

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第8期

Vol.34 No.8

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2006 ~ 2009 年我国超大城市霾天气特征及影响因子分析	戴永立, 陶俊, 林泽健, 谢绍东, 曹军骥, 张仁健 (2925)
南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究	李用宇, 朱彬, 安俊琳, 高晋微, 夏丽, 张祥志, 秦玮, 汤莉莉 (2933)
大气 PM _{2.5} 中水溶性离子在线观测技术的应用研究	程萌田, 潘月鹏, 王辉, 刘全, 王跃思 (2943)
一种纳米气溶胶发生系统的设计及性能测试	麦华俊, 蒋靖坤, 何正旭, 郝吉明 (2950)
焦炉顶和厂区内环境中有机碳和元素碳的粒径分布	刘效峰, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 宋耕芳 (2955)
昼夜增温对大豆田土壤 N ₂ O 排放的影响	胡正华, 周迎平, 崔海玲, 陈书涛, 肖启涛, 刘艳 (2961)
不同土地利用方式下冬季 N ₂ O 排放及其影响因素	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 侯海军, 陈春兰, 魏文学 (2968)
基于支持向量回归模型的水稻田甲烷排放通量预测研究	陈强, 蒋卫国, 陈曦, 袁丽华, 王文杰, 潘英姿, 王维, 刘孝富, 刘海江 (2975)
夏季黄海和渤海微表层和次表层海水中营养盐的分布特征	王文涛, 杨桂朋, 于娟, 吴冠伟 (2983)
氮磷浓度对东海原甲藻优势种群吸附 BDE28 和 BDE47 的影响	汪芳, 葛蔚, 柴超, 孟祥霞 (2992)
基于光学分类的太湖水体叶绿素 a 浓度高光谱遥感	孙德勇, 周晓宇, 李云梅, 陈晓玲, 黄昌春, 龚绍琦 (3002)
基于浮游细菌生物完整性指数的河流生态系统健康评价——以滇池流域为例	黄艺, 舒中亚 (3010)
珠江三角洲城市非点源 COD 影响因素分析及其负荷估算	廖义善, 卓慕宁, 李定强, 郭太龙 (3019)
珠江流域河流碳输出通量及变化特征	张连凯, 覃小群, 杨慧, 黄奇波, 刘朋雨 (3025)
三峡库区兰陵溪小流域养分流失特征	曾立雄, 肖文发, 黄志霖, 王佐庆 (3035)
三峡库区消落带典型草本植物淹水浸泡后可溶性有机碳的释放特征	谭秋霞, 朱波, 花可可 (3043)
混合层深度对藻类生长的影响研究	陈洋, 杨正健, 黄钰铃, 张平, 刘德富 (3049)
伊乐藻-氮循环菌联用对太湖梅梁湾水体脱氮的研究	赵琳, 李正魁, 周涛, 吴宁梅, 叶忠香, 刘丹丹 (3057)
组合型生态浮床对上覆水和沉积物之间氮磷的影响	郑立国, 杨仁斌, 王海萍, 宋建军 (3064)
生物炭覆盖对底泥污染物释放的影响	李扬, 李锋民, 张修稳, 吴召富, 于辉 (3071)
东莞石马河流域重金属污染及生态毒性的时空差异	高磊, 陈建耀, 柯志庭, 王江, 杨雪韵, 清水裕太 (3079)
连环湖牙门气泡沉积物重金属演化 and 污染研究	肖海丰, 臧淑英, 关莹, 刘少军, 徐海凤, 孙清展, 王京京, 李苗 (3088)
人工湿地净化工业区含非污染降雨径流的效果研究	敬丹丹, 王金泉, 马邕文, 李东亚, 王艳, 黄明智 (3095)
四环素抗性基因在人工湿地中的去除及累积	郑加玉, 刘琳, 高大文, 刘超翔 (3102)
不确定节点水量下水质监测点优化选址方法	刘书明, 吴雪, 欧阳乐岩 (3108)
饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素	丁春生, 邹邦文, 缪佳, 傅洋平, 沈嘉辰 (3113)
漆酶催化氧化水中雌激素的研究	夏青, 谢卫平, 刘国强, 廖云燕, 王斌楠, 孔德洋, 陆隽鹤 (3119)
碳纳米管电极电还原降解水中头孢他啶	朱宏, 胡翔, 李俊峰 (3125)
UV-vis 光照下喹类抗菌药氟康唑的光化学反应类型	葛林科, 李凯, 杨凯, 邢广水, 于春艳, 张蓬, 姚子伟 (3132)
氙灯/TiO ₂ 体系下敌草隆光催化降解动力学研究	阳海, 曾健, 黎源, 阳立平, 易兵 (3137)
羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究	詹艳慧, 林建伟 (3143)
乙醇处理对树脂基纳米水合氧化铁结构及其除砷性能的影响	万琪, 李旭春, 潘丙才 (3151)
污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能	刘冰, 于鑫, 余国忠, 古励, 赵承美, 翟慧敏, 李清飞 (3156)
短程深度脱氮中试工艺的低温启动和维持	顾升波, 王淑莹, 彭永臻 (3164)
生物活性炭厌氧氨氧化反应器启动过程研究	赖玮毅, 周伟丽, 何圣兵 (3171)
东北三省畜禽养殖粪污粪激素排放及其潜在污染风险	刘妹芳, 李艳霞, 张雪莲, 冯成洪, 鲁肖飞, 杨明, 李帷, 朱铁群, 黄泽春 (3180)
淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征	孟晶, 王铁宇, 王佩, 吕永龙 (3188)
华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征	易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵 (3195)
长期施磷的产量效应及其环境风险评价	颜晓, 王德建, 张刚, 冉景, 郑继成 (3205)
污灌渠中有机氯农药对沿岸土壤的影响	徐亮, 张彩香, 刘敏, 廖小平, 姚林林, 李佳乐, 向青清 (3211)
表面活性剂及其组合洗脱污染土壤中的硫丹	熊佰炼, 郑国灿, 张进忠, 邢贻, 徐卫红 (3216)
黄土丘陵区不同坡向对土壤微生物生物量和可溶性有机碳的影响	赵彤, 蒋跃利, 闫浩, 黄懿梅, 安韶山 (3223)
氮素添加对樟树林红壤微生物的影响	郁培义, 朱凡, 宿少锋, 王志勇, 闫文德 (3231)
医疗废物焚烧炉周边环境介质中二噁英的浓度、同系物分布与来源分析	黄文, 张素坤, 杜国勇, 张漫雯, 冯桂贤, 任明忠 (3238)
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	郭美霞, 巩宗强, 李晓军, 刘丹, 王悦 (3244)
改良型固定化 <i>Pseudomonas oleovorans</i> DT4 降解四氢呋喃的研究	邵钱, 叶杰旭, 欧阳杜娟, 陈建孟, 陈东之 (3251)
PCR-DGGE 技术解析固体碳源表面生物膜的微生物群落结构	徐影, 仇天雷, 韩梅琳, 李军, 王旭明 (3257)
温度对嗜酸性硫杆菌活性和生物成因次生铁矿物形成的影响	宋永伟, 赵博文, 霍敏波, 崔春红, 周立祥 (3264)
小白菜对外源硝酸盐和亚硝酸盐动态吸收的差异及其机制研究	郭璐, 满楠, 梁东丽, 谢钧宇, 刘娟娟 (3272)
预处理对打捆麦秸贮存和厌氧生物产沼气的的影响	马慧娟, 陈广银, 杜静, 常志州, 叶小梅 (3280)
硝酸盐对淡水水生生物毒性及水质基准推导	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3286)
生物毒性测试微孔板 MTOXPlate 的分析性能研究	林奕云, 张国霞, 贺丽苹, 孙国萍, 许玫英 (3294)
两种实验设计研究 DES 和 EV 对 MCF-7 细胞增殖的联合作用	刘倩, 雷炳莉, 安静, 尚羽, 钟玉芳, 康佳, 文育 (3303)
中国近海海洋环境多氯联苯 (PCBs) 污染现状及影响因素	刘敏霞, 杨玉玉, 李庆孝, 王俊 (3309)
城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品	郑少奎, 李晓峰 (3316)
生物炭封存技术研究进展	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (3327)
饮用水水源地严格管理水质的对策分析——对实行严格水资源管理问题上的看法和建议	傅国伟 (3334)
《环境科学》征稿简则 (2967) 《环境科学》征订启事 (3034) 信息 (3063, 3136, 3194, 3302)	

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

郭美霞^{1,2}, 巩宗强^{1*}, 李晓军¹, 刘丹^{1,2}, 王悦^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所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)

摘要: 为了揭示多环芳烃(PAHs)降解过程中的生物有效性变化规律,应用PAHs降解菌剂对PAHs污染焦化厂土壤进行微生物修复,采用固相微萃取及固相萃取方法提取评价PAHs的生物有效性,分析降解率和生物有效性变化的差异及相关关系。结果表明,该焦化厂土壤中PAHs总量以低环PAH为主,微生物菌剂对土壤总PAHs降解率为68.3%;微生物作用后,孔隙水中PAHs的降低以3、4环为主,孔隙水中PAHs变化率普遍低于土壤中的降解率;Tenax-TA提取降解前后土壤中的PAHs,降解后3、4环PAHs的快速解吸组分降低,5、6环的快速解吸组分变化不大;土壤中PAHs降解量分别与PAHs孔隙水浓度和Tenax-TA快速提取量存在相关关系。以上结果表明可用PAHs孔隙水浓度以及Tenax-TA快速提取量预测微生物对土壤PAHs的降解,这为焦化厂土壤PAHs污染的修复提供了理论依据。

关键词: 多环芳烃(PAHs); 微生物降解; 生物有效性; 固相微萃取; 固相萃取

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)08-3244-07

Assessment of Bioaccessibility of PAHs in Microbial Degradation Process Using Solid Phase Micro Extraction and Solid Phase Extraction

GUO Mei-xia^{1,2}, GONG Zong-qiang¹, LI Xiao-jun¹, LIU Dan^{1,2}, WANG Yue^{1,2}

(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)

Abstract: In order to demonstrate the variation of bioaccessibility of PAHs in microbial degradation process, PAH contaminated coking plant soil was remediated using microbial agent, and the bioaccessibility of PAHs was assessed using solid phase micro extraction (SPME) and solid phase extraction (SPE), difference and correlation between PAH degradation and PAH bioaccessibility variation were also analyzed. Results showed that the dominant PAHs in the coking plant soil and its pore water were low molecular weight (LMW) PAHs, and 68.3% of total PAH was degraded by the microbial agent, which was mainly due to the LMW PAH degradation. Decrease of PAH concentration in soil pore water was also contributed by LMW PAHs, however, individual PAH reductions in soil pore water were lower than those PAH degradations. Fast desorption fraction was calculated from Tenax-TA extraction, and those fractions for LMW PAHs decreased, while those for high molecular weight (HMW) PAHs did not change significantly. Strong correlation between PAH degraded and PAH concentration in soil pore water or fast desorption fraction of Tenax-TA extraction was observed. The results above demonstrated that PAH concentration in soil pore water and fast desorption fraction of Tenax-TA extraction can be used to predict PAH degradation in soil, which provided some theoretical basis for the remediation of PAH contaminated soil from coking plant.

Key words: PAHs; microbial degradation; bioaccessibility; solid phase micro extraction; solid phase extraction

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是焦化企业污染土壤中最常见的一类污染物^[1],含量极高且老化现象严重^[2],对环境和人类健康构成极大威胁。微生物修复被认为是去除环境中PAHs的有效方法^[3],微生物降解效果的主要表征方法是PAHs浓度的变化,但仅依据浓度的变化不能判断降解过程受微生物还是污染物有效性的制约,也不能判断修复后的土壤的环境风险高低,因此应加强PAHs污染焦化厂土壤修复过程中生物有效性的研究^[4]。

生物有效性代表着污染物可能被生物摄取的部分,是影响污染物在环境中降解或转化等环境行为

的重要参数。目前评价土壤中有机污染物生物有效性的方法主要有化学和生物学两种方法^[5,6]。生物法直接,但受生物种类和时间的限制,且重现低,费用高^[7]。固相微萃取(SPME)是20世纪90年代迅速发展起来的一种无溶剂的、集采样、萃取、浓缩、进样于一体的新样品预处理技术,是监测土壤水中有机污染物含量的最有效的方法^[8],Ruus等^[9]和陈珊等^[10]

收稿日期: 2012-11-14; 修订日期: 2012-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271336, 41101295, 41201310); 沈阳大学区域污染生态环境修复教育部重点实验室基金项目

作者简介: 郭美霞(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染土壤修复, E-mail: gmxsdu@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zgong@iae.ac.cn

都通过固相微萃取实验和生物暴露实验证明,环境中有机污染物在生物体内的富集与通过固相微萃取法测定的土壤水中污染物的浓度预测的生物富集具有很好的相关性,但应用此类方法评价微生物降解前后 PAHs 生物有效性变化的研究相对较少. 固相提取法评价的基础是认为微生物只能利用水溶性部分的 PAHs,通过提取快速解吸的那部分 PAHs 来评价微生物的生物有效性,常用吸附剂主要有 Tenax-TA、XAD-2、XAD-4 等吸附树脂. 吕正勇等^[11]利用 Tenax-TA 提取来自 9 个老化农田土壤中的 PAHs,实验表明使用 Tenax-TA 提取来预测多年老化土壤中 PAHs 的生物有效性是一种较为理想的预测方法,可以较准确地反映土壤中 PAHs 的真实环境风险. 利用树脂的固相提取法主要应用于沉积物和农田土的 PAHs 生物有效性评价,而其运用于评价焦化厂土壤中 PAHs 的生物有效性还鲜有文献报道.

因此,针对当前的污染土壤修复多重视污染物总量变化、对生物有效性关注不足以及未能充分反映土壤修复后生态风险的变化^[12,13]等问题,本研究应用 PAHs 降解菌对焦化厂污染土壤中 PAHs 进行微生物降解,采用固相微萃取和固相萃取法评价 PAHs 降解过程中的生物有效性,并用土壤 PAHs 的自由溶解态浓度和快速解吸组分来表征 PAHs 生物有效性,分析其变化规律及 PAHs 微生物降解和生物可利用性的相关关系,以期 PAHs 污染土壤修复提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

实验土壤:样品采自焦化厂表层 0~20 cm 土壤. 将采集来的土壤置于室内自然风干,磨碎,过 2 mm 筛,土壤的基本理化性质见表 1,具体分析方法见文献^[14].

表 1 供试土壤物理化学性质

Table 1 Physicochemical characteristics of the experimental soil					
土壤质地/%			pH	TN/%	TC/%
砂土	壤土	黏土			
65.8	14.9	19.3	7.7	0.05	1.32

1.2 实验试剂和仪器

主要试剂:二氯甲烷、丙酮、正己烷等为分析纯;乙腈,色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司生产;硅胶与无水硫酸钠参照美国 EPA 测试方法 3550B 和 3630C 进行处理;Tenax-TA(60~80 目),美国 CNW 公司生产,使用前,用丙酮/正己烷(体积比 1:1)溶

液清洗,75℃ 烘干备用;一次性聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层的纤维丝(直径 110 μm,涂层厚度 28.5 μm,体积 13.5 μL·m⁻¹),美国 Polymicro 公司生产,使用前用丙酮溶液清洗,湿巾擦拭;水为 Millipore 超纯水.

主要仪器:旋转蒸发仪(RE-3000,日本东京);超声仪(KQ-250B,中国江苏);空气恒温振荡器(HZQ-C,中国哈尔滨);高效液相色谱仪(安捷伦 1200 系列),美国安捷伦科技有限公司生产,色谱柱为 C-18 柱(ZORBAX Eclipse).

1.3 降解实验

降解菌剂的制备参照文献^[15]执行. 称取 200 g 土壤装于 500 mL 烧杯中,按照 10% 的比例投加降解菌剂后搅拌均匀,28℃ 恒温避光培养,土壤水分含量保持在 25%~30%. 每个处理设 3 个重复,降解实验进行 30 d,分析微生物降解实验前后土壤中 PAHs 的含量及 PDMS 及 Tenax-TA 可提取量.

1.4 土壤样品中的 PAHs 浓度分析

称取 1 g 土样装入 50 mL 玻璃瓶中,加入 20 mL 丙酮,15 mL 二氯甲烷,10 mL 15% 的氯化钠溶液,盖盖后置于摇床(120 r·min⁻¹,25℃)振荡 16 h. 取出静置 1 h,吸取 2 mL 有机相,转移到净化柱(1 g 中性 Al₂O₃+1 g 硅胶+1 g 无水硫酸钠)中净化,用 25 mL 正己烷、二氯甲烷(体积比为 9:1)淋洗,收集滤出液,浓缩至约 1 mL,用柔和氮气吹干,2 mL 乙腈定容用液相色谱测定 PAHs.

1.5 土壤 PAHs 生物有效性的 PDMS 提取分析

参照文献^[16]的方法(略有改进):称取 4 g 土样置于玻璃管中,加入 4 根 4 cm 的纤维丝和 4 mL 10 mmol·L⁻¹ 的 NaN₃ 溶液. 加盖密封后置于摇床(120 r·min⁻¹,25℃)振荡 10 d,用镊子取出纤维丝并用湿巾擦干后放入索氏提取仪中,二氯甲烷 55℃ 提取 10 h. 收集提取液,用旋转蒸发浓缩至 2 mL,用 1.4 节的方法纯化定容.

1.6 土壤 PAHs 生物有效性的 Tenax-TA 提取分析

参照文献^[17]的方法(略有改进):称取 1 g 污染土壤置于 50 mL 的玻璃离心管中,加入 0.20 g Tenax-TA,1 mL 0.001 g·mL⁻¹ 的 NaN₃ 溶液和 38 mL 超纯水,加盖密封后置于摇床(120 r·min⁻¹,25℃)振荡,2 h、4 h、7 h、12 h、24 h、2 d、4 d、7 d、12 d、30 d 取出离心管,3 000 r·min⁻¹ 离心 20 min 后用不锈钢药匙取出 Tenax-TA,去离子水清洗 2 次后用 20 mL 正己烷和丙酮(体积比为 1:1)超声提取 3 次,每次 30 min,将 3 次提取液混合,用 1.4 节的方法

法纯化定容。

1.7 色谱分析

污染土壤的待检测样品均使用荧光及紫外检测器进行检测,色谱条件如下:柱温 35℃;流动相为乙腈和水,初始 35 min,乙腈配比由 60% 线性增加到 100%,保持此配比运行 10 min,在下一个 10 min 之内乙腈配比再由 100% 线性减小到 60% 并保持此配比运行 5 min;流速 0.5 mL·min⁻¹;进样量为 10 μL;各种 PAHs 均在其各自的发射/激发波长下进行测定。

2 结果与分析

2.1 土壤及土壤孔隙水中 PAHs 浓度

原污染土壤中 PAHs 的浓度见表 2,土壤 PAHs 总量为 178.2 mg·kg⁻¹,以 3、4 环 PAHs 为主,占总量的 90% 左右,其中菲的含量最高,为 105.5 mg·kg⁻¹,占总量的 59.2%。有些 PAHs(如萘、蒽

等)因含量低,具有挥发性,分析重现性差,本研究未分析。

固相微萃取技术可以通过 PAH 在 PDMS 纤维丝与土壤水之间的平衡分配来预测 PAHs 土壤孔隙水中的浓度,计算方程为:

$$c_w = c_f/k_f \quad (1)$$

式中, c_w 为土壤孔隙水中 PAH 浓度,μg·L⁻¹, c_f 为 PDMS 纤维丝中 PAH 浓度,μg·L⁻¹, k_f 为 PAH 在 PDMS 纤维丝与水相的平衡分配系数。

结合文献[16]中的 k_f 值,用方程(1)可以计算出土壤孔隙水中 PAHs 的浓度(表 2)。孔隙水中 PAHs 浓度与土壤中 PAHs 浓度有着相似的变化规律,即孔隙水中 PAHs 以菲、蒽、荧蒽等 3、4 环为主,菲的含量最高。3、4 环占总量比例(99.5%)高于土壤中的比例(91.6%)。土壤孔隙水中 PAHs 的浓度可以表征 PAHs 的生物可给性,这初步表明了 3、4 环 PAHs 的生物可给性可能高于 5、6 环。

表 2 原污染土壤及孔隙水中 PAHs 的浓度及 lg k_f 值

Table 2 PAH concentrations in soil and in pore water along with lg k_f values

PAHs	环数	$c_s/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$c_w/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	lg k_f
菲(Phe)	3	105.5 ± 3.55	195.28 ± 2.63	3.83
蒽(Ant)	3	5.38 ± 0.21	13.66 ± 0.46	3.84
荧蒽(Flt)	4	27.58 ± 0.88	20.64 ± 0.95	4.26
芘(Pyt)	4	13.86 ± 0.49	13.75 ± 0.50	4.32
苯并蒽(Baa)	4	6.38 ± 1.36	2.79 ± 0.16	4.77
䓍(Chry)	4	4.57 ± 0.69	2.64 ± 0.06	4.69
苯并(b)荧蒽(Bbfl)	5	4.08 ± 0.09	0.38 ± 0.01	5.23
苯并(k)荧蒽(Bkfl)	5	1.91 ± 0.03	0.18 ± 0.01	5.23
苯并(a)芘(Bap)	5	1.77 ± 0.05	0.4 ± 0.02	5.24
二苯并(ah)蒽(Daha)	5	0.41 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.83
苯并(ghi)芘(Bghip)	6	3.58 ± 0.09	0.14 ± 0.01	5.5
茚并(cd)芘(Icdp)	6	3.18 ± 0.06	0.06 ± 0.01	5.81
总量		178.21 ± 6.76	250 ± 4.80	

2.2 微生物对土壤 PAHs 的降解

微生物对污染土壤中 PAHs 的降解效果见图 1。土壤中 PAHs 总量降解率为 68.3%,菲和蒽的降解率分别为 95.4% 和 80.2%。微生物的降解以 3、4 环为主,而对苯并(k)荧蒽和苯并(ghi)芘等高分子量 PAHs 降解率很低,这可能与 PAHs 性质和微生物的活动有关。因为低环 PAHs 较高环 PAHs 更容易被微生物降解,而在环境中降解低环 PAHs 的微生物在种类和数量上要比降解高环 PAHs 的微生物更丰富。Khan 等^[18]在对农田土的研究中也得到了相似的结论。

2.3 固相微萃取法评价土壤 PAHs 生物有效性变化

微生物对焦化厂污染土壤孔隙水中 PAHs 的作

用效果见图 2,用变化率反映。土壤孔隙水中 PAHs 总量变化率为 67.1%,菲和蒽的变化率分别为 81.1% 和 49.0%,而二苯并(ah)蒽和苯并(ghi)芘等 5、6 环 PAHs 变化率为负值,说明土壤孔隙水中高环 PAHs 含量升高。这可能是由于微生物修复过程中,微生物利用土壤孔隙水中的 PAHs 后,PAHs 发生迁移和不可迁移态的再分配的结果^[19],也可能是微生物作用活化了高分子量 PAHs,但是却无法对其进行降解。

微生物降解后,孔隙水中 PAHs[茚并(cd)芘除外]变化率普遍低于土壤中的降解率,孔隙水中各环 PAHs 的变化率也低于其在土壤中的降解率(图 1 和图 2)。如荧蒽和苯并蒽在土壤中的降解率分别

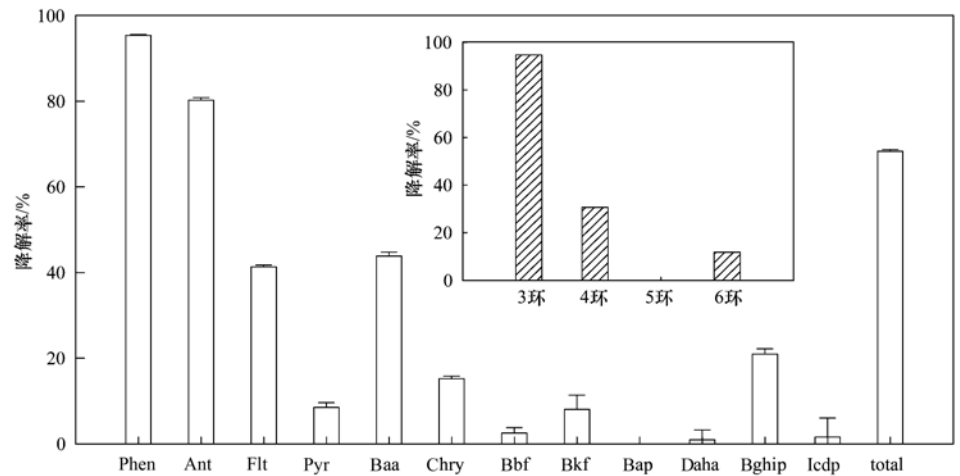


图1 微生物对污染土壤中 PAHs 的降解

Fig. 1 Degradation of individual and total PAHs in soil

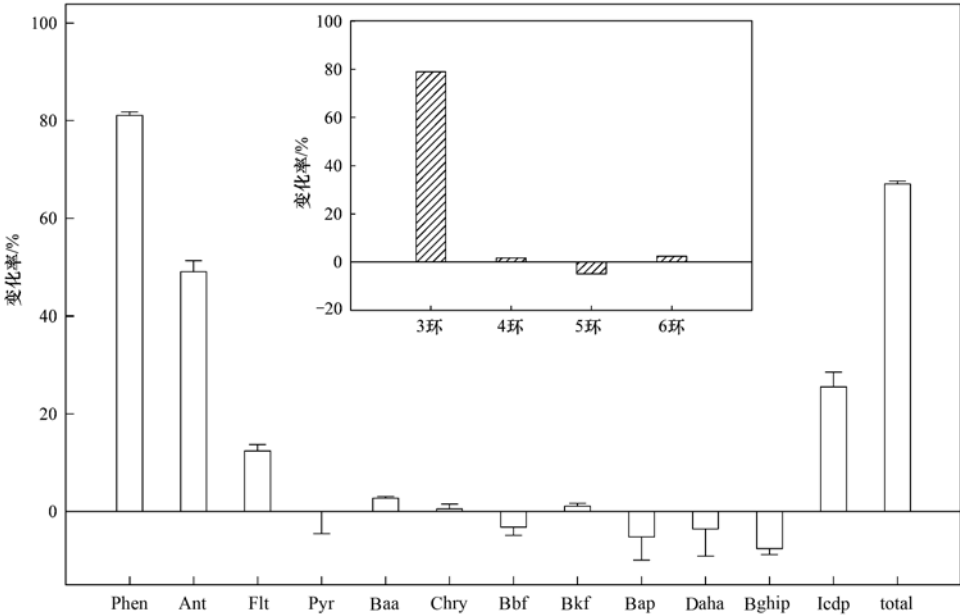


图2 微生物降解作用下对污染土壤孔隙水中 PAHs 的变化

Fig. 2 Changes of individual and total PAHs in soil pore water after microbial degradation

为41.3%和43.9%,而在孔隙水中分别为12.4%和2.8%,土壤中3、4、6环的降解率分别为94.6%、30.6%、11.8%,而在孔隙水中分别为79.0%、1.68%、2.37%。该结果表明,PAHs在土壤固相和土壤孔隙水之间的分配与重新分配并非一个线性关系而是一个复杂非线性关系。

2.4 固相萃取法评价土壤 PAHs 生物有效性变化

研究表明,有机污染物在土壤中的解吸根据其土壤的结合力不同,分为快速,慢速解吸组分,可以采用模型(2)进行模拟^[20]。

$$S_t/S_0 = F_1 e^{-k_1 t} + F_2 e^{-k_2 t}$$
$$F_1 + F_2 = 1$$

(2)

式中, S_0 和 S_t 为起始点和 t 时间点土壤中PAHs的浓度, F_1 和 F_2 为快速、慢速解吸组分占总量的比例, k_1 和 k_2 为各组分的解吸速率常数。

PAHs快速解吸组分是描述生物有效性的指标,其变化规律也可以反映土壤PAHs生物有效性变化^[21]。用Sigma Plot 10.0进行模型的模拟,得出降解前后土样中12种PAHs的快速解吸组分 F_1 和 k_1 值,结果见表3($R^2 \geq 0.978$)。降解前后土壤中12种PAHs的 F_1 分别为0.16~0.70和0.16~0.55。降解前后,4、5、6环的 F_1 随着苯环的增加而降低,说明高环PAHs被土壤固相吸附不容易解吸。各微生物降解后,3、4环PAHs的 F_1 都低于降解前的,

但高环 PAHs 快速解吸组分变化不大,且个别 PAHs 的 F_1 增大,如降解后苯并(k)荧蒽和苯并(a)芘的 F_1 为 0.39 和 0.36,大于降解前的 0.37 和 0.33. 说明微生物降解后土壤低环 PAHs 的生物有效性普遍

降低,高环 PAHs 的生物有效性基本没有变化,5 环 PAHs 的 F_1 有升高的现象,这可能同样是因为微生物作用使高环 PAHs 释放但却无法对其进行降解的缘故.

表 3 微生物降解前后土壤中的快速解吸分数 F_1

Table 3 Fraction of fast desorption F_1 in the soil before and after microbial degradation							
PAHs	环数	降解前 F_1	k_1	R^2	降解后 F_1	k_1	R^2
菲(Phe)	3	0.46	1.71	0.978	0.39	1.04	0.993
蒽(Ant)	3	0.47	1.65	0.985	0.41	0.80	0.997
荧蒽(Flt)	4	0.49	1.02	0.995	0.48	1.07	0.997
芘(Pyt)	4	0.70	0.99	0.995	0.55	1.04	0.998
䓑(Chr)	4	0.54	0.74	0.996	0.44	0.83	0.999
苯并䓑(Baa)	4	0.53	0.01	0.998	0.49	0.88	0.998
苯并(b)荧蒽(Bbf)	5	0.40	0.54	0.989	0.41	0.51	0.995
苯并(k)荧蒽(Bkf)	5	0.37	0.61	0.992	0.39	0.55	0.995
苯并(a)芘(Bap)	5	0.33	0.63	0.993	0.36	0.57	0.998
二苯并(ah)䓑(Daha)	5	0.20	0.54	0.988	0.13	0.62	0.996
苯并(ghi)芘(Bghip)	6	0.16	0.53	0.993	0.16	0.51	0.998
茚并(cd)芘(Icdp)	6	0.19	0.52	0.990	0.18	0.46	0.999
总量		0.47	1.31	0.988	0.43	0.91	0.998

2.5 PAHs 降解量与 PAHs 生物有效性的相关关系
将土壤中 PAHs 降解量与 PAHs 孔隙水浓度, Tenax-TA 快速提取量(针对初始土壤)进行相关性分析(图 3),发现前者与后两者均存在显著的正相关关

系,相关性方程分别为 $y = 0.50x - 0.44$ ($R^2 = 0.9970$, $P < 0.05$) 和 $y = 1.62x - 2.14$ ($R^2 = 0.9536$, $P < 0.05$),说明可分别采用 PAHs 孔隙水浓度和 Tenax-T 快速提取量预测 PAHs 的微生物降解量.

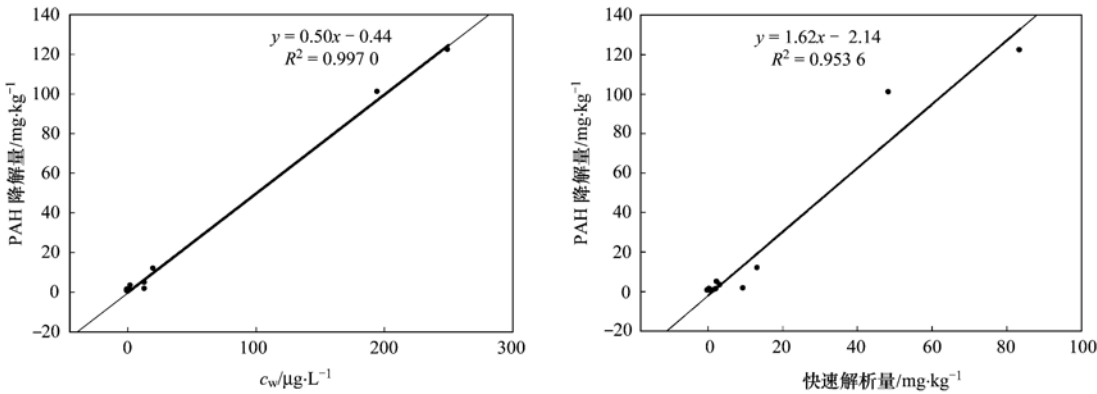


图 3 焦化厂土壤中 PAHs 降解量与孔隙水浓度(c_w)及 Tenax-TA 快速解吸量的相关分析

Fig. 3 Correlations between PAH degradation and PAH concentrations in pore water, PAH degradation and the rapid-desorbing fraction amounts of PAHs extracted by Tenax-TA in the coking plant soil

3 讨论

固相微萃取 (SPME) 是一种被动采样技术,集采样,萃取和富集于一体,操作简单,样品用量少,自其问世以来在环境分析,生物分析等领域得到了很广泛的应用^[22,23]. 该技术以分配理论为基础,依赖化合物对采样膜的亲和性和化合物的疏水性,模拟有机污染物穿过生物膜从水相到生物有机相的分配平衡过程. 当前的固相微萃取分析通常都和生物富

集,生物降解相结合来研究环境中有机污染物的生物有效性,但研究焦化厂 PAHs 污染土壤的相对较少. 本研究中,各环和总的 PAHs 含量的变化均比孔隙水中的明显,但 Yang 等^[24]对土壤中菲的生物有效性研究中表明总菲的含量变化没有孔隙水中的明显,这可能与微生物的种类,土壤的老化等有关.

固相提取法评价的基础是认为微生物只能利用水溶性部分的 PAHs,通过提取快速解吸的那部分 PAHs 来评价微生物的生物有效性. 本研究中,微生

物降解后,3、4 环 PAHs 的快速解吸分数降低,而 5、6 环变化很小,这与 Cornelissen 等^[25]的研究结论相似,表明低环快速解吸部分容易被微生物降解,慢速解吸部分难以被利用,高环 PAHs 快速和慢速解吸组分都难以被微生物利用。这不仅与 PAHs 的生物有效性有关,也与微生物的因素有关^[26]。

PAHs 孔隙水浓度和 Tenax-TA 快速提取量都可以预测微生物的降解量,前者通过平衡分配理论推测能从固相解吸进入水相的组分,而后者通过解吸的难易程度推测可能解吸进入水相的组分。Van der Heijden 等^[27]研究用不同方法预测农田土中 PAHs 的生物积累量时,发现固相微萃取预测的生物积累量与实际生物积累量的比值接近于 1,比环糊精提取量和 Tenax-TA 快速提取量等预测更准确。由 PAHs 降解量和 Tenax-TA 快速解吸量的相关分析知,微生物降解部分约是 Tenax-TA 快速提取组分的 1.69 倍,Cornelissen 等^[25]采用 Tenax-TA 对 3 种沉积物修复前和修复后 15 种 PAHs 进行提取时也得出微生物降解部分是 Tenax-TA 提取部分的 0.9 ~ 1.9 倍的结论。这表明微生物在降解过程中产生的胞外聚合物可能活化并导致微生物降解了部分原生物可给性低的 PAHs,Tenax-TA 提取方法预测微生物降解时可能需要进一步改进。但吕正勇等^[11]研究发现 Tenax-TA 6 h 提取浓度预测其它生物如蚯蚓蓄积时存在显著的正相关关系 R^2 为 0.89 ~ 0.94, $P < 0.05$ 。总之,固相微萃取和 Tenax-TA 提取都可以在一定程度上作为污染物的生物有效性预测指标之一。

4 结论

该焦化厂污染土壤 PAHs 总量以低环 PAHs 为主,微生物对焦化厂土壤中 PAHs 的降解以 3、4 环为主,个别高环 PAH 经微生物活动之后浓度升高。孔隙水中 PAHs 总量及微生物的降解规律与土壤中的规律类似,但孔隙水中 PAHs 的变化率普遍低于土壤中 PAHs 的降解率,污染物总量变化会高估生物有效性的变化。降解前后土壤中 3、4 环 PAHs 快速解吸分数大于 5、6 环,降解后低环 PAHs 的快速解吸分数降低,但高环的快速解吸分数变化不大。说明微生物降解显著降低了焦化厂土壤中低环 PAHs 的生物有效性,5、6 环生物有效性变化不大。PAHs 降解量与 PAHs 孔隙水浓度,Tenax-TA 快速提取量均存在相关性,PAHs 孔隙水浓度和 Tenax-TA 快速提取量都可以较好地预测微生物的降解量。

参考文献:

- [1] 刘大锰,王玮,李运勇. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(4): 746-749.
- [2] 王晓光,巩宗强,图影,等. 应用脂肪胺甲酯淋洗去除土壤中多环芳烃[J]. 环境化学, 2010, **29**(1): 12-17.
- [3] Meqharaj M, Ramakrishnan B, Venkateswarlu K, et al. Bioremediation approaches for organic pollutants: a critical perspective [J]. Environment International, 2011, **37**(8): 1362-1375.
- [4] 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.
- [5] 徐慧,仓龙,周东美,等. 土壤中多环芳烃生物有效性的化学评价方法研究进展[J]. 广东农业科学, 2010, **37**(5): 81-84.
- [6] 林纪旺. 土壤中多环芳烃生物有效性研究进展[J]. 安徽农学通报, 2011, **17**(8): 34-37, 54.
- [7] Jager T, Van der Wal L, Fleuren R H, et al. Bioaccumulation of organic chemicals in contaminated soils: evaluation of bioassays with earthworms [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(1): 293-298.
- [8] DiFilippo E L, Eganhouse R P. Assessment of PDMS-water partition coefficients: implications for passive environmental sampling of hydrophobic organic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(18): 6917-6925.
- [9] Ruus A, Bøyum O, Grung M, et al. Bioavailability of PAHs in aluminum smelter affected sediments: evaluation through assessment of pore water concentrations and in vivo bioaccumulation [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(24): 9291-9297.
- [10] 陈珊,柯润辉,黄圣彪,等. 利用被动式采样膜评估水中腐殖酸对范和藎生物有效性的影响[J]. 科学通报, 2007, **52**(11): 1252-1256.
- [11] 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.
- [12] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(20): 4259-4265.
- [13] Reid B J, Jones K C, Semple K T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment [J]. Environmental Pollution, 2000, **108**(1): 103-112.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 146-195.
- [15] 刘丹,巩宗强,金京华,等. 固定化毛霉对工业和农田污染土壤中多环芳烃的降解和生物有效性评价[J]. 环境化学, 2012, **32**(5): 604-609.
- [16] Ter Laak T L, Barendregt A, Hermens J L M. Freely dissolved pore water concentrations and sorption coefficients of PAHs in spiked, aged, and field-contaminated soils [J]. Environmental

- Science & Technology, 2006, **40**(7): 2184-2190.
- [17] Liu M, Tian S Y, Chen P, *et al.* Predicting the bioavailability of sediment-associated polybrominated diphenyl ethers using a 45-d sequential Tenax extraction[J]. Chemosphere, 2011, **85**(3): 424-431.
- [18] Khan S, Cao Q, Lin A J, *et al.* Concentrations and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater-irrigated soil using in vitro gastrointestinal test [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2008, **15**(4): 344-353.
- [19] Birdwell J E, Thibodeaux L J. PAH repartitioning in field-contaminated sediment following removal of the labile chemical fraction[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(21): 8092-8097.
- [20] Cornelissen G, Van Noort P C M, Govers H A J, *et al.* Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with Tenax[®] and effects of contact time and solute hydrophobicity[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997, **16**(7): 1351-1357.
- [21] Cornelissen G, Rigterink H, Vrind B A, *et al.* A simple Tenax[®] extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compound [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, **20**(4): 706-711.
- [22] Vuckovic D, Zhang X, Cudjoe E, *et al.* Solid-phase microextraction in bioanalysis: new devices and directions[J]. Journal of Chromatography A, 2010, **1217**(25): 4041-4060.
- [23] Risticvic S, Lord H, Gorecki T, *et al.* Protocol for solid-phase microextraction method development [J]. Nature Protocols, 2010, **5**(1): 122-139.
- [24] Yang Y, Hunter W, Tao S, *et al.* Microbial availability of different forms of phenanthrene in soils [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(6): 1852-1857.
- [25] Cornelissen G, Rigterink H, Ferdinandy M M A, *et al.* Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(7): 966-970.
- [26] Young L Y, Cerniglia C E. Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals[M]. New York: Wiley-Liss, 1995. 269-306.
- [27] 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.

CONTENTS

Characteristics of Haze and Its Impact Factors in Four Megacities in China During 2006-2009	DAI Yong-li, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2925)
Characteristics of VOCs and Their Photochemical Reactivity in Autumn in Nanjing Northern Suburb	LI Yong-yu, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2933)
On-Line Measurement of Water-Soluble Composition of Particulate Matter in Beijing	CHENG Meng-tian, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2943)
Design and Evaluation of an Aerosol Nanoparticle Generation System	MAI Hua-jun, JIANG Jing-kun, HE Zheng-xu, <i>et al.</i> (2950)
Aerosol Size Distribution of Organic Carbon and Elemental Carbon on the Top of Coke Oven and in the Plant Area	LIU Xiao-feng, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (2955)
Effects of Diurnal Warming on Soil N ₂ O Emission in Soybean Field	HU Zheng-hua, ZHOU Ying-ping, CUI Hai-ling, <i>et al.</i> (2961)
N ₂ O Flux in Winter and Its Affecting Factors Under Different Land Use Patterns	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2968)
Prediction of Methane Emission of Paddy Field Based on the Support Vector Regression Model	CHEN Qiang, JIANG Wei-guo, CHEN Xi, <i>et al.</i> (2975)
Distributional Characteristics of Nutrients in the Sea-surface Microlayer and Subsurface Water of the Bohai and Yellow Sea in Summer	WANG Wen-tao, YANG Gui-peng, YU Juan, <i>et al.</i> (2983)
Effect of Nitrogen and Phosphorus Concentrations on the Adsorption of BDE28 and BDE47 by <i>Prorocentrum donghaiense</i> Dominant Population	WANG Fang, GE Wei, CHAI Chao, <i>et al.</i> (2992)
Hyperspectral Remote Sensing of Chlorophyll a Concentrations in the Lake Taihu, Based on Water Optical Classification	SUN De-yong, ZHOU Xiao-yu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (3002)
Bacterioplankton Index of Biotic Integrity (BP-IBI): An Approach for Assessing River Ecosystem Health in Dianchi Watershed	HUANG Yi, SHU Zhong-ya (3010)
Estimation of Urban Non-Point Source Pollution Loading and Its Factor Analysis in the Pearl River Delta	LIAO Yi-shan, ZHUO Mu-ning, LI Ding-qiang, <i>et al.</i> (3019)
Transported Fluxes of the Riverine Carbon and Seasonal Variation in Pearl River Basin	ZHANG Lian-kai, QIN Xiao-qun, YANG Hui, <i>et al.</i> (3025)
Characteristics of Nutrient Loss of Lanlingxi Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, XIAO Wen-fa, HUANG Zhi-lin, <i>et al.</i> (3035)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Release Under Inundation from Typical Grass Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Qiu-xia, ZHU Bo, HUA Ke-ke (3043)
Research on the Influence of Mixing Layer Depth on Algal Growth	CHEN Yang, YANG Zheng-jian, HUANG Yu-ling, <i>et al.</i> (3049)
Denitrification Study of <i>Elodea nuttallii</i> -Nitrogen Cycling Bacteria Restoration in Meiliang Bay, Taihu Lake	ZHAO Lin, LI Zheng-kui, ZHOU Tao, <i>et al.</i> (3057)
Influence of Combined Ecological Floating Bed on Nitrogen and Phosphorus Between Overlying Water and Sediment	ZHENG Li-guo, YANG Ren-bin, WANG Hai-ping, <i>et al.</i> (3064)
Effects of Biochar Covering on the Release of Pollutants from Sediment	LI Yang, LI Feng-min, ZHANG Xiu-wen, <i>et al.</i> (3071)
Temporal-spatial Difference of Ecotoxicity and Heavy Metals Pollution in Shima Catchment, Dongguan	GAO Lei, CHEN Jian-yao, KE Zhi-ting, <i>et al.</i> (3079)
Evolution and Pollution of Heavy Metals in Core Sediments from Yamenqi Lake in Lianhuan Lake, China	XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying, GUAN Ying, <i>et al.</i> (3088)
Effect of Constructed Wetland on the Purification of Industrial Zone Rainfall Runoff Contaminated with Phenanthrene	JING Dan-dan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3095)
Removal and Accumulation of the Tetracycline Resistance Gene in Vertical Flow Constructed Wetland	ZHENG Jia-yu, LIU Lin, GAO Da-wen, <i>et al.</i> (3102)
Method for Optimal Sensor Placement in Water Distribution Systems with Nodal Demand Uncertainties	LIU Shu-ming, WU Xue, OUYANG Le-yan (3108)
Formation Process of Nitrogenous Disinfection Byproduct Trichloronitromethane in Drinking Water and Its Influencing Factors	DING Chun-sheng, ZOU Bang-wen, MIAO Jia, <i>et al.</i> (3113)
Removal of Estrogens in Laccase Catalyzed Oxidative Processes	XIA Qing, XIE Wei-ping, LIU Guo-qiang, <i>et al.</i> (3119)
Study on Electrochemical Degradation of Cefazidime by Carbon Nanotubes Electrode	ZHU Hong, HU Xiang, LI Jun-feng (3125)
Photochemical Reaction Types of the Azole Fungicide Fluconazole Under UV-vis Irradiation	GE Lin-ke, LI Kai, YANG Kai, <i>et al.</i> (3132)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Diuron by TiO ₂ and Simulated Sunlight	YANG Hai, ZENG Jian, LI Yuan, <i>et al.</i> (3137)
Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Hydroxyapatite	ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei (3143)
Ethanol-Induced Influence on the Structure and Arsenate Adsorption of Resin-based Nano-hydrated Ferric Oxide	WAN Qi, LI Xu-chun, PAN Bing-cai (3151)
Chlorination Characteristic and Disinfection By-product Formation Potential of Dissolved Organic Nitrogen Compounds in Municipal Wastewater	LIU Bing, YU Xin, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (3156)
Start-up and Maintenance Method for Short-Cut Advanced Nitrogen Removal Process in a Pilot-Scale Reactor at Low Temperature	GU Sheng-bo, WANG Shu-ying, PENG Yong-zhen (3164)
Study on the Start-Up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process in Biological Activated Carbon Reactor	LAI Wei-yi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing (3171)
Excretion of Manure-Borne Steroid Hormones and Their Potential Risk in the Three Northeast Provinces of China	LIU Shu-fang, LI Yan-xia, ZHANG Xue-lian, <i>et al.</i> (3180)
Spatial Distribution and Composition of Perfluorinated Compounds in Soils Around the Huaihe River	MENG Jing, WANG Tie-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (3188)
Fluorine Speciation and Its Distribution Characteristics in Selected Agricultural Soils of North China Plain	YI Chun-yao, WANG Bing-guo, JIN Meng-gui (3195)
Effects of Long-Term Manure and Crop Residues Incorporation on Yield and Phosphorus Saturation in a Paddy Soil	YAN Xiao, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (3205)
Influence of Organochlorine Pesticides in Wastewater on the Soil Along the Channel	XU Liang, ZHANG Cai-xiang, LIU Min, <i>et al.</i> (3211)
Elution of Endosulfan from Contaminated Soil by Surfactants and Their Combination	XIONG Bai-lian, ZHENG Guo-can, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Different Aspects on Soil Microbial Biomass and Dissolved Organic Carbon of the Loess Hilly Area	ZHAO Tong, JIANG Yue-li, YAN Hao, <i>et al.</i> (3223)
Effects of Nitrogen Addition on Red Soil Microbes in the <i>Cinnamomum camphora</i> Plantation	YU Pei-yi, ZHU Fan, SU Shao-feng, <i>et al.</i> (3231)
Concentration, Profile Distribution and Source Identification of PCDD/Fs in Environmental Medium Around a HSWI	HUANG Wen, ZHANG Su-kun, DU Guo-yong, <i>et al.</i> (3238)
Assessment of Bioaccessibility of PAHs in Microbial Degradation Process Using Solid Phase Micro Extraction and Solid Phase Extraction	GUO Mei-xia, GONG Zong-qiang, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3244)
Biodegradation of Tetrahydrofuran by Combined Immobilized of <i>Pseudomonas oleovorans</i> DT4	SHAO Qian, YE Jie-xu, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3251)
Analysis on Microbial Community in Biofilm Coating onto Solid Carbon Source Using the PCR-DGGE Technique	XU Ying, QIU Tian-lei, HAN Mei-lin, <i>et al.</i> (3257)
Effect of Temperature on Activity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and Formation of Biogenic Secondary Iron Minerals	SONG Yong-wei, ZHAO Bo-wen, HUO Min-bo, <i>et al.</i> (3264)
Differences of Selenium Uptake Pattern of Pakchoi and the Possible Mechanism When Amended with Selenate and Selenite	GUO Lu, MAN Nan, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (3272)
Effect of Pretreatment on Storage and Biogas Production of Baling Wheat Straw	MA Hui-juan, CHEN Guang-yin, DU Jing, <i>et al.</i> (3280)
Toxicity of Nitrate-N to Freshwater Aquatic Life and Its Water Quality Criteria	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3286)
Analysis Performance of Biological Toxicity Testing MTOXPlate Using Microplate	LIN Yi-yun, ZHANG Guo-xia, HE Li-ping, <i>et al.</i> (3294)
Study of Combined Effects of DES and EV on the Proliferation of MCF-7 Cells by Two Experimental Designs	LIU Qian, LEI Bing-li, AN Jing, <i>et al.</i> (3303)
Status and Influencing Factors of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Pollution in the Coastal Areas in China	LIU Min-xia, YANG Yu-yi, LI Qing-xiao, <i>et al.</i> (3309)
Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Effluent of Sewage Treatment Plants	ZHENG Shao-kui, LI Xiao-feng (3316)
Research Progress on Biochar Carbon Sequestration Technology	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (3327)
Countermeasures for Strict Water Quality Management of Drinking Water Sources: Some Thoughts and Suggestions on Implementing Strict Water Resources Management	FU Guo-wei (3334)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年8月15日 34卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 8 Aug. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人