

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第12期

Vol.36 No.12

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(卷终)

2014年APEC前后北京城区PM _{2.5} 中水溶性离子特征分析	杨懂艳,刘保献,张大伟,石爱军,周健楠,景宽,富佳明	(4325)
2013年北京市不同方位PM _{2.5} 背景浓度研究	李云婷,程念亮,张大伟,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,陈晨	(4331)
APEC期间北京空气质量改善对比分析	李文涛,高庆先,刘俊蓉,李亮,高文康,苏布达	(4340)
嘉兴市春季PM ₁₀ 、主要污染气体和气溶胶粒径分布的周末效应	沈利娟,王红磊,吕升,李莉,张孝寒,章国骏,王翥	(4348)
烟花燃放对珠三角地区春节期间空气质量的影响	赵伟,范绍佳,谢文彰,孙家仁	(4358)
典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡	张雅惠,张成,王定勇,罗程钟,杨熹,徐凤	(4366)
上海市公园绿地树叶对大气重金属污染的磁学响应	刘飞,褚慧敏,郑祥民	(4374)
重庆金佛山降雪中飞灰单颗粒特征及来源解析	于正良,杨平恒,景伟力,袁道先,任坤,李林立	(4381)
利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究	梅瑜,成卓韦,王家德,陆胤	(4389)
低浓度CO ₂ 在聚苯胺/Y分子筛复合材料上的吸附	刘凤玲,卢霞,张慧,葛鑫,刘杰,张泳真	(4396)
红壤丘陵区冬季大气湿沉降化学特征及森林冠层对其截留作用机制	郝卓,高扬,张进忠,于贵瑞	(4403)
中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征	安思危,孙涛,马明,王定勇	(4414)
基于Landsat 8影像估算新安江水库光合有效辐射衰减系数	张毅博,张运林,查勇,施坤,周永强,刘明亮	(4420)
白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征	郭凯,赵文,王珊,戴玉新,张荣坤,李东明	(4430)
小关水库夏季浮游植物功能群对富营养化特征的响应	李磊,李秋华,焦树林,李钥,肖晶,邓龙,孙荣国,高永春,骆兰	(4436)
湖泊基质客土改良的环境效应:对芦苇生长及光合荧光特性的影响	余居华,钟继承,范成新,黄蔚,商景阁,古小治	(4444)
贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义	沈蔚,王建力,王家录,蒋先淑,毛庆亚,陈挚秋,刘肖	(4455)
碧水岩地下河中微量金属元素对降雨的响应特征及来源分析	邹艳娥,蒋萍萍,张强,汤庆佳,康志强,龚晓萍,陈长杰,俞建国	(4464)
钱塘江(杭州段)表层水中全氟化化合物的残留水平及分布特征	张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,李华,吴敏华,张伟,潘见阳	(4471)
长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价	田奇昌,唐洪波,夏丹,王莎莎,高丽荣	(4479)
城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估:以永康市为例	齐鹏,余树全,张超,梁立成,车继鲁	(4486)
柠檬酸对三峡水库消落区土壤中汞活化及甲基化的影响	覃蔡清,梁丽,游蕊,邓晗,王定勇	(4494)
微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响	左乐,吕昌伟,何江,王伟颖,颜道浩	(4501)
扰动和加藻共同作用下太湖沉积物中形态磷变化规律	陈俊,李大鹏,朱培颖,黄勇,王忍	(4509)
生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应	张树楠,肖润林,刘锋,吴金水	(4516)
开放系统下方解石对磷的去除	李振炫,刁家勇,黄利东,陈艳芳,刘大刚,许正文	(4523)
铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系	李秋梅,陈静,李海宁,张晓蕾,张高生	(4531)
基于优质碳源提供的CMBR复合工艺短程硝化-反硝化除磷研究	程继辉,吴鹏,程朝阳,沈耀良	(4539)
ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验	周健,黄勇,袁怡,刘忻,李祥,沈杰,杨朋兵	(4546)
基于GIS的天津市饮用水水质健康风险评价	符刚,曾强,赵亮,张玥,冯宝佳,王睿,张磊,王洋,侯常春	(4553)
北京自备井水源内毒素污染及与其他水质参数的相关分析	张灿,刘文君,敖澍,史云,安代志,刘治平	(4561)
广州市小学生多环芳烃内暴露水平	苏慧,赵波,张素坤,刘珊,任明忠,李杰,石小霞	(4567)
构建三元混合污染物的三维等效图	刘雪,刘树深,刘海玲	(4574)
化学提取法表征污染土壤中PAHs老化规律和蚯蚓富集特征	张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,刘总堂,李娇,王代长,蒋新	(4582)
不同取样尺度下华北落叶松人工林土壤呼吸的空间变异性	严俊霞,梁雅南,李洪建,李君剑	(4591)
基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图	施亚星,吴绍华,周生路,王春辉,陈浩	(4600)
土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究	谢伟强,李小明,陈灿,陈寻峰,钟宇,钟振宇,万勇,王琰	(4609)
纳米氧化锌、硫酸锌和AM真菌对玉米生长的影响	李帅,刘雪琴,王发园,苗艳芳	(4615)
蜈蚣草中砷与铊的赋存特征及其相互作用	张玉秀,马旭,廖晓勇,阎秀兰,马栋,龚雪刚	(4623)
纳米沸石对土壤Cd形态及大白菜Cd吸收的影响	熊仕娟,徐卫红,谢文文,陈蓉,陈永勤,迟苏琳,陈序根,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体	(4630)
黑麦草、丛枝菌根对番茄Cd吸收、土壤Cd形态的影响	陈永勤,江玲,徐卫红,迟苏琳,陈序根,谢文文,熊仕娟,张进忠,熊治庭	(4642)
耐盐类固醇激素降解菌交替赤杆菌MH-B5的降解特性、降解途径及其固定化	马聪,秦丹,孙倩,于昌平	(4651)
浙江省瓯江氨氧化古菌和氨氧化细菌分布及多样性特征	李虎,黄福义,苏建强,洪有为,俞慎	(4659)
缙云山马尾松林和柑橘林土壤微生物PLFA沿海拔梯度的变化	曾清苹,何丙辉,毛巧芝,吴耀鹏,黄祺,李源	(4667)
华北平原耕作土壤特性对基因工程菌迁移的影响	张静,刘平,刘春,陈晓轩,张磊	(4676)
再生铜冶炼过程多氯萘与二噁英类排放特征分析与控制技术评估	田亚静,姜晨,吴广龙,丁琼,王铁宇,吕永龙	(4682)
《环境科学》第36卷(2015年)总目录		(4690)
《环境科学》征订启事(4347)	《环境科学》征稿简则(4454)	信息(4463,4530,4573,4581)

化学提取法表征污染土壤中 PAHs 老化规律和蚯蚓富集特征

张亚楠^{1,2}, 杨兴伦¹, 卞永荣¹, 谷成刚¹, 刘总堂^{1,2}, 李娇³, 王代长³, 蒋新^{1,2*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 河南农业大学资源与环境学院, 郑州 450002)

摘要:以添加3种典型多环芳烃(菲、苝、苯并[a]苝)的模拟污染土壤(黄壤和红壤)为对象,研究了PAHs的4种化学提取量即:ASE耗竭性提取总量、Tenax-TA树脂提取量、羟丙基- β -环糊精(HPCD)提取量和正丁醇提取量随老化时间的变化规律。结果表明,在0~60 d老化时间范围内,PAHs耗竭性提取总量在前30 d随着时间的延长而降低,后30 d降低趋势不明显,含量基本稳定;PAHs的Tenax、HPCD、正丁醇提取量在0~60 d老化时间范围内,随老化时间的延长而持续降低。实验进一步研究了PAHs的蚯蚓蓄积量(赤子爱胜蚓 *Eisenia fetida*)与4种化学法提取量的相关关系。结果显示,ASE耗竭性提取总量高估了土壤中PAHs的存在风险,并且与蚯蚓富集量没有显著的相关性(R^2 为0.44~0.56),因此不能用耗竭性提取总量来评估污染土壤PAHs的生物有效性;而3种非耗竭性提取量与蚯蚓富集量呈现出较好的线性关系,其中HPCD提取法(R^2 为0.94~0.99)较Tenax提取(R^2 为0.62~0.87)和正丁醇提取(R^2 为0.69~0.94)更优。表明可以将HPCD提取法作为预测污染土壤中PAHs生物有效性的一种较为理想的方法。

关键词:多环芳烃;生物有效性;老化规律;蚯蚓富集;化学提取法

中图分类号: X131.3; X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)12-4582-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.12.034

Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques

ZHANG Ya-nan^{1,2}, YANG Xing-lun¹, BIAN Yong-rong¹, GU Cheng-gang¹, LIU Zong-tang^{1,2}, LI Jiao³, WANG Dai-zhang³, JIANG Xin^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: To evaluate the effect of aging on the availability of PAHs, chemical extraction by exhaustive (ASE extraction) and nonexhaustive techniques (Tenax-TA extraction, hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) extraction, n-butyl alcohol (BuOH) extraction) as well as PAHs accumulation in earthworms (*Eisenia fetida*) were conducted in yellow soil from Baguazhou, Nanjing, China, and red soil from Hainan, China, spiked with phenanthrene, pyrene and benzo(a)pyrene and aged 0, 7, 15, 30 and 60 days. The results showed that the concentration of PAHs extracted by ASE and three nonexhaustive techniques and accumulated by earthworms significantly decreased with aging time, except the ASE extracted concentration between 30-and 60-day aging time. Furthermore, the relationships were studied in this experiment between chemical extracted PAHs concentration and accumulated concentration in earthworms. PAHs accumulated concentration in earthworms was not significantly correlated with the exhaustive extracted concentration of PAHs in soil (R^2 0.44-0.56), which indicated that ASE extraction techniques could not predict PAHs bioavailability to earthworms because it overestimated the risk of PAHs. However, the PAHs accumulated concentration in earthworms was significantly correlated with the three nonexhaustive extracted concentrations of PAHs in soil, which indicated that all the three nonexhaustive techniques could predict PAHs bioavailability to earthworm to some extent, among which, HPCD extraction (R^2 0.94-0.99) was better than Tenax-TA extraction (R^2 0.62-0.87) and BuOH extraction (R^2 0.69-0.94). So HPCD extraction was a more appropriate and reliable technique to predict bioavailability of PAHs in soil.

Key words: PAHs; bioavailability; aging law; earthworm bioaccumulation; chemical extraction

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指分子中含有两个或两个以上苯环的芳香化合物,是环境中广泛存在的一类典型的持久性有机污染物。土壤中多环芳烃污染的来源主要是:煤、石油、木材以及有机高分子化物的不完全燃烧以及

收稿日期: 2015-06-23; 修订日期: 2015-07-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2014CB441105); 国家自然科学基金项目(41271327, 41271464, 21377138, 41271471)

作者简介: 张亚楠(1985~),女,博士研究生,主要研究方向为环境化学与污染控制, E-mail: yanan@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

石油在开采、运输及使用过程中的排放^[1-3]。PAHs 主要特征是疏水性高、性质稳定,能够通过大气沉降等途径进入土壤,且易吸附到土壤颗粒上形成难以降解的污染物,造成多环芳烃特别是高分子量 PAHs 在土壤环境中的大量累积^[4],威胁土壤生态系统安全与人类健康。PAHs 容易被土壤强烈吸附,然后以结合态、可解吸态、游离态这 3 种形态存在^[5]。目前认为,土壤中结合残留态污染物不会引起生物毒性效应,而游离态和可解吸态组分才会对生物体产生毒性效应,用总浓度进行风险评估通常导致风险的高估以及修复管理策略失误。因此进行有关土壤中 PAHs 生物有效态组分表征方法的研究具有重要意义并成为热点之一^[6-12]。

污染物生物有效性是指污染物被生物吸收和利用的潜力,它反映了在一定时间内,化学物质从环境介质中穿过生物体膜进入生物体的量或有效毒性剂量^[13]。传统的总浓度提取方法有索氏提取、超声波提取、加速溶剂提取(ASE)^[14, 15]等,这种耗竭性提取关注于土壤中污染物的总浓度,将其全部视为有效态浓度,往往会高估土壤中污染物的实际污染风险水平。因此,采用生物有效性(bioavailability)浓度来评价土壤中 PAHs 的污染风险水平更为科学合理。目前常采用的生物有效性的表征方法为模式生物法^[7, 16-18],如植物根系蓄积、蚯蚓蓄积、微生物降解,但该法费时费力、周期长、影响因素多、重现性低,从而限制了在实际中的应用。为弥补模式生物方法的不足,人们尝试采用化学方法^[19-22]替代生物方法。某一浓度区间内化学方法的提取组分可能正是生物可利用组分,因此有望实现对生物方法的模拟。目前所用的化学方法主要有温和溶剂提取^[23, 24]、树脂吸附^[25]、超临界流体萃取^[26]等。现有研究主要报道了单一的提取方法对单一的 PAH 的生物有效性预测^[9, 27, 28],而不同的化学提取法对不同环数的 PAHs 的提取差异,以及对生物有效性预测效果的比较,这些方面的研究还比较缺乏。

随着土壤老化时间的增长,PAHs 的生物有效

性不断下降,引发的环境和人体健康风险也随之下降。因此,老化时间对 PAHs 的生物有效性的影响有重要的研究意义。本研究以添加了 PAHs 的红壤、黄壤两种土壤为供试土样,采用 ASE 提取、Tenax-TA 树脂提取、HPCD 提取以及正丁醇提取这 4 种不同的化学提取法对不同老化时间污染土中多环芳烃进行提取,以赤子爱胜蚯蚓为模式生物,进行 PAHs 生物蓄积实验,分析蚯蚓蓄积量与 4 种化学提取量之间的相关性,试图寻找出土壤中 PAHs 生物有效性较为合适的预测方法,以期科学评估 PAHs 污染土壤的环境风险提供参考。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

选取 3 种代表性的 PAHs,分别为 3 环的菲、4 环的芘以及 5 环的苯并[a]芘作为目标污染物,购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,Tenax-TA 树脂(60~80 目)购自北京康林科技有限责任公司,使用前用体积比为 1:1 的丙酮/正己烷溶液清洗,75℃ 烘干备用;HPCD、层析硅胶、硅藻土、氧化铝以及无水硫酸钠均为分析纯试剂,正丁醇、丙酮、正己烷、甲醇、乙腈、等均为色谱纯试剂,购于南京第一化学试剂公司。其中硅藻土、无水硫酸钠、氧化铝、石英砂,用之前要经过高温处理(200℃,4 h),硅胶(130℃,2 h)活化。

1.2 主要仪器

配有 PAHs 专用柱(250 mm×416 mm, 5 mm 粒径,美国 Supelco 公司)的高效液相色谱仪(HPLC LC-20A 型,日本岛津公司);加速溶剂萃取仪(ASE200 型,美国戴安公司);R210/R215 型旋转蒸发器(瑞士 Buchi 公司);Sigma2-16K 型离心机(德国 Sigma 公司)。

1.3 土壤样品的采集与分析

供试土壤分别为采自海南的红壤(19°46'16.6" N,110°00'21.5"E)和南京八卦洲的黄壤(32°12'46" N,118°50'112.3"E)。土样置于室内自然风干,磨碎,过 2 mm 筛,其物理化学性见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the test soils

样品来源	TOC /g·kg ⁻¹	pH	土壤颗粒组成/%			质地名称
			2~0.05 mm	0.05~0.002 mm	<0.002 mm	
红壤	20.57	6.33	40.88	26.76	32.36	黏壤土
黄壤	28.57	7.56	13.61	63.11	23.28	粉砂壤土

1.4 污染土壤的制备

分别称取风干土样 650 g 于 2 L 的大烧杯中,分别加入含菲、芘以及苯并[a]芘的丙酮溶液,在通风厨内不断搅拌土壤,直至土壤中丙酮完全挥发,然后反复过 60 目筛,使制备的污染土壤均匀。最后制得的污染土壤 PAHs 的初始浓度为:红壤中菲、芘、苯并[a]芘分别为 1 635、1 352、353 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;黄壤中菲、芘、苯并[a]芘分别为 924、1 132、428 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。然后添加去离子水调节土壤至 60% 含水率,模拟自然田间状况,用铝箔封口避光培养(为保证其 60% 的含水率,须定期称重补充水分)。分别静置 0、7、15、30、60 d 后取样,进行 PAHs 化学法提取以及蚯蚓蓄积实验。每个处理设置 4 个重复。

1.5 蚯蚓蓄积实验

实验所用蚯蚓是购自南京养殖场的赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*),属于正蚓科(Lumbricidae),平均湿重在 0.25 g 左右。实验前,要将蚯蚓在实验室环境下驯化至少 14 d。清理肠道 48 h 后,向 90 mm 的培养皿中分别加入 40 g 老化 0、7、15、30、60 d 的污染土,每个培养皿中放入 7 条蚯蚓,黑暗培养 2 周,温度保持在 25℃。为保持 60% 的含水率,需要定期补充水分。实验结束后,实验组和对照组蚯蚓全部存活,将蚯蚓取出,清理肠胃 48 h,称重,冷冻干燥后磨碎备用于蚯蚓体内 PAHs 蓄积量的提取;每个处理设置 4 个重复。

1.6 样品中 PAHs 耗竭性总量的提取(ASE 提取)与纯化

污染土壤中 PAHs 总浓度的测定以及蚯蚓体内 PAHs 富集量的测定采用加速溶剂萃取仪(ASE200)提取,即将冷冻干燥过的蚯蚓样品或土壤样品与硅藻土搅拌均匀后装入 ASE 萃取池中,提取条件为:提取剂为正己烷/丙酮(4:1, 体积比),温度 125℃,压力 10 MPa,预热 5 min,静态提取 5 min,循环 2 次,溶剂冲洗体积为 60% 萃取池体积。提取液经旋转蒸发,浓缩至 2 mL 左右,然后转移浓缩后萃取液到固相萃取柱(SPE)对样品进行纯化。其中,土壤样品的萃取液使用的 SPE 柱从下层至上层依次为 1 g 无水硫酸钠、1 g 硅胶、1 g 无水硫酸钠;蚯蚓样品萃取液使用的 SPE 柱从下层至上层依次为 1 g 无水硫酸钠、0.5 g 硅胶、0.5 g Al_2O_3 、1 g 无水硫酸钠。SPE 柱使用前需用 5 mL 正己烷进行润洗,弃去润洗液,用 15 mL 正己烷/二氯乙烷(9:1, 体积比)对 2 mL 浓缩的样品进行洗脱,将洗脱液旋转蒸干,用乙腈定容至 1 mL,过 0.22 μm 有机滤膜后移入 2

mL 棕色样品瓶中,最后用高效液相色谱(HPLC)测定 PAHs 含量。

1.7 不同非耗竭性化学提取法提取土壤中 PAHs

(1) Tenax-TA 6 h 提取

参照 Cornelissen 等^[29]的方法:分别称取 1 g 不同老化处理后的污染土样、0.2 g Tenax-TA、1 mg HgCl_2 加入 60 mL 棕色样品瓶中,再向其中加入 30 mL 去离子水,盖上盖子(特氟龙材料)在振荡器上振荡 6 h。振荡结束后,将全部体系转移到分液漏斗中进行分离,收集上层的 Tenax 树脂,再用去离子水清洗两次,用体积比为 4:1 的正己烷/丙酮溶液 15 mL 超声 5 min 提取,重复 1 次,并将 2 次提取液充分混合,按照 1.6 节的方法进行纯化、定容,用于 HPLC 法测定 PAHs 含量。

(2) HPCD 提取

参照 Stokes 等^[30]的方法,称取 1 g 不同老化处理后的污染土样于玻璃离心管中加入 20 mL 的 HPCD($50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,在室温下(25℃)振荡 20 h,振荡结束后,高速离心 20 min($4\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),舍弃上清液。然后加 20 mL 去离子水,涡旋 5 s,离心,弃去上清液。残余物中的 PAHs 用 ASE 耗竭性提取法提取,最后用差减法计算得出 HPCD 的提取量。

(3) 正丁醇提取

参照 Kelsey 等^[31]的研究,称取 1 g 不同老化处理后的污染土样于玻璃离心管中加入 10 mL 的正丁醇溶液,在室温下(25℃)振荡 2 h,振荡结束后,高速离心 20 min($4\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),舍弃上清液。然后加 20 mL 去离子水,涡旋 5 s,离心,弃去上清液。残余物中的 PAHs 用 ASE 耗竭性提取法提取,最后用差减法计算得出正丁醇的提取量。

1.8 PAHs 的高效液相色谱(HPLC)测定

PAHs 使用 HPLC 荧光检测器进行检测。分离柱为 PAHs 专用柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 mm 粒径,美国 Supelco 公司),检测器的波长设置:菲激发波长为 245 nm,发射波长为 365 nm;芘激发波长为 270 nm,发射波长为 390 nm;苯并[a]芘激发波长为 260 nm,发射波长为 420 nm。流动相为乙腈:水(9:1, 体积比);进样量为 20 μL ,流速 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,恒流;柱温 30℃。

1.9 数据分析与质量控制

在样品分析过程中进行空白、平行样以及加标回收率的测定。在土壤和蚯蚓样品中分别添加 3 种 PAHs 的混合标样(单点加标,加标浓度为 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),采用 1.6 节中分析方法测定 PAHs 回收

率,土壤样品中的加标回收率分别为 93%、97%、99%,蚯蚓样品中的加标回收率为 92%、93%、95%,相对标准偏差小于 10%。土壤中的 PAHs 浓度用干重表示,蚯蚓中的 PAHs 浓度用鲜重表示,值为算术平均值。所有实验数据用 Excel 2013 和 SPSS 13.0 软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤老化时间对 PAHs 耗竭性提取总量的影响

老化 0、7、15、30、60 d 后土壤中 PAHs 的耗竭性提取量的变化情况如图 1 所示。方差分析表明:除黄壤的非萘之外,在 0、7、15、30 d 随着老化时间的延长,PAHs 的耗竭性提取量逐渐减少,3 种 PAH 浓度在各土壤中 4 个时间点之间差异均显著,第 7 d 的浓度与起初浓度差异达极显著水平,老化 30 d 与老化 60 d 之间差异不显著;表明在加入污染物后的前 7 d 内,污染物耗竭性提取浓度有一个急剧的下降过程。这可能由于进入土壤中的污染

物,一部分迅速与有机质作用,发生非线性吸附或分配吸收;另一部分进入土壤纳米孔隙中,被土壤包被,空隙结构越小,越难被提取;同时可能还有部分污染物被微生物降解^[32~34]。

以老化 0 d 的提取量为参照的初始量,老化 60 d 后,在红壤中,菲、芘及苯并[a]芘耗竭性提取量的浓度分别约为初始量的 49%、61% 和 29%,黄壤中,菲、芘及苯并[a]芘耗竭性提取量的浓度分别约为初始量的 68%、41% 和 32%,表明红壤对苯并[a]芘的固定能力大于菲和芘,而黄壤对苯并[a]芘的固定能力也最大。可能的原因一是苯并[a]芘与土壤组分之间的作用力大于菲和芘,二是苯并[a]芘进入土壤纳米微孔后相对难以被提取出来,且土壤微孔结构越多,其被土壤固定量就越大。为保证后续实验数据的可比性,本研究拟采用耗竭性提取量较为稳定的老化污染土壤,即采用老化时间为 30 d 的污染土,来研究不同非耗竭性化学提取剂对土壤中 PAHs 生物有效性表征的差异。

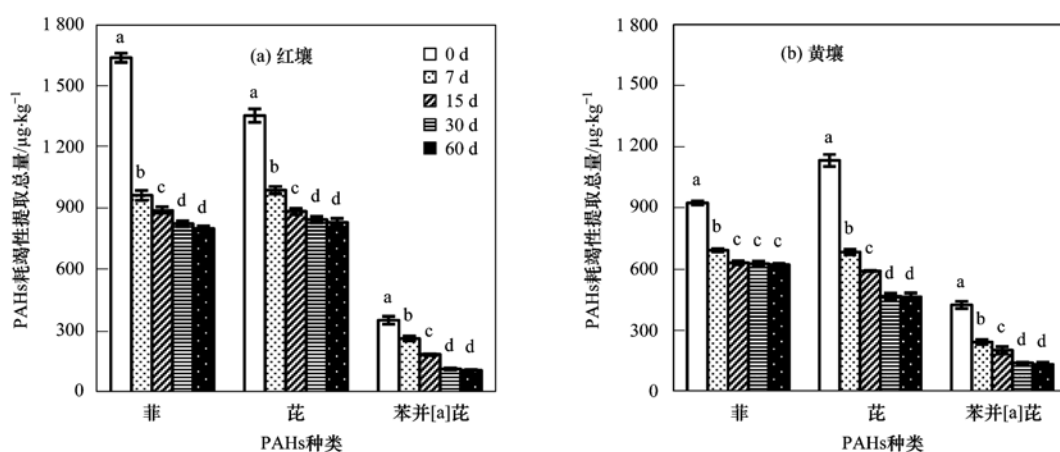


图 1 土壤中 PAHs 耗竭性提取总量随老化时间的变化

Fig. 1 Exhaustive extracted PAHs concentration in different aged soils

2.2 土壤老化时间对 PAHs 3 种非耗竭性化学提取量的影响

不同非耗竭性化学提取法测得的 PAHs 含量,随老化时间的变化规律如图 2 所示。与其他研究相似^[35],随着老化时间的延长,非耗竭性化学提取量逐渐减少,但每个方法之间提取量的差异略显不同。

PAHs 的 Tenax 提取量[图 2(a)和 2(b)]经方差分析显示,两种土壤中,除苯并[a]芘在 30 d 时基本达到稳定外,菲和芘的提取量 60 d 内一直在减少,并且每个时间点之间的差异都很显著,表明菲和芘仍在不断与土壤有机质结合或扩散进入纳米微孔结构,而苯并[a]芘在老化 30 d 后与土壤有机质结

合或扩散进入纳米微孔结构的过程已经基本完成。

HPCD 提取量[图 2(c)和 2(d)]经方差分析显示,在两种土壤中,3 种 PAHs 在 0、7、15、30、60 d 这 5 个时间点的提取浓度,随着老化时间的延长而减少,并且差异均达到显著水平。

正丁醇提取量[图 2(e)和 2(f)]经方差分析显示,在黄壤中,菲在 0、7、15、30 d 的提取量逐渐减少,并且差异显著,60 d 的提取量与 30 d 相比略有减少,但差异不显著,基本达到平衡。对于芘和苯并[a]芘,各老化时间的提取量差异都达到显著水平;而在红壤中,3 种 PAHs 在各老化时间的提取量都存在显著差异。

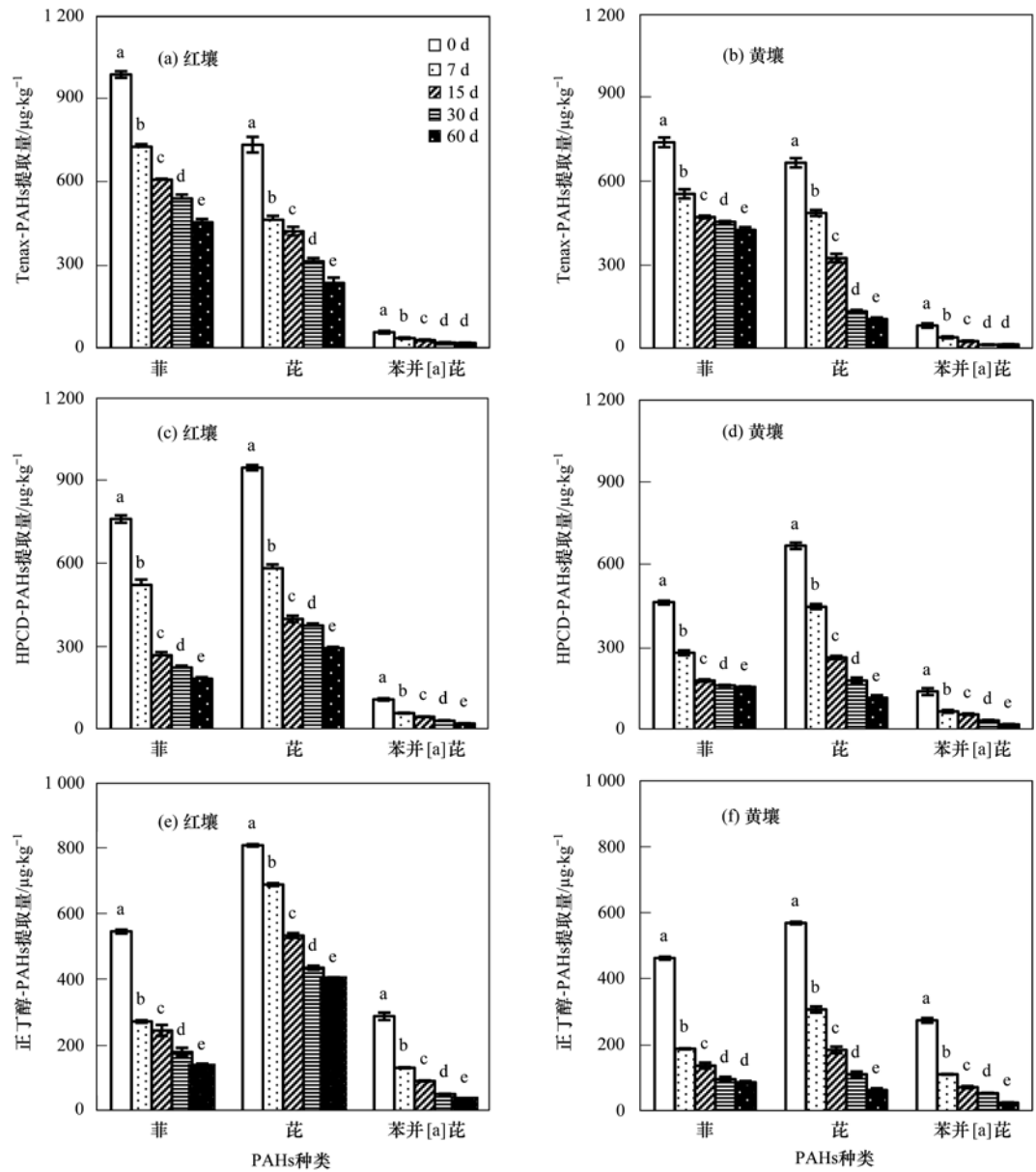


图2 不同非耗竭性化学提取法提取的土壤中 PAHs 量随老化时间的变化
Fig. 2 Different nonexhaustive extracted PAHs concentration in different aged soils

由以上实验数据可知,老化时间显著改变了 PAHs 的赋存状态. 随着老化时间的延长,PAHs 与土壤有机质结合增加,进入土壤空隙结构增多,被温和溶剂提取的能力显著降低,被土壤生物利用的能力也显著降低^[27, 37].

2.3 不同非耗竭性化学提取剂对 PAHs 提取能力的比较

为比较不同非耗竭性化学提取剂的提取能力,采用提取率作为指标. 提取率为非耗竭性化学提取量与耗竭性提取总量的百分比值. 由于老化时间不同,非耗竭性提取剂提取的 PAHs 的含量不同,耗竭性提取的总量也不同,因此给比较带来了不确定性.

经过上文分析(2.1 节),发现耗竭性提取总量在污染土壤老化 30 d 后含量基本无变化,达到相对稳定时期(如图 1),因此选取 30 d 的老化污染土进行不同非耗竭性化学提取剂对 PAHs 提取能力的比较. 对于同一种提取方法,PAHs 种类的不同,其提取能力相差很大(图 3). 在两种土壤中,Tenax 的提取能力为菲 > 芘 > 苯并[a]芘,即随着环数的增加,Tenax 的提取能力显著减小;HPCD 的提取能力为菲 > 芘 > 苯并[a]芘,提取能力也随着环数的增加在减少,但不如 Tenax 提取变化那样显著,正丁醇的提取能力为菲 < 芘 < 苯并[a]芘,提取能力随环数的增加而增大.

同一种污染物,不同的提取剂提取能力相差很大,表现出的特点是,对菲和芘的提取能力: Tenax 提取 > HPCD 提取 > 正丁醇提取; 对于苯并[a]芘: Tenax 提取 < HPCD 提取 < 正丁醇提取。

导致这样的结果可能与各非耗竭性提取方法的机制以及污染物的理化性质相关: Tenax 提取解吸进入土壤水的那部分 PAHs, 而污染物从土壤颗粒解吸的潜力与溶解度密切相关, 菲在水相的溶解度高于芘

和苯并[a]芘, 因此 Tenax 对菲的提取能力高于芘和苯并[a]芘; 正丁醇有很强的脂溶性, 是一种比 HPCD 提取能力更强的化学提取剂^[8], 与 PAHs 有很强的相似相溶性^[38], 因此亲脂性(辛醇-水分配系数)越高的苯并[a]芘则被正丁醇提取越高; 而 HPCD 是环外带有羟基的环状结构, 环外亲水, 环内亲脂, 它对亲水性和疏水性的污染物都表现出一定的溶解能力, 因此提取能力介于 Tenax 和正丁醇之间。

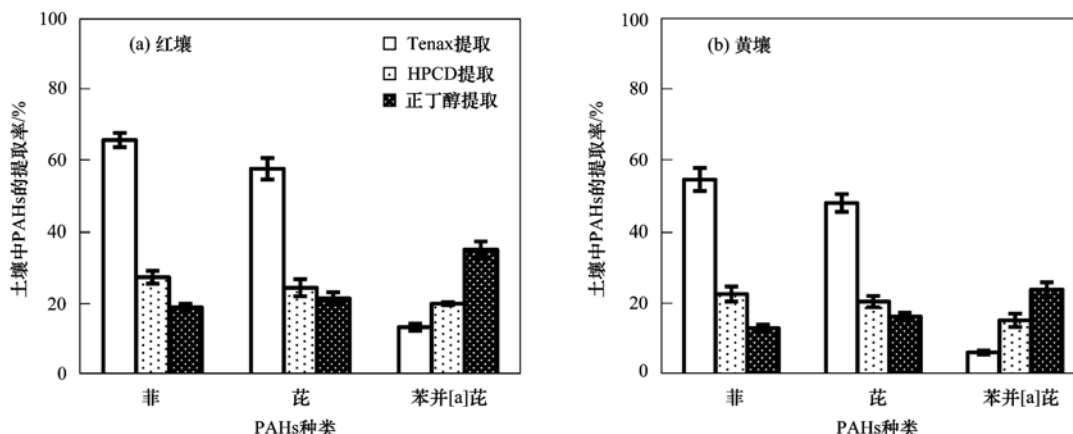


图 3 3 种非耗竭性化学提取方法对土样中 PAHs 的提取率比较

Fig. 3 Comparison of PAHs nonexhaustive extraction percentage in soils with different chemical agents

2.4 4 种化学法提取量与蚯蚓蓄积 PAHs 量的相关性

为验证不同化学提取法提取的 PAHs 能否表征污染土壤中 PAH 的生物有效性, 采用蚯蚓富集的生物学方法来进行验证。如图 4 所示, 耗竭性提取总量与蚯蚓富集量之间相关性不显著 (R^2 为 0.44 ~ 0.56) 表明, 耗竭性提取总量存在高估蚯蚓的富集能力以及高估 PAHs 污染风险的可能性, 因此不能用来评估 PAHs 的生物有效性; 3 种非耗竭性提取剂提取的 PAHs 的量与蚯蚓富集量呈显著的线性关系 (Tenax 提取、HPCD 提取以及正丁醇提取相关系数 R^2 分别为: 0.62 ~ 0.87、0.94 ~ 0.99 以及 0.69 ~ 0.94) 表明, 非耗竭性提取法在一定程度上可以用于 PAHs 生物有效性的评价^[39~42]。从结果的相关程度来看, HPCD 提取量与蚯蚓蓄积量之间的相关性优于 Tenax 提取和正丁醇提取, 在预测 PAHs 的生物有效性方面表现更好, 该结果与其它研究结果一致^[9, 27]。这与 HPCD 具有独特的双亲结构密切相关, HPCD 是环外带有羟基的环状结构, 环外亲水, 环内亲脂。它能够增加有机物的可溶性, 使潜在解吸的组分从土壤颗粒释放, 该机制可能和蚯蚓肠道内物质对 PAHs 的吸收具有一定程度的相似性, 因此表现出 HPCD 提取量与蚯蚓富集量的相关性最

好^[30]。而 Tenax 可以将 PAHs 吸附在表面, 导致 PAHs 在土壤水相和固相之间的热力学平衡被打破, 从而促进与土壤结合比较弱的那部分 PAHs 不断解吸进入土壤孔隙水中, 但蚯蚓是靠吞食带有污染物的土壤, 一部分 PAHs 在肠道中因解吸被富集, 还有一部分 PAHs 因肠道内物质的增溶作用解吸而被富集, 因此表现出 Tenax 提取量低于蚯蚓富集量^[41]; 然而, 正丁醇对土壤中的菲和芘的提取能力低于蚯蚓富集, 对苯并[a]芘的提取又高于蚯蚓富集, 这跟正丁醇与各 PAHs 之间的分子相互作用相关。更深入的认识需要进一步研究^[29, 41, 43]。

此外, 土壤类型对化学提取量与蚯蚓蓄积量之间的相关性有一定的影响, Cornelissen 等^[44]研究发现土壤对有机污染物的固持能力与有机质的含量和土壤微孔结构密切正相关。总体看来, 黄壤中有机质含量高于红壤, 所以对 PAHs 的固持能力相对较强, 不容易被化学溶剂提取。另外黄壤小于 0.05 mm 的土壤颗粒占 86%, 而红壤只有 58%, 黄壤要比红壤的微空隙结构较多, 更多的 PAHs 进入微孔, 更难被解吸出来。然而这一部分的 PAHs 却可以被蚯蚓利用, 所以表现出在黄壤中蚯蚓富集量与化学提取量相关系数偏大的结果, 拟合曲线斜率大于红

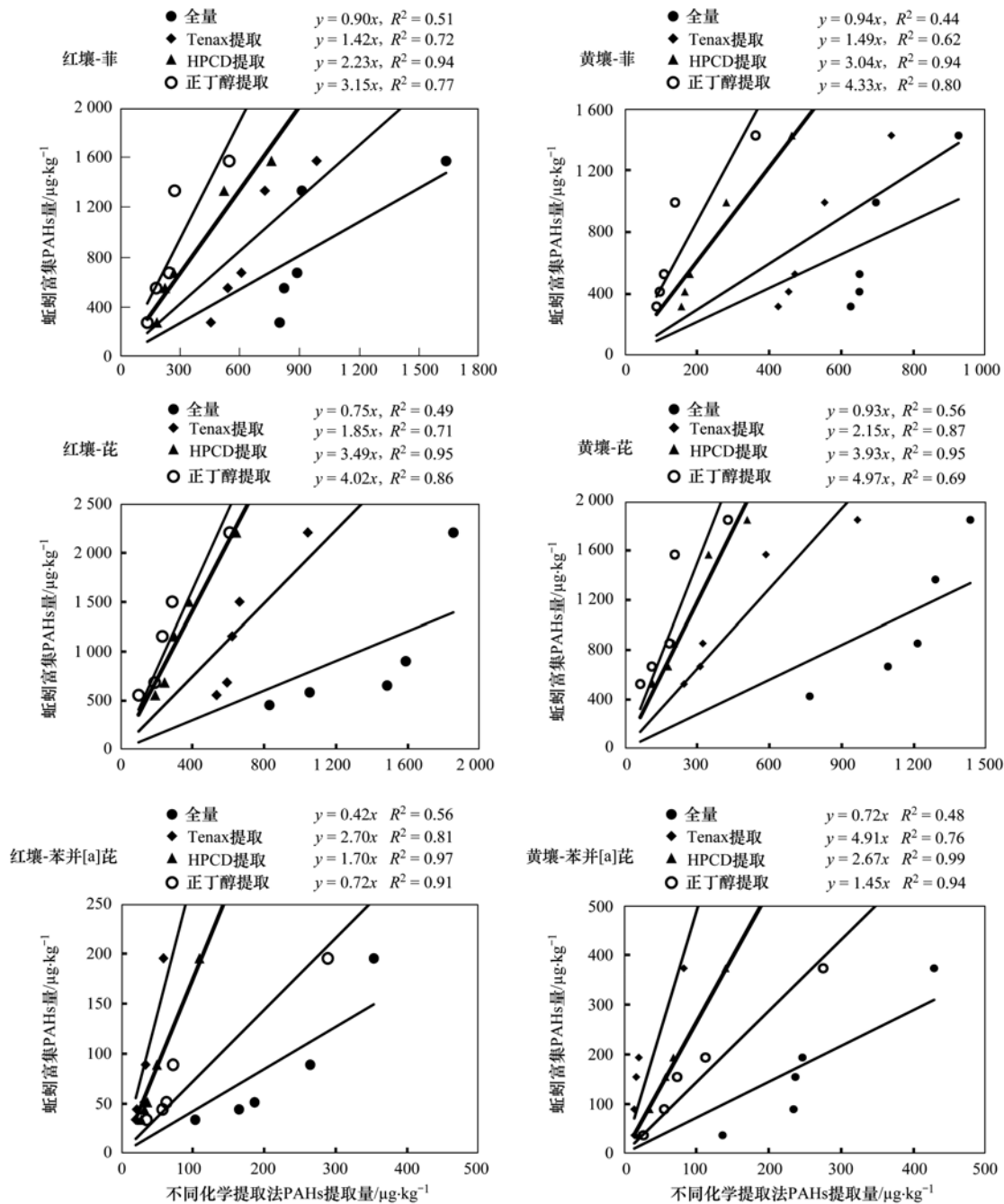


图 4 土壤中 PAHs 的不同化学提取量与蚯蚓蓄积量之间的相关关系

Fig. 4 Correlation between chemical extracted PAHs concentration using different methods and accumulated concentration in earthworms in soils

壤中二者拟合曲线斜率.

3 结论

- (1)随着老化时间的延长,污染土壤中 PAHs 的提取量显著降低. 耗竭性提取总量在 30 d 以后基本达到稳定水平.
- (2)Tenax 树脂法对土壤中的菲和苊的提取量较高,对苯并[a]苊则较低,正丁醇对苯并[a]苊的提取量较高,HPCD 的提取能力介于二者之间.

(3)ASE 耗竭性提取总量高估了土壤中 PAHs 的存在风险,并且与蚯蚓富集量没有显著的相关性 (R^2 为 0.44 ~ 0.56),因此不能用总量来评估污染土壤 PAHs 的生物有效性;然而 HPCD 提取量与蚯蚓体内 PAHs 富集量有显著正相关 (R^2 为 0.95 ~ 0.99),可以将 HPCD 提取法作为预测污染土壤中 PAHs 生物有效性的较为理想的方法.

参考文献:

[1] Zhu Y D, Yang Y Y, Liu M X, et al. Concentration,

- distribution, source, and risk assessment of PAHs and heavy metals in surface water from the Three Gorges Reservoir, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2015, **21**(6): 1593-1607.
- [2] 谭丕强, 周舟, 胡志远, 等. 柴油轿车颗粒多环芳烃的排放特性[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 1150-1155.
- [3] 牟玲, 彭林, 刘效峰, 等. 机械炼焦过程生成飞灰中多环芳烃分布特征研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 1156-1160.
- [4] Duan Y H, Shen G F, Tao S, *et al.* Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils at a typical coke production base in Shanxi, China [J]. *Chemosphere*, 2015, **127**: 64-69.
- [5] Ehlers L J, Luthy R G. Contaminant bioavailability in soil and sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(15): 295A-302A.
- [6] Lu X X, Skwarski A, Drake B, *et al.* Predicting bioavailability of Paks and Pcb's with porewater concentrations measured by solid-phase microextraction fibers [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(5): 1109-1116.
- [7] Gomez-Eyles J L, Jonker M T O, Hodson M E, *et al.* Passive samplers provide a better prediction of PAH bioaccumulation in earthworms and plant roots than exhaustive, mild solvent, and cyclodextrin extractions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(2): 962-969.
- [8] Reid B J, Stokes J D, Jones K C, *et al.* Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(15): 3174-3179.
- [9] Khan M I, Cheema S A, Shen C F, *et al.* Assessment of phenanthrene bioavailability in aged and unaged soils by mild extraction [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, **184**(1): 549-559.
- [10] Cuypers C, Grotenhuis T, Joiasse J, *et al.* Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(10): 2057-2063.
- [11] Gomez-Eyles J L, Collins C D, Hodson M E. Relative proportions of polycyclic aromatic hydrocarbons differ between accumulation bioassays and chemical methods to predict bioavailability [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(1): 278-284.
- [12] 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.
- [13] Semple K T, Doick K J, Jones K C, *et al.* Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(12): 228A-231A.
- [14] 马晓轩, 冉勇. 连续加速溶剂萃取对环境介质中多环芳烃的提取特征 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(12): 3698-3702.
- [15] 刘翠英, 蒋新, 杨兴伦, 等. 加速溶剂萃取法评价土壤中六氯苯和五氯苯对水稻根的生物有效性 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1352-1358.
- [16] Wang C, Zhu L Z, Zhang C L. A new speciation scheme of soil polycyclic aromatic hydrocarbons for risk assessment [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, **15**(5): 1139-1149.
- [17] van der Heijden S A, Jonker M T O. PAH bioavailability in field sediments: comparing different methods for predicting in situ bioaccumulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 3757-3763.
- [18] Tao Y Q, Zhang S Z, Wang Z J, *et al.* Predicting bioavailability of PAHs in field-contaminated soils by passive sampling with triolein embedded cellulose acetate membranes [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(2): 545-551.
- [19] Riding M J, Doick K J, Martin F L, *et al.* Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: Fundamentals to application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**: 687-700.
- [20] Tang J X, Liste H H, Alexander M. Chemical assays of availability to earthworms of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(1): 35-42.
- [21] Patterson C J, Semple K T, Paton G I. Non-exhaustive extraction techniques (NEETs) for the prediction of naphthalene mineralisation in soil [J]. *Fems Microbiology Letters*, 2004, **241**(2): 215-220.
- [22] Reid B J, Jones K C, Semple K T. Can bioavailability of PAHs be assessed by a chemical means? [A]. In: Leeson A, Alleman B C. *Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds* [M]. Columbus: Battelle Press, 1999. 253-258.
- [23] 吕正勇, 杨兴伦, 王芳, 等. 表面活性剂对老化土壤中 PAHs 的生物有效性的影响 [J]. *土壤*, 2012, **44**(3): 436-443.
- [24] 吕正勇, 杨兴伦, 王芳, 等. 温和溶剂提取预测土壤中多环芳烃的生物有效性 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2462-2469.
- [25] 吕正勇, 杨兴伦, 王芳, 等. Tenax 提取预测老化土壤中多环芳烃的生物有效性 [J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(4): 647-656.
- [26] Bielská L, Šmídová K, Hofman J. Supercritical fluid extraction of persistent organic pollutants from natural and artificial soils and comparison with bioaccumulation in earthworms [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **176**: 48-54.
- [27] Khan M I, Cheema S A, Shen C F, *et al.* Assessment of pyrene bioavailability in soil by mild hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **60**(1): 107-115.
- [28] Hwang S, Cutright T J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **117**(3): 371-378.
- [29] 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.
- [30] Stokes J D, Wilkinson A, Reid B J, *et al.* Prediction of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in contaminated

- soils using an aqueous hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction technique[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(6): 1325-1330.
- [31] Kelsey J W, Kottler B D, Alexander M. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **31**(1): 214-217.
- [32] Mohamad I, Lorenz W. Persistent organic pollutants (POPs) in agricultural soils of syrian mediterranean region: A preliminary study[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2009, **18**(5B): 897-899.
- [33] Site A D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2001, **30**(1): 187-439.
- [34] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(12): 3341-3347.
- [35] Wei R, Ni J Z, Guo L, *et al.* The effect of aging time on the distribution of pyrene in soil particle-size fractions [J]. *Geoderma*, 2014, **232-234**: 19-23.
- [36] Li X J, Shuang S Q, Li X Y, *et al.* The effect of concentrations and properties of phenanthrene, pyrene, and benzo(a)pyrene on desorption in contaminated soil aged for 1 year[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, **13**(2): 375-382.
- [37] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(20): 4259-4265.
- [38] Liste H H, Alexander M. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(7): 1011-1017.
- [39] Yang X L, Wang F, Gu C G, *et al.* Tenax TA extraction to assess the bioavailability of DDTs in cotton field soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 676-683.
- [40] Bernhardt C, Derz K, K rdel W, *et al.* Applicability of non-exhaustive extraction procedures with Tenax and HPCD [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**: 711-717.
- [41] Oleszczuk P. Application of three methods used for the evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bioaccessibility for sewage sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(1): 413-420.
- [42] Oleszczuk P. The Tenax fraction of PAHs relates to effects in sewage sludges [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, **72**(4): 1320-1325.
- [43] Yang X L, Lv Z Y, Bian Y R, *et al.* Predicting PAHs bioavailability for earthworms by mild solvents and Tenax extraction[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, **1**(4): 768-776.
- [44] Cornelissen G, van Zuilen H, van Noort P C M. Particle size dependence of slow desorption of *in situ* PAHs from sediments [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(10): 2369-2380.

CONTENTS

Characterization of Water-soluble Ions in PM _{2.5} of Beijing During 2014 APEC	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4325)
PM _{2.5} Background Concentration at Different Directions in Beijing in 2013	LI Yun-ting, CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4331)
Comparative Analysis on the Improvement of Air Quality in Beijing During APEC	LI Wen-tao, GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, <i>et al.</i> (4340)
Weekend Effect in Distributions of Particulate Matters, Main Gas Pollutants and Aerosol Size in Spring of Jiaxing	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (4348)
Influence of Burning Fireworks on Air Quality During the Spring Festival in the Pearl River Delta	ZHAO Wei, FAN Shao-jia, XIE Wen-zhang, <i>et al.</i> (4358)
Characteristic of Mercury Emissions and Mass Balance of the Typical Iron and Steel Industry	ZHANG Ya-hui, ZHANG Cheng, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4366)
Magnetic Response of Dust-loaded Leaves in Parks of Shanghai to Atmospheric Heavy Metal Pollution	LIU Fei, CHU Hui-min, ZHENG Xiang-min (4374)
Characteristics and Resources of Fly Ash Particles in the Snowpack of Jinfo Mountain, Chongqing	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, JING Wei-li, <i>et al.</i> (4381)
Removal of Mixed Waste Gases by a Biotrickling Filter Packed with a Novel Combined Packing Material	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4389)
Low-Concentration CO ₂ Adsorption on Polyaniline/Zelite Y Composites	LIU Feng-ling, LU Xia, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4396)
Chemical Characteristics of Atmospheric Wet Deposition in Winter and Its Forestry Canopy Interception Mechanism in Red Soil Hilly Area	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4403)
Dynamic Characteristics of Base Cations During Wet Deposition in Evergreen Broad-leaf Forest Ecosystem	AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, <i>et al.</i> (4414)
Estimation of Diffuse Attenuation Coefficient of Photosynthetically Active Radiation in Xin'anjiang Reservoir Based on Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (4420)
Spatial Distribution of Stable Isotopes in Particle Organic Matters and Sediments from Baishi Reservoirs	GUO Kai, ZHAO Wen, WANG Shan, <i>et al.</i> (4430)
Response of Phytoplankton Functional Groups to Eutrophication in Summer at Xiaoguan Reservoir	LI Lei, LI Qiu-hua, JIAO Shu-lin, <i>et al.</i> (4436)
Environmental Effect of Substrate Amelioration on Lake; Effects on <i>Phragmites communis</i> Growth and Photosynthetic Fluorescence Characteristics	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (4444)
Variation Characteristics of Cave Water Hydrogeochemistry in Naduo Cave of Guizhou and Its Implications for Environment Research	SHEN Wei, WANG Jian-li, WANG Jia-lu, <i>et al.</i> (4455)
Response Mechanism of Trace Metals in the Bishuiyan Subterranean River to the Rainfall and Their Source Analysis	ZOU Yan-e, JIANG Ping-ping, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4464)
Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (4471)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Surface Sediments from Middle Reaches of the Yangtze River	TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, <i>et al.</i> (4479)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Urban Surface Water Sediments from Yongkang	QI Peng, YU Shu-quan, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4486)
Effects of Citric Acid on Activation and Methylation of Mercury in the Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	QIN Cai-qing, LIANG Li, YOU Rui, <i>et al.</i> (4494)
Impacts of Microorganisms on Degradation and Release Characteristics of Organic Phosphorus in Lake Sediments During Freezing Season	ZUO Le, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (4501)
Sedimentary Phosphorus Forms Under Disturbances and Algae in Taihu Lake	CHEN Jun, LI Da-peng, ZHU Pei-ying, <i>et al.</i> (4509)
Interception Effect of Vegetated Drainage Ditch on Nitrogen and Phosphorus from Drainage Ditches	ZHANG Shu-nan, XIAO Run-lin, LIU Feng, <i>et al.</i> (4516)
Removal of Phosphate by Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, DIAO Jia-yong, HUANG Li-dong, <i>et al.</i> (4523)
Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties	LI Qiu-mei, CHEN Jing, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4531)
Shortcut Nitrosation-Denitrifying Phosphorus Removal Based on High-quality Carbon Source in Combined Process of CAMBR	CHENG Ji-hui, WU Peng, CHENG Chao-yang, <i>et al.</i> (4539)
Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4546)
Health Risk Assessment of Drinking Water Quality in Tianjin Based on GIS	FU Gang, ZENG Qiang, ZHAO Liang, <i>et al.</i> (4553)
Endotoxin Contamination and Correlation with Other Water Quality Parameters of Groundwater from Self-Contained Wells in Beijing	ZHANG Can, LIU Wen-jun, AO Lu, <i>et al.</i> (4561)
Internal Exposure Levels of PAHs of Primary School Students in Guangzhou	SU Hui, ZHAO Bo, ZHANG Su-kun, <i>et al.</i> (4567)
Construction of Three-Dimensional Isobologram for Ternary Pollutant Mixtures	LIU Xue, LIU Shu-shen, LIU Hai-ling (4574)
Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (4582)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Larch Plantation of North China at Different Sampling Scales	YAN Jun-xia, LIANG Ya-nan, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (4591)
Mapping Critical Loads of Heavy Metals for Soil Based on Different Environmental Effects	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (4600)
Stabilization Treatment of Pb and Zn in Contaminated Soils and Mechanism Studies	XIE Wei-qiang, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (4609)
Effects of ZnO Nanoparticles, ZnSO ₄ and Arbuscular Mycorrhizal Fungus on the Growth of Maize	LI Shuai, LIU Xue-qin, WANG Fa-yuan, <i>et al.</i> (4615)
Occurrence Characteristics of Pyrene and Arsenate and Their Interaction in <i>Pteris vittata</i> L.	ZHANG Yu-xiu, MA Xu, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (4623)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage	XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, <i>et al.</i> (4630)
Effect of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhizal on Cd Absorption by Varieties of Tomatoes and Cadmium Forms in Soil	CHEN Yong-qin, JIANG Ling, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4642)
Degradation of Steroidal Hormones by Salt-tolerant <i>Altererythrobacter</i> Strain MH-B5; Degradation Characteristics, Metabolites and Its Immobilization	MA Cong, QIN Dan, SUN Qian, <i>et al.</i> (4651)
Distribution and Diversity of Ammonium-oxidizing Archaea and Ammonium-oxidizing Bacteria in Surface Sediments of Oujiang River	LI Hu, HUANG Fu-yi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4659)
Effects of Different Altitudes on Soil Microbial PLFA and Enzyme Activity in Two Kinds of Forests	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, MAO Qiao-zhi, <i>et al.</i> (4667)
Effects of Cultivation Soil Properties on the Transport of Genetically Engineered Microorganism in Huabei Plain	ZHANG Jing, LIU Ping, LIU Chun, <i>et al.</i> (4676)
Assessment of Emission and Co-Reduction of PCDD/Fs and PCNs in the Secondary Copper Production Sector	TIAN Ya-jing, JIANG Chen, WU Guang-long, <i>et al.</i> (4682)

《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12月15日 第36卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 12 Dec. 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