电作用看, 纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 在运移过程中与同样呈电负性的土壤表面存在着较强的静电斥力作用, 土壤介质总体不利于纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 的沉积. 然而, 纳米 CeO_2 在 YN 砖红壤中被大比例截留, 纳米 TiO_2 在 GS、AH 和 HZ 土壤中被大比例截留(图 1). 对

于纳米 Al_2O_3 而言,表面呈正电性的纳米 Al_2O_3 在运移过程中与呈负电性的土壤表面存在着较强的静电引力作用,土壤介质表面总体是纳米 Al_2O_3 沉积的有利位点. 然而纳米 Al_2O_3 在 QZ 红壤中沉积很少,其流出最大平台浓度高达 0.988. 这说明除了静电作用之外,其他机制在纳米材料土壤运移过程中起着非常重要的作用,比如表面电荷的异质性和张力作用(straining)等. 尽管土壤颗粒的表面电位总体呈电负性,但土壤组成中的氧化铁锰和氧化铝成分表面往往带正电荷^[19]. 一般而言,我国南方酸性土壤风化程度较高,富铝化作用明显. 特别是南方的红壤和砖红壤含有丰富的铁铝氧化物. 这些土壤电荷异质性带来的正电荷位点为带负电荷的纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 的沉积提供了沉积位点. 同样地,土壤组成中带正电荷的位点形成了纳米 Al_2O_3 在土壤表面沉积的不利因子. 必须指出的是,土壤组成中的这种电荷异质性具有高度随机性,它对纳米材料运移过程的影响具有不确定性,即不同土壤的电荷异质性强弱程度不同,对纳米材料运移的影响强弱也不同. 张力作用发生是由于移动的水膜阻挡使颗粒不能顺利通过造成的. 研究指出,颗粒物直径与介质颗粒直径比值达到或超过 0.002 时,张力作用非常明显;并且介质颗粒表面粗糙将增强张力作用^[20]. 在本实验中,纳米 CeO_2 在 HuZ、YN 和 TJ 土壤中纳米材料团聚体粒径与土壤平均粒径之比(d_p/d_c)均达到 0.002,纳米 TiO_2 在试验的 9 个土壤中 d_p/d_c 均达到 0.002,纳米 Al_2O_3 除了 QZ 土壤之外,在其他 8 个土壤中 d_p/d_c 均达到 0.002,说明纳米材料在这些土壤中运移时张力作用是不可忽略的.

值得一提的是,本实验发现一个有趣现象是纳米 CeO_2 和纳米 Al_2O_3 在 HZ 土壤中的流出曲线以及纳米 TiO_2 在 TJ 土壤中的流出曲线呈抛物线型,不同于纳米材料在其他土壤中的流出曲线. 通常人们把这种抛物线型的胶体运移流出曲线现象称为过滤熟化现象(ripening). 目前人们对产生过滤熟化现象可能原因主要有两点认识:一是沉积在多孔介质中的胶体颗粒作为新的载体吸附新引进的胶体颗粒;二是胶体颗粒在多孔介质中发生团聚作用,使得较大的团聚体沉积堵塞了原有的介质孔隙. 一般而言,胶体颗粒在较高颗粒浓度和较高溶液离子强度下的运移容易产生过滤熟化现象^[21,22]. 此外,土壤表面的异质性的对过滤熟化现象的产生具有重要影响,它使得胶体颗粒在较低的颗粒浓度下也可能发生过过滤熟化现象^[21]. 纳米材料在土壤中的过滤熟

化现象将极大地阻碍纳米材料在土壤中的运移能力,同时降低纳米材料向深层土壤运移的可能性. 然而,在相同的实验条件下,本试验中纳米材料仅在某一种土壤中运移出现过过滤熟化现象. 这说明纳米材料在土壤中运移产生过滤熟化现象可能存在苛刻的条件. 土壤的组成、颗粒大小以及土壤有机质的种类等均可能影响过滤熟化现象的产生. 研究指出,土壤有机质组成中的腐殖酸能显著增加纳米材料的悬浮稳定性和运移能力;而富里酸对纳米材料的团聚和运移几乎没有影响^[23]. 在今后的研究中,人们应该系统地考察纳米材料和土壤产生过滤熟化现象的影响因子,以更全面地探讨纳米材料与土壤作用的机制.

3.3 纳米材料在土壤中运移能力与土柱性质的相关性分析

为了更好地探讨纳米材料运移能力和土壤介质性质的关系,本研究做了纳米材料在各土壤中的流出最大平台浓度与土壤性质的皮尔逊(Pearson)相关性分析. 如表 5 所示,纳米 TiO_2 的流出最大平台浓度与土柱渗透系数显著正相关($r = 0.824$, $P < 0.05$),与土壤黏粒含量显著负相关($r = -0.943$, $P < 0.01$),而与其他土壤性质没有显著相关性. 土柱的渗透系数取决于土壤介质系统的结构和纳米材料特性两方面的因素,它具有流速的尺度. 在一定水头压力下,土柱的渗透系数越低,达西流速越小. 低达西流速有利于更多的颗粒通过布朗扩散作用移动到介质颗粒表面,增加颗粒物的沉积^[10]. Bradford 等^[24]报道胶体的流出曲线和其在土柱的空间分布取决于土壤颗粒粒径分布,尤其是细小粉尘颗粒的分布. 土壤黏粒是产生张力作用的重要因子. 土柱黏粒含量越高,纳米材料在其中运移可能受到的张力作用越强,越有利于纳米材料的沉积^[12].

纳米 Al_2O_3 的流出最大平台浓度与土柱渗透系数呈显著正相关($r = 0.875$, $P < 0.01$),与土壤 pH 呈显著负相关关系($r = -0.842$, $P < 0.01$). 对于流入液 pH 呈酸性的纳米 Al_2O_3 而言,酸性土壤介质有利于纳米 Al_2O_3 颗粒的稳定,而碱性土壤则会中和纳米 Al_2O_3 流入液中的氢离子,削弱纳米 Al_2O_3 颗粒表面的正电性,从而增加纳米 Al_2O_3 的团聚和沉积. 对于纳米 CeO_2 而言,纳米 CeO_2 的流出最大平台浓度仅与土壤表面 Zeta 电位呈显著负相关($r = -0.714$, $P < 0.05$),而与其他土壤性质无显著相关性. 具有强烈表面电负性的纳米 CeO_2 颗粒受到土壤表面电荷强弱的显著影响,土壤表面电负性的

降低将显著增强纳米 CeO_2 颗粒与土壤表面的静电斥力,从而降低纳米 CeO_2 颗粒的沉积效应. 然而,土壤 Zeta 电位对纳米材料运移的影响程度因纳米材料而异,土壤 Zeta 电位与纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 的流出最大平台浓度均没有显著相关性.

值得一提的是,先前人们对胶体颗粒在模拟多孔介质中迁移的研究指出,溶液离子强度是影响颗粒物在多孔介质中运移的重要因子,离子强度的增加通常会压缩双电层,降低颗粒物之间的静电斥力,

从而增加颗粒物的团聚和沉积效应^[8,11,18]. 然而,在土壤介质中,本试验的 3 种纳米材料在土壤中的流出浓度与土壤流出液的离子强度均没有显著相关性,说明土壤流出液的离子强度并不是影响纳米材料在土壤中运移的主要因子. 土壤中可溶性有机碳的存在可能会减弱溶液离子强度对纳米材料运移的影响. Chen 等^[25] 研究发现,腐殖酸的加入使得纳米 TiO_2 在较高的离子强度下 ($100 \sim 200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 仍然具有较好的稳定性和迁移能力.

表 4 纳米材料在不同土壤中的流出最大平台浓度、渗透系数和流出液的离子强度

土柱	c_t/c_0			K (渗透系数)/ $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$			流出液离子强度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$		
	nano- CeO_2	nano- TiO_2	nano- Al_2O_3	nano- CeO_2	nano- TiO_2	nano- Al_2O_3	nano- CeO_2	nano- TiO_2	nano- Al_2O_3
QZ	0.999	0.787	0.988	16.78	13.98	20.97	1.29	3.01	1.21
HuZ	0.943	0.552	0.636	9.32	13.98	9.61	3.98	2.95	3.43
SD	0.971	0.751	0.797	13.98	16.78	8.89	2.81	1.73	2.59
AH	0.962	0.392	0	3.11	2.27	4.33	9.94	9.88	4.38
YN	0.263	0.812	0	9.32	27.96	5.8	7.24	3.92	12.31
HZ	/	0.319	/	3.65	6.99	3.97	3.71	0.92	2.16
TJ	0.956	/	0	5.24	11.98	0.93	15.14	19.05	5.22
GS	0.872	0.105	0	4.93	4.66	1.91	29.21	13.93	88.27
DB	0.782	0.636	0	13.98	16.78	4.54	10.38	5.74	8.59

表 5 最大流出平台浓度 (c_t/c_0) 与土柱性质的皮尔逊相关系数¹⁾

	pH	CEC	有机质含量	Zeta 电位	离子强度	渗透系数	黏粒	粉粒	砂粒
nano- CeO_2	-0.47	0.11	0.37	-0.714 *	-0.17	0.311	-0.09	-0.13	0.19
nano- TiO_2	-0.612	-0.623	-0.319	0.157	-0.648	0.824 *	-0.943 **	0.557	0.326
nano- Al_2O_3	-0.842 **	-0.656	-0.211	-0.328	-0.391	0.875 **	-0.641	0.08	0.518

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

3.4 纳米材料在土壤中最远运移距离预测

最远运移距离 $L_{\max}$ 是评价颗粒物在土壤中运移能力的一个重要参数. 本研究应用胶体运移的一级动力学对流-弥散模型估算了纳米材料在不同土柱中的最远运移距离 $L_{\max}$, 结果如表 6 所示. 纳米 CeO_2 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 在试验土壤中的最远运移距离 $L_{\max}$ 分别为 $52 \sim 69\,043$ 、 $31 \sim 332$ 和 $< 10 \sim 5\,722 \text{ cm}$. 纳米 CeO_2 在试验的 QZ、HuZ、SD、AH、YN、TJ、GS 和 DB 等 8 个土壤中的最远运移距离远远大于 30 cm 表层土壤的深度, 纳米 TiO_2 在试验的 QZ、HuZ、SD、AH、YN、HZ 和 DB 等 7 个土壤中最远运移距离远远大于 30 cm, 纳米 Al_2O_3 在试验的 QZ、HuZ 和 SD 等 3 个酸性土壤中最远运移距离远远大于 30 cm, 这意味着纳米材料在这些土壤中有向深层土壤运移的可能性, 并可能污染地下水. 总体而言, 3 种纳米材料在土壤中的运移能力顺序为: 纳米 $\text{CeO}_2 >$ 纳米 $\text{TiO}_2 >$ 纳米 Al_2O_3 . 纳米

CeO_2 和纳米 TiO_2 在土壤中具有较高的运移风险, 不容忽视; 同时纳米 Al_2O_3 在酸性土壤中具有较高的运移风险, 应当引起重视.

表 6 模型预测的纳米 CeO_2 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 在土壤中最远运移距离

土柱	$L_{\max}/\text{cm}$		
	nano- CeO_2	nano- TiO_2	nano- Al_2O_3
QZ	69 043	288	5 722
HuZ	1 177	116	153
SD	2 347	241	304
AH	1 783	74	< 10
YN	52	332	< 10
HZ	/ ¹⁾	61	/
TJ	1535	/	< 10
GS	504	31	< 10
DB	281	153	< 10

1) / 为无法用模型预测

4 结论

(1) 试验的 3 种纳米材料在土壤中的运移能力因土壤而异. 纳米 CeO_2 和纳米 TiO_2 在大多数土壤中具有较强的移动性, 纳米 Al_2O_3 仅在试验的酸性土壤中具有较强的移动性. 总体而言, 3 种纳米材料在土壤中运移能力顺序为纳米 $\text{CeO}_2 >$ 纳米 $\text{TiO}_2 >$ 纳米 Al_2O_3 .

(2) 纳米材料在土壤中的运移能力与土柱性质密切相关. 纳米 CeO_2 的流出最大平台浓度与土壤 Zeta 电位呈显著负相关; 纳米 TiO_2 的流出最大平台浓度与土壤黏粒含量呈显著负相关, 与土柱渗透系数显著正相关; 纳米 Al_2O_3 的流出最大平台浓度与土壤 pH 呈显著负相关, 与土柱渗透系数显著正相关.

(3) 纳米 CeO_2 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3 在试验土壤中的最远运移距离 $L_{\max}$ 分别为 52 ~ 69 043、31 ~ 332 和 $< 10 \sim 5\,722$ cm. 纳米材料在某些土壤中的最远运移距离远远大于 30 cm 表层土壤的深度, 意味着纳米材料在某些土壤中有向深层土壤运移的可能, 其对地下水的风险不容忽视.

参考文献:

- [1] Maynard A D, Robert J A, Butz T, *et al.* Safe handling of nanotechnology[J]. *Nature*, 2006, **444**(7117): 267-269.
- [2] Nowack B, Bucheli T D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment[J]. *Environmental Pollution*, 2007, **150**(1): 5-22.
- [3] Wang C, Bobba A D, Attinti R, *et al.* Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: effect of concentration and particle size[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7151-7158.
- [4] Fang J, Xu M J, Wang D J, *et al.* Modeling the transport of TiO_2 nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: effects of ionic strength and pH[J]. *Water Research*, 2013, **47**(3): 1399-1408.
- [5] 胡俊栋, 鞠莉, 寇小明, 等. 几种物理因素对四氧化三铁纳米颗粒在有机质存在条件下的饱和多孔介质中迁移滞留行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, **29**(10): 2017-2024.
- [6] Lecoanet H F, Bottero J Y, Wiesner M R. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(19): 5164-5169.
- [7] 褚灵阳, 汪登俊, 王玉军, 等. 不同环境因子对纳米羟基磷灰石在饱和填充柱中迁移规律的影响[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2284-2291.
- [8] Li Z, Sahle-Demessie E, Hassan A A, *et al.* Transport and deposition of CeO_2 nanoparticles in water-saturated porous media[J]. *Water Research*, 2011, **45**(15): 4409-4418.
- [9] Wang D J, Bradford S A, Harvey R W, *et al.* Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(5): 2738-2745.
- [10] Godinez I G, Darnault C J G. Aggregation and transport of nano- TiO_2 in saturated porous media: effects of pH, surfactants and flow velocity[J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 839-851.
- [11] Ben-Moshe T, Dror I, Berkowitz B. Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(3): 387-393.
- [12] Fang J, Shan X Q, Wen B, *et al.* Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns[J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(2): 1101-1109.
- [13] Zhang L L, Hou L, Wang L L, *et al.* Transport of fullerene nanoparticles (nC_{60}) in saturated sand and sandy soil: controlling factors and modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7230-7238.
- [14] Tufenkji N, Elimelech M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(2): 529-536.
- [15] Kretzschmar R, Barmettler K, Grolmund D, *et al.* Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media[J]. *Water Resources Research*, 1997, **33**(6): 1129-1137.
- [16] Morrisson A R, Park J S, Sharp B L. Application of high-performance size-exclusion liquid chromatography to the study of copper speciation in waters extracted from sewage sludge treated soils[J]. *The Analyst*, 1990, **115**(11): 1429-1433.
- [17] 吴其圣, 杨琛, 胡秀敏, 等. 环境因素对纳米二氧化钛颗粒在水体中沉降性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(7): 1596-1603.
- [18] Elimelech M, Gregory J, Jia X, *et al.* Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation[M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 1995.
- [19] Bouchard D, Zhang W, Powell T, *et al.* Aggregation kinetics and transport of single-walled carbon nanotubes at low surfactant concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(8): 4458-4465.
- [20] Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, *et al.* Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(10): 2242-2250.
- [21] Camesano T A, Unice K M, Logan B E. Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, **160**(3): 291-308.
- [22] Jiang X, Tong M, Lu R, *et al.* Transport and deposition of ZnO nanoparticles in saturated porous media[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012,

- 401(1): 29-37.
- [23] Celiz M D, Colon L A, Watson D F, *et al.* Study on the effects of humic and fulvic acids on quantum dot nanoparticles using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (7): 2917-2924.
- [24] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, *et al.* Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media[J]. *Water Resources Research*, 2002, **38** (12): 1327-1338.
- [25] Chen G X, Liu X Y, Su C M. Distinct effects of humic acid on transport and retention of TiO₂ rutile nanoparticles in saturated sand columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7142-7150.

欢迎订阅 2014 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2014 年为大 16 开本,90 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Stable Carbon Isotopic Composition in PM _{2.5} in Nanjing Region	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (3727)
Distribution and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Atmospheric Particle in Taiyuan, China	HU Dong-mei, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (3733)
Study on Influence of Traffic and Meteorological Factors on Inhalable Particle Matters of Different Size	LUO Na-na, ZHAO Wen-ji, YAN Xing, <i>et al.</i> (3741)
Particle Emission Characteristics of Diesel Bus Fueled with Bio-diesel	LOU Di-ming, CHEN Feng, HU Zhi-yuan, <i>et al.</i> (3749)
Characteristics of δ ¹⁸ O in Precipitation and Water Vapor Sources in Lanzhou City and Its Surrounding Area	CHEN Fen-li, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (3755)
Characteristics and Sources of Soluble Ions in Aerosols from Glacier No. 1 at the Headwater of Urumqi River, Tianshan Mountains, China	YUE Xiao-ying, LI Zhong-qin, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (3764)
Mechanism and Performance of Styrene Oxidation by O ₃ /H ₂ O ₂	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, YE Qi-hong, <i>et al.</i> (3772)
Sulfur Isotopic Signatures in Leaves of <i>Pinus massoniana</i> Lamb. and Source Apportionment	GUAN Hui, XIAO Hua-yun, ZHU Ren-guo, <i>et al.</i> (3777)
Comparisons of Sulfur Contents and Isotopes Between Mosses and Surface Soils in Jiangxi Province	LI Nan, XIAO Hua-yun, CHEN Yong-zhong, <i>et al.</i> (3782)
Research on Spatial Characteristic of Non-point Source Pollution in Liaohe River Basin	WANG Xue-lei, CAI Ming-yong, ZHONG Bu-qing, <i>et al.</i> (3788)
Spatial and Temporal Variations of Hydrological Characteristic on the Landscape Zone Scale in Alpine Cold Region	YANG Yong-gang, HU Jin-fei, XIAO Hong-lang, <i>et al.</i> (3797)
Distribution of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of Jinpu Bay	YOU Li-li, ZONG Hai-bo, ZHANG Shu-fang, <i>et al.</i> (3804)
Effects of Drying-Rewetting Alternation on Urease Activity in Chongming East Intertidal Flat; Results of a Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (3810)
Characterization of Microbial Activities in Marine Mudflat Sediment Using FDA Hydrolase Analysis	LIU Ye, ZOU Li, LIU Lu, <i>et al.</i> (3818)
Analysis of Ecological Risk and the Content Situation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments from Northeast China River Basin	NIE Hai-feng, CHENG Hang-xin, ZHAO Chuan-dong, <i>et al.</i> (3825)
Residues and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Bay, Shenzhen	SUN Run-xia, KE Chang-liang, GU Yang-guang, <i>et al.</i> (3832)
Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Two Mathematical Models for Runoff of the Shanghai Elevated Inner Highway, China	BIAN Lu, LI Tian, HOU Juan (3840)
Biomagnification of Heavy Metals in the Aquatic Food Chain in Daning River of the Three Gorges Reservoir During Initial Impoundment	YU Yang, WANG Yu-chun, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3847)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Chlorophyll-a and Their Correlation Analysis in a Small Enclosed Lake	LI Fei-peng, ZHANG Hai-ping, CHEN Ling (3854)
Experiment and Model Simulation of Self-Purification Capacity of Nitrogen and Phosphorus in Lake Taihu	HAN Tao, ZHAI Shu-hua, HU Wei-ping, <i>et al.</i> (3862)
Simulation Research on the Release of Internal Nutrients Affected by Different Dredging Methods in Lake	CHEN Chao, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (3872)
Research of Urban Eutrophic Water Repair by Water/Sediment Biological Bases	ZHOU Hui-hua, SONG Xiao-guang, WU Ge, <i>et al.</i> (3879)
Effects of Regulatory Agent on the Heavy Metal Stability in Tidal Sediments	OU Feng-zhuang, SUN Guo-ping, XU Mei-ying (3888)
Impact of Regional Water Chemistry on the Phosphorus Isothermal Adsorption of the Sediments in Three Subsidence Waters of the Huainan Mine Areas	YI Qi-tao, SUN Peng-fei, XIE Kai, <i>et al.</i> (3894)
Adsorption Characteristics of f2 Bacteriophages by Four Substrates in Constructed Wetland	CHEN Di, ZHENG Xiang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3904)
Adsorption Characteristics of the Antibiotic Sulfanilamide onto Rice Husk Ash	JI Ying-xue, WANG Feng-he, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3912)
Study on the Stability Variation Mechanism of Humic Acid Water Solution After Radiated by the UV Light	WANG Wen-dong, ZHOU Li-chuan, DING Zhen-zhen, <i>et al.</i> (3921)
Comparison of As Removal Performance by Graphene/Iron-Based Material	Chaomuerlege, FENG Liu, HUO Yan-xia (3927)
Studies on the Dispersion and Deposition Behavior of Nano-TiO ₂ in Aquatic System	CHEN Jin-yuan, FANG Jin-feng, WEI Xiu-zhen (3933)
Effect of the Interaction of Microorganisms and Iron Oxides on Arsenic Releasing into Groundwater in Chinese Loess	XIE Yun-yun, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (3940)
Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane by Using the Zwitterionic Substance	ZHOU Gui-hua, XIAO Feng, XIAO Ping, <i>et al.</i> (3945)
Estimate the Abatement Rate of Septic Tank Sewage Outfall Soil on Nitrogen Pollutants of Typical Farmer Household Sewage	ZHOU Feng, WANG Wen-lin, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (3954)
Wastewater Pollution Characteristics from Typical Intensive Pig Farms in the Pearl River Delta and Its Ecological Risk Assessment	LI Wen-ying, PENG Zhi-ping, YU Jun-hong, <i>et al.</i> (3963)
Effects of Sludge Compost Used as Lawn Medium on Lawn Growth and Soil and Water Environment	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, CHEN Ruo-xia, <i>et al.</i> (3969)
Influencing Factors of Floc Size Distribution and Fractal Dimension of Activated Sludge	LI Zhen-liang, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li, <i>et al.</i> (3975)
Influence of Different Recovery Methods on the Activity of Nitrification Granular Sludge	GUO Xiu-li, GAO Da-wen, LU Jian-cong (3981)
Study on Hydrogen Autotrophic Denitrification of Bio-ceramic Reactor	CHEN Dan, WANG Hong-yu, SONG Min, <i>et al.</i> (3986)
Studies on Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow	YAN Jun-xia, LI Jun-jian, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (3992)
Modeling of CO ₂ Fluxes at Cropland by Using SIB3 Model	ZHANG Geng-jun, LU Li-xin, JIANG Ling-mei, <i>et al.</i> (4000)
Effects of the Different Land Use on Soil Labile Organic Matter and Carbon Management Index in Junyun Mountain	XU Peng, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4009)
Heavy Metal Content in Street Dust and Environmental Risk Assessment of Agricultural City: A Case Study of Xuchang City	YAN Hui, CHEN Jie, XIAO Jun (4017)
Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Road Dust from Suzhou, Wuxi and Nantong	SHI Shuang-xin, DONG Liang, LI Ling-ling, <i>et al.</i> (4024)
Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Abandoned Vehicles Dismantling Area Soil	WU Yan-yu, HU Xiao-ying, HONG Hong-jia, <i>et al.</i> (4031)
Stabilization and Long-term Effect of Chromium Contaminated Soil	WANG Jing, LUO Qi-shi, ZHANG Chang-bo, <i>et al.</i> (4036)
Leaching Characteristics of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in Soil Column	LI Man, CHEN Wei-ping, WEI Fu-xiang, <i>et al.</i> (4042)
Transport Behaviors of Metal Oxide Nanomaterials in Various Soils	FANG Jing, YU Bo-yang (4050)
Fractal Characteristics of Capillary Finger Flow for NAPLs Infiltrated in Porous Media	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4058)
Allelopathic Potential of <i>Phyllostachys edulis</i> on Two Dominant Tree Species of Evergreen Broad-leaved Forest in Its Invasive Process	BAI Shang-bin, ZHOU Guo-mo, WANG Yi-xiang, <i>et al.</i> (4066)
Preliminary Studies on the Occurrence of Antibiotic Resistance Genes in Typical Aquaculture Area of the Pearl River Estuary	LIANG Xi-mei, NIE Xiang-ping, SHI Zhen (4073)
Concentrations and Safety Evaluation of Heavy Metals in Aquatic Products of Yancheng, Jiangsu Province	LIU Yang, FU Qiang, GAO Jun, <i>et al.</i> (4081)
Effects of Cu ²⁺ Stress on DNA Polymorphism of Genome in Foxtail Millet of Different Genotypes	ZHANG Yi-xian, FU Ya-ping, XIAO Zhi-hua, <i>et al.</i> (4090)
Research on Soil Bacteria Under the Impact of Sealed CO ₂ Leakage by High-throughput Sequencing Technology	TIAN Di, MA Xin, LI Yu-e, <i>et al.</i> (4096)
Microeukaryotic Biodiversity in the Waste Ore Samples Surrounding an Acid Mine Drainage Lake	LI Si-yuan, HAO Chun-bo, WANG Li-hua, <i>et al.</i> (4105)
Characteristics and Functional Protein Analysis of an Effective Decabromodiphenyl Ether-Degrading Strain	CHANG Jing-jing, YIN Hua, QIN Hua-ming, <i>et al.</i> (4112)
Effect of Selenium on the Uptake and Translocation of Manganese, Iron, Phosphorus and Selenium in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	HU Ying, HUANG Yi-zong, HUANG Yan-chao, <i>et al.</i> (4119)
Effect of Exogenous Iron on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium, and Physiological Characterization in Different Varieties of Tomato	LIU Jun, ZHOU Kun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4126)
Analysis of Control Policy for Persistent Toxic Substances from Electronic Wastes in China	LI Li, LÜ Yong-long, WANG Tie-yu (4132)

《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)

2013年10月15日 34卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 10 Oct. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行