

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                                                  |                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析 .....                                                    | 陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)                    |
| 中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单 .....                                                       | 刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)                   |
| 基于长时间序列的北京 PM <sub>2.5</sub> 浓度日变化及气象条件影响分析 .....                                | 苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)                      |
| 2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征 .....                                                   |                                        |
| 程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)                       |                                        |
| 抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析 .....                                               |                                        |
| 周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)                                               |                                        |
| 成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征 .....                                                      | 蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)         |
| 嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析 .....                                               |                                        |
| 沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翥 (2871)                                               |                                        |
| 泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析 .....                                                      | 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)         |
| 城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例 .....                                               | 李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)                      |
| 桂林市酸雨变化特征及来源分析 .....                                                             | 郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)              |
| 农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH <sub>3</sub> 和N <sub>2</sub> O)减排效果比较:以夏玉米季为例 .....          | 范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)                   |
| 青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> 和N <sub>2</sub> O通量的观测 ..... | 吴建国,周巧富 (2914)                         |
| 三峡库区香溪河秋末至中冬CO <sub>2</sub> 和CH <sub>4</sub> 分压特征分析 .....                        | 张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)        |
| 气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析 .....                                                     | 张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)                  |
| 三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例 .....                                        |                                        |
| 吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)                                                        |                                        |
| 入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例 .....                                             | 项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)            |
| 库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例 .....                                                | 王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)           |
| 农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析 .....                                                       | 李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)               |
| 农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究 .....                                                    | 李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)                  |
| 三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨 .....                                          |                                        |
| 柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)                                                    |                                        |
| 重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究 .....                                                     | 刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)        |
| 深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究 .....                                                  | 崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)                   |
| 柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价 .....                                                 | 卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)              |
| 北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析 .....                                                  | 陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)                 |
| 昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义 .....                                                   | 王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)           |
| 甬醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示 .....                                                         | 廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)              |
| 漳沱河冲洪积扇地下水中酚酸酯的污染现状与分布特征 .....                                                   | 昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,肖晋翠 (3041)               |
| 雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析 .....                                                     | 张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)           |
| Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制 .....                                                    | 张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)          |
| Ce <sup>3+</sup> 与Cu <sup>2+</sup> 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究 .....                    | 张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)            |
| Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究 .....                                                      | 丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073) |
| 石墨烯-TiO <sub>2</sub> 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解 .....                                  | 徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)                      |
| 单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制 .....                                                      | 阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)     |
| 硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性 .....                                                         | 马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)          |
| 膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能 .....                                                 | 刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)            |
| ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水 .....                                               | 吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)           |
| 活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探 .....                                                     | 李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)                |
| 低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动 .....                                                  | 顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)        |
| 超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能 .....                                                        | 马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)        |
| 活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响 .....                                                   | 何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)       |
| 山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估 .....                                                 |                                        |
| 王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)                                                |                                        |
| 电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征 .....                                                     | 赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)                  |
| 我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究 .....                                                | 冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)               |
| 流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征 .....                                                       | 李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)    |
| 聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 的吸附特性 .....                | 朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)                |
| 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价 .....                                                      | 王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)                  |
| 纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附 .....                                                      | 朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)               |
| 鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性 .....                                            |                                        |
| 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)                                                 |                                        |
| 不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响 .....                                                  | 景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)         |
| 中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究 .....                                                        | 王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)         |
| 贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响 .....                                                  | 林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)            |
| 不同氨水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响 .....                                               | 吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)                    |
| 《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)                           |                                        |

# 鼠李糖脂与 $\beta$ -环糊精复合提取预测污染土壤中 PAHs 的生物有效性

张亚楠<sup>1,2</sup>, 杨兴伦<sup>1</sup>, 卞永荣<sup>1</sup>, 谷成刚<sup>1</sup>, 王芳<sup>1</sup>, 王代长<sup>3</sup>, 蒋新<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤环境与污染修复重点实验室, 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 (PAHs) 菲 (Phe)、芘 (Pyr)、苯并[a]芘 (BaP) 的模拟污染土壤 (海南红壤) 为对象, 研究了鼠李糖脂 (RL) 与  $\beta$ -环糊精 (HPCD) 复合提取预测污染土壤中 PAHs 的生物有效性的可行性。结果表明, 当 RL 浓度大于临界胶束浓度时, 由于其胶束增溶作用, PAHs 的表观溶解度随 RL 浓度增加而增加, 促使更多的 PAHs 从土壤固相解吸进入土壤溶液中。通过 HPCD/RL 复合提取土壤中的 PAHs 的含量与蚯蚓体内吸收的 PAHs 的量进行相关性分析, 发现两者之间存在显著的正相关关系。但是 PAHs 蚯蚓吸收量是 HPCD 单独提取量的 2.04 倍, 是 HPCD/RL 提取量的 1.15 倍。结果表明, HPCD/RL 比 HPCD 对 PAHs 提取更能接近蚯蚓富集。因此, RL 的添加在一定程度上增加了 HPCD 对污染土壤中 PAHs 生物有效性的预测效果, HPCD/RL 复合提取法可以作为相对快捷可靠的预测 PAHs 生物有效性的方法。本研究为复合提取在有机污染物生物有效性评价方面提供一个新的方向, 也为有机污染物的风险评估和生物修复提供了一定的技术支持。

**关键词:** 鼠李糖脂;  $\beta$ -环糊精; 蚯蚓吸收; 生物有效性; 多环芳烃

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3201-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.08.048

## Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and Rhamnolipid

ZHANG Ya-nan<sup>1,2</sup>, YANG Xing-lun<sup>1</sup>, BIAN Yong-rong<sup>1</sup>, GU Cheng-gang<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1</sup>, WANG Dai-zhang<sup>3</sup>, JIANG Xin<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, 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:** In this study, composite extraction of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HPCD) with rhamnolipid (RL) was selected to assess the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to earthworms in red soil from Hainan, China, spiked with phenanthrene (Phe), pyrene (Pyr) and benzo (a) pyrene (BaP). The results showed that when RL was more than the critical micelle concentration, apparent solubility of PAHs increased due to micellar solubilization of RL. So more PAHs were desorbed from solid phase of soil. Real biological experiments showed that there was a good linear relationship between earthworm-accumulated PAHs and HPCD/RL-extracted PAHs ( $R^2 = 0.98$ ,  $n = 15$ ). However, earthworm-accumulated PAHs was 2.04 times higher than HPCD-extracted PAHs, but only 1.15 times higher than HPCD/RL-extracted PAHs. This indicated that HPCD/RL was more actual and reliable than HPCD in the assessment of PAHs bioavailability to earthworms. Therefore, the addition of RL, to some extent, enhanced the prediction ability of HPCD in PAHs bioavailability, which might provide a new direction and implications in risk assessment and bioremediation of organic contaminants.

**Key words:** rhamnolipid; hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin; earthworm adsorption; bioavailability; PAHs

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类最常见的、广泛分布于土壤中难降解的疏水性有机化合物<sup>[1~3]</sup>。由于其辛醇-水分配系数高, 水溶性差, 脂溶性好, 可以通过食物链在生物体内富集<sup>[4]</sup>, 对人体具有潜在危害性, 以及 PAHs 特有的“三致”效应 (致畸、致癌、致突变), 使其成为关注的焦点<sup>[5~7]</sup>。土壤中 PAHs 与腐殖酸或者土壤矿物结合, 但随着老化时间的增加, PAHs 会缓慢扩散进入土壤微孔结构中, 从而导致其难以被生物利

用或降解<sup>[8,9]</sup>。目前认为, 只有生物有效态部分才具有环境风险, 因此污染物生物有效性在污染风险评估中具有重要的现实意义。近年来已经发展出系列测定 PAHs 生物有效性的方法, 最常用的是非耗

收稿日期: 2016-01-06; 修订日期: 2016-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41271327, 41271464, 21377138, 41271471); 中国科学院南京土壤研究所一三五领域前沿项目 (ISSASIP1621, ISSASIP1618)

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

竭性(温和)提取法,如树脂提取、 $\beta$ -环糊精(HPCD)提取、丁醇提取等<sup>[10~12]</sup>。但这些方法存在不足之处,即通常高估或低估污染物的生物有效态含量。例如,Covino 等<sup>[13]</sup>研究发现 PAHs 微生物的降解量虽然与树脂提取量有很好的相关性,但却是树脂提取量的 2.3 倍;Dandie 等<sup>[14]</sup>也发现,对于高环 PAHs,微生物的降解量是 HPCD 提取量的 3.3 倍;因此目前的非耗竭性提取技术并不能真正地评估 PAHs 的生物有效性,此技术需要进一步的完善和发展。针对非耗竭性提取技术存在的不足,笔者认为可以通过复合提取手段进行改进,即在现有的提取体系中选择性加入另一种试剂,通过二者的共同提取表征污染物生物有效性。

生物表面活性剂具有毒副作用少且易于被微生物降解、化学结构多样性以及环境相容性等特性,使其在提高疏水性有机污染物的生物有效性方面具有良好的发展潜力<sup>[15,16]</sup>,其中,鼠李糖脂(RL)是目前研究最为深入的生物表面活性剂之一,其由亲水的鼠李糖基和碳链长度不同的饱和或不饱和脂肪酸组成,由微生物代谢产生的具有表面活性的化合物,已有大量研究表明其对多环芳烃有增溶作用<sup>[16~19]</sup>。因此,在复合提取技术中可以将其作为候选提取剂使用。

本实验通过研究 PAHs 的蚯蚓蓄积量(赤子爱胜蚓,*Eisenia fetida*)与 4 种化学法提取量(ASE 耗竭性提取总量、Tenax-TA 树脂提取量、HPCD 提取量和正丁醇提取量)的相关关系,发现 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,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 提取较 Tenax 提取和正丁醇提取表现更优,是用来评估 PAHs 生物有效性比较有潜力的方法之一,但从相关方程的斜率看,蚯蚓富集量是 HPCD 提取量的 2~4 倍<sup>[10]</sup>。因此,为了进一步优化 HPCD 对 PAHs 生物有效性的化学评估,本实验中在 HPCD 提取的基础上联合 RL 来预测 PAHs 生物有效性,希望能够利用 RL 对有机污染物的增溶作用来提高 HPCD 对 PAHs 的提取量,从而使 HPCD/RL 复合提取剂提取的 PAHs 量能够更加接近蚯蚓富集实际值,使本研究对 PAHs 污染土壤的环境生态风险评价具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 药品与试剂

3 种代表性的 PAHs,分别为 3 环的非(Phe,99%)、4 环的芘(Pyr,99%)以及 5 环的苯并[a]芘(BaP,96%)作为目标污染物,购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司,HPCD(98%)、RL(90%)、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×4.6 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 型旋转蒸发仪(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

供试土壤为采自海南的红壤(19°46'16.6"N,110°00'21.5"E)。土样置于室内自然风干,磨碎,过 2 mm 筛,保存备用。其理化性质如下:总碳含量 20.57 g·kg<sup>-1</sup>,砂粒含量 40.88%,粉砂粒含量 26.76%,黏粒含量 32.36%,土壤 pH 6.33,土壤质地为黏壤土。

污染土壤的制备:称取风干土样 650 g 于 2 L 的大烧杯中,分别加入含 Phe、Pyr、BaP 的丙酮溶液,在通风橱内不断搅拌土壤,直至土壤中丙酮完全挥发,然后反复过筛,使制备的污染土壤均匀。最后制得的污染土壤 PAHs 的初始含量 Phe、Pyr、BaP 分别为 1 635、1 352、353  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。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,定期补充水分至田间持水量的 60%。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。

### 1.4 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,将蚯蚓在实验室环境下驯化 14 d。排空肠道 48 h 后,将 40 g 老化 0、7、15、30、60 d 的污染土分别加入 90 mm 的培养皿中,每个培养皿中放入经 48 h 肠道排空的 7 条蚯蚓,黑暗

培养 2 周, 温度保持在 25℃. 为保持 60% 的含水量, 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, 经 48 h 肠胃排空后, 称重, 冷冻干燥后磨碎, 用于蚯蚓体内 PAHs 蓄积量的提取; 每个处理设置 4 个重复.

### 1.5 ASE 提取蚯蚓及土壤样品中 PAHs

土壤或蚯蚓体内 PAHs 含量采用加速溶剂萃取仪(ASE 200)提取, 即将称重的冷冻干燥过的蚯蚓样品或土壤样品与硅藻土搅拌均匀后分别装入 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, 转移入固相萃取柱(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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、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  $\mu\text{m}$  有机滤膜后移入 2 mL 棕色样品瓶中, 采用 HPLC 测定 PAHs 含量.

### 1.6 HPCD 以及 HPCD/RL 复合提取土壤中 PAHs

#### (1) HPCD 提取

分别配备一系列不同浓度的 HPCD 溶液(0、 $3.0 \times 10^{-4}$ 、 $7.5 \times 10^{-4}$ 、 $9.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). HPCD 提取参照 Stokes 等<sup>[20]</sup>的方法, 即称取 1 g 不同老化时间的污染土样于玻璃离心管中, 加入 20 mL 不同浓度的 HPCD 溶液, 在室温下(25℃)振荡 20 h(预实验表明, 20h 提取达到平衡), 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, 最后用差减法计算出 HPCD 提取的土壤中 PAHs 含量.

#### (2) HPCD/RL 复合提取

分别配备一系列含有不同浓度 RL(0、20、100、200、 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的 HPCD/RL 溶液(HPCD 含量为  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 称取 1 g 不同老化处理后的污染土样于玻璃离心管中, 分别加入 20 mL 不同浓度的 HPCD/RL 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, 最后用差减法计算出 HPCD/RL 复合提取的土壤中 PAHs 含量.

### 1.7 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: Phe 的激发波长为 245 nm, 发射波长为 365 nm; Pyr 的激发波长为 270 nm, 发射波长为 390 nm; BaP 的激发波长为 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  $\mu\text{L}$ , 流速 1.5  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 恒流; 柱温 30℃.

### 1.8 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. 在对照空白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 不同浓度 HPCD 以及 HPCD/RL 复合提取污染土壤中的 PAHs

图 1 显示出不同浓度的 HPCD 对污染土壤 PAHs 的提取能力: HPCD 添加量为  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时 Phe 提取量为  $267 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 与对照组纯水体系相比(HPCD 添加量为  $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时), Phe 提取量为  $227 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 差异极显著( $P < 0.05$ ), 表明在一定范围内, HPCD 对 Phe 的提取能力随着 HPCD 添加量的增加而增加. 当添加量大于  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, Phe 的提取量不再增加, 提取达到最大值. 实验结果表明 HPCD 浓度影响其对污染物的提取效果<sup>[21]</sup>. 不同浓度的 HPCD 对 Pyr 和 BaP 提取能力变化趋势与 Phe 相同, 在纯水体系中, 由于 Pyr 和 BaP 的水溶解度很小, 提取量几乎为零. HPCD 添加量为  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 对 Pyr 和 BaP 提取达到最大值, 分别为  $376 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $64 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 表明  $7.5 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HPCD 足以使 3 种 PAHs 达到最大提取量. 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,进入 HPCD 环状结构内部<sup>[22~24]</sup>.

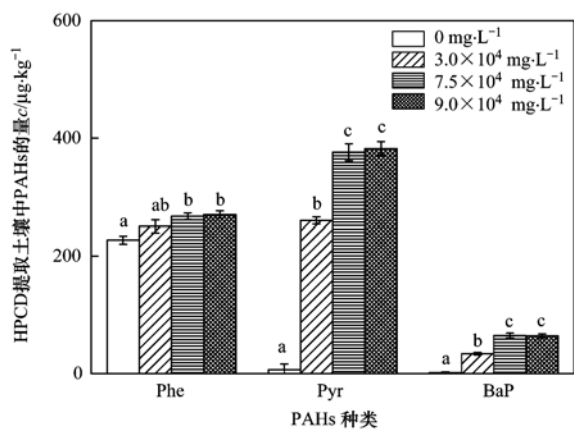


图1 HPCD 提取剂浓度最优化选择

Fig. 1 Optimization of HPCD extracting agent concentration

图2所示为 HPCD 与 RL 复合提取污染土壤 PAHs 的含量,其中 HPCD 的添加量为  $7.5 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,RL 的添加量分别为 0、20、100、200、400  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 从中可知,RL 的添加量为 0 ~ 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,HPCD/RL 对 PAHs 的提取量随 RL 的添加浓度的增加而增加,并且与 0 添加量相比差异很显著 ( $P < 0.05$ ). 这是因为 RL 增加了 PAHs 的表观溶解度,促使更多的 PAHs 从土壤固相溶解到提取相中<sup>[25, 26]</sup>. 有研究表明,当 RL 的质量浓度小于 CMC ( $88.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时,主要以单体形式存在,当其质量浓度大于 CMC 时,其分子在溶液内部自发缔合排列成胶束或双层结构,并且随质量浓度增加,这些聚集体之间可能进一步缔合成囊泡状物质,从而使胶束的内部空间增加,进而提高了 RL 对 PAHs 的增溶能力<sup>[27, 28]</sup>. RL 的添加量大于 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,HPCD/RL 对 Phe、Pyr、BaP 的提取量趋于最大值,分别为 370、448、126  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 与对照相比 (HPCD  $7.5 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , RL 0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),HPCD/RL 对 Phe、Pyr、BaP 的提取量分别增加了 38%、19% 和 97%,这是 RL 与 HPCD 共同作用的结果.

## 2.2 不同老化时间污染土壤中蚯蚓体内富集 PAHs 的含量

不同老化时间污染土壤中蚯蚓体内富集 PAHs 的含量如图3所示.  $c_t/c_0$  (%) 表示以老化 0 d 污染土壤蚯蚓富集 PAHs (暴露 14 d 后) 的含量为参照 (100%),不同老化时间污染土壤中蚯蚓富集 PAHs 的含量占 0 d 污染土壤中蚯蚓富集 PAHs 含量的百分比. 其代表着随老化时间的增加,PAHs 被蚯蚓

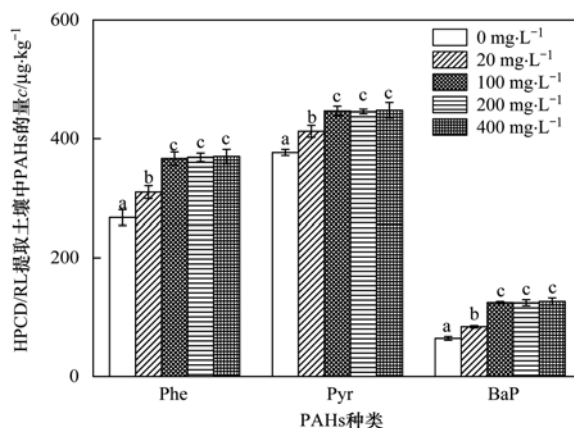


图2 RL 添加量的最优化选择

Fig. 2 Optimization of rhamnolipid adding amount

富集潜力的变化趋势.

从图3结果可以看出,随老化时间的增加,所研究的3种PAHs代表物在蚯蚓体内的富集含量均有不同程度的下降. 其中在0、7、15、30、60 d 的污染土中,蚯蚓富集 Phe 的含量分别为1 572、1 334、674、502、276  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Phe 被蚯蚓富集含量分别下降为0 d 时蚯蚓富集含量的 85%、43%、35%、18%; 差异显著性分析结果显示,各时期蚯蚓富集 Phe 量间的差异显著 ( $P < 0.05$ ). 在各对应时期,蚯蚓富集 Pyr 的含量分别为2 205、1 502、1 155、685、556  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pyr 被蚯蚓富集含量分别下降为0 d 时的 68%、52%、31%、25%,方差分析结果显示,各时期蚯蚓富集 Pyr 含量间的差异显著 ( $P < 0.05$ ). 蚯蚓富集 BaP 的含量分别为 195、88、41、39、37  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,蚯蚓富集 Pyr 的能力分别下降为0 d 时的 45%、21%、20%、19%; 方差分析结果显示,0、7、15 d 蚯蚓富集 Pyr 含量间的差异显著 ( $P < 0.05$ ) 但 15 d 之后差异不明显,趋于稳定.

由上述结果可知,蚯蚓对 PAHs 的生物富集受老化时间的影响显著. 这可能由于进入土壤中的有机污染物,一部分迅速与有机质作用,发生非线性吸附或分配吸收;另一部分随着老化时间的增加,进入到土壤微孔空隙更深、更封闭的吸附位点,被强烈的束缚,空隙结构越小,污染物越难被释放与利用<sup>[29]</sup>. 因此,老化时间越长,有机污染物的生物有效性就越低,被蚯蚓及其它生物利用程度就越低<sup>[30~32]</sup>. 另外,土壤对有机污染物固持能力以及蚯蚓及其它生物对其利用能力不仅受老化时间的影响,也与污染物的种类息息相关. 本实验研究中,Phe、Pyr 和 BaP 的总添加量分别为1 635、1 352 和 353  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,老化时间相同的情况下,蚯蚓对不同



种类 PAHs 的利用能力也是不同的,例如,污染 0 d 的土壤中,对 3 种 PAHs 的富集量分别占总添加量的 96%、163%、55%。由此可见,被蚯蚓富集的潜力  $\text{Pyr} > \text{Phe} > \text{BaP}$ 。有研究也表明,蚯蚓对四环的  $\text{Pyr}$  有一种特殊的亲和能力,它能够富集其他化学试剂提取不到的那部分  $\text{Pyr}$ <sup>[11]</sup>。

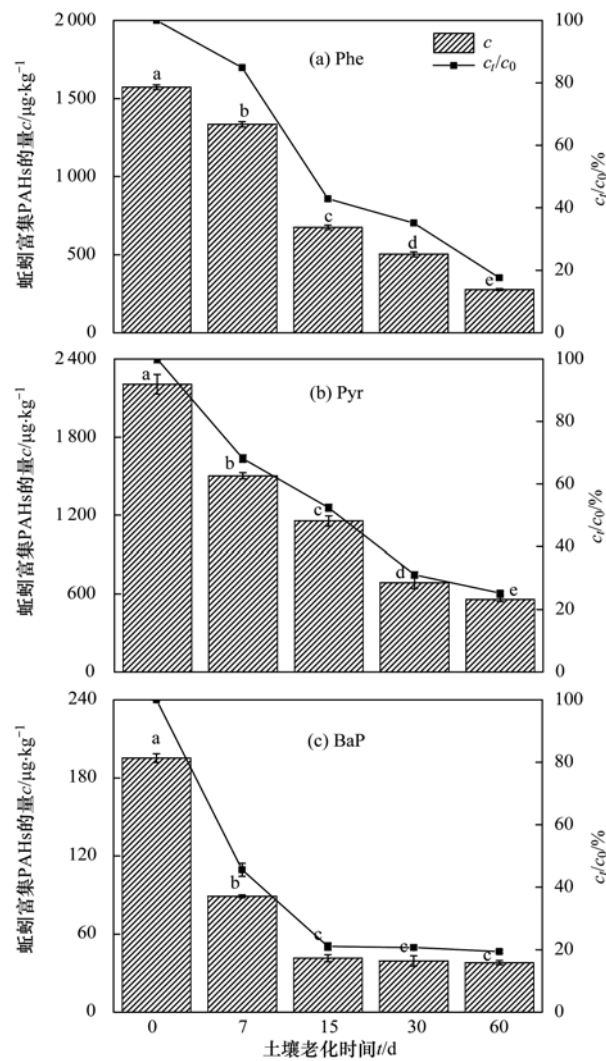


图3 蚯蚓富集 PAHs 的量随老化时间的变化规律  
Fig. 3 Variation of PAHs concentration accumulated in earthworms with aging time

### 2.3 污染土壤中 PAHs 的化学提取量与蚯蚓吸收量之间的相关关系

将 HPCD ( $7.5 \times 10^4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 以及 HPCD/RL ( $\text{HPCD } 7.5 \times 10^4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \text{RL } 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 提取土壤中 PAHs 的含量与蚯蚓体内吸收 PAHs 的含量进行相关性分析,发现 PAHs 蚯蚓体内富集量与两种化学法提取的 PAHs 量之间皆存在显著的正相关关系(图 4)。但是二者也有明显的差别,PAHs 蚯蚓富集量是 HPCD 提取量的 2.04 倍,是 HPCD/

RL 提取量的 1.15 倍,即 HPCD 提取对蚯蚓富集的低估程度比 HPCD/RL 严重。为了提高化学预测方法的可靠性,在进行可行性分析时,不但要考虑化学方法与模式生物法的相关性,同时二者比例不能被忽视,即二者比例接近 1.0 最理想<sup>[33, 34]</sup>。因此,实验结果表明 HPCD/RL 提取比 HPCD 提取有较好的线性相关性,且更接近蚯蚓的实际富集量。所以与 HPCD 提取法相比,HPCD/RL 提取法是一种更为可靠的评估 PAHs 生物有效性的化学提取方法。

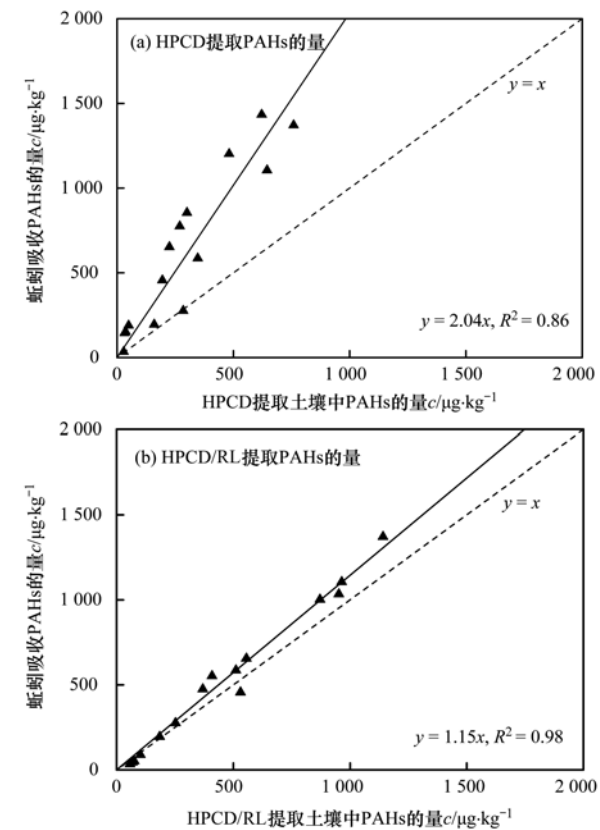


图4 蚯蚓吸收 PAHs 的量与 HPCD 提取 PAHs 的量以及 HPCD/RL 提取 PAHs 的量之间的相关关系  
Fig. 4 Correlation of earthworm-accumulated PAHs with HPCD-extractable PAHs and HPCD/RL-extractable PAHs

### 3 结论

RL 浓度大于 CMC 时,能够通过胶束增溶作用增加 PAHs 的表观溶解度,促使 PAHs 由土壤固相解吸。通过复合提取法提取的 PAHs 量与蚯蚓富集 PAHs 量进行相关性分析,发现与 HPCD 提取法相比,HPCD/rhamnolipid 对 PAHs 的提取线性相关性更好,且更接近蚯蚓的实际富集量。因此可以认为 HPCD/rhamnolipid 复合提取在评估 PAHs 生物有效性方面具有较好的运用前景。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [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] 李静雅, 吴迪, 许芸松, 等. 长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 253-261.
- [4] 吴迪, 汪宜龙, 刘伟健, 等. 河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 740-749.
- [5] Matscheko N, Lundstedt S, Svensson L, *et al.* Accumulation and elimination of 16 polycyclic aromatic compounds in the earthworm (*Eisenia fetida*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, **21**(8): 1724-1729.
- [6] 焦文涛, 吕永龙, 王铁宇, 等. 化工区土壤中多环芳烃的污染特征及其来源分析[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1166-1172.
- [7] 范淑秀, 李培军, 巩宗强, 等. 苜蓿对多环芳烃非污染土壤的修复作用研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(9): 2080-2084.
- [8] Neibi M C, Mahjoub B, Gourdon R, *et al.* Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **146**(1-2): 378-384.
- [9] Luo L, Lin S, Huang H L, *et al.* Relationships between aging of PAHs and soil properties[J]. Environmental Pollution, 2012, **170**: 177-182.
- [10] 张亚楠, 杨兴伦, 卞永荣, 等. 化学提取法表征污染土壤中 PAHs 老化规律和蚯蚓富集特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(12): 4583-4590.
- [11] Bernhardt C, Derz K, Kördel W, *et al.* Applicability of non-exhaustive extraction procedures with Tenax and HPCD [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 711-717.
- [12] Liste H H, Alexander M. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil [J]. Chemosphere, 2002, **46**(7): 1011-1017.
- [13] Covino S, Čvančarová M, Muzikář M, *et al.* An efficient PAH-degrading *Lentinus* (*Panus*) *tigrinus* strain: effect of inoculum formulation and pollutant bioavailability in solid matrices [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **183**(1-3): 669-676.
- [14] Dandie C E, Weber J, Aleer S, *et al.* Assessment of five bioaccessibility assays for predicting the efficacy of petroleum hydrocarbon biodegradation in aged contaminated soils [J]. Chemosphere, 2010, **81**(9): 1061-1068.
- [15] Lowe D F, Oubre C L, Ward C H. Surfactants and cosolvents for NAPL remediation: a technology practices manual [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [16] Basnet M, Ghoshal S, Tufenkji N. Rhamnolipid biosurfactant and soy protein act as effective stabilizers in the aggregation and transport of palladium-doped zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(23): 13355-13364.
- [17] Whang L M, Liu P W G, Ma C C, *et al.* Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **151**(1): 155-163.
- [18] Yu H, Huang G H, Wei J, *et al.* Solubilization of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons through a rhamnolipid biosurfactant [J]. Journal of Environmental Quality, 2011, **40**(2): 477-483.
- [19] Liu Z B, Laha S L, Luthy R G. Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions [J]. Water Science and Technology, 1991, **23**(1-3): 475-485.
- [20] Stokes J D, Wilkinson A, Reid B J, *et al.* Prediction of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in contaminated soils using an aqueous hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin extraction technique [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, **24**(6): 1325-1330.
- [21] 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.
- [22] Allan I J, Semple K T, Hare R, *et al.* Cyclodextrin enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and phenols in contaminated soil slurries [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(15): 5498-5504.
- [23] 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.
- [24] Swindell A L, Reid B J. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils [J]. Chemosphere, 2006, **62**(7): 1126-1134.
- [25] Congiu E, Ortega-Calvo J J. Role of desorption kinetics in the rhamnolipid-enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(18): 10869-10877.
- [26] Clifford J S, Ioannidis M A, Legge R L. Enhanced aqueous solubilization of tetrachloroethylene by a rhamnolipid biosurfactant [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **305**(2): 361-365.
- [27] 林晖, 胡勇有, 张潇予, 等. 不同组分鼠李糖脂的胶束性质及其对三氯生的增溶作用[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(12): 2609-2615.
- [28] 钟金魁, 赵保卫, 朱琨, 等. 表面活性剂对菲的增溶动力学及质量增溶比(WSR)与亲水亲油平衡值(HLB)的关系[J]. 环境化学, 2011, **30**(10): 1737-1742.
- [29] Miao L, Zhang F, Fan W M, *et al.* Phanerozoic evolution of the Inner Mongolia-Daxinganling orogenic belt in North China: constraints from geochronology of ophiolites and associated formations [A]. In: Zhai M G, Windley B F, Kusky T M, *et al.* (Eds.). Mesozoic Sub-Continental Lithospheric Thinning under Eastern Asia [M]. London: Geological Society, Special publications, 2007. 223-237.



- [30] 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.
- [31] Delle Site A. 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Sheng G P, Zhang M L, Yu H Q. Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sludge[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, **62**(1): 83-90.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                       |                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China .....                                                                                                              | CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)                |
| Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China .....                                                                             | LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)           |
| Diurnal Variation of PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date .....                                            | MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)                       |
| Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015 .....                                                                                                  | CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)     |
| Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang .....                                                                   | ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)                 |
| Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain .....                                                                    | JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)                |
| Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City .....                        | SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)              |
| Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City .....                                                                                             | ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)        |
| Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case .....                                                                    | LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)                         |
| Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin .....                                                                                                             | GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)                 |
| Assessment of Gaseous Nitrogen (NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation .....       | FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)              |
| Soil CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons ..... | WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)                                      |
| Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir .....                                                               | ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)          |
| Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir .....                                                                                                    | ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)            |
| Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed .....                    | WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)             |
| Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai .....                                                                                        | XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)            |
| Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River .....                                              | WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)           |
| Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream .....                                                                   | LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)          |
| Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch .....                                                                                | LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)          |
| Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....                                            | CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)      |
| Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area .....                                                                       | LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)            |
| Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region .....                                                                               | CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)                 |
| Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China .....                        | WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)         |
| Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River .....                                                                            | CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)     |
| Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland .....                                                                    | WANG Qi-dong, SONG Jin-ning, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)        |
| Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers .....                                                                                       | LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)              |
| Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan .....                                                             | CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)              |
| Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season .....                                                                               | ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)          |
| Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands .....                                     | ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)        |
| Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce <sup>3+</sup> and Cu <sup>2+</sup> Ions .....                                                         | ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)       |
| Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor .....                                                                                                             | DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073) |
| Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol .....                                                | XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)                               |
| Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO <sub>2</sub> in Aqueous Solution .....                                                      | YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)              |
| Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine .....                                                                     | MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)                   |
| Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater .....                                                                           | LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)               |
| Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor .....                                                                 | WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)          |
| Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment .....                                                                     | LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)              |
| Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia .....                                               | GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)                   |
| Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition .....                                                                                        | MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)                   |
| Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid .....                                                                            | HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)         |
| Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province .....                                                                 | WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)             |
| Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics .....                                                                    | ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)           |
| Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties .....                                                                            | FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)                |
| Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method .....                                                                                                      | LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)                       |
| Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions .....                | ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)              |
| Preparation and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges .....                                                               | WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)          |
| Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions .....                                                                                                    | ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)            |
| Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid .....                                                     | ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)     |
| Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization .....                                                        | JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)        |
| Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA .....                                                                                              | WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)      |
| Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance .....                                                              | LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)               |
| Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils .....                                                | LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)              |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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  
赵进才 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)

2016年8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 15, 2016

|         |                                                                                                                                                                     |                  |    |                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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     | 赵进才                                                                                                                                                                 | Editor-in -Chief |    | ZHAO Jin-cai                                                                                                                                                                                                            |
| 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   | 中国国际图书贸易集团有限公司<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