

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

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

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周峰, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239)	
《环境科学》征稿简则 (4369)	
信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征

柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉*

(华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 研究了4种不同分子结构的有机磷[甘油磷酸(GP)、葡萄糖六磷酸(G6P)、三磷酸腺苷(ATP)和肌-肌醇六磷酸(植酸,IHP)]在无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等3种(氢)氧化铝表面的吸附解吸特征,并探讨了相关机制。结果表明,单位质量(氢)氧化铝对有机磷最大吸附量顺序为:无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{勃姆石} > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,这与矿物的结晶度和表面异质性有关。除IHP在无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 上的吸附外,有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附密度随相对分子质量增大而减小:GP > G6P > ATP > IHP。而无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对最大分子尺寸的IHP吸附量却远大于其他有机磷,这是由于IHP表面络合物转化成了表面沉淀,大大促进了吸附。吸附动力学表明,有机磷吸附起始经历快速吸附阶段,极短时间内达到一定的吸附量,随后是一个较长时间的慢吸附过程,无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对有机磷的起始快速吸附密度最大,不同有机磷在铝氧化物表面的起始快速吸附密度与相对分子质量呈反比。KCl和柠檬酸对有机磷的解吸能力取决于磷化合物和勃姆石的表面亲和力。KCl初始解吸率大小顺序是:G6P(10.53%) > GP(6.91%) > ATP(3.06%) > IHP(0.8%)。柠檬酸对有机磷的最大解吸率是KCl的4~5倍。KCl对磷的解吸过程经历了几个小时的快速解吸后达到最大解吸率,随后是慢速的扩散再吸附,解吸率反而逐渐下降。对IHP,除扩散再吸附外,表面沉淀也促进了再吸附。因此,有机磷与(氢)氧化铝界面发生较强的专性吸附反应,其分子结构和尺寸以及矿物的结晶度和晶体结构等是影响有机磷的界面反应和环境行为的重要因素。

关键词: 有机磷; (氢)氧化铝; 吸附; 解吸; 分子结构; 结晶度

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4482-08

Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides

LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, LIU Fan, TAN Wen-feng, LIU Ming-ming, FENG Xiong-han

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The sorption and desorption characteristics of four kinds of organic phosphorus with different molecular structures (glycerophosphate (GP), glucose-6-phosphate (G6P), adenosine triphosphate (ATP), and *myo*-inositol hexakisphosphate (IHP)) on three kinds of aluminum (oxyhydr) oxides (amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) were studied. The underlying mechanisms were also illustrated. Results showed that the maximum sorption amounts of OP onto Al (oxyhydr) oxides, on a per gram dry weight basis, decreased as following: amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{boehmite} > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. This mainly related to the mineral crystallinity and surface heterogeneity. With the exception of sorption of IHP on amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$, the maximum sorption density decreased with increasing molecular weight (MW) of OP, following the order: GP > G6P > ATP > IHP. However, the sorption amount of IHP on amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ was much higher than those of other OP, due to the transformation of surface complexes of IHP to surface precipitation and thus enhancing the sorption. The sorption kinetics results showed that sorption of OP underwent the first onset rapid sorption, i. e. a certain amount of sorption occurred within an onset extremely short period, and a following long and slow sorption process. Amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ had the greatest onset rapid sorption density, and the onset rapid sorption density of OP on Al (oxyhydr) oxides decreased with increasing MW. Desorption capacities of OP by KCl and citrate solutions related to the surface affinity between OP and boehmite. Initial desorption percentages by KCl decreased in the order: G6P (10.53%) > GP (6.91%) > ATP (3.06%) > IHP (0.8%). The maximum desorption percentages of OP by citrate were 4-5 times greater than those by KCl. During resorption process of P by KCl, the maximum desorption rate achieved after a fast desorption in a few hours, followed by diffusion-resorption during which the desorption percentage gradually decreased. Specially, both diffusion-resorption and surface precipitation promoted the resorption of IHP on mineral surface. Conclusively, the strong specific sorption of OP occurs on the surface of Al (oxyhydr) oxides, and molecular structure and size of OP as well as the crystallinity and crystal structure of minerals are the key factors affecting the interfacial reactions and environmental behaviors of OP.

Key words: organic phosphorus; aluminum (oxyhydr) oxide; sorption; desorption; molecular structure; crystallinity

收稿日期: 2013-02-04; 修订日期: 2013-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171197, 40971142); 国家自然科学基金重大项目(30890132)

作者简介: 柳飞(1992~), 男, 主要研究方向为环境界面化学, E-mail: liufei9284@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fxb73@mail.hzau.edu.cn

磷素是植物生长所需的必要营养元素,也是导致水体富营养化的重要因素之一^[1~3]。环境中各种界面与磷素的吸附解吸及沉淀反应控制其迁移、转化和动力学^[4,5]。有机磷是重要的磷组分,几乎参与每一个生物学过程^[6],土壤和沉积物中有机磷含量常达到总磷的20%~80%^[7~9]。沉积物中的有机磷是磷库的一部分,能够释放到水体^[10]。为了解磷素引起富营养化和磷素营养缺乏相关问题,需考虑有机磷的作用^[11]。磷与铁、铝氧化物的吸附、解吸及沉淀等界面反应在一定程度上影响和决定土壤质量和水体富营养化等环境过程^[12~14]。目前无机磷在铝氧化物表面吸附、解吸与沉淀的研究很多^[13~19],对其作用机制也比较清楚。但是有关环境中代表性有机磷在铝氧化物界面的吸附、解吸和沉淀反应的研究较少^[20,21],还缺乏深入的认识。

本研究分析了具有不同相对分子质量和磷酸基团数目的有机磷:甘油磷酸(GP)、葡萄糖六磷酸(G6P)、三磷酸腺苷(ATP)和肌-肌醇六磷酸(植酸,IHP)这4种环境中代表性溶解性有机磷在无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的吸附热力学和动力学,以及KCl和柠檬酸对有机磷的解吸特性,同时探讨有关机制,以期了解有机磷在铝氧化物表面的吸附-解吸的热力学和动力学过程,并对理解和预测不同形态有机磷的环境行为提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验所用到的4种有机磷化合物:植酸($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, IHP)、三磷酸腺苷($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{P}_3$, ATP)、葡萄糖六磷酸($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_9\text{P}$, G6P)和甘油磷酸($\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{P}$, GP),以及勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 购自Sigma-Aldrich公司。

1.2 无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的合成

无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的合成按照Guan等^[20]和Shang等^[22]的方法。在快速搅拌条件下,用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液将 $0.167\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ AlCl}_3$ 的pH调至 6 ± 0.1 。等悬液pH稳定,在常温下继续搅拌48 h后,悬液经离心洗涤,冻干后于常温下储存。

1.3 (氢)氧化铝的表征

1.3.1 粉晶X射线衍射

将(氢)氧化铝样品压片,在Bruker D8 Advance X射线衍射仪上进行衍射分析(Powder XRD)。测试条件为: $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.15418\text{ nm})$ 辐射,管压40 kV,管流40 mA,扫描速度 $10(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$,步长 0.02° 。

1.3.2 比表面积分析

(氢)氧化铝样品比表面积(Specific Surface Area)测定使用全自动比表面和孔径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1, JEDL-6390/LV)。称取(氢)氧化铝粉末0.1 g,在 110°C 脱气10 h,采用 N_2 吸附法测定比表面积。

1.3.3 透射电子显微镜

在无水乙醇中加入少量(氢)氧化铝样品,超声分散,用微型吸管吸取少量悬液滴到已镀碳的Cu网上,室温晾干,用Philips-CM12透射电子显微镜分析。

1.3.4 Zeta 电位

3种(氢)氧化铝样品的Zeta电位用马尔文Zetasizer ZEN 3600(具有4 mW的He-Ne激光,波长633 nm)测定。测试前,3种氢氧化铝样品分别在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 溶液中分散,无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浓度为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,通入一定时间 N_2 去除 CO_2 ,并调节系列pH值(pH 4~10),平衡24 h。

1.4 吸附等温线实验

吸附之前,(氢)氧化铝在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 溶液中水化分散24 h,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl调节其pH至5.0,通一段时间 N_2 去除 CO_2 。在50 mL塑料离心管中预先加入pH 5.0的10 mL系列浓度有机磷溶液,离子强度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$,取10 mL(氢)氧化铝悬液[分别含0.03 g无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$,0.02 g勃姆石和0.25 g $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$]至离心管混合。将离心管置于 $(25\pm1)^{\circ}\text{C}$ 摇床中, $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡反应24 h。反应过程中调节并维持体系的pH为 5.0 ± 0.05 。反应后悬液在转速 $9500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心15 min,上清液经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。设置2组平行。有机磷经浓 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消解为无机磷后用磷钼蓝比色法检测^[23]。

1.5 吸附动力学

分别配制3、2和 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 悬液各100 mL,离子强度 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$,调节pH为5.0,通入一段时间 N_2 去除二氧化碳,平衡24 h。将pH 5.0离子强度 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 的100 mL有机磷溶液与悬液混合,初始总P浓度为 $522\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应过程中调节并维持体系的pH为 5.0 ± 0.05 。不同时间点取样,每次5 mL,经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,有机磷测定方法同上。

1.6 解吸动力学

勃姆石对有机磷经 24 h 预吸附后(详见吸附动力学),悬液全部离心,上清液过 0.22 μm 滤膜并分析有机磷浓度,勃姆石沉淀用少量 pH 5.0 浓度 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 清洗残余的有机磷. 把勃姆石沉淀再分别充分悬浮于 100 mL pH 5.0 的无磷 KCl(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和无磷柠檬酸(0.001 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液中. 不同时间点取样,每次 5 mL,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,有机磷测定方法同上.

2 结果与讨论

2.1 铝氧化物的表征

粉晶 X 射线衍射分析无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有 2 个弱的宽峰(0.314 nm 和 0.216 nm),勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射数据与标准衍射卡片相吻合,无其它杂质衍射峰,表明无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均是单一矿相(图 1). 从透射电子显微镜图片可知勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有均一的特征形貌,而无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为不规则纳米颗粒(图 2),进一步证实上述样品均为单相矿物. 多点 BET 法测得无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积分别是 73.03、114.60 和 9.33 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面 Zeta 电位随 pH 的升高而降低,测定的电荷零点(PZC)分别是 9.3、9.2 和 8.9.

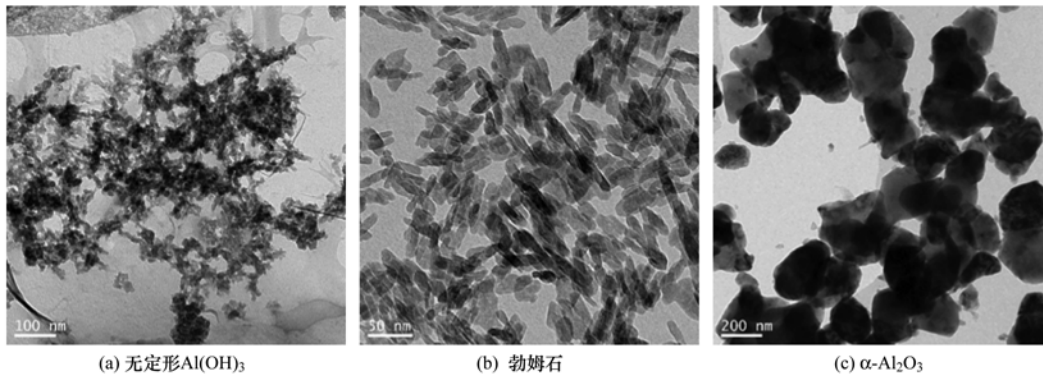


图 1 无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粉晶衍射图谱

Fig. 1 Powder XRD patterns of amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

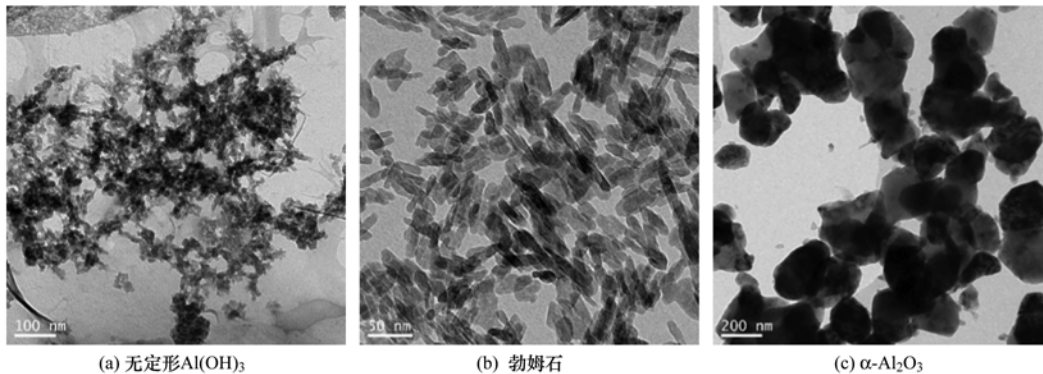


图 2 无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的透射电子显微镜图

Fig. 2 TEM images of amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对有机磷的等温吸附曲线经 Langmuir 方程拟合得到的参数如表 1 所示. Langmuir 方程拟合得到 3 种(氢)氧化铝对各种有机磷单位面积最大吸附量大小是:无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{勃姆石}$. 若以单位质量最大吸附量计,大小顺序为:无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{勃姆石} > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 可见 3 种(氢)氧化铝对有机磷的吸附量随结晶度的升高而降低. 弱晶质的 $\text{Al}(\text{OH})_3$

2.2 吸附等温线

无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对有机磷的吸附行为类似,当溶液中磷平衡浓度较低时,吸附量快速增加;随磷浓度继续增加,吸附量缓慢增大(图 3). 3 种铝氧化物对有机磷的吸附等温线数据均可用 Langmuir 方程^[24]拟合.

$$Q = a \cdot Q_m \cdot c_e / (1 + a \cdot c_e) \quad (1)$$

式中, Q 是平衡吸附量($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$), Q_m 指最大吸附量, c_e 指平衡时磷化合物的浓度($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), a 是吸附亲和力常数($\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$).

对有机磷具有更大的吸附能力,这可能是由于其表面的异质性更高,具有更多羟基和活性吸附位点.

吸附亲和力反映了磷化合物与(氢)氧化铝所形成络合物的稳定性. 实验结果表明(氢)氧化铝对 IHP 的亲和力最大,而对 GP 和 G6P 的亲和力最小(表 1). 这是由于 IHP 具有多个磷酸基团参与(氢)氧化铝表面配位,可以形成更为稳定的表面络合物^[22]. 然而 GP 和 G6P 只有一个磷酸基团与(氢)

氧化铝表面结合,而且其碳链和葡萄糖基团与(氢)氧化铝表面有空间位阻作用,因此减弱了其(氢)氧化铝表面的亲和力. ATP 与(氢)氧化铝的亲和力比 GP 和 G6P 的都要大,可能是由于其腺苷基团和

与(氢)氧化铝配位的终端磷酸基团相距较远,因而其腺苷基团对 ATP 和(氢)氧化铝之间亲和力的影响较小,而且 ATP 分子中的三聚合磷酸基可通过更多的羟基与表面配位.

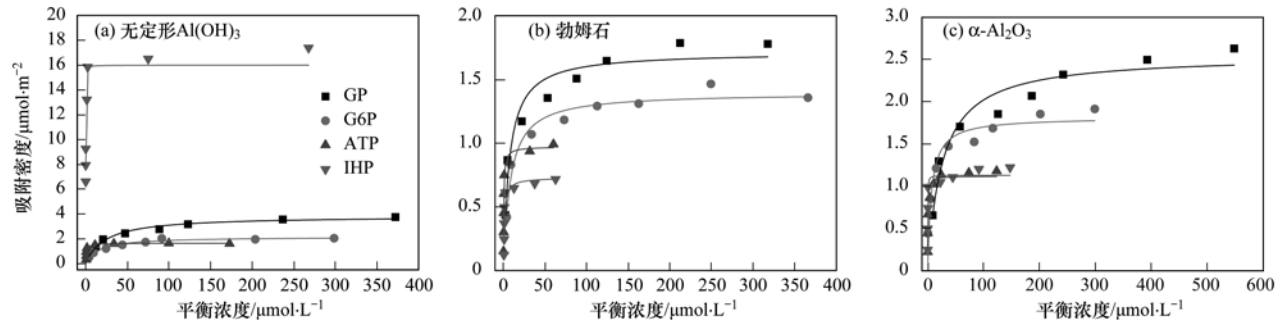


图3 无定形 Al(OH)₃、勃姆石和 α-Al₂O₃ 对有机磷的等温吸附曲线

Fig. 3 Sorption isotherms of organic phosphorus on amorphous Al(OH)₃, boehmite and α-Al₂O₃

表1 (氢)氧化铝对磷化合物的等温吸附曲线拟合参数

Table 1 Langmuir isotherm parameters of sorption of organic phosphorus on aluminum (oxyhydr)oxides

(氢)氧化铝	有机磷	有机磷相对分子质量	最大吸附量 ¹⁾ /μmol·m ⁻²	最大吸附量 ²⁾ /μmol·g ⁻¹	吸附亲和力常数 a /L·μmol ⁻¹	最大吸附量 ³⁾ /μmol·g ⁻¹
无定形 Al(OH) ₃	GP	172	3.83 ± 0.13	279.78	0.04	279.78
	G6P	260	2.15 ± 0.08	157.23	0.06	157.23
	ATP	505	1.64 ± 0.10	119.62	1.20	358.87
	IHP	660	16.01 ± 0.78	1168.99	22.86	7013.95
勃姆石	GP	172	1.72 ± 0.07	197.00	0.14	196.99
	G6P	260	1.40 ± 0.04	160.10	0.12	160.10
	ATP	505	0.97 ± 0.05	111.51	2.17	334.52
	IHP	660	0.73 ± 0.06	83.77	0.95	502.64
α-Al ₂ O ₃	GP	172	2.55 ± 0.12	23.76	0.04	23.76
	G6P	260	1.81 ± 0.10	16.91	0.15	16.91
	ATP	505	1.12 ± 0.04	10.43	2.34	31.29
	IHP	660	1.13 ± 0.06	10.53	7.03	63.20

1) 最大吸附量以单位面积吸附的有机磷物质的量计; 2) 最大吸附量以单位质量吸附的有机磷物质的量计; 3) 最大吸附量以单位质量吸附的有机磷中磷原子物质的量计

有机磷分子尺寸与化学结构影响其相对吸附行为,有机磷在勃姆石和 α-Al₂O₃ 表面的吸附密度均随有机磷相对分子质量的增大而减小,即:GP(1.72 μmol·m⁻² 和 2.55 μmol·m⁻²) > G6P (1.40 μmol·m⁻² 和 1.81 μmol·m⁻²) > ATP (0.97 μmol·m⁻² 和 1.12 μmol·m⁻²) > IHP (0.73 μmol·m⁻² 和 1.13 μmol·m⁻²),见图4(a)和4(b). 这与有机磷分子在氧化物表面的空间位阻效应有关,分子越大,其空间位阻越大,吸附密度越低^[5, 21, 25]. 植酸分子尺寸最大,由此产生的空间位阻效应导致植酸分子难以扩散到勃姆石和 α-Al₂O₃ 孔隙,因而对 IHP 的吸附量低,而对尺寸较小的 GP 吸附量大^[5, 21, 25, 26]. 但是,分子尺寸最大的 IHP 在弱晶质的

Al(OH)₃ 表面的吸附密度远大于其它有机磷. 弱晶质的 Al(OH)₃ 吸附有机磷的大小顺序为:IHP(16.01 μmol·m⁻²) > GP (3.83 μmol·m⁻²) > G6P (2.15 μmol·m⁻²) > ATP(1.64 μmol·m⁻²)[图4(c)]. 植酸分子具有6个磷酸基团,络合能力强,可促进无定形 Al(OH)₃ 的溶解,溶出的铝离子与 IHP 络合,通过 Al 的桥键与植酸形成多层吸附,或溶出的铝离子与吸附在表面的植酸络合物转化成了表面沉淀,从而大大促进吸附. 但是,植酸对晶质铝氧化物的诱导溶解作用很有限,因而勃姆石和 α-Al₂O₃ 对植酸的吸附量远小于无定形 Al(OH)₃. 应用核磁共振研究表明,无机磷在铝氧化物表面除了形成专性吸附的表面络合物,还可形成表面沉淀^[15, 16, 19]. 环境中(氢)氧化铝的结晶

度弱,且有一定游离的 Al 或其他金属离子,这势必促进植酸在(氢)氧化铝等氧化物表面的吸附和固定.弱晶质的氢氧化铝的巨大吸附能力可能是导致植酸

等肌醇磷酸在环境中大量富集的一个重要原因^[27~29].有报道土壤和沉积物中植酸的浓度与总铝量正相关^[10,30].

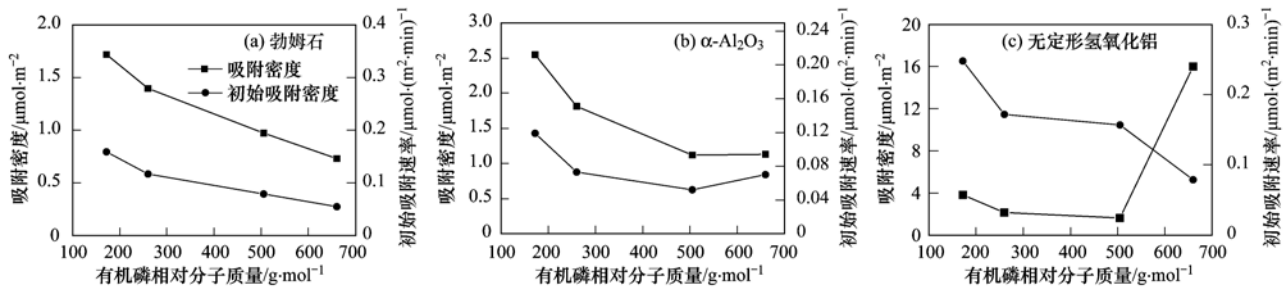


图 4 有机磷相对分子质量与勃姆石、 α - Al_2O_3 和无定形氢氧化铝吸附密度和初始吸附速率的关系

Fig. 4 Relationships between organic phosphorus molecular weights and sorption density and initial sorption rate for boehmite, α - Al_2O_3 and amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$

若以单位质量吸附的总磷计算,3 种铝氧化物均对植酸磷的吸附量最大,对 G6P 的吸附量最低(表 1).植酸分子中磷所占质量分数为 28.2%,接近磷酸分子中磷的质量分数 31.6%,而大于 G6P 分子中磷所占的质量分数 11.9%.而且植酸分子 6 个磷酸基团中只有 3 个磷酸基团与(氢)氧化铝表面配位^[20,21],另外 3 个处于自由状态,这些因素共同促成了 3 种铝氧化物均对植酸磷的吸附量最大.

2.3 吸附动力学实验

有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附动力学曲线如图 5 所示.起始经历快速吸附阶段,极短时间内达到一定的吸附量,随后是一个较长时间的慢吸附过程^[5,31].吸附过程用动力学方程 $A = A_1 + A_2 \cdot (1 - e^{-kt})$ 拟合^[31],该方程包括了快速吸附和慢速吸附两个过程.式中, A ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) 是有机磷总吸附密度, A_1 ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) 指起始快速吸附过程中的吸附密度, $A_2 \cdot (1 - e^{-kt})$ 指慢速吸附过程中的吸附密度并代表一级动力学过程. A_2 ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) 指达到吸附平衡时慢速吸附过程的吸附密度, k (min^{-1}) 是慢吸

附过程的速率常数.拟合参数见表 2,动力学方程能够较好地描述吸附过程,相关系数 R^2 范围为 0.82 ~ 0.99.

有机磷分子尺寸和结构影响起始吸附密度.拟合结果表明 3 种铝氧化物对有机磷的起始吸附密度 A_1 一般随其相对分子质量的增加而减小,即:GP > G6P > ATP > IHP,如勃姆石对有机磷的起始吸附密度大小为 GP ($1.56 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) > G6P ($1.05 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) > ATP ($0.78 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) > IHP ($0.53 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) (表 2),这与不同相对分子质量有机磷初始 10 min 的平均吸附速率大小趋势一致(表 2 和图 4).达到吸附平衡时慢速吸附过程的吸附密度 A_2 一般也随相对分子质量的增加而减小(表 2).相对于无机磷,有机磷的分子尺寸较大,因而其吸附需要更高活化能^[22],分子尺寸越大,影响越显著.

另外,(氢)氧化铝的结晶度也影响有机磷的起始吸附密度.(氢)氧化铝对有机磷的起始吸附密度随结晶度的增强而减小:无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ > 勃姆石 > α - Al_2O_3 ,如对 GP 的起始吸附密度是无

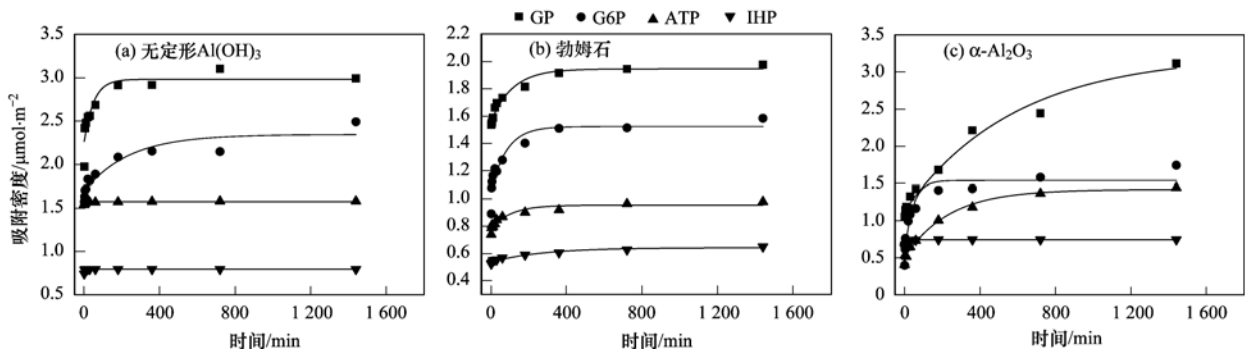


图 5 无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石和 α - Al_2O_3 对有机磷的吸附动力学

Fig. 5 Sorption kinetics of organic phosphorus onto amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite and α - Al_2O_3

定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($2.25 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) > 勃姆石 ($1.56 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) > $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1.13 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) (表 2). 相比于结晶性良好的晶质氧化铝勃姆石和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 结晶弱的无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面配位不饱和的缺陷位点多、微孔含量大, 表面反应活性高, 且有利于孔隙扩散, 因而起始吸附密度较大.

表 2 (氢)氧化铝对有机磷的吸附动力学参数

Table 2 Sorption kinetic rates of organic phosphorus onto aluminum (oxyhydr)oxides						
(氢)氧化铝	有机磷	初始吸附速率 ¹⁾	A_1	A_2	k	R^2
		$/\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{min})^{-1}$	$/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$/\text{min}^{-1}$	
无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3$	GP	0.248	2.25	0.73	0.020	0.824 8
	G6P	0.172	1.69	0.66	0.004	0.861 8
	ATP	0.157	1.54	0.04	0.140	0.823 6
	IHP	0.079	0.65	0.14	0.990	0.999 5
勃姆石	GP	0.159	1.56	0.39	0.009	0.956 6
	G6P	0.117	1.05	0.48	0.012	0.874 0
	ATP	0.079	0.78	0.17	0.010	0.892 9
	IHP	0.055	0.53	0.11	0.004	0.945 5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	GP	0.119	1.13	2.10	0.002	0.978 3
	G6P	0.073	0.54	1.00	0.023	0.909 8
	ATP	0.053	0.50	0.92	0.004	0.982 0
	IHP	0.070	0.63	0.11	0.092	0.993 6

1) 吸附反应初始 10 min 的平均吸附速率

有机磷在铝氧化物表面的吸附是两个过程, 初始阶段磷的快速吸附反应主要以有机磷的磷酸基配位交换铝氧化物表面的羟基和水合基将磷固定在矿物表面^[32]. 表面水合基的活性比羟基官能团的活性更强, 并且主要在快速反应阶段^[26]. 磷负荷低时, 主要通过交换水基位点释放水分子; 但是在高表面负荷时, 羟基成为吸附磷的主要活性位点, 并伴随着配位交换反应而释放^[13, 14]. 慢速吸附阶段是吸附在表面的磷逐渐扩散到固相的孔隙内部, 或与固相表面形成沉淀^[5, 32]. 随着吸附过程的进行, 不断释放羟基, 这意味着有机磷的吸附过程与无机磷类似, 最有可能也是以专性吸附方式在(氢)氧化铝表面形成内圈络合物^[18, 19].

2.4 解吸动力学

KCl 解吸剂对勃姆石表面吸附的有机磷的解吸动力学如图 6(a) 所示, KCl 的解吸过程经历了几个小时的快速解吸后达到最大解吸率, 然后解吸率反而逐渐下降, 发生了慢速的扩散再吸附. 初始快速解吸过程是勃姆石表面吸附的磷在固相表面和初始无磷解吸剂溶液间的平衡移动^[5]. 从解吸到再吸附的逆转表明随着解吸时间延长发生了慢扩散吸附过程, 在这一阶段初始表面吸附的磷扩散到颗粒内部, 空出的表面吸附位点可以进一步吸附溶液中的磷^[5]. 有机磷化合物的分子尺寸越小, 越有利于孔隙扩散, 再吸附越明显. KCl 溶液对有机磷的初始解吸率大小顺序是: G6P (10.53%) > GP (6.91%) > ATP (3.06%) > IHP (0.8%) (表 3). IHP 和 ATP 的解吸率较低, 进一

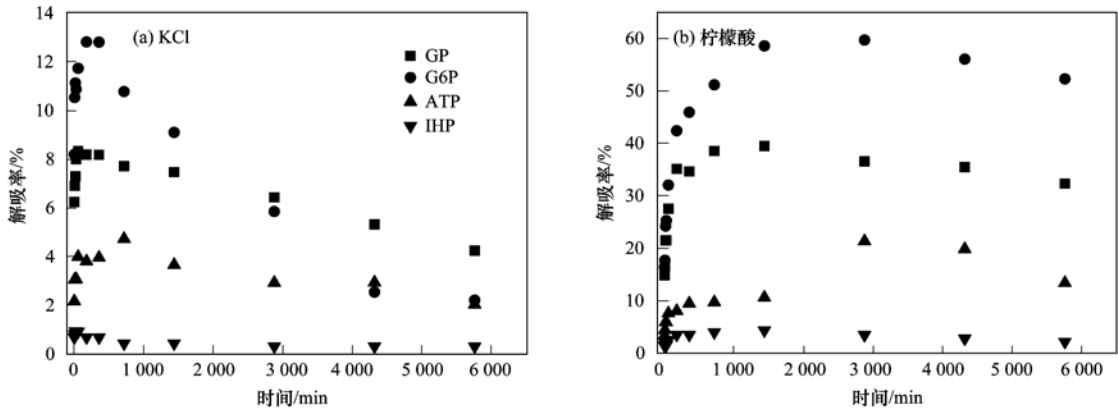


图 6 KCl 和柠檬酸对勃姆石吸附有机磷的解吸动力学
Fig. 6 Desorption kinetics of organic phosphorus from boehmite by KCl and citrate

步表明 IHP 和 ATP 与勃姆石的表面亲和力较大. 对 IHP,经历再吸附后,解吸的 IHP 甚至几乎全部

吸附,解吸率降至接近零. 除扩散再吸附外,表面沉淀也促进了 IHP 的再吸附.

表 3 勃姆石吸附有机磷的解吸参数

Table 3 Desorption parameters of organic phosphorus from boehmite

解吸剂	有机磷	预吸附密度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	初始解吸率 ¹⁾ /%	达到最大解吸率的时间 /h	最大解吸率 /%
KCl	GP	2. 11	6. 91	3	8. 19
	G6P	1. 39	10. 53	3	12. 82
	ATP	1. 02	3. 06	12	4. 73
	IHP	0. 62	0. 8	0. 33	0. 93
柠檬酸	GP	2. 11	16. 6	24	39. 5
	G6P	1. 39	17. 69	48	59. 68
	ATP	1. 02	4. 41	48	21. 33
	IHP	0. 62	1. 41	24	4. 33

1) 解吸反应 10 min 时的解吸率,即解吸量与预吸附量的比

柠檬酸对勃姆石表面吸附的有机磷解吸动力学如图 6(b)所示,柠檬酸的解吸过程经历了快速的初始解吸后逐渐达到稳定或在解吸后期出现微弱的再吸附. 柠檬酸主要通过配体交换方式,与吸附的磷竞争吸附位点而促进其解吸^[33, 34],柠檬酸解吸率远高于 KCl,且需要更长时间达到最大解吸率(表 3). 柠檬酸对有机磷的初始解吸速率大小顺序与 KCl 解吸剂一致,也是对 IHP 的解吸率最低,对 G6P 的解吸率最高. 柠檬酸对有机磷的最大解吸率是 KCl 的 4~5 倍. 勃姆石吸附有机磷后,其表面电位降低, IHP 比其他有机磷更能增加勃姆石表面的负电荷量,且吸附亲和力大,这些因素更利于抑制柠檬酸阴离子对 IHP 的解吸. 这也为植酸通过与氧化物表面形成稳定络合物促进其在环境中的聚集^[35],从而延长了环境中磷的循环转化周期^[10]等现象提供了理论依据. 相反,G6P 和 GP 移动性相对较大,容易进入上覆水体. 各种有机磷解吸率和迁移性的差异性也导致它们在环境中的生物地球化学循环过程和生态效应的差异性.

自然环境中存在的低分子量有机酸以及含有羧基官能团的有机化合物,如柠檬酸、腐殖酸和富里酸等,可以通过竞争吸附的方式,减弱吸附在铝、铁氧化物表面有机磷的亲和力,增强其移动性和生物有效性^[32]. 有机磷是环境中磷素的重要组成部分,认识其吸附与解吸特性对预测并评价有机磷的移动性和生物有效性有重要意义.

3 结论

(1)3 种(氢)氧化铝对有机磷单位质量最大吸附量受结晶度的影响:无定形 Al(OH)₃ > 勃姆石 >

α -Al₂O₃. 弱结晶的 Al(OH)₃ 更高的表面异质性有利于有机磷的吸附. 在一定的环境条件下无定形 Al(OH)₃对有机磷的环境地球化学行为起着更重要的作用.

(2)受空间位阻的影响,有机磷的相对分子质量越大,在勃姆石和 α -Al₂O₃ 表面的吸附密度越小. 无定形 Al(OH)₃ 表面与植酸的作用很强,吸附密度最大,可能植酸表面络合物转化成了表面沉淀,而对其他有机磷的吸附密度也随相对分子质量的减小而增大.

(3)有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附动力学经历快速吸附阶段之后,随后是一个长时间的慢吸附过程. 无定形 Al(OH)₃ 对有机磷的起始快速吸附密度和初始吸附速率最大. 有机磷相对分子质量越大,在铝氧化物表面的起始快速吸附密度和初始吸附速率越小.

(4)有机磷化合物和勃姆石的表面亲和力影响解吸剂对有机磷的解吸能力,KCl 初始解吸率大小顺序是:G6P (10.53%) > GP (6.91%) > ATP (3.06%) > IHP(0.8%). 各种有机磷中植酸最有可能在环境中大量聚集. 柠檬酸对有机磷的解吸历程和机制与 KCl 不同,其最大解吸率是 KCl 的 4~5 倍. 自然环境中的低分子量有机酸等会增强有机磷的迁移、转化和生物有效性.

参考文献:

[1] Carpenter S R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, **105** (32): 11039-11040.
[2] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus[J]. Science, 2009, **323**(5917): 1014-1015.

- [3] Pernet-Coudrier B, Qi W X, Liu H J, *et al.* Sources and pathways of nutrients in the semi-arid region of Beijing-Tianjin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (10): 5294-5301.
- [4] Vance C P, Uhde-Stone C, Allan D L. Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource [J]. *New Phytologist*, 2003, **157** (3): 423-447.
- [5] Ruttenberg K C, Sulak D J. Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr)oxides in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75** (15): 4095-4112.
- [6] Turner B L, Frossard E, Baldwin D S. Organic phosphorus in the environment [M]. Oxfordshire: CABI Publishing, 2005.
- [7] Dalal R C. Soil organic phosphorus [J]. *Advances in Agronomy*, 1977, **29**: 83-117.
- [8] 李楠, 单保庆, 张洪, 等. 北运河下游典型灌渠沉积物有机磷形态分布特征 [J]. *环境科学*, 2010, **31** (12): 2911-2916.
- [9] 李楠, 单保庆, 张洪, 等. 沉积物中有机磷在 pH 和温度影响下的矿化机制 [J]. *环境科学*, 2011, **32** (4): 1008-1014.
- [10] Jørgensen C, Jensen H S, Andersen F Ø, *et al.* Occurrence of orthophosphate monoesters in lake sediments: significance of *myo*- and *scyllo*-inositol hexakisphosphate [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13** (8): 2328-2334.
- [11] Olsson R, Giesler R, Loring J S, *et al.* Adsorption, desorption, and surface-promoted hydrolysis of glucose-1-phosphate in aqueous goethite (α -FeOOH) suspensions [J]. *Langmuir*, 2010, **26** (24): 18760-18770.
- [12] Parfitt R L, Atkinson R J. Phosphate adsorption on goethite (α -FeOOH) [J]. *Nature*, 1976, **264** (5588): 740-742.
- [13] Rajan S S S. Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminium oxide [J]. *Nature*, 1975, **253** (5491): 434-436.
- [14] Rajan S S S. Changes in net surface charge of hydrous alumina with phosphate adsorption [J]. *Nature*, 1976, **262** (5563): 45-46.
- [15] Kim Y, Kirkpatrick R J. An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance [J]. *European Journal of Soil Science*, 2004, **55** (2): 243-251.
- [16] Van Emmerik T J, Sandström D E, Antzutkin O N, *et al.* ^{31}P solid-state nuclear magnetic resonance study of the sorption of phosphate onto Gibbsite and Kaolinite [J]. *Langmuir*, 2007, **23** (6): 3205-3213.
- [17] Huang X, Foster G D, Honeychurch R V, *et al.* The maximum of phosphate adsorption at pH 4.0: Why it appears on aluminum oxides but not on iron oxides [J]. *Langmuir*, 2009, **25** (8): 4450-4461.
- [18] Li W, Feng J, Kwon K D, *et al.* Surface speciation of phosphate on boehmite (γ -AlOOH) determined from NMR spectroscopy [J]. *Langmuir*, 2010, **26** (7): 4753-4761.
- [19] Li W, Pierre-Louis A M, Kwon K D, *et al.* Molecular level investigations of phosphate sorption on corundum (α -Al₂O₃) by ^{31}P solid state NMR, ATR-FTIR and quantum chemical calculation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **107**: 252-266.
- [20] Guan X H, Shang C, Zhu J, *et al.* ATR-FTIR investigation on the complexation of myo-inositol hexaphosphate with aluminum hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **293** (2): 296-302.
- [21] Giaveno C, Celi L, Cessa R M A, *et al.* Interaction of organic phosphorus with clays extracted from oxisols [J]. *Soil Science*, 2008, **173** (10): 694-706.
- [22] Shang C, Huang P M, Stewart J W B. Kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered precipitate of aluminum [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1990, **70** (3): 461-470.
- [23] Martin M, Celi L, Barberis E. Determination of low concentrations of organic phosphorus in soil solution [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, **30** (13-14): 1909-1917.
- [24] Barrow N J. The description of phosphate adsorption curves [J]. *Journal of Soil Science*, 1978, **29** (4): 447-462.
- [25] Celi L, Lamacchia S, Marsan F A, *et al.* Interaction of inositol hexaphosphate on clays: adsorption and charging phenomena [J]. *Soil Science*, 1999, **164** (8): 574-585.
- [26] Shang C, Stewart J W B, Huang P M. pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminum and iron precipitates [J]. *Geoderma*, 1992, **53** (1-2): 1-14.
- [27] Turner B L, Papházy M J, Haygarth P M, *et al.* Inositol phosphates in the environment [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2002, **357** (1420): 449-469.
- [28] Doolette A L, Smernik R J, Dougherty W J. Spiking improved solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance identification of soil phosphorus compounds [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73** (3): 919-927.
- [29] Murphy P N C, Bell A, Turner B L. Phosphorus speciation in temperate basaltic grassland soils by solution ^{31}P NMR spectroscopy [J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, **60** (4): 638-651.
- [30] Turner B L, Mahieu N, Condron L M. Quantification of myo-inositol hexakisphosphate in alkaline soil extracts by solution ^{31}P NMR spectroscopy and spectral deconvolution [J]. *Soil Science*, 2003, **168** (7): 469-478.
- [31] Luengo C, Brigante M, Avena M. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **311** (2): 354-360.
- [32] McGechan M B, Lewis D R. Sorption of phosphorus by soil. Part 1: Principles, equations and models [J]. *Biosystems Engineering*, 2002, **82** (1): 1-24.
- [33] Geelhoed J S, Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. Competitive Interaction between Phosphate and Citrate on Goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32** (14): 2119-2123.
- [34] Johnson S E, Loeppert R H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70** (1): 222-234.
- [35] Stewart J W B, Tiessen H. Dynamics of soil organic phosphorus [J]. *Biogeochemistry*, 1987, **4** (1): 41-60.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost ...	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《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11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 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