

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



# 目次

|                                                           |                                                                          |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O <sub>3</sub> 来源识别 .....         | 李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华( 1 ) |
| 厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势 .....                             | 徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊( 11 )                                                   |
| 近10年海南岛大气NO <sub>2</sub> 的时空变化及污染物来源解析 .....              | 符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔( 18 )                                                  |
| 稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成 .....                               | 洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹( 25 )                              |
| 气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H <sub>2</sub> )浓度 ..... | 栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根( 34 )                                              |
| 小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO <sub>2</sub> 特征及扩散通量 .....        | 张永领, 杨小林, 张东( 40 )                                                       |
| 夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究 .....                            | 李江萍, 张洪海, 杨桂朋( 49 )                                                      |
| 基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度 .....                          | 张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠( 56 )                                         |
| 温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别 .....                              | 马小雪, 王腊春, 廖玲玲( 64 )                                                      |
| 人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例 .....                         | 于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞( 72 )                                              |
| 太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究 .....                             | 汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇( 80 )                                               |
| 鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应 .....                         | 沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞( 87 )                                                 |
| 影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析 .....                            | 李艳利, 李艳粉, 徐宗学( 94 )                                                      |
| 水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响 .....                              | 刁晓君, 李一葳, 王曙光( 107 )                                                     |
| 蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响 .....                                   | 吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹( 114 )                                            |
| 汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化 .....                                  | 程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅( 121 )                                                  |
| 三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征 .....                               | 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟( 130 )                                             |
| 三峡库区农林复合小流域水体汞的时空变化特征 .....                               | 赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇( 136 )                                                  |
| 环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响 .....                | 宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法( 143 )                                             |
| 三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征 .....                      | 高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮( 151 )                               |
| 舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析 .....                       | 周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇( 163 )                                            |
| 太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律 .....                     | 李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮( 172 )                                   |
| 厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估 .....                            | 程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋( 179 )                                        |
| 两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例 .....                     | 王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真( 186 )                                                 |
| 大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价 .....                               | 张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光( 194 )                              |
| 铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验 .....                             | 陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张艮林, 肖军( 202 )                           |
| 铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究 .....                              | 陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华( 209 )                                        |
| 一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究 .....                                | 吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊( 215 )                                                |
| 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为 .....                                 | 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷( 221 )                                                  |
| 腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附 .....                             | 朱晓婧, 何江涛, 苏思慧( 227 )                                                     |
| 降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响 .....                     | 赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋( 237 )                              |
| FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究 .....                      | 陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江( 244 )                                                 |
| 微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响 .....                         | 邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜( 252 )                                   |
| 微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化 .....                               | 曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全( 259 )                                             |
| 舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征 .....                           | 张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉( 266 )                             |
| 四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究 .....                             | 周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林允静( 274 )                                   |
| 铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用 .....                                | 徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维( 280 )                                                 |
| 外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响 .....                               | 熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体( 286 )                         |
| 厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征 .....                                   | 洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲( 295 )                                      |
| 洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素 .....                          | 商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚( 301 )                               |
| 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究 .....                               | 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超( 309 )                                      |
| 畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化 .....                  | 商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯( 314 )                                                  |
| 华南某市生活垃圾组成特征分析 .....                                      | 张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德( 325 )                                           |
| 生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥 .....                               | 刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印( 333 )                                       |
| 基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究 .....                           | 徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌( 338 )                                                |
| 一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测 .....                         | 刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国( 343 )                                                 |
| 典型黄土区油松树干液流变化特征分析 .....                                   | 张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩( 349 )                                         |
| 利用巨藻发酵产氢气与挥发性有机酸的研究 .....                                 | 赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲( 357 )                                 |
| 人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响 .....                             | 李曼璐, 姜玥璐( 365 )                                                          |
| 《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236, 243, 273, 300)    |                                                                          |

# 环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响

宋娇艳<sup>1,2</sup>, 木志坚<sup>1,2</sup>, 王强<sup>1,2\*</sup>, 杨志丹<sup>1,2</sup>, 王法<sup>1,2</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

**摘要:** 为了解消落带土壤有机污染物邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的环境行为, 采用静态淹水法研究了三峡库区消落带土壤向上覆水迁移释放规律以及上覆水温度、光照、含氧量等外界环境条件对其影响。结果表明, 消落带土壤中 DBP 在淹水前期由土壤向上覆水中迁移释放, 该过程分为短暂但是释放速率较快的快速释放阶段和释放时间较长但释放速率较慢的慢速释放阶段, 其中慢释放是主要控速步骤, 此过程可以很好地用二室一级动力模型拟合。在淹水中期释放达到最大值, 继续淹水后, 释放到水体中的 DBP 转而由水体向土壤中迁移, 最终在淹水后期上覆水 DBP 含量达到平衡状态。随着温度的升高, DBP 向上覆水释放的强度增大, 同时增加了 DBP 快速释放的速率, 降低了慢速释放速率。不同光源照射下, DBP 向水体释放浓度不同, 采用自然光照的处理中上覆水 DBP 的浓度高于采用 UVB、UVA 光源处理; DBP 在上覆水达到最大浓度后, UVB、UVA 处理中上覆水 DBP 含量减少比较快速, 而自然光处理相对要缓慢。上覆水中的含氧量对 DBP 的最大释放量与达到最大释放的时间有影响, 总体上来看, 上覆水中含氧量越高, 上覆水 DBP 含量越高; 上覆水高氧处理和低氧气处理, 上覆水中 DBP 最大浓度提前至淹水第 8d 出现, 自然状态下 DBP 在淹水第 12 d 达到最大值。土壤中共存的邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)对 DBP 的释放有明显影响: 在淹水第 4~12 d, 添加 DEHP 组分试验的 DBP 释放量要明显大于单一组分的 DBP 释放量, 而且快、慢释放速率均要比单一 DBP 组分处理的大。微生物活性对消落带土壤淹水过程中邻苯二甲酸二丁酯迁移释放存在一定的影响但效果并不明显, 添加微生物活性抑制剂处理后 DBP 的迁移量要略小于对照组。

**关键词:** 三峡库区; 消落带土壤; 邻苯二甲酸二丁酯; 迁移释放; 上覆水; 水体条件

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0143-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.019

## Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water

SONG Jiao-yan<sup>1,2</sup>, MU Zhi-jian<sup>1,2</sup>, WANG Qiang<sup>1,2\*</sup>, YANG Zhi-dan<sup>1,2</sup>, WANG Fa<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment of Chongqing, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** In order to understand the environmental behavior of the organic pollutants Dibutyl-phthalate(DBP) in fluctuating zone soil, the migration and release processes of DBP in the fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir to the overlying water and the impacts of temperature, light, coexistence phthalate-bis(2-ethylhexyl)-ester(DEHP), microbial activity on the process were studied using static flooding method. The results showed that DBP migrated from the soil to the overlying water in the early days after flooding, and the release process of DBP was divided into two phases: one was the quick release with a relatively short releasing time and a rapid releasing rate; the other was the slow release with a relatively long releasing time and a slow releasing rate. The slow release was a major speed control step, which could be well fitted by two-compartment first-order kinetics. In the interim(12 d) after flooding, the capacity of release reached a maximum, the DBP released from the soil into the water migrated from the water to the soil again after continued flooding, and eventually the content of DBP in soil and water reached equilibrium in the later period after flooding. The intensity of DBP releasing into the overlying water and the rapid releasing rate increased, while the slow releasing rate decreased when the temperature increased. The concentrations of DBP released into the water were different with different light sources. The concentration of DBP in the overlying water with treatment of natural light was higher than those with treatment of ultraviolet light UVB, UVA. After the amount of DBP in the overlying water reached the maximum, the content of DBP in the overlying water decreased

收稿日期: 2014-06-30; 修订日期: 2014-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371211); 国家留学基金委资助项目(201206995025); 中央高校基本科研业务专项(XDJK2010C041); 西南大学生态学重点学科“211工程”建设项目

作者简介: 宋娇艳(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境科学与工程, E-mail: 315083648@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: wqiang0496@aliyun.com

relatively faster under the ultraviolet light than under the natural light. The largest release content of DBP and the time reached the largest release content were different with different oxygen content in the overlying water. Overall, the higher oxygen content in the overlying water, the higher content of DBP in the overlying water. The time when the concentration of DBP in overlying water reached the maximum was on the 8th day after flooding in the high oxygen and low oxygen studies, while the time was on the 12th day in natural study. When the phthalate-bis(2-ethylhexyl)-ester (DEHP) co-existed in the soil, there would be some significant influence on the release of DBP. After DEHP addition in the soil, it could release more DBP than the control, and both the rapid releasing rate and slow releasing rate were bigger than those of the control. The microbial activity had some impacts on the process. However, the effect was not obvious. After adding microbial activity inhibitor, the content of migrated DBP was slightly lower than that of the control.

**Key words:** Three Gorges Reservoir; fluctuating zone soil; dibutyl-phthalate; migration and release; overlying water; water conditions

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)主要被用作橡胶和塑料的增塑剂<sup>[1]</sup>,也在农药载体、驱虫剂、涂剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂等生产过程中作为生产原料大量使用<sup>[2]</sup>.在塑料制品中,PAEs通过与聚烯烃类塑料分子间以氢键或范德华力连接来起到润滑的作用,但随着时间的推移,PAEs可由塑料中迁移到外环境,对人类和环境造成较大的危害<sup>[3]</sup>.近年来由于工业生产和塑料制品的使用,塑料垃圾大量增加,邻苯二甲酸酯不断进入环境,通过食物链及呼吸、饮食和皮肤接触进入人和动物体内,威胁人类的健康<sup>[4,5]</sup>,研究表明PAEs及其代谢产物具有致畸性、致突变、致癌性,并显示出较强的雌激素效应<sup>[6-9]</sup>,因而成为环境优先污染物,被称为第2个全球性PCB污染物<sup>[10]</sup>.为了控制PAEs的污染及其带来的危害,美国环保署已将邻苯二甲酸正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二己酯(DEHP)等6种PAEs列为了优先控制的有毒污染物<sup>[11]</sup>,欧盟的指导标准则要求DEHP、DBP等6种成分的含量不得超0.1%<sup>[12]</sup>.在我国也将DEP、DMP、DOP这3种确定为环境优先污染物<sup>[13]</sup>.

对于PAEs已有不少研究成果,但大多局限在其土壤、水体分布<sup>[14]</sup>、生物降解<sup>[15]</sup>、土壤沉积物对PAEs的吸附/解吸<sup>[16,17]</sup>、光解<sup>[18]</sup>等方面,而对于PAEs在大型水库消落带中的迁移转化还少见报道.

PAEs已成为全球性的重要有机污染物之一,目前在国内各大流域中已被广泛检出,如长江武汉段,丰、枯水期干流沉积相中 $\sum$ PAEs含量分别高达151.7~450.0 mg·kg<sup>-1</sup>和76.3~275.9 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>,其中DBP丰、枯水期干流沉积相中含量分别为11.7~246.0 mg·kg<sup>-1</sup>和25.4~84.3 mg·kg<sup>-1</sup>,DEHP丰、枯水期干流沉积相中含量分别为76.0~221.4 mg·kg<sup>-1</sup>和48.0~192.6 mg·kg<sup>-1</sup>,已超过了美国华盛顿州的警戒标准,一旦沉积物中PAEs在水质发生变化时可再释放出来与水中含量呈动态平衡,并污染底栖生物;而三峡库区源水中DBP和DEHP最高浓度分别已达到9.48 μg·L<sup>-1</sup>和5.42 μg·L<sup>-1</sup>,已具有一定

的健康风险<sup>[20]</sup>;沙玉娟等<sup>[21]</sup>研究也指出DBP在黄河干流沉积相中含量分别为18.12~30.42 mg·kg<sup>-1</sup>和9.29~50.69 mg·kg<sup>-1</sup>.三峡水库由于其特殊的调度方式,使库区周围形成了大面积的消落带,消落带土壤作为特殊的淹水土壤,受库区水周期性的淹没、冲刷、淤积,既能成为库区水体的PAEs源,也可成为水体的PAEs汇.消落带土壤淹水后其溶解氧含量、水温、微生物等将发生一系列的变化,这些变化对消落带土壤中PAEs的迁移释放是否会产生影响?在这些方面的研究极为缺乏.据此,本研究以采自重庆开县的库区消落带特征土壤作为对象,分析了三峡库区消落带DBP静态迁移释放的规律,并考察了DO、温度、光源、共存DEHP、微生物活性等环境条件对其影响,以期为进一步研究库区消落带土壤PAEs的迁移转化的临界条件与机制、阐明库区消落带土壤PAEs的水环境风险提供理论支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

#### 1.1.1 主要试剂及仪器设备

邻苯二甲酸二丁酯(成都市科龙化工试剂厂,分析纯,含量>99.5%)、腐殖酸由聚峰科技化学公司(上海,中国),等级符合Q/JFC 043-2004标准,二氯甲烷(成都科龙化工试剂厂,分析纯)、甲醇(美国Tedia公司,色谱纯).

带可见紫外检测器(日本岛津,SPD-20AL)的高效液相色谱仪(日本岛津,LC-20AT),色谱柱(Inertsil ODS-SP)、旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂RE52-99).

#### 1.1.2 土样的制备

根据三峡库区消落带土壤的主要类型,选取开县厚坝镇村委会街对面河边170 m高程的消落带区域表层1~4 cm土壤作为供试土样.于2011年9月采集土样,预先原位测定消落带土壤容重,然后采集消落带典型土壤,去除杂物,风干、研磨过2 mm筛备用,其理化性质见表1.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical characteristics of the soil sample

| 土壤性质 | pH   | 有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ | CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ | 全磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ |
|------|------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| 紫色潮土 | 8.85 | 8.91                               | 5.85                                  | 315.76                             |

参考长江、黄河等干流沉积相中 DBP 平均浓度配置含 DBP 土壤样品,称取上述土壤 5 kg,加入一定量的 DBP,使土壤中的 DBP 浓度为  $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,陈化 20 d,备用.

1.2 三峡水库消落带 DBP 向上覆水静态迁移释放特征

静态模拟试验装置参照徐进等<sup>[22]</sup>所用试验装置并作适当的改进.该装置采用高为 22 cm、直径为 18 cm 的玻璃箱,外覆黑纸以避光或揭开光照,上不密闭.根据长江水质的特征,参照张金洋的研究自行配置模拟江水<sup>[23]</sup>,该模拟江水的离子浓度为  $0.004\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,pH 为 8.14,电导率为  $46.4\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,溶解氧为  $6.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

淹水模拟试验首先根据土壤容重在装置底部装入上述加入 DBP 并经陈化的土壤 1 kg,加水浸润饱和,然后加入模拟江水 3.5 L,保持水深为 12 cm.在上覆水中部插入可调速定时搅拌器及通气小管,通气管可通入氮气调节氧化还原条件.然后,在设置试验条件下,分别于淹水 1、3、5、8、10、12、18、24、30 d,用注射器从距土-水界面 3 cm 处取水样 50 mL,取出的水样保存在广口玻璃瓶中,储存在  $4^{\circ}\text{C}$  冰箱中.采样同时测定上覆水的 pH、DO、温度,每次取样后,补充体积相同的江水,保持上覆水体积不变,并对每次补充江水后浓度的变化进行体积校正.采取的水样需在一个星期内完成预处理,40 d 内完成测定分析.

1.3 环境条件对三峡水库消落带土壤 DBP 向上覆水释放的影响

1.3.1 上覆水温度的影响

按照 1.3 节同样处理,将几组同样的处理的装置分别放置于 15、25、 $35^{\circ}\text{C}$  的培养箱中,考察不同温度下,淹水土壤中 DBP 向上覆水释放的影响.

1.3.2 光照的影响

按照 1.3 节同样处理,将几组同样的处理的装置分别放置于自然光、UVA 光照箱、UVB 光照箱中,其中 UVA、UVB 光照强度均为 8 W.考察在淹水期间不同类型的光照对土壤中 DBP 向水体释放的影响.

1.3.3 溶解氧的影响

按照 1.3 节同样处理,分别定期向上覆水中通

入氮气、氧气、不通气,调整上覆水含氧量,考察在淹水期间水体中含氧量对土壤中 DBP 向水体释放的影响.

1.3.4 土壤中共存 DEHP 对土壤 DBP 向上覆水释放的影响

称取经过筛风干的供试紫色土 5 kg,加入一定量的 DBP 和典型同系物邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP),使土壤中的 DBP 和 DEHP 浓度均为  $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,陈化 20 d.其余按照 1.3 节操作,考察竞争性有机污染物对 DBP 向水体释放的影响.

1.3.5 微生物活性对消落带土壤淹水过程中 DBP 迁移释放的影响

按照 1.3 节同样处理,在上覆水中添加 0.05%  $\text{NaN}_3$  溶液,抑制微生物活性,考察微生物活性对消落带土壤淹水过程中邻苯二甲酸二丁酯迁移释放的影响.

2 结果与讨论

2.1 三峡库区消落带土壤 DBP 向上覆水静态释放特征

图 1 显示了消落带土壤中添加 DBP 浓度为  $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,淹水后上覆水中 DBP 浓度随淹水时间的变化趋势.从中可知,土壤中邻苯二甲酸二丁酯在淹水后首先呈现出向上覆水体中释放的行为,在淹水的 1 d 后即快速地扩散到水体中,此后随着淹水时间的增加,水体中的 DBP 浓度也随之加大,这个阶段 DBP 的释放比较缓慢,持续时间也较长,直到淹水后的第 12 d 达到了释放的最大值;持续淹水,水体中的 DBP 又呈现出由水体向土壤中迁移的行为,使得水体中的 DBP 浓度随着淹水时间的增加而降低,最终在淹水后的第 24 d 基本上达到一个平稳的状态. DBP 从土壤向上覆水释放过程明显呈现出在初始阶段释放速度较快,而后释放速度减慢的特征,这与其他有机污染物的释放规律一致<sup>[24]</sup>.丁辉等<sup>[24]</sup>研究指出有机污染物从土壤/沉积物的颗粒上解吸到间隙水中、有机污染物在间隙水中的单相扩散、有机污染物从间隙水中向上覆水的两相扩散等

3 个过程. 而第一过程是有机物在两相间的分配过程,是整个迁移释放的主要决速步骤,分为初始阶段反应时间较短的快解吸与随后反应时间较长的慢解吸过程,其中慢解吸是主要控速部分. DBP 从土壤/沉积物的颗粒上解吸到间隙水中的动力学特征可以借助二室一级动力学模型将解吸动力学过程分为两个连续的阶段,其模型的形式如方程(1)所示:

$$\frac{Q_t}{Q_0} = F_{d,rap} \exp(-k_{d,rap}t) + F_{d,slow} \exp(-k_{d,slow}t)$$

(1)

式中, $Q_0$ 、 $Q_t$ 分别是指有机污染物在沉积物中的初始浓度、解吸开始后  $t$  时刻残留在沉积物中吸附质的浓度( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $k_{d,rap}$  和  $k_{d,slow}$  是快解吸(释放)部分和慢解吸(释放)部分的速率常数,  $\text{d}^{-1}$ ;  $F_{d,rap}$  和

$F_{d,slow}$  分别是快解吸和慢解吸两个阶段在整个解吸过程中所占的分数.

将淹水过程中 DBP 的浓度代入上述方程,通过 Matlab 软件拟合,可得出动力学模型中的相关参数(表 2).

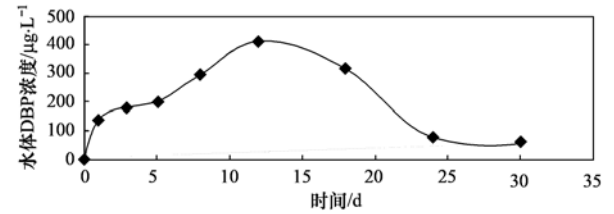


图 1 消落带土壤 DBP 淹水期间向上覆水释放的特征

Fig. 1 Characteristics of DBP in the soil of fluctuating zone migrating and releasing to the overlying water during flooding

表 2 三峡库区消落带土壤淹水过程 DBP 的二室一级动力学参数

| Table 2 Parameters of two-compartment first-order kinetics of DBP migrating and releasing to the overlying water during flooding |                           |                |                            |                 |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------|----------------------------|-----------------|---------|
| $Q_0/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$                                                                                               | $k_{d,rap}/\text{d}^{-1}$ | $F_{d,rap}/\%$ | $k_{d,slow}/\text{d}^{-1}$ | $F_{d,slow}/\%$ | $R^2$   |
| 40                                                                                                                               | 15.33                     | 0.88           | 0.002 2                    | 99.1            | 0.988 8 |

从表 2 可以看出,土壤中的 DBP 向上覆水释放的过程中,快速释放速率远远大于慢速释放的速率,但是从其所占的分数比来看,快速释放仅占了整个释放过程的 0.88%,而慢速释放占到了整个释放过程的 99.1%. 说明在 DBP 向水体释放的过程中慢速释放才是其最主要的行为.

水体中的 DBP 达到最大值后,其浓度逐渐降低,呈现向沉积物中转移的过程,其机制可通过常见动力学模型拟合(表 3). 可以得知,双常数方程的决定系数( $R^2=0.971\ 7$ )达到了显著性水平,表明在 DBP 向沉积物迁移的过程中,并不是简单的扩散机制,土壤表面对 DBP 的吸附是非均匀性的. 由于前期从土壤中释放出来时造成了颗粒物表面吸附位点部分空缺,再加上 DBP 较大的  $K_{ow}$  值,使得 DBP 在水体中并不会长时间停留,而是趋向于往沉积物中积累,以致 DBP 再次被土壤的吸附位吸附,最终在水体/沉积物中达到平衡状态.

表 3 上覆水 DBP 向土壤转移动力学拟合参数

Table 3 Kinetics equation parameters of DBP in the overlying water migrating to the soil

| 动力学方程                          | $a$    | $b$    | $R^2$   |
|--------------------------------|--------|--------|---------|
| Elovich 方程 $Q_t = a + blnt$    | -31.25 | 126.1  | 0.846 4 |
| 双常数方程 $\ln Q_t = blnt + \ln a$ | 1.250  | 2.137  | 0.971 7 |
| 抛物线方程 $Q_t = a + bt^{1/2}$     | -28.93 | 88.09  | 0.860 8 |
| 一级动力学方程 $\ln Q_t = a + bt$     | 1.224  | 0.3143 | 0.772 4 |
| 二级动力学方程 $t/Q_t = a + bt$       | 0.019  | 0.0021 | 0.341 8 |

值得注意的是由于反应体系为模拟实际条件的敞开体系,微量的 DBP 可能通过水相的挥发进入空气中,因而在水相和气相间存在扩散通量,但由于 DBP 蒸气压常数  $V_p$  为  $1.0 \times 10^{-3}$ , 极低,此扩散通量应该较低,具体情况有待进一步研究.

2.2 环境条件对消落带土壤 DBP 向上覆水静态释放特征的影响

2.2.1 温度对消落带土壤 DBP 向上覆水静态释放特征的影响

图 2 表明了不同温度下,淹水土壤中 DBP 向上覆水迁移释放的特征. 从中可以看出,在不同的环境温度下,土壤中的 DBP 向上覆水迁移释放规律基本相同,但 DBP 迁移释放的量却有所不同,整体趋势是 DBP 向水体释放的强度随着温度的升高而增大. 从表 4 可以看出, DBP 快速释放速率随着环境温度的升高大幅增加,快速释放百分比小幅增加,慢速释放速率和慢速释放比例小幅度下降. 这说明环境温度的改变主要对 DBP 的快速释放产生了影响,并且高温能够显著加快快速释放的速率.

极性有机化合物在土壤/沉积物上的吸附作用是物理作用、共价键和氢键等化学作用的共同作用,而温度的变化会对化学作用造成比较大的影响,这是因为化学反应往往需要一定的活化能,温度升高使分子的平均能量增大,进而能对化学反应的进行起促进作用;同时,温度升高,分子动能增加,促

表 4 不同温度下土壤 DBP 的二室一级动力学释放参数

| Table 4 Kinetics equation parameters of DBP migrating and releasing to the overlying water at different temperatures |                    |                |                     |                 |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|---------------------|-----------------|---------|
| 环境温度/℃                                                                                                               | $k_{d,rap}/d^{-1}$ | $F_{d,rap}/\%$ | $k_{d,slow}/d^{-1}$ | $F_{d,slow}/\%$ | $R^2$   |
| 15                                                                                                                   | 0.945              | 1.09           | 0.007 4             | 99.0            | 0.930 8 |
| 25                                                                                                                   | 1.967              | 1.20           | 0.002 2             | 98.8            | 0.994 1 |
| 35                                                                                                                   | 36.92              | 1.28           | 0.001 7             | 98.7            | 0.985 5 |

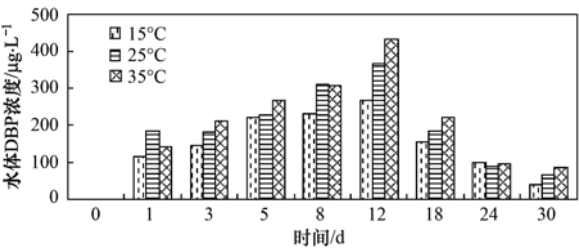


图 2 水体温度对消落带 DBP 向水体迁移释放的影响

Fig. 2 Influence of temperature on migrating and releasing of DBP in the soil of fluctuating zone to the overlying water

进了 DBP 的溶解<sup>[25]</sup>,使其吸附作用减弱,释放量也不断增大;第三方面,沉积物中存在部分腐殖质,具有亲水性的极性官能团,当温度升高后,有机质就更加容易从沉积物向水体中释放,使得有机污染物在沉积物上的吸附分配能力减小,最终导致其分配系数减小.因此,在保持其他条件不变的情况下,随着温度的增加,沉积物中释放到水体的 DBP 增加.

2.2.2 光照对消落带土壤淹水过程中 DBP 迁移释放的影响

从图 3 中可以得知,3 种不同光照下,DBP 迁移释放的趋势仍然基本相同.但是不同光源模拟下,DBP 向水体释放浓度是不同的,总体效应是采用自然光照的处理中上覆水 DBP 的浓度要比采用紫外光作为光源的大;同时,两种不同的紫外光对 DBP 向水体的释放浓度在整个试验不同时间段影响不一致:在前 8 d,受 UVA 光照的上覆水中 DBP 浓度略高于受 UVB 光照的上覆水中 DBP 浓度,从第 8 d 开始至第 18 d,则相反.在达到最大浓度后,UVA、UVB 两种紫外光处理中上覆水 DBP 含量减少速度快于自然光处理.不同波长的光具有不同的穿透力

和能量,对土壤/沉积物、上覆水有机污染物的降解影响不同.长波黑斑效应紫外线 UVA,波长 320 ~ 420 nm,有很强的穿透力,但能量稍弱;中波红斑效应紫外线 UVB,波长 275 ~ 320 nm,中等穿透力,但能量更强.由于 UVA 尽管其能量稍弱,却具有很强的穿透力,淹水前期,能够更多地穿透进入下层土壤/沉积物中,促进 DBP 与吸附位点的断开,从而造成向上覆水迁移量增加,其影响大于 UVB;而在后期,UVB 更强的能量可以促进更多的 DBP 分子光解.而自然光的能量比 UVA、UVB 弱,引起 DBP 分子的光解程度很低,因而自然光照的处理中上覆水 DBP 的浓度要比采用紫外光作为光源的大.

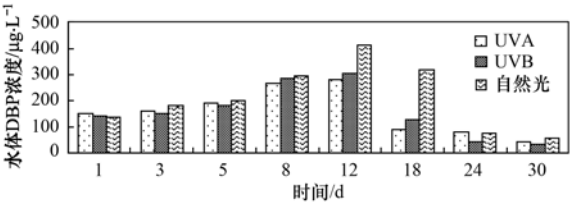


图 3 不同光照对消落带 DBP 向水体迁移释放的影响

Fig. 3 Influence of light on migrating and releasing of DBP in the fluctuating zone to the overlying water

光照对消落带土壤淹水过程中 DBP 迁移释放的影响的二室一级动力学参数如表 5.从中可以看出,两种紫外光光照下的 DBP 的快、慢释放速率均比自然光照下的小.这可能是由于紫外光照引起上覆水中的部分 DBP 产生降解造成的.UVB 由于其能量更大,因此其对土壤中 DBP 迁移产生的作用更强,其快速释放和慢速释放阶段的释放速率均比 UVA 处理的大.对于 UVA、UVB 引起的 DBP 光解程度,目前还无法计算,其影响还需进一步研究.

表 5 不同光源光照下土壤 DBP 的二室一级动力学释放参数

| Table 5 Kinetics equation parameters of soil DBP migrating and releasing under different light sources |                    |                |                     |                 |         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|---------------------|-----------------|---------|
| 光源                                                                                                     | $k_{d,rap}/d^{-1}$ | $F_{d,rap}/\%$ | $k_{d,slow}/d^{-1}$ | $F_{d,slow}/\%$ | $R^2$   |
| 自然光                                                                                                    | 15.47              | 0.88           | 0.002 2             | 99.1            | 0.988 9 |
| UVA                                                                                                    | 5.44               | 1.12           | 0.001 2             | 98.9            | 0.979 7 |
| UVB                                                                                                    | 13.73              | 1.03           | 0.001 5             | 99.0            | 0.962 8 |

### 2.2.3 上覆水含氧量对消落带土壤淹水过程 DBP 迁移释放的影响

不同含氧量下上覆水中 DBP 的浓度如图 4 所示. 上覆水不同的含氧量对 DBP 的最大释放量与达到最大释放的时间不同. 总体上来看, 高氧处理试验上覆水 DBP 含量 > 自然状态上覆水 DBP 含量 > 低氧处理试验上覆水中 DBP 含量. 而且高氧处理和低氧气处理试验, 上覆水中 DBP 最大浓度提前至淹水第 8 d 出现. 究其原因, 可能是由于溶解氧较大时, 沉积物中的微生物活性将得到提高, 微生物利用土壤中的有机物作为碳源进行代谢的作用增加, 使得 DBP 在土壤中可吸附的位点减少, 加大 DBP 向水体迁移的可能性. 在低氧环境下, 虽然土壤中微生物活性降低, 降低了其代谢活动, 但促使了某些有机物在淹水后释放到水体中, 从而牵引 DBP 也向水体释放. 也有可能是尽管严格控制了曝气量和曝气高度, 但由于曝气操

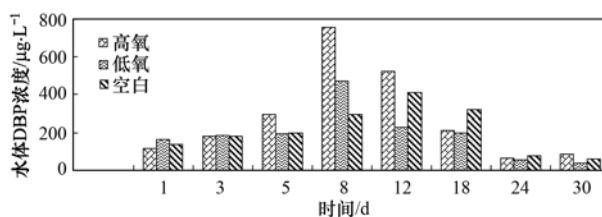


图 4 不同含氧量对消落带 DBP 迁移释放的影响

Fig. 4 Influence of oxygen concentration on migrating and releasing of DBP in the fluctuating zone to the overlying water

作, 必然会引起上覆水及土壤/沉积物的些许扰动, 加速了有机污染物从土壤/沉积物向上覆水的扩散迁移速度.

从二室一级动力学模拟参数可以看出(表 6), 高氧与低氧处理中快速释放所占比例均比 CK 处理的小, 而相应的慢速释放所占比例相反. 不论是高氧处理还是低氧处理, DBP 的快速、慢速释放速率均比 CK 处理的大.

表 6 不同含氧量下土壤 DBP 的二室一级动力学释放模型参数

Table 6 Kinetics equation parameters of DBP migrating and releasing to the overlying water at different oxygen concentrations

| 含氧量 | $k_{d,rap}/d^{-1}$ | $F_{d,rap}/\%$ | $k_{d,slow}/d^{-1}$ | $F_{d,slow}/\%$ | $R^2$  |
|-----|--------------------|----------------|---------------------|-----------------|--------|
| 高氧  | 17.73              | 0.31           | 0.0048              | 99.8            | 0.9889 |
| 低氧  | 25.99              | 0.75           | 0.0041              | 99.3            | 0.9749 |
| CK  | 15.47              | 0.88           | 0.0022              | 99.1            | 0.9889 |

### 2.2.4 土壤共存 DEHP 对消落带土壤淹水过程中 DBP 迁移释放的影响

对于国内外水体和沉积物的检测表明, 污染最为严重的邻苯二甲酸酯类污染物是 DBP、DEHP<sup>[14]</sup>. 从图 5 可以看出, 与土壤中添加 40 mg·kg<sup>-1</sup> 单一的 DBP 相比, 土壤分别添加 40 mg·kg<sup>-1</sup> 混合组分的 DEHP 和 DBP 后, 在淹水前 3 d 向水体释放的 DBP 量相差很小, 但是在淹水第 4 ~ 12 d, 添加混合组分试验的 DBP 释放量要明显大于单一组分的 DBP 释放量. 继续淹水后, DBP 又由水

体向土壤/沉积物中迁移. 由于混合组分的释放量较大, 造成土壤表面空缺的吸附点位也较多, 因此混合组分向土壤中迁移的速率要大于单一组分的迁移的速率, 最终两组不同的处理均达到平稳的状态.

从二室一级动力学模拟参数可以看出(表 7), 无论是单一的 DBP 组分还是添加了 DEHP 的混合组分, 其快速、慢速释放所占的比例基本上没有差异. 但是混合组分的快速、慢速释放速率均比单一 DBP 组分处理的大. 表明土壤中含有共存的 DEHP 时, 能够增大 DBP 向上覆水迁移的速率.

表 7 共存 DEHP 下土壤 DBP 的二室一级动力学参数

Table 7 Kinetics equation parameters of DBP migrating and releasing to the overlying water in the co-existence of DEHP

| PAEs 组分    | $k_{d,rap}/d^{-1}$ | $F_{d,rap}/\%$ | $k_{d,slow}/d^{-1}$ | $F_{d,slow}/\%$ | $R^2$  |
|------------|--------------------|----------------|---------------------|-----------------|--------|
| DBP        | 15.47              | 0.88           | 0.0022              | 99.1            | 0.9889 |
| DBP + DEHP | 25.99              | 0.90           | 0.0041              | 99.1            | 0.9749 |

当多种有机污染物同时存在时, 它们在土壤或沉积物中的环境行为会产生一定的竞争作用, 特别是对于一些非极性和弱极性的有机物, 竞争作用会更加明显, 这种竞争效应将明显地影响它们在水环境中的迁移. 在添加混合组分的邻苯二甲酸酯时,

长链的 DEHP 溶解度比短链的 DBP 小, 并且  $K_{ow}$  要远远大于 DBP, 因此在土壤陈化的过程中, DEHP 首先占据土壤中高能位的吸附点位, 然后才是 DBP 的吸附分配过程, 因而混合组分中吸附在低能量点位的 DBP 要比对照多, 所以在改变了环境条件后, 从

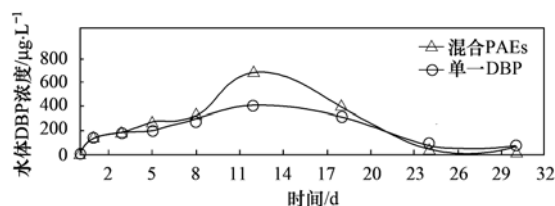


图5 消落带土壤共存 DEHP 对 DBP 向水体迁移释放的影响

Fig. 5 Influence of co-existing DEHP on migrating and releasing of DBP to the overlying water

低能量点位迁移出来的 DBP 量就更多。

本试验设计了 DEHP 和 DBP 同时存在条件下的竞争迁移、释放及其由上覆水向土壤中迁移的过程,但由于 DEHP 在水体中的饱和溶解度极低,由于仪器检出限的原因对于上覆水 DEHP 浓度的检测暂未获得理想的结果,需在以后进一步开展研究。

### 2.2.5 微生物活性对消落带土壤淹水过程中 DBP 迁移释放的影响

生物降解是有机污染物浓度降低的途径之一。从图 6 显示了添加微生物活性抑制剂前后消落带土壤淹水过程中 DBP 迁移释放的变化。从中可以看出,添加微生物活性抑制剂处理后 DBP 向上覆水的迁移量要略小于对照组。究其原因可能是对照处理中虽然保留了原本存在的微生物,但是由于土壤本身在采集后经过晾干、研磨的过程,存留下来的微生物量本身就不是很大。另一方面,虽然土壤中存在微生物,但是这些微生物是没有经过驯化处理能够对 DBP 产生专一降解作用的菌种,因此它对 DBP 的降解作用很弱。

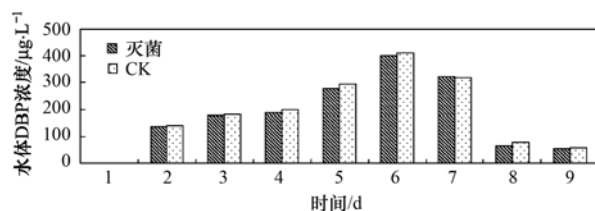


图6 微生物活性对 DBP 向水体迁移释放的影响

Fig. 6 Influence of microbial activity on migrating and releasing of DBP to the overlying water

## 3 结论

(1)以采自重庆开县的三峡库区消落带特征土壤作为对象,研究了三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯(DBP)向上覆水静态迁移释放规律以及上覆水温度、光照、含氧量等外界环境条件对其影响。结果表明,消落带土壤中 DBP 在淹水前期由土壤向上覆水中迁移释放,该过程分为短暂但是释放

速率较快的快速释放阶段和释放时间较长但释放速率较慢的慢速释放阶段,其中慢释放是主要控速步骤,此过程可以很好地用二室一级动力模型拟合。在淹水中期释放达到最大值,继续淹水后,释放到水体中的 DBP 转而由水体向土壤中迁移,最终在淹水后期上覆水 DBP 含量达到平衡状态。

(2)随着温度的升高,DBP 向上覆水释放的强度增大,同时增加了 DBP 快速释放的速率,降低了慢速释放速率。

(3)不同光源照射下,DBP 向水体释放浓度不同,采用自然光照的处理中上覆水 DBP 的浓度高于采用 UVB、UVA 光源处理;DBP 在上覆水达到最大浓度后,UVB、UVA 处理中上覆水 DBP 含量减少比较快速,而自然光处理相对要缓慢。

(4)上覆水中的含氧量对 DBP 的最大释放量与达到最大释放的时间有影响,总体上来看,上覆水中含氧量越高,上覆水 DBP 含量越高;上覆水高氧处理和低氧气处理,上覆水中 DBP 最大浓度提前至淹水第 8 d 出现,自然状态下 DBP 在淹水第 12 d 达到最大值。

(5)土壤中共存的邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DEHP)对 DBP 的释放有明显影响:在淹水第 4~12 d,添加 DEHP 组分试验的 DBP 释放量要明显大于单一组分的 DBP 释放量,而且快、慢释放速率均要比单一 DBP 组分处理的大。

(6)微生物活性对消落带土壤淹水过程中邻苯二甲酸二丁酯迁移释放存在一定的影响但效果并不明显,添加微生物活性抑制剂处理后 DBP 的迁移量要略小于对照组。

### 参考文献:

- [1] He H W, Zhou D C, Wang B Q, *et al.* Relationship between dissolved organic carbon and DBP in the Pearl River water[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(9): 3076-3082.
- [2] Aignasse M F, Prognon P, Stachowicz M, *et al.* A new simple and rapid HPLC method for Determination of DEHP in PVC packaging and releasing studies[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1995, **113**(2): 241-246.
- [3] Castillo M, Barceló D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and Landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas Chromatography coupled to mass spectrometric detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **426**(2): 253-264.
- [4] Han S W, Lee H, Han S Y, *et al.* An exposure assessment of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DBP) in human semen[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues*, 2009, **72**(21-22): 1463-1469.

- [ 5 ] Zheng Z, He P J, Shao L M, *et al.* Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates [ J ]. *Water Research*, 2007, **41**(20): 4696-4702.
- [ 6 ] Kessler W, Numtip W, Vöelkel W, *et al.* Kinetics of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and mono-(2-ethylhexyl) phthalate in blood and of DEHP metabolites in urine of male volunteers after single ingestion of ring-deuterated DEHP [ J ]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012, **264**(2): 284-291.
- [ 7 ] Maradonna F, Evangelisti M, Gioacchini G, *et al.* Assay of vtg, ERs and PPARs as endpoint for the rapid in vitro screening of the harmful effect of Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP) and phthalic acid(PA) in zebrafish primary hepatocyte cultures[ J ]. *Toxicology in Vitro*, 2013, **27**(1): 84-91.
- [ 8 ] Cirillo T, Fasano E, Esposito F, *et al.* Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butylphthalate (DBP) exposure through diet in hospital patients [ J ]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, **51**: 434-438.
- [ 9 ] Kurata Y, Makinodan F, Shimamura N, *et al.* Metabolism of di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP): comparative study in juvenile and fetal marmosets and rats[ J ]. *The Journal of Toxicological Sciences*, 2012, **37**(1): 33-49.
- [ 10 ] U. S. Environmental Protection Agency. Microbial source tracking guide document [ R ]. Washington, D C; Document EPA/600/R-05/064 U. S. Environmental Protection Agency, 2005.
- [ 11 ] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国城市污泥中邻苯二甲酸酯的研究[ J ]. *中国环境科学*, 2001, **21**(4): 362-366.
- [ 12 ] 懂夫银, 闫杰. 欧盟及美国禁用邻苯二甲酸酯的法规及其出台始末[ J ]. *检验检疫科学*, 2006, **16**(3): 78-79.
- [ 13 ] 曹莹. 北京公园水环境中邻苯二甲酸酯的分析检测及污染研究[ D ]. 北京: 北京工业大学, 2008.
- [ 14 ] 崔学慧, 李炳华, 陈鸿汉, 等. 中国土壤与沉积物中邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展[ J ]. *生态环境学报*, 2010, **19**(2): 472-479.
- [ 15 ] Chao W L, Cheng C Y. Effect of introduced phthalate-degrading bacteria on the diversity of indigenous bacterial communities during di-(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) degradation in a soil microcosm[ J ]. *Chemosphere*, 2007, **67**(3): 482-488.
- [ 16 ] 许艳秋. 长江上游重庆主城区水体有机污染概况及典型有机污染物的环境迁移行为初探[ D ]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [ 17 ] 程雅婷. 邻苯二甲酸酯类有机污染物在河流沉积物中的吸附/脱附行为研究[ D ]. 广州: 中山大学, 2005.
- [ 18 ] Yuan B L, Li X T, Li K L, *et al.* Degradation of dimethyl phthalate(DMP) in aqueous solution by UV/Si-FeOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [ J ]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **379**(1-3): 157-162.
- [ 19 ] 王凡, 沙玉娟, 夏星辉, 等. 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究[ J ]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1163-1169.
- [ 20 ] 陈济安, 邱志群, 舒为群, 等. 我国水环境中邻苯二甲酸酯污染现状及其生物降解研究进展[ J ]. *癌变·畸变·突变*, 2007, **19**(3): 212-214.
- [ 21 ] 沙玉娟, 夏星辉, 肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征[ J ]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 120-124.
- [ 22 ] 徐进, 张琦, 王世和, 等. 湖滨湿地基质-水界面磷释放特性研究[ J ]. *中国给水排水*, 2007, **23**(1): 43-47.
- [ 23 ] 张金洋. 三峡水库消落区土壤汞释放特征研究[ D ]. 重庆: 西南农业大学, 2005.
- [ 24 ] 丁辉, 王胜强, 孙津生, 等. 海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律[ J ]. *环境科学*, 2006, **27**(3): 533-537.
- [ 25 ] 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊. 1,2,4,5-四氯苯在沉积物中的解吸动力学[ J ]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 743-747.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                       |                                                               |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------|
| Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta                                            | LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>                     | ( 1 )   |
| Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen                                                                                | XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i>                | ( 11 )  |
| Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO <sub>2</sub> over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years                                                   | FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i>             | ( 18 )  |
| Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning                                                                                           | HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i>                  | ( 25 )  |
| Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H <sub>2</sub> ) in the Atmosphere                                        | LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i>        | ( 34 )  |
| Partial Pressure of CO <sub>2</sub> and CO <sub>2</sub> Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir                                         | ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong                    | ( 40 )  |
| Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer                                                            | LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng                  | ( 49 )  |
| Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data                                                                       | ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i>           | ( 56 )  |
| Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed                                                                            | MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling                     | ( 64 )  |
| Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin                                                 | YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i>                | ( 72 )  |
| Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake                                                                             | WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i>             | ( 80 )  |
| Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship                                                           | SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i>    | ( 87 )  |
| Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin                                                          | LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue                            | ( 94 )  |
| Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake                                                                   | DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang                      | ( 107 ) |
| Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth                                                                                                       | WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i>        | ( 114 ) |
| Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir                                                                                                      | CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i>          | ( 121 ) |
| Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region                                                               | WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>               | ( 130 ) |
| Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area                                               | ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>               | ( 136 ) |
| Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water        | SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i>         | ( 143 ) |
| Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region | GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i>                   | ( 151 ) |
| Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)         | ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i>          | ( 163 ) |
| Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City          | LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i>       | ( 172 ) |
| Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen                                                      | CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i>        | ( 179 ) |
| Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain                                                             | WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i>         | ( 186 ) |
| Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China                                                                  | ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i>          | ( 194 ) |
| Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake                                                                                       | CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i>           | ( 202 ) |
| Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide                                                                                                      | CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i>             | ( 209 ) |
| Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon                                                                                                                      | WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i>             | ( 215 ) |
| Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives                                                                                                                | ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i>           | ( 221 ) |
| Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene                                                                                              | ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui                        | ( 227 ) |
| Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process                                                                                | ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i>             | ( 237 ) |
| Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study                                                                                                       | CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i>         | ( 244 ) |
| Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>                                                                                | DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i>           | ( 252 ) |
| Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions                                                                                     | ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i>           | ( 259 ) |
| Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China                                                | ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i>       | ( 266 ) |
| Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province                                                                   | ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i>                | ( 274 ) |
| Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm                                                                                                 | XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i>            | ( 280 ) |
| Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber( <i>Cucumis sativus</i> L.)                                                                    | XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i>           | ( 286 ) |
| Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen                                                                                                           | HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i>        | ( 295 ) |
| Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China                                                      | SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i>         | ( 301 ) |
| Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil                                                                                                        | WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i>       | ( 309 ) |
| Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures                             | SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i>              | ( 314 ) |
| Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China                                                                                                       | ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i>    | ( 325 ) |
| Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation                                                                                                         | LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i> | ( 333 ) |
| Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor                                                                                                    | XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i>     | ( 338 ) |
| A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide                                                                                                            | LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i>             | ( 343 ) |
| Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China                                                                                     | ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i>           | ( 349 ) |
| Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>                                                                                          | ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i>      | ( 357 ) |
| Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton                                                                                     | LI Man-lu, JIANG Yue-lu                                       | ( 365 ) |

# 《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)

2015年1月15日 第36卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

|         |                                                                                                                                                                           |                  |    |                                                                                                                                                                                                                           |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                                     | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市 2871 信箱(海淀区双清路<br>18 号, 邮政编码: 100085)<br>电话: 010-62941102, 010-62849343<br>传真: 010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街 16 号<br>邮政编码: 100717                                                                                                                                | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话: 010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                     | Distributed      | by | Science Press<br>Tel: 010-64017032<br>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<br>(北京 399 信箱)                                                                                                                                                | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China                                                                                                                        |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行