

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第8期

Vol.36 No.8

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

基于16S rRNA 基因测序法分析北京霾污染过程中 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 细菌群落特征	王步英, 郎继东, 张丽娜, 方剑火, 曹晨, 郝吉明, 朱昕, 田埂, 蒋靖坤 (2727)
北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析	熊秋林, 赵文吉, 郭道宇, 陈凡涛, 束同同, 郑晓霞, 赵文慧 (2735)
北京市典型餐饮企业油烟中醛酮类化合物污染特征	程婧晨, 崔彤, 何万清, 聂磊, 王军玲, 潘涛 (2743)
基于实际道路交通流信息的北京市机动车排放特征	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2750)
夏季珠江三角洲地区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对大气能见度的影响	杨毅红, 瞿群, 刘随心, 李雄, 钟佩仪, 陶俊 (2758)
隧道工人的 PM ₁₀ 职业暴露特征调查分析及其健康风险评价	向华丽, 杨俊, 仇珍珍, 雷万雄, 曾婷婷, 兰志财 (2768)
基于在线监测的江苏省大型固定燃煤源排放清单及其时空分布特征	张英杰, 孔少飞, 汤莉莉, 赵天良, 韩永翔, 于红霞 (2775)
柴达木盆地东部降水氢氧同位素特征与水汽来源	朱建佳, 陈辉, 巩国丽 (2784)
长江口-浙闽沿岸沉积色素的分布特征及其指示意义	李栋, 姚鹏, 赵彬, 王金鹏, 潘慧慧 (2791)
“引江济太”过程中长江-望虞河-贡湖氮、磷输入特征研究	潘晓雪, 马迎群, 秦延文, 邹华 (2800)
重庆市典型城镇区地表径流污染特征	王龙涛, 段丙政, 赵建伟, 华玉妹, 朱端卫 (2809)
调水调沙对黄河下游颗粒有机碳运输的影响	张婷婷, 姚鹏, 王金鹏, 潘慧慧, 高立蒙, 赵彬, 李栋 (2817)
青藏高原冰川区可溶性有机碳含量和来源研究	严芳萍, 康世昌, 陈鹏飞, 柏建坤, 李洋, 胡召富, 李潮流 (2827)
岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素	李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 刘文, 肖琼, 于爽, 张陶, 莫雪, 孙平安, 潘谋成 (2833)
室内模拟不同因子对岩溶作用与碳循环的影响	赵瑞一, 吕现福, 段逸凡 (2843)
新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价	冯精兰, 余浩, 刘书卉, 刘梦琳, 孙剑辉 (2849)
青木关地下河系统中不同含水介质下正构烷烃对比研究	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 廖昱, 谢正兰, 张媚 (2857)
三峡库区长寿湖水体不同形态汞的空间分布特征	白薇扬, 张成, 赵锋, 唐振亚, 王定勇 (2863)
燃煤电厂周围渔业养殖行为对水生生态环境中汞形态变化的影响	梁鹏, 王远娜, 尤琼智, 高雪飞, 何杉杉 (2870)
运用硫同位素、氮氧同位素示踪厘清湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源	李瑞, 肖琼, 刘文, 郭芳, 潘谋成, 于爽 (2877)
藻华聚集的生态效应: 对凤眼莲叶绿素和光合作用的影响	刘国锋, 何俊, 杨轶中, 韩士群 (2887)
DOM 对被动采样技术的影响与应用	于尚云, 周岩梅 (2895)
蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析	王旭东, 周森, 孟晓荣, 王磊, 黄丹曦, 夏四清 (2900)
水环境中碳纳米管对沙丁胺醇降解的影响	汪祺, 韩佳芮, 魏博凡, 周磊, 张亚, 杨曦 (2906)
β -In ₂ S ₃ 的制备及其太阳光下降解土霉素	艾翠玲, 周丹丹, 张嵘嵘, 邵享文, 雷英杰 (2911)
排水管道沉淀物氮释放特性的研究	陈红, 卓琼芳, 许振成, 王劲松, 魏清伟 (2918)
生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析	付昆明, 王会芳, 左早荣, 仇付国 (2926)
ABR-MBR 一体化工艺节能降耗措施优化研究	吴鹏, 陆爽君, 徐乐中, 刘捷, 沈耀良 (2934)
两个 CANON 污水处理系统中氨氧化古菌的丰度和多样性研究	高景峰, 李婷, 张树军, 樊晓燕, 潘凯玲, 马谦, 袁亚林 (2939)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥形成机制及其除污效能研究	巫恺澄, 吴鹏, 徐乐中, 李月寒, 沈耀良 (2947)
珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价	窦磊, 杨国义 (2954)
广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价	吴洋, 杨军, 周小勇, 雷梅, 高定, 乔鹏伟, 杜国栋 (2964)
开封市公园地表灰尘重金属污染及健康风险	段海静, 蔡晓强, 阮心玲, 全致琦, 马建华 (2972)
我国西南地区氮饱和马尾松林土壤和植物 ¹⁵ N 自然丰度对长期氮施加的响应	刘文静, 康荣华, 张婷, 朱婧, 段雷 (2981)
黄土高原纬度梯度上的植物与土壤碳、氮、磷化学计量学特征	李婷, 邓强, 袁志友, 焦峰 (2988)
开顶式气室原位研究水稻根系对大气汞浓度升高的响应	陈剑, 王章玮, 张晓山, 秦普丰, 陆海军 (2997)
接种丛枝菌根真菌对蜈蚣草吸收砷的影响	郑文君, 王明元 (3004)
水稻种植对黑土微生物生物量和碳源代谢功能的影响	赵志瑞, 崔丙健, 侯彦林, 刘上千, 王岩 (3011)
固定化菌剂载体材料腐解产物对污染土壤中苄解吸的影响	全冬丽, 双生晴, 李晓军, 邓万荣, 赵然然, 贾春云, 巩宗强 (3018)
零价铁和碱激发矿渣稳定/固定化处理铬渣研究	陈忠林, 李金春子, 王斌远, 樊磊涛, 沈吉敏 (3026)
Fe ³⁺ 负载凹凸棒土 (Fe/ATP) 结构表征及其稳定化修复镉 (Cd) 机制研究	杨蓉, 李鸿博, 周永莉, 陈静, 王琳玲, 陆晓华 (3032)
原位生物修复提高多环芳烃污染土壤农作安全性	焦海华, 潘建刚, 徐圣君, 白志辉, 王栋, 黄占斌 (3038)
镉-八氯代二苯并呋喃复合污染土壤中紫茉莉对镉的修复能力	张杏丽, 邹威, 周启星 (3045)
不同水分条件对蜈蚣草修复砷污染土壤的影响	刘秋辛, 阎秀兰, 廖晓勇, 林龙勇, 杨静 (3056)
磷矿粉和腐熟水稻秸秆对土壤铅污染的钝化	汤帆, 胡红青, 苏小娟, 付庆灵, 朱俊 (3062)
洛克沙肿在青菜及土壤中的残留及降解特性	邵婷, 姚春霞, 沈源源, 张玉洁, 苏楠楠, 周守标 (3068)
3 种典型有机污染物对 2 种水生生物的急性毒性及安全评价	杨扬, 李雅洁, 崔益斌, 李梅 (3074)
石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应	孟瑶, 付玉彬, 梁生康, 陈伟, 柳昭慧 (3080)
Cu-Mn-Ce/ 分子筛催化剂吸附甲苯后的微波原位再生及床层温度分布探究	虎雪姣, 卜龙利, 梁欣欣, 孟海龙 (3086)
热处理对猪粪高固厌氧消化产甲烷能力的影响	胡玉瑛, 吴静, 王士峰, 曹知平, 王凯军, 左剑恶 (3094)
磷石膏对麦田 CO ₂ 排放和小麦产量的影响及其经济环境效益分析	李季, 吴洪生, 高志球, 尚小厦, 郑培慧, 印进, Kakpa Didier, 任迁琪, Ogou Katchele Faustin, 陈素云, 徐亚, 姚童言, 李炜, 钱景珊, 马世杰 (3099)
全氟和多氟烷基化合物的环境风险评估研究现状、不确定性与趋势分析	郝薛文, 李力, 王杰, 曹燕, 刘建国 (3106)
《环境科学》征订启事 (2757)	
《环境科学》征稿简则 (2767)	
信息 (2734, 2783, 3073, 3079)	

固定化菌剂载体材料腐解产物对污染土壤中芘解吸的影响

全冬丽^{1,2}, 双生晴^{1,2}, 李晓军^{1*}, 邓万荣^{1,2}, 赵然然³, 贾春云¹, 巩宗强¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院污染生态与环境工程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 上海应用技术学院生态技术与工程学院, 上海 201400)

摘要:以老化120 d初始浓度为20 mg·kg⁻¹的人为芘污染土壤为研究对象,利用批量吸附-解吸实验,分析了固定化菌剂载体材料玉米芯腐解产物(水溶性和非水溶性)对污染土壤芘解吸的影响。结果表明:①腐解产物的加入不仅提高了土壤中芘的快速解吸分数,而且大大增加了土壤中芘的解吸率。腐解1 d和120 d非水溶性腐解产物的加入使土壤芘解吸率由20.0%分别增大到81.8%和84.5%;腐解1 d和120 d水溶性腐解产物的加入使土壤芘解吸率由约40.0%分别增大到89.6%和88.5%。②与未腐解玉米芯吸附量相比,腐解1 d和120 d的玉米芯对芘的吸附量分别增大了9.4和16.6倍。而腐解1 d和120 d后获得的水溶性产物能够使XAD-2树脂吸附量增加1.5和3.1倍。以上结果表明固定化材料可以通过吸附或活化作用促进土壤残留污染物的释放。

关键词:固定化载体;腐解产物;芘;解吸作用;玉米芯

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2015)08-3018-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.08.039

Effect of Decomposing Products of Immobilized Carriers on Desorption of Pyrene in Contaminated Soil

TONG Dong-li^{1,2}, SHUANG Sheng-qing^{1,2}, LI Xiao-jun^{1*}, DENG Wan-rong^{1,2}, ZHAO Ran-ran³, JIA Chun-yun¹, GONG Zong-qiang¹

(1. Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Ecological Technique and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201400, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to investigate the effect of soluble and insoluble decomposing products (decomposed for 1 day and 120 day; noted by DP1 and DP120, respectively) from immobilized carriers (corn cob) on the desorption of pyrene in PAH-contaminated soil (120 d ageing, 20 mg·kg⁻¹). It was found that ① adding decomposing products of immobilized carriers could not only increase the rapidly desorbing fraction, but also improve the desorption rate of pyrene. The desorption rates of pyrene increased from 20% to 81.8% and 84.5% because of adding insoluble DP1 and DP120, and from 40% to 89.6% and 88.5% because of adding soluble DP1 and DP120. ② The sorption amounts of pyrene by insoluble DP1 and DP120 were 9.4 and 16.6 times higher than that by natural corn cob, respectively. The sorption amounts of XAD-2 resins were increased by 1.5 and 3.1 times due to the added soluble DP1 and DP120, respectively. These results indicated that decomposing products of immobilized carriers could improve the desorption of pyrene by sorption or activation in contaminated soil.

Key words: immobilized carrier; decomposing products; pyrene; desorption; corn cob

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类广泛存在于土壤环境中的持久性有毒污染物,难降解、毒性强、具有积累效应,能够危害人类身体健康和整个生态系统安全^[1,2]。进入土壤的PAHs会发生老化锁定,生物有效性显著降低^[3,4],从而限制生物修复效果。微生物固定化技术 (immobilized microorganism, IM) 能够通过维持微生物快速增殖、保持微生物活性^[5~8]和改变PAHs赋存状态提高修复效率,在有机污染土壤修复中得到广泛应用,但载体材料对土壤中PAHs迁移转化的影响机制尚不清楚。

载体材料的性质是影响固定化微生物活性、稳定性及污染物去除效果的重要因素。在污染土壤原位修复过程中,载体材料加入后即成为土壤一部分,不考虑载体材料的回收,所以对载体材料环境友好性要求更高。近年来玉米芯、秸秆等农副产品作为固定化载体因其易于获取、经济、可

收稿日期: 2015-01-12; 修订日期: 2015-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41101295, 41201310); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07505-001)

作者简介: 全冬丽 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染土壤修复, E-mail: tongdongli@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lixiaojun@iae.ac.cn

降解、无二次污染等优点而备受关注^[8~10]。目前,将玉米芯等农副产品作为吸附材料去除水体中重金属的方法已得到较为深入的研究^[11~13]。另外,已有研究报道利用酸、碱等对玉米芯进行改性以提高其吸附性能,制备多孔活性炭去除水体中纤维素、阿拉特津等有机污染物^[14~18],但是利用农副产品作为固定化材料修复 PAHs 污染土壤的报道很少^[19,20]。农副产品作为固定化载体在使用过程中会发生腐解并产生大量的腐解产物,这些产物在整个修复过程中可能发挥重要作用,但是目前针对可降解载体腐解产物在老化土壤修复过程中的作用的相关研究很少。

本研究以芘为目标污染物,以玉米芯(粒径 2~6 mm)作为固定化载体材料,通过吸附-解吸动力学研究固定化材料腐解产物加入后对老化 120 d 人为污染土壤中芘解吸的影响,探索可降解载体及其腐解产物影响老化土壤中 PAHs 解吸的作用机制,以期为进一步阐述固定化菌剂修复污染土壤的机制提供科学依据。

表 1 清洁土壤物理化学性质

Table 1 Physicochemical characteristics of the clean soil

土壤	土壤颗粒组成/%			pH	有机质/%	全碳/g·kg ⁻¹	全氮/g·kg ⁻¹	全磷/g·kg ⁻¹
	砂粒	粉粒	黏粒					
棕壤土	54	30	16	6.8	2.64	17.8	2.1	0.35

1.1.3 供试玉米芯

供试玉米芯来自中国科学院沈阳应用生态研究所实验站,风干后粉碎过筛,获得粒径为 2~6 mm 玉米芯颗粒备用。

1.2 实验过程

1.2.1 芘污染土壤的制备

称取 20 mg 芘溶于丙酮,定容至 200 mL,制备出 0.1 mg·mL⁻¹ 芘丙酮储备液。取 20 mL 储备液,用丙酮稀释后(固液比为 5:2,即 100g 土壤加入 40 mL 丙酮稀释液)拌入装有 100 g 风干的清洁土壤中,每 15 min 搅拌一次,充分混匀,风干后置于棕色瓶中 0~4℃ 避光保存,以获得 0~4℃ 下老化 120 d、初始浓度为 20 mg·kg⁻¹ 的芘污染土壤。

参照文献[26]中方法,风干后测其芘的浓度为 20.62 mg·kg⁻¹,记为芘污染土壤初始浓度,以符号 S₀ 表示;120 d 时测其芘的浓度为 13.31 mg·kg⁻¹,记为老化 120 d 芘污染土壤化学可提取量(预实验表明,老化 120 d 后土壤中 PAHs 的化学可提取量处于稳定状态)。

1.2.2 背景溶液

1 材料与方法

1.1 土壤样品与试剂

1.1.1 试剂与仪器

芘(德国 Fluka 公司,纯度>97%);丙酮(分析纯,沈阳经济技术开发区试剂厂);二氯甲烷(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);甲醇(色谱纯,山东禹王实业总公司化工厂);XAD-2 树脂(北京康林科技有限责任公司)。

蓝盖瓶(德国 DURAN SCHOTT);低速自动平衡离心机(型号 DT5-2,北京时代北利离心机有限公司);HZQ-C 空气恒温振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司);高效液相色谱仪(1200series,美国安捷伦科技公司)。

1.1.2 清洁土壤

清洁土壤采自中国科学院沈阳生态实验站 0~20 cm 表层农田土壤,草甸棕壤土。土壤样品经风干后过 2 mm 筛,室温下保存。土壤理化性质见表 1,具体分析方法见文献[21]。多环芳烃未检出。

解吸实验在背景液中进行,背景液为 pH=7,0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 的混合溶液。CaCl₂ 是为了模拟土壤的离子浓度,NaN₃ 是为了避免土壤中微生物的作用。

1.2.3 腐解产物的获取

(1) 固定化菌剂制备

将从石油污染土壤分离、驯化、选育出的高效降解菌毛霉(*Mucor* sp.)移植于琼脂斜面上,28℃ 下纯化培养 5 d。将孢子移植于液体培养基中,恒温振荡(28℃,130~140 r·min⁻¹)培养 5 d 得到孢子悬浊液,孢子密度为 6×10⁸ mL⁻¹。将孢子悬浊液按 10% 的接种量置于 200 g 固体化增殖培养基中搅拌均匀,即制成玉米芯固定化菌剂^[22]。

固体化增殖培养基:向 2~6 mm 的玉米芯颗粒中浇入生石灰水溶液,浸透拌匀,盖上薄膜闷 24 h,然后与其他材料混合均匀,按质量分数计,其中 2% 蔗糖,15% 麸皮,2% 豆粉,0.06% KH₂PO₄,0.15% MgSO₄·7H₂O,0.5% (NH₄)₂HPO₄,1.0%~1.5% 生石灰,80% 玉米芯,然后加入 1.5~2 倍水分,调节 pH=8.0,于 1.013 2×10⁵ Pa 压力下灭菌 2 次,每次

30 min.

(2) 腐解产物的获得

玉米芯固定化菌剂腐解后可分为非水溶性腐解产物和水溶性腐解产物. 非水溶性腐解产物即腐解过程中不溶于水的部分(主要为玉米芯颗粒), 水溶性部分为腐解产物中溶于水的部分, 可通过离心获取上清液得到.

将固定化菌剂置于 28℃ 恒温箱中培养, 调节含水量在菌剂饱和持水量的 60% 左右. 根据含水量变化定期补充灭菌蒸馏水. 分别在 1 d、120 d 采样, 将固定化菌剂移入离心管, $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min. 收集上清液即为水溶性腐解产物; 挑取腐解的玉米芯用超纯水冲洗, 作为非水溶性腐解产物, 冷冻干燥后 0~4℃ 保存备用.

(3) 腐解产物性质的测定

主要分析非水溶性和水溶性腐解产物的化学组成. 腐解玉米芯化学组成成分的分析方法参照植物物质化学组成近似系统分析法^[23]; 水溶性有机碳的测定参照文献[24]的方法.

1.2.4 土壤芘解吸的实验

(1) 非水溶性腐解产物辅助解吸实验

称取 3 g 芘污染土放入 50 mL 蓝盖瓶中, 加入 20 mL 制备好的背景溶液. 同时, 加入 1 g 非水溶性腐解产物(腐解 1 d 或 120 d 的玉米芯), 对照实验组 CK₁ 中加入等量未腐解玉米芯代替腐解玉米芯, 调节土壤悬液 pH 与土壤 pH 一致, 密封, 在 25℃ 恒温避光条件下振荡(振速 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 分别在 1、2、4、7、15 d 定期取样.

(2) 水溶性腐解产物辅助解吸实验

由于芘在水溶液中溶解度($133\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)较低, 采用 XAD-2 树脂辅助土壤芘解吸来反映水溶性腐解产物对土壤芘解吸的影响.

XAD-2 树脂的预处理: 参照文献[25]的方法(略有改进): 用甲醇浸润来去除 XAD-2 中的空气、痕量化合物和防腐剂. 24 h 内不断地换洗. 然后用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaN}_3$ 的混合水溶液替换甲醇冲洗 10 次以完全去除甲醇, 最后储存在 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$ 溶液中. 实验时将过多的氯化钙倒去, 取足够量的树脂放在烘箱中, 80℃ 烘干 6 h. 用二氯甲烷浸泡过的钢丝网(孔径: 80 目)筛选树脂, 收集不能透过钢丝网的树脂颗粒待用.

土壤芘解吸实验: 称取 3 g 芘污染土放入 50 mL 蓝盖瓶中, 加入 10 mL 背景溶液. 同时, 加入 10 mL 水溶性腐解产物(1 d 或 120 d 样品), 然后加入包有

200 mg XAD-2 树脂的钢丝网, 对照实验组 CK₂ 中加 10 mL 蒸馏水代替水溶性腐解产物, 调节土壤悬液 pH 与土壤 pH 一致. 密封, 在 25℃ 恒温避光条件下振荡(振速 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 分别在 1、2、4、7、15 d 定期取出样品.

1.2.5 腐解玉米芯/XAD-2 树脂对土壤芘的吸附作用

提取测定辅助解吸过程中玉米芯/XAD-2 树脂中芘的吸附量, 用以研究两者对土壤中芘的吸附过程.

1.2.6 芘的提取与测定

(1) 玉米芯/XAD-2 树脂吸附芘的提取

将取出的非水溶性腐解产物(腐解玉米芯)/XAD-2 树脂放入蓝盖瓶中, 加 20 mL 二氯甲烷, 采用振荡-超声提取法, 先在振荡器上避光振荡 24 h (25°C , $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 再超声提取 2 h, 水温控制在 25~35℃. 然后将溶液移入小烧杯中, 氮气吹干, 2 mL 甲醇定容, 定容后的溶液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜, 待测. 测定结果做为玉米芯/XAD-2 树脂对老化土壤中芘的吸附量.

(2) 土壤中残留芘的提取

方法参照文献[26], 将取出非水溶性腐解产物/XAD-2 树脂的蓝盖瓶中土壤溶液移入 50 mL 离心管中, $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 倒掉上清液, 加入 10 mL 10% 氯化钠溶液(1.5 g NaCl + 10 mL 蒸馏水)、15 mL 二氯甲烷和 20 mL 丙酮, 避光振荡提取 16 h (25°C , $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 取出离心管, 静置 30 min, 取上清液 10 mL 于小烧杯中, 氮气吹干, 2 mL 甲醇定容, 定容后的溶液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜, 待测.

(3) 芘的测定

高效液相色谱仪为安捷伦 1200 系列, 色谱柱为 C-18(ZORBAX Eclipse, 柱长 25 cm, 填料 Zorbax, 粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$). 待测样品均使用紫外检测器进行检测, 色谱操作条件如下: 柱温 35°C ; 流动相为甲醇, 流速 $0.800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$; 芘的检测波长: 240 nm.

1.2.7 数据处理

实验数据均采用 Excel 处理, Origin 8.0 作图, SPSS 16.0 统计分析, Sigma Plot 10.0 模型拟合.

2 结果与分析

2.1 腐解产物的理化性质

非水溶性腐解产物的化学组分主要有: 苯醇溶性物质、水溶性物质、半纤维素、纤维素和木质素. 可降解固定化菌剂腐解 1 d 和 120 d 时, 各化学组分

含量列于表 2。从中分析可知腐解 120 d 各组分含量与腐解 1 d 相比,苯醇溶性物质极显著增加,水溶性物质和木质素显著增加,半纤维素极显著降低,纤维素变化不显著 (ANOVA 方差分析)。

表 2 非水溶性腐解产物组成成分含量¹⁾

Table 2 Composition of insoluble decomposing products					
时间/d	苯醇溶性物质/%	水溶性物质/%	木质素/%	半纤维素/%	纤维素/%
1	24.08	23.53	6.08	31.31	23.92
120	6.82**	28.17*	26.70*	25.72**	21.94

1) 120 d 与 1 d 相比较, * 为 $P < 0.5$, ** 为 $P < 0.01$

研究中常以溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC)、溶解性有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON)、溶解性有机磷 (dissolved organic phosphorus, DOP) 等来表征水溶性有机质 (dissolved organic matter, DOM)。本实验以 DOC 表征 DOM。DOC 在 1 d 和 120 d 的各组分含量列于表 3。从中分析可知, DOC 含量极显著增加 (ANOVA 方差分析)。

表 3 水溶性腐解产物组成成分含量¹⁾

Table 3 Composition of soluble decomposing products	
时间/d	DOC/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	0.98
120	1.59**

1) 120 d 与 1 d 相比较, * 为 $P < 0.5$, ** 为 $P < 0.01$

2.2 载体材料腐解产物对污染土壤中芘解吸作用的影响

投加不同腐解产物后,土壤中芘的解吸率 (P) 可由下面公式计算:

$$P = \left(1 - \frac{S_t}{S_0}\right) \times 100\%$$

式中, S_t 为时间 t (d) 土壤芘残留浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); S_0 为土壤中芘的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。计算结果表明:腐解产物的加入能够促进土壤芘的解吸作用。CK₁、CK₂ 对照组土壤 Pyr 的解吸率 (P) 在 2 d 后分别达到并维持在 20% 和 40% 左右。李俊国等^[31]利

用 Tenax 辅助解吸得到土壤芘解吸率为 40% 左右,与 CK₂ 对照组结果一致。腐解产物加入后,土壤中 Pyr 的解吸率在 4 d 以后随时间变化不明显,加入腐解 1 d、120 d 非水溶性腐解产物和腐解 1 d、120 d 水溶性产物的土壤芘的解吸率分别达到 81.8%、84.5%、89.6% 和 88.5%。

研究表明,有机污染物在土壤中的解吸根据其与土壤的结合力不同,分为快速和慢速解吸组分,可以采用二项一级解吸动力学模型^[27]进行模拟,公式如下所示:

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{\text{rap}} \times \exp(-K_{\text{rap}} \times t) + F_s \times \exp(-K_s \times t)$$
$$F_{\text{rap}} + F_s = 100$$

式中, S_t 为时间 t (d) 土壤芘残留浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); S_0 为土壤中芘的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); F_{rap} 、 F_s 分别为快速、慢速解吸分数 (%); K_{rap} 、 K_s 分别为快速、慢速解吸速率 (d^{-1})。

PAHs 快速解吸部分可用于描述土壤 PAHs 的生物有效性,其变化规律可以反映土壤 PAHs 生物有效性变化^[28]。用 Sigma Plot 10.0 对加入不同腐解产物后的解吸数据进行拟合,拟合参数列于表 4,图 1 为拟合曲线。模型拟合相关系数 R 为 0.907 ~ 0.985,拟合效果良好。

由表 4 可以看出,腐解产物的加入在不同程度

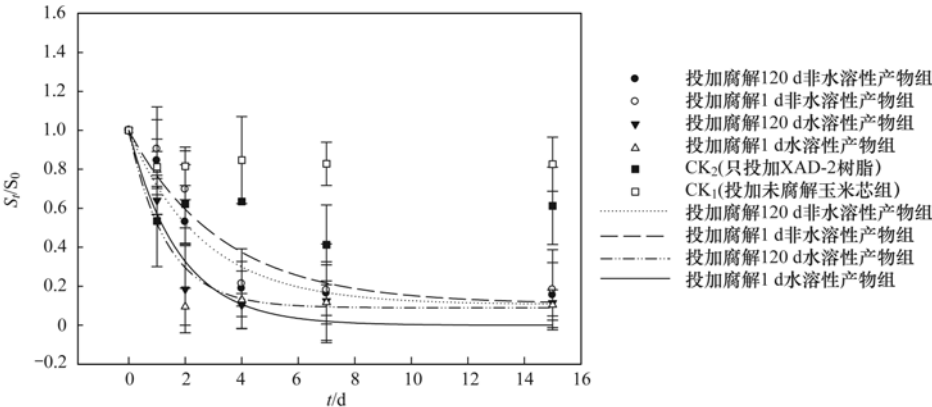


图 1 固定化载体材料腐解产物作用下土壤中芘的解吸动力学

Fig. 1 Pyrene desorption kinetic curves in soil with the decomposing immobilized material

上增加了土壤中芘的生物有效性. CK₁、CK₂ 对照组解吸过程中,快速解吸分数分别为 82.59%、43.66%. 郭美霞等^[26]在对微生物降解前后土壤 PAHs 生物有效性变化的研究中发现,微生物降解前原位污染土壤中芘的快速解吸分数为 70%,低于 CK₁ 组,高于 CK₂ 组,这可能与土壤类型及污染物

种类等有关. 投加腐解 120 d、1 d 非水溶性产物组快速解吸分数分别为 89.38%、89.10%,与 CK₁ 对照组相比,分别增加了 6.97%、6.51%;投加 120 d、1 d 水溶性产物组快速解吸分数分别为 91.07%、51.27%,而与 CK₂ 对照组相比,分别增加了 47.41%、7.61%.

表 4 土壤中 Pyr 解吸动力学模型模拟参数¹⁾

Table 4 Regression parameters of Pyr desorption from soils fitted with the Desorption kinetics model

项目	$F_{rap}/\%$	$F_s/\%$	K_{rap}/d^{-1}	K_s/d^{-1}	R
投加腐解 120 d 非水溶性产物组	89.38	10.62	0.38	2.89E-009	0.977
投加腐解 1 d 非水溶性产物组	89.10	10.90	0.30	6.76E-009	0.958
投加腐解 120 d 水溶性产物组	91.07	8.93	0.74	9.28E-010	0.979
投加腐解 1 d 水溶性产物组	51.27	48.73	0.56	0.56	0.923
CK ₁ (加未腐解玉米芯组)	82.59	17.41	6.74 E-012	42.42	0.985
CK ₂ (只加 XAD-2 树脂)	43.66	56.34	31.70	7.15E-012	0.907

1) 相关系数临界值 $r_{0.05,4} = 0.811$ 和 $r_{0.01,4} = 0.917$

2.3 腐解玉米芯/XAD-2 树脂对老化土壤芘的吸附作用

固定化菌剂腐解产物投加到土壤后,腐解玉米芯/XAD-2 树脂对土壤中 Pyr 的吸附动力学如图 2 所示. 纵坐标为 c_t ($mg \cdot kg^{-1}$),即玉米芯/XAD-2 树脂 $t(d)$ 时刻对土壤中芘的吸附量,由腐解玉米芯/XAD-2 树脂吸附芘的质量与土壤质量的比值计算得到.

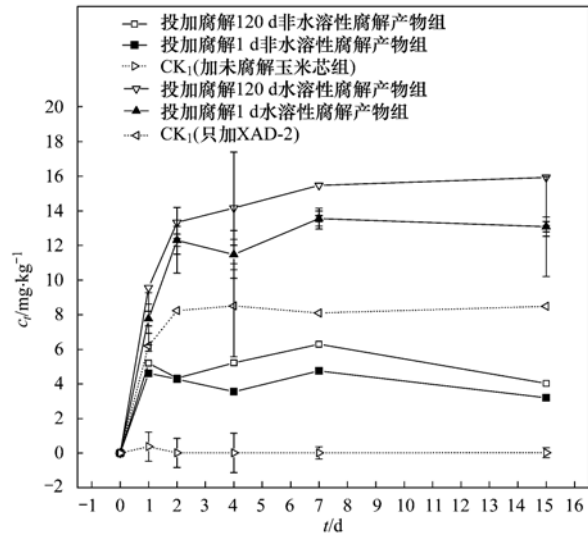


图 2 腐解产物加入后对土壤 Pyr 的吸附动力学

Fig. 2 Pyrene sorption kinetic curves in soil after addition of decomposing products

玉米芯经腐解后,对芘的吸附量增加;并且随玉米芯腐解时间的延长,腐解玉米芯的吸附量增加. 达到吸附平衡后,未腐解玉米芯吸附量约 $0.38 mg \cdot kg^{-1}$,腐解 1 d 和 120 d 玉米芯的吸附量达到

$3.56 mg \cdot kg^{-1}$ 和 $6.30 mg \cdot kg^{-1}$,分别增大了约 9.4、16.6 倍. 腐解 120 d 玉米芯吸附量是腐解 1 d 玉米芯吸附量的 1.8 倍.

加入水溶性腐解产物后,XAD-2 树脂的吸附量显著增加. 达到吸附平衡后,不加水溶性腐解产物组 XAD-2 树脂吸附量为 $8.48 mg \cdot kg^{-1}$,投加腐解 1 d 和 120 d 水溶性腐解产物的实验组中 XAD-2 树脂吸附量分别为 $13.09 mg \cdot kg^{-1}$ 和 $25.94 mg \cdot kg^{-1}$. 与不加水溶性腐解产物组的 XAD-2 树脂吸附量相比,腐解 1 d、120 d 得到的水溶性产物能够使 XAD-2 树脂吸附量分别增加 1.5 和 3.1 倍. 表明水溶性腐解产物能够促进土壤中芘的解吸,且随着腐解程度的加深,水溶性腐解产物促进土壤中芘解吸的能力也会加强.

为了进一步研究玉米芯/XAD-2 树脂作为吸附剂对芘的吸附机制,运用二级吸附动力学模型对玉米芯/XAD-2 树脂吸附土壤中芘的结果进行拟合,二级动力学模型公式如下:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, q_t 为 PAHs 在 t (min) 时刻吸附在吸附剂上的吸附量 ($\mu g \cdot g^{-1}$),由腐解玉米芯/XAD-2 树脂吸附芘的质量与腐解玉米芯/XAD-2 树脂质量的比值计算得到, K_2 为二级吸附速率常数, q_e 为吸附剂饱和吸附容量 ($\mu g \cdot g^{-1}$). 二级动力学模型假设吸附剂通过化学吸附吸附吸附质^[29]. 芘从土壤进入水相向玉米芯/XAD-2 树脂的迁移过程中,经历了水膜扩散、吸附剂颗粒表面扩散和吸附剂内部微孔扩散等多个过程,二级动力学方程能很好地描述这

种多过程作用下芘的吸附动力学. 用 Origin 进行拟合,拟合数据列于表 5. 模型拟合相关系数 R^2 在 0.835 ~ 0.994 之间,表明二级吸附动力学模型能很好地拟合吸附量和吸附时间之间的关系,可以用二级动力学方程来预测玉米芯/XAD-2 树脂上芘吸附量.

由表 5 可以看出,腐解 1 d、120 d 玉米芯饱和吸附容量 q_e 分别为 $4.08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,未

腐解玉米芯饱和吸附量仅为 $0.035 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 添加腐解 1 d、120 d 水溶性腐解产物后 XAD-2 树脂的饱和吸附容量 q_e 分别为 $70.82 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $84.26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,而对照组 XAD-2 树脂饱和吸附量仅为 $44.33 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. 与实验所得饱和吸附量基本一致. 以上结果表明,腐解后玉米芯的吸附容量显著增加,水溶性腐解产物的存在显著增加了 XAD-2 树脂对土壤芘的吸附容量.

表 5 二级吸附动力学模型参数¹⁾
Table 5 Parameters of second-order kinetics model

项目	$q_e/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2	R^2
投加腐解 120 d 非水溶性腐解产物组	5.01	1.04E+15	0.835
投加腐解 1 d 非水溶性腐解产物组	4.08	1.68E+19	0.854
投加腐解 120 d 水溶性腐解产物组	84.26	1.22E-05	0.994
投加腐解 1 d 水溶性腐解产物组	70.82	1.55E-05	0.960
CK ₁ (投加未腐解玉米芯)	0.035	3.87E-03	0.980
CK ₂ (只加 XAD-2 树脂)	44.33	4.68E-05	0.977

1) 相关系数临界值 $r_{0.05,4} = 0.811$ 和 $r_{0.01,4} = 0.917$

3 讨论

固定化微生物技术修复 PAHs 污染土壤的效果取决于污染物与降解菌的可接触性,PAHs 进入土壤后会发生老化^[3,4],降低了降解菌与 PAHs 的接触,从而影响修复效果. 玉米芯作为可降解固定化载体,在使用中会发生腐解并产生大量腐解产物,在整个修复过程中产生不可忽视的影响. 实验结果表明向土壤中投加固定化载体腐解产物后,土壤中芘的解吸率提高,快速解吸分数在不同程度上增加,说明腐解产物可以促进土壤芘的解吸,提高土壤中芘的生物有效性,使芘在土壤中的迁移转化行为增强,提高其与降解菌的接触几率.

吸附动力学曲线和二级动力学拟合数据显示,腐解玉米芯对芘的吸附量显著增加,说明玉米芯可以通过吸附作用影响土壤芘的解吸和迁移. 很多研究表明,吸附量与吸附剂的成分有紧密联系^[34,35]. 腐解后玉米芯对土壤中芘的吸附量增加可能与玉米芯腐解后的成分变化有关. 固定化载体玉米芯主要成分为纤维素(32% ~ 36%)、多缩戊糖(35% ~ 40%)、木质素(25%)以及少量的灰分^[21]. 经腐解后,其固有成分纤维素、木质素等发生腐殖化,腐解产物苯-醇溶性物质的含量呈下降趋势,即样品中类脂化合物在逐渐被分解;半纤维素和纤维素含量先上升后下降,而木质素增加^[32]. 木质素为芳香族化合物,对 PAHs 具有很强的吸附能力^[33]. 腐解时间

长,玉米芯分解或腐殖化程度越高,玉米芯腐殖化程度能影响玉米芯吸附能力. 随着玉米芯腐解的不断进行,腐解产物的酸碱性、相对分子量与分布以及元素组成等,尤其是腐解组分的极性、官能团类型以及数量也会发生变化,从而造成腐解产物吸附能力的差异^[34]. 在玉米芯腐解过程中富里酸转向胡敏酸^[32],新形成的胡敏酸氧化度低,羧基含量较低,酚羟基含量较高,随着胡敏酸的进一步氧化,羧基增加,酚羟基减少,总酸度增大,结构趋于复杂^[35]. 表明随着腐殖化程度增加,氧化程度和芳香性增强,脂族性降低,分子结构复杂化,对芘的吸附能力增加. 另一方面,随腐解时间的延长,真菌及其胞外酶大量富集在腐解玉米芯表面,菌体中脂类或聚酯类物质能够通过分配作用吸附芘,从而增大腐解玉米芯对芘的吸附能力^[36]. 总之,向土壤中投加腐解玉米芯后,会显著影响土壤释放芘的重新分布,改变土壤芘结合位点,使原来吸附在小颗粒土壤的芘吸附在腐解玉米芯上,增加土壤微生物与污染物的接触机会,从而被载体内部和表面的微生物降解^[37].

水溶性腐解产物中含有大量 DOM,DOM 可以提高土壤中 PAHs 的活性,且可以充当有机污染物的载体,促进它们在土壤和水环境中的迁移和扩散. DOM 对土壤 PAHs 的活化作用已有不少学者进行研究,Hwang 等^[38]利用¹³C NMR 分析了砂质黏壤土和粉砂壤土 DOM 的比例,认为由于粉砂壤土 DOM

含量高, 芘的解吸量大于砂质黏壤土. 吴文铸等^[39]研究发现, 农业土壤 DOM 对 PAHs 活化能力显著, 增强了其在土壤中的移动性; 猪粪、污泥和绿肥 DOM 分别使菲吸附容量降低 53.8%、49.1% 和 41.7%, 且菲在土壤上的吸附量与 DOM 之间呈负线性相关关系. 向土壤中加入水溶性腐解产物, 水溶性腐解产物中所含组分如 DOM, 减少了土壤中的吸附位点, 又与土壤吸附的芘产生竞争, 减少了土壤中芘的结合位点, 从而促进土壤芘的解吸^[39,40]. 另一方面, 加入的水溶性腐解产物可以对不可逆吸附的芘起到活化作用, 降低解吸过程的活化能, 促进芘的解吸^[34]. 此外, 水溶性腐解产物自身能提供大量的活性吸附位点, 同时还可能与芘通过 $\text{NH}-\pi$ 、 $\pi-\pi$ 、分配和疏水作用形成配合物提高芘在溶液中的溶解度^[39,41]. 由此可见 DOM 能够影响土壤对 PAHs 的吸附能力, 能够抑制土壤对 PAHs 的吸附, 增加土壤中 PAHs 的解吸.

4 结论

加入非水溶性和水溶性腐解产物后, 土壤芘的解吸率由 20% 和 40% 增大到 81.8% ~ 84.5% 和 89.6% ~ 88.5%, 说明腐解产物的存在显著增大了土壤中芘的解吸率. 二相一级解吸动力学模型能够很好地拟合老化土壤中芘的解吸数据. 腐解产物加入后, 解吸分数在不同程度上增加, 污染土壤中芘的生物有效性在不同程度上增加. 主要原因是非水溶性腐解产物即腐解玉米芯的吸附作用和水溶性腐解产物的促溶、活化作用. 腐解 1 d 和 120 d 玉米芯的吸附量达到 $3.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $6.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别增大了约 9.4、16.6 倍. 加入腐解 1、120 d 得到的水溶性腐解产物使 XAD-2 树脂吸附量分别增加 1.5、3.1 倍. 可以用二级动力学方程来预测玉米芯/XAD-2 树脂上芘的吸附量, 二级吸附动力学模型对实验数据拟相关系数 R^2 在 0.835 ~ 0.994 之间, 拟合参数 q_e 与实验所得饱和吸附量基本一致.

参考文献:

- [1] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992, **26**(7): 1278-1284.
- [2] Wilson S C, Jones K C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review [J]. *Environmental Pollution*, 1993, **81**(3): 229-249.
- [3] 张静. 多环芳烃在不同老化阶段下的提取率、生物有效性及其形态分布研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009. 18-23.
- [4] 陈志刚. 多环芳烃在土壤中的老化和迁移行为研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2009. 24-32.
- [5] Su D, Li P J, Wang X, *et al.* Biodegradation of benzo[a]pyrene in soil by immobilized fungus [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, **25**(8): 1181-1188.
- [6] Wang X, Gong Z Q, Li P J, *et al.* Degradation of pyrene and benzo(a) pyrene in contaminated soil by immobilized fungi [J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, **25**(5): 677-684.
- [7] 王新, 李培军, 巩宗强, 等. 混合固定化酵母菌对苯并(a)芘污染土壤的修复[J]. *环境污染与防治*, 2008, **30**(1): 1-8.
- [8] 王银善. 生物炭固定化白腐真菌修复 PAHs 污染土壤及作用机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2010. 31-41.
- [9] 汪玉, 王磊, 司友斌, 等. 粘土矿物固定化微生物对土壤中阿特拉津的降解研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(11): 2401-2406.
- [10] 张秀霞, 耿春香, 房苗苗, 等. 固定化微生物应用于生物修复石油污染土壤[J]. *石油学报(石油加工)*, 2008, **24**(4): 409-414.
- [11] Shen J C, Duvnjak Z. Effects of temperature and pH on adsorption isotherms for cupric and cadmium ions in their single and binary solutions using corncob particles as adsorbent [J]. *Separation Science and Technology*, 2004, **39**(13): 3023-3041.
- [12] Shen J C, Duvnjak Z. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(11): 3446-3454.
- [13] Tan G Q, Yuan H Y, Liu Y, *et al.* Removal of cadmium from aqueous solution using wheat stem, corncob, and rice husk [J]. *Separation Science and Technology*, 2011, **46**(13): 2049-1055.
- [14] Sych N V, Trofymenko S I, Poddubnaya O I, *et al.* Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **261**: 75-82.
- [15] Levva-Ramos R, Landin-Rodriguez L E, Levva-Ramos S, *et al.* Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium (II) from water solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **180**: 113-120.
- [16] Fonseca-Correa R, Giraldo L, Moreno-Piraján J C. Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **101**: 132-141.
- [17] Hao F H, Zhao X C, Ouyang W, *et al.* Molecular structure of corncob-derived biochars and the mechanism of atrazine sorption [J]. *Agronomy Journal*, 2013, **105**(3): 773-782.
- [18] Du R Y, Su R X, Li X, *et al.* Controlled adsorption of cellulase onto pretreated corncob by pH adjustment [J]. *Cellulose*, 2012, **19**(2): 371-380.
- [19] 苏丹, 李培军, 许华夏, 等. 均匀设计在固定化毛霉载体配方优化中的应用[J]. *农业环境科学学报*, 2006, **25**(6): 1667-1670.
- [20] 苏丹. 微生物固定化方法修复多环芳烃污染的土壤[D]. 沈阳: 中国科学院沈阳应用生态研究所, 2007.

- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 146-195.
- [22] 台培东, 刘宛, 许华夏, 等. 一种多环芳烃污染土壤修复菌剂的制备和使用方法[P]. 中国: CN 200810228377. 7, 2010-06-09.
- [23] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1984. 223-232, 250-272.
- [24] 范芳. 有机肥料中水溶性碳的测定方法[J]. 中国测试技术, 2007, **33**(4): 63-64.
- [25] Northcott G L, Jones K C. Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on compound dissolution behavior [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(6): 1111-1117.
- [26] 郭美霞, 巩宗强, 李晓军, 等. 固相微萃取和固相萃取评价多环芳烃降解过程中的生物有效性变化[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3244-3250.
- [27] Cornelissen G, Van Noort P C, Govers H A. Mechanisms of slow desorption of organic compounds from sediments: a study using model sorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(20): 3124-3131.
- [28] Cornelissen G, Rigterink H, ten Hulscher D E M, *et al.* A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, **20**(4): 706-711.
- [29] Yang L M, Jin M G, Tong C S, *et al.* Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **244-245**: 77-85.
- [30] 李俊国, 李存国, 孙红文. 芘在土壤中的吸附和解吸行为研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, **24**(增刊): 268-272.
- [31] 李俊国, 孙红文. 芘在土壤中的长期吸附和解吸行为[J]. 环境科学, 2006, **27**(1): 165-170.
- [32] 王旭东, 陈鲜妮, 王彩霞, 等. 农田不同肥力条件下玉米秸秆腐解效果[J]. 农业工程学报, 2009, **25**(10): 252-257.
- [33] 胡文勇, 舒桥华, 栗银. 木质素对废水中菲的吸附[J]. 安徽农业科学, 2010, **38**(27): 15427-15429.
- [34] 唐东民, 伍钧, 陈华林, 等. 溶解性有机质对芘在土壤中吸附解吸的影响[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(4): 814-819.
- [35] 王旭东, 胡田田, 张一平. 不同腐解期玉米秸秆对壤土胡敏酸基本性质及级分变异的影响[J]. 生态学报, 2001, **21**(6): 988-992.
- [36] 丁洁, 王银善, 沈学优, 等. 白腐真菌体对菲和芘的吸附-脱附作用及影响因素[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(4): 825-831.
- [37] Martienssen M, Grtindl M. Immobilized microorganisms for the degradation of PAH and hydrocarbons from contaminated soil [J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2000, **23**(10): 860-863.
- [38] Hwang S, Cutright T J. Preliminary exploration of the relationships between soil characteristics and PAH desorption and biodegradation [J]. *Environment International*, 2003, **29**(7): 887-894.
- [39] 吴文铸, 占新华, 周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸菲的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 267-271.
- [40] Zhang W, Sun H W, Wang L. Influence of the interactions between black carbon and soil constituents on the sorption of pyrene [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2013, **22**(4): 469-482.
- [41] Bueno-Montes M, Springael D, Ortega-Calvo J J. Effect of a nonionic surfactant on biodegradation of slowly desorbing PAHs in contaminated soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 3019-3026.

CONTENTS

Characterizing Beijing's Airborne Bacterial Communities in PM _{2.5} and PM ₁₀ Samples During Haze Pollution Episodes Using 16S rRNA Gene Analysis Method	WANG Bu-ying, LANG Ji-dong, ZHANG Li-na, <i>et al.</i> (2727)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Dustfall Trace Elements During Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (2735)
Pollution Characteristics of Aldehydes and Ketones Compounds in the Exhaust of Beijing Typical Restaurants	CHENG Jing-chen, CUI Tong, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (2743)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Beijing Based on Actual Traffic Flow Information	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2750)
Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Visibility in Summer in Pearl River Delta, China	YANG Yi-hong, QU Qun, LIU Sui-xin, <i>et al.</i> (2758)
Health Risk Assessment of Tunnel Workers Based on the Investigation and Analysis of Occupational Exposure to PM ₁₀	XIANG Hua-li, YANG Jun, QIU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (2768)
Analysis on Emission Inventory and Temporal-Spatial Characteristics of Pollutants from Key Coal-Fired Stationary Sources in Jiangsu Province by On-Line Monitoring Data	ZHANG Ying-jie, KONG Shao-fei, TANG Li-li, <i>et al.</i> (2775)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation and Its Water Vapor Sources in Eastern Qaidam Basin	ZHU Jian-jia, CHEN Hui, GONG Guo-li (2784)
Distribution Characteristics of Sedimentary Pigments in the Changjiang Estuary and Zhe-Min Coast and Its Implications	LI Dong, YAO Peng, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (2791)
Nutrients Input Characteristics of the Yangtze River and Wangyu River During the "Water Transfers on Lake Taihu from the Yangtze River"	PAN Xiao-xue, MA Ying-qun, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (2800)
Pollution Characteristics of Surface Runoff of Typical Town in Chongqing City	WANG Long-tao, DUAN Bing-zheng, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (2809)
Effect of Water and Sediment Regulation on the Transport of Particulate Organic Carbon in the Lower Yellow River	ZHANG Ting-ting, YAO Peng, WANG Jin-peng, <i>et al.</i> (2817)
Concentration and Source of Dissolved Organic Carbon in Snowpits of the Tibetan Plateau	YAN Fang-ping, KANG Shi-chang, CHEN Peng-fei, <i>et al.</i> (2827)
Variations of Inorganic Carbon and Its Impact Factors in Surface-Layer Waters in a Groundwater-Fed Reservoir in Karst Area, SW China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2833)
Modeling the Influencing Factors of Karstification and Karst Carbon Cycle in Laboratory	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, DUAN Yi-fan (2843)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of HCHs and DDTs in Surface Water Bodies in Xinxiang	FENG Jing-lan, YU Hao, LIU Shu-hui, <i>et al.</i> (2849)
Comparison Study of the Alkanes in Different Aquifer Medium Under Qingmuguan Underground System	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (2857)
Spatial Distribution Characteristics of Different Species Mercury in Water Body of Changshou Lake in Three Gorges Reservoir Region	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2863)
Influence of Marine Aquaculture Around Coal Power Plant on Mercury Species Change in Aquatic Ecological Environment	LIANG Peng, WANG Yuan-na, YOU Qiong-zhi, <i>et al.</i> (2870)
Using $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ to Trace the Sources of Sulfur and Nitrate in Lihu Lake Underground Water, Guangxi, China	Li Rui, XIAO Qiong, LIU Wen, <i>et al.</i> (2877)
Ecological Effects of Algae Blooms Cluster: The Impact on Chlorophyll and Photosynthesis of the Water Hyacinth	LIU Guo-feng, HE Jun, YANG Yi-zhong, <i>et al.</i> (2887)
Influence of Natural Dissolved Organic Matter on the Passive Sampling Technique and Its Application	YU Shang-yun, ZHOU Yan-mei (2895)
Adhesion Force Analysis of Protein Fouling of PVDF Ultrafiltration Membrane Using Atomic Force Microscope	WANG Xu-dong, ZHOU Miao, MENG Xiao-rong, <i>et al.</i> (2900)
Influence of CNTs on Photodegradation of Salbutamol in Water Environment	WANG Qi, HAN Jia-rui, WEI Bo-fan, <i>et al.</i> (2906)
Preparation of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ and Catalytic Degradation of Oxytetracycline Under Solar Light Irradiation	AI Cui-ling, ZHOU Dan-dan, ZHANG Rong-rong, <i>et al.</i> (2911)
Nitrogen Release Performance of Sediments in Drainage Pipeline	CHEN Hong, ZHUO Qiong-fang, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (2918)
Analysis of Precipitation Formation in Biofilm CANON Reactor and Its Effect on Nitrogen Removal	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (2926)
Optimization of Energy Saving Measures with ABR-MBR Integrated Process	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2934)
Abundance and Community Composition of Ammonia-Oxidizing Archaea in Two Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Systems	GAO Jing-feng, LI Ting, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2939)
Formation Mechanism of Aerobic Granular Sludge and Removal Efficiencies in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2947)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Soil of Pearl River Delta Economic Zone	DOU Lei, YANG Guo-yi (2954)
Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil in Du'an Autonomous County of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China	WU Yang, YANG Jun, ZHOU Xiao-yong, <i>et al.</i> (2964)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Its Health Risk of Surface Dusts from Parks of Kaifeng, China	DUAN Hai-jing, CAI Xiao-qiang, RUAN Xin-ling, <i>et al.</i> (2972)
Responses of Soil and Plant ^{15}N Natural Abundance to Long-term N Addition in an N-Saturated <i>Pinus massoniana</i> Forest in Southwest China	LIU Wen-jing, KANG Rong-hua, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (2981)
Latitudinal Changes in Plant Stoichiometric and Soil C, N, P Stoichiometry in Loess Plateau	LI Ting, DENG Qiang, YUAN Zhi-You, <i>et al.</i> (2988)
Open-top Chamber for <i>in situ</i> Research on Response of Mercury Enrichment in Rice to the Rising Gaseous Elemental Mercury in the Atmosphere	CHEN Jian, WANG Zhang-wei, ZHANG Xiao-shan, <i>et al.</i> (2997)
Influence of Uranium in <i>Pteris vittata</i> L. Inoculated by Arbuscular Mycorrhizal Fungus	ZHENG Wen-jun, WANG Ming-yuan (3004)
Impact on the Microbial Biomass and Metabolic Function of Carbon Source by Black Soil During Rice Cultivation	ZHAO Zhi-rui, CUI Bing-jian, HOU Yan-lin, <i>et al.</i> (3011)
Effect of Decomposing Products of Immobilized Carriers on Desorption of Pyrene in Contaminated Soil	TONG Dong-li, SHUANG Sheng-qing, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3018)
Solidification/Stabilization of Chromite Ore Processing Residue (COPR) Using Zero-Valent Iron and Lime-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag	CHEN Zhong-lin, LI Jin-chunzi, WANG Bin-yuan, <i>et al.</i> (3026)
Stabilization of Cadmium Contaminated Soils by Ferric Ion Modified Attapulgite (Fe/ATP): Characterizations and Stabilization Mechanism	YANG Rong, LI Hong-bo, ZHOU Yong-li, <i>et al.</i> (3032)
Improving Agricultural Safety of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by In Situ Bioremediation	JIAO Hai-hua, PAN Jian-gang, XU Sheng-jun, <i>et al.</i> (3038)
Competence of Cd Phytoremediation in Cd-OCDF Co-contaminated Soil Using <i>Mirabilis jalapa</i> L.	ZHANG Xing-li, ZOU Wei, ZHOU Qi-xing (3045)
Effects of Soil Moisture on Phytoremediation of As-Contaminated Soils Using As-Hyperaccumulator <i>Pteris vittata</i> L.	LIU Qiu-xin, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (3056)
Effects of Phosphate Rock and Decomposed Rice Straw Application on Lead Immobilization in a Contaminated Soil	TANG Fan, HU Hong-qing, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3062)
Residue and Degradation of Roxarsone in the System of Soil-Vegetable	SHAO Ting, YAO Chun-xia, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3068)
Acute Toxicity and Safety Assessment of Three Typical Organic Pollutants to Two Aquatic Organisms	YANG Yang, LI Ya-jie, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (3074)
Effects of Oil Pollutants on the Performance of Marine Benthonic Microbial Fuel Cells and Its Acceleration of Degradation	MENG Yao, FU Yu-bin, LIANG Sheng-kang, <i>et al.</i> (3080)
Microwave In-situ Regeneration of Cu-Mn-Ce/ZSM Catalyst Adsorbed Toluene and Distribution of Bed Temperature	HU Xue-jiao, BO Long-li, LIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (3086)
Impact of Thermal Treatment on Biogas Production by Anaerobic Digestion of High-solid-content Swine Manure	HU Yu-ying, WU Jing, WANG Shi-feng, <i>et al.</i> (3094)
Impact of Phosphogypsum Wastes on the Wheat Growth and CO ₂ Emissions and Evaluation of Economic-environmental Benefit	LI Ji, WU Hong-sheng, GAO Zhi-qiu, <i>et al.</i> (3099)
Status Quo, Uncertainties and Trends Analysis of Environmental Risk Assessment for PFASs	HAO Xue-wen, LI Li, WANG Jie, <i>et al.</i> (3106)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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8月15日 第36卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 8 Aug. 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) 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行