ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 36 卷 第 9 期
2015 年 9 月 15 日

目 次

长江三角洲 $PM_{2.5}$ 质量浓度遥感估算与时空分布特征 …… 徐建辉,江洪(3119)
宁波市 $PM_{2.5}$ 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算 …… 杜博涵,黄晓锋,何凌燕,胡敏,王川,任宇超,应红梅,周军,汪伟峰,许丹丹(3128)
青岛大气中酸碱气体及 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系 …… 周佳佳,石金辉,李丽平,姚小红,高会旺(3135)
北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征 …… 胡凌飞,张柯,王洪宝,李娜,王洁,杨文慧,殷喆,焦周光,温占波,李劲松(3144)
2015 年春节北京市空气质量分析 …… 程念亮,陈添,张大伟,李云婷,孙峰,魏强,刘嘉林,刘保献,孙瑞雯(3150)
上海市大气挥发性有机物化学消耗与臭氧生成的关系 …… 王红丽(3159)
生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究 …… 陈东之,缪孝平,欧阳杜娟,叶杰旭,陈建孟(3168)
一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型 …… 郭宇龙,李云梅,李渊,吕恒,刘阁,王旭东,张思敏(3175)
巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素 …… 叶琳琳,吴晓东,刘波,闫德智,张玫琪,周阳(3186)
河北洨河溶解性有机物光谱学特性 …… 虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰(3194)
东山岛地下水“三氮”空间分布特征 …… 吴海燕,傅世锋,蔡晓琼,汤坤贤,曹超,陈庆辉,梁修雨(3203)
重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化 …… 梁作兵,孙玉川,王尊波,师阳,江泽利,张媚,谢正兰,廖昱(3212)
硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的影响 …… 黄奇波,覃小群,刘朋雨,张连凯,苏春田(3220)
阆中市思依镇水化学特征及其成因分析 …… 张艳,吴勇,杨军,孙厚云(3230)
东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动 …… 陈聪聪,饶拉,黄金良,白敏冬(3238)
水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响 …… 胡珍珍,崔益斌,李梅,余静(3248)
溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟 …… 杨秋婵,赵玲,尹平河,谭烁,舒万姣,侯少玲(3255)
坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果 …… 李怀正,陈珂莉,危忠,王卫刚(3262)
典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估 …… 李敦柱,管运涛, 刘安, 李思远(3269)
南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比 …… 张民盛,徐斌,张天阳,程拓,夏圣骥,楚文海(3278)
臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响 …… 刘海龙,郭雪峰,王敏慧,焦茹媛,石健(3285)
含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响 …… 吴悦,吴纯德,刘吕刚,袁博杰(3292)
厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究 …… 王莹,许丽英,王少锋,肖翻,贾永锋(3298)
印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究 …… 申洋洋,刘锐,徐灿灿,舒小铭,许江军,兰亚琼,陈吕军(3304)
螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征 …… 覃彩霞,佟娟,申佩弘,魏源送(3311)
两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究 …… 税勇,川岸朋树,宋小燕,刘锐,陈吕军(3319)
农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析 …… 孔晓,崔丙健,金德才,吴尚华,杨波,邓晔,庄国强,庄绪亮(3329)
四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析 …… 张岩,孙凤侠,谢杭冀,陈敬,眭稀,甘志明,王修平,史扬(3339)
从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化 …… 刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶(3345)
提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响 …… 刘小朋,王建芳,钱飞跃,王琰,陈重军,沈耀良(3352)
常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究:以长江中下游地区夏玉米季为例 …… 桑蒙蒙,范会,姜珊珊,蒋静艳(3358)
水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响 …… 傅志强,龙攀,刘依依,钟娟,龙文飞(3365)
厌氧条件下砂壤水稻土 N_2、N_2O、NO、CO_2 和 CH_4 排放特征 …… 曹娜,王睿,廖婷婷,陈诺,郑循华,姚志生,张海,Klaus Butterbach-Bahl(3373)
黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征 …… 陈盖, 许明祥, 张亚锋, 王超华, 樊会敏, 王闪闪(3383)
生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响 …… 郭艳亮,王丹丹,郑纪勇,赵世伟,张兴昌(3393)
宁南山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征 …… 倪银霞,黄懿梅,牛丹,赵彤,闫浩,蒋跃利(3401)
石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究 …… 胡宁, 马志敏,蓝家程,伍宇春,陈高起, 傅瓦利,文志林,王文净(3411)
江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点:以潜江市为例 …… 王玉竹,肖和艾,周萍,童成立,葛体达,曾冠军,吴金水(3422)
缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征 …… 李睿,江长胜,郝庆菊(3429)
西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应 …… 聂燕,王新,王博,许淑婧,高福元, 余晔,夏敦胜,夏昕鸣(3438)
电镀厂周边环境中重金属分布特征及人体健康暴露风险评价 …… 郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钏(3447)
典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性 …… 刘洁,李晓东,赵中华,祁志福,陈彤,严建华(3457)
紫色土对硫丹的吸附与解吸特征 …… 赵炎,郑国灿,朱恒,张进忠,朱秀英,胡淑春,吴娅林(3464)
紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响 …… 焦海华,崔丙健,吴尚华,白志辉,黄占斌(3471)
4 株外生菌根真菌对 Al^{3+} 吸收与吸附的研究 …… 王明霞,袁玲,黄建国,周志峰(3479)
长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价 …… 于锐,刘景双,王其存,刘强,王洋(3486)
北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律 …… 宋立娜,王磊,夏孟婧,苏月,李振山(3493)
城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响 …… 吕文洲,乔宇祥,余宁,史荣华,王光明(3501)
V_2O_5-WO_3/TiO_2 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英 …… 任咏,纪莎莎,俞明锋,李晓东,严建华(3508)
基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析 …… 林晓丹,田良,吕彬,杨建新(3515)
我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨 …… 江梅,邹兰,李晓倩,车飞,赵国华,李刚,张国宁(3522)
异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响 …… 司友斌,王娟(3533)
《环境科学》征订启事(3297) 《环境科学》征稿简则(3303) 信息(3127, 3202, 3277, 3318)

紫色土对硫丹的吸附与解吸特征

赵炎[1],郑国灿[2],朱恒[1],张进忠[1,3*],朱秀英[1],胡淑春[1],吴娅林[1]

(1. 西南大学资源环境学院,三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400715; 2. 重庆出入境检验检疫局,重庆 400020; 3. 重庆市农业资源与环境重点实验室,重庆 400716)

摘要: 为揭示硫丹在紫色土中的残留过程、保护土壤生态环境,采用静态吸附和解吸实验,研究了紫色土对硫丹的吸附与解吸特征,考察了温度、吸附剂用量和吸附液初始 pH 等因素对吸附量的影响. 结果表明紫色土对硫丹的吸附动力学过程可以用二级动力学方程很好地描述,获得 α-, β-硫丹的初始吸附速率常数分别为 0.157 mg·(g·min)$^{-1}$和 0.115 mg·(g·min)$^{-1}$; 吸附热力学过程可以用 Langmuir 等温吸附模型很好地描述,获得 α-, β-硫丹的最大吸附量分别为 0.257 mg·g^{-1}和 0.155 mg·g^{-1},紫色土吸附硫丹是放热的物理化学过程,但以物理吸附为主. 在本研究所设条件下,吸附液初始 pH 对吸附量的影响较大,温度和吸附剂用量的影响相对较小. 解吸实验发现,紫色土吸附的 α-, β-硫丹分别在 6 和 4 h 时达到最大解吸量(0.029 mg·g^{-1}和 0.017 mg·g^{-1}),分别占最大吸附量的 10.5% 和 16.1%.

关键词:紫色土; 硫丹; 持久性有机污染物; 吸附; 解吸

中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2015)09-3464-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.09.043

Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil

ZHAO Yan[1], ZHENG Guo-can[2], ZHU Heng[1], ZHANG Jin-zhong[1,3*], ZHU Xiu-ying[1], HU Shu-chun[1], WU Ya-lin[1]

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 400020, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: In order to reveal the residual process of endosulfan in purple soil and protect soil ecological environment, the adsorption and desorption characteristics of endosulfan in purple soil were investigated, and effects of temperature, adsorbent amount, and initial pH of adsorption solution on the adsorption capacity were also examined by static adsorption and desorption experiments. The results showed that the adsorption kinetic process could be well described by the second-order kinetic equation with the initial rate constants of α-, β-endosulfan as 0.157 and 0.115 mg·(g·min)$^{-1}$, respectively. The adsorption thermodynamic process could be well described by the Langmuir isotherm with the maximum adsorption capacities of α-, β-endosulfan as 0.257 mg·g^{-1} and 0.155 mg·g^{-1}, respectively. The adsorption process of endosulfan in purple soil may be an exothermic physicochemical process, and is dominated by physical adsorption. Under the experimental conditions examined in this study, the initial pH of adsorption solution had a relative great influence on the adsorption capacity, whereas the temperature and adsorbent amount had no significant influence. The desorption experiments found that the maximum desorption capacities of α-, β-endosulfan adsorbed in purple soil were 0.029 mg·g^{-1} and 0.017 mg·g^{-1} at 6 and 4 h, and accounted for 10.5% and 16.1% in the maximum adsorption capacities, respectively.

Key words: purple soil; endosulfan; persistent organic pollutant; adsorption; desorption

硫丹(6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro- 6, 9-methano- 2, 3, 4-benzo (e) dioxathiepin-3-oxide)是一种广谱高效的有机氯农药,分子式为 $C_9H_6Cl_6O_3S$,不溶于水,可溶于多种有机溶剂,其分子结构见图 1. 硫丹主要用于棉花、小麦、烟草、茶树和苹果等作物的杀虫除螨,具有较强的毒性和生物积累性,可在全球范围内迁移,2011 年被列入持久性有机污染物清单[1,2]. 我国从 1994 年开始生产和使用硫丹,多年施用使得我国大部分地区土壤中都有不同程度的硫丹残留和积累[3,4]; 土壤中残留的硫丹可进行生物和非生物降解[5,6],半衰期长达 60 ~ 800 d[7,8],对农业生态环境和人体健康都构成了严重的威胁[9]. 研究发现,农业施用的硫丹仅有 1% ~ 2% 作用于防治对象,80% ~ 90% 的硫丹散落在农作物周边[6,10]. 由于硫丹为疏水性有机污染物,可被土壤胶体牢固吸附,降低了微生物降解的去除效率[11],研究其吸附解吸特征对于了解硫丹的环境化学行为、发展污染土壤修复技术都具有重要意义.

收稿日期: 2014-11-20; **修订日期**: 2015-04-18

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(200903056); 西南大学本科生科技创新"光炯"培育项目

作者简介: 赵炎(1993 ~),女,主要研究方向为环境污染化学,E-mail: safzy5@swu.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

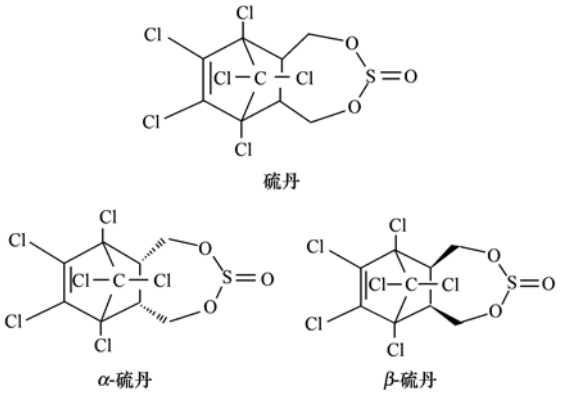

图 1　硫丹及其异构体的结构

Fig. 1　Structure of endosulfan and its isomers

目前，已有一些学者开展了硫丹在土壤中的吸附与解吸行为研究. 结果发现，砂壤和冲积土对硫丹的吸附过程符合 Freundlich 等温吸附模型，吸附能力差异取决于硫丹分子与土壤胶体的物理结合力[12~14]；黏土、红壤、砂壤和堆肥土对硫丹的吸附过程符合 Langmiur 等温吸附模型，为物理吸附和化学吸附共同作用的结果[11]. 由此看来，硫丹的吸附行为与土壤类型、有机质含量和土壤 pH 直接相关[15]，也受土壤质地、土壤湿度和硫丹初始浓度等因素的影响[11]. 另外，硫丹在环境中残留与其分子结构有关，β-硫丹在地表水、间隙水和沉积物中的含量都高于 α-硫丹[16]. 紫色土是长江中上游地区极其重要的农业土壤资源，矿质养分含量丰富，土壤有机质含量较高，水土流失较为严重[17]，该地区在防治农作物虫害时大量施用硫丹[3]，使得土壤中硫丹残留较为严重[4]. 但是，硫丹在紫色土中的迁移转化行为尚不清楚，也未见紫色土对硫丹的吸附与解吸特征研究的报道. 为此，本文开展了紫色土对硫丹的吸附与解吸特征研究，以期为保护土壤环境质量、发展硫丹污染土壤的修复理论与实验技术提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　供试土壤

紫色土：采自重庆市北碚区西南大学实验农场. 采用“S”形采样法，随机采集各样点 0 ~ 20 cm 的土壤样品，充分混合后，四分法留 10 kg 土样，装入塑料袋中带回实验室. 均匀摊放土样，去除砾石、植物残体和其它杂物，自然风干 1 周，研磨、过 0.25 mm 尼龙筛，混匀后装入塑料袋备测. 土壤的基本理化性质：pH 为 7；有机质含量为 33.78 $g\cdot kg^{-1}$；砂粒、粉粒和黏粒含量分别为 34%、50% 和 16%；比表面积为 83.5 $m^2\cdot g^{-1}$；CEC 为 36.02 $cmol\cdot kg^{-1}$. 土壤中 α-, β-硫丹的本底含量分别为 11 $\mu g\cdot kg^{-1}$ 和 5 $\mu g\cdot kg^{-1}$.

1.2　主要试剂与材料

α-硫丹(98%)、β-硫丹(98.7%)标准品均购自美国 Sigma 公司；硫丹原药(96%)购自河南春光农化有限公司，经测定 α-, β-硫丹的质量比为 62.66∶37.34；甲醇、石油醚、正己烷：色谱纯，购自成都科龙化学品有限公司；Florisil 固相萃取小柱：美国 Welchrom 公司生产，500 mg/6 mL，用前经正己烷活化.

在 100 mg 硫丹中加入 10 mL 甲醇，超声溶解，用 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液稀释，定容，配制成质量浓度为 100 $mg\cdot L^{-1}$ 的硫丹贮备溶液，在 4℃ 冰箱中冷藏保存. 分别取适量的硫丹贮备溶液，用 $CaCl_2$ 溶液稀释，配制成质量浓度为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 和 1.4 $mg\cdot L^{-1}$ 的硫丹工作溶液.

1.3　实验步骤和方法

1.3.1　吸附实验

(1)动力学实验

称取供试土壤样品 5 g，加入 25 mL 初始浓度为 1.2 $mg\cdot L^{-1}$ 的硫丹溶液，置于 25℃ 恒温摇床，分别振荡 0.25、0.5、1、2、3、4、6、8、12、18 和 24 h，离心分离，测定上清液中硫丹的含量，计算土壤对硫丹的吸附量. 每个实验做 3 次重复，下同.

(2)热力学实验

称取供试土壤样品 5 g，分别加入 25 mL 不同初始浓度的硫丹工作溶液，置于 25℃ 恒温摇床振荡 12 h，离心分离，测定上清液中硫丹的含量，计算土壤对硫丹的吸附量.

1.3.2　解吸实验

在完成吸附动力学实验后，用去离子水洗涤土样两次，离心分离，弃去残液，加入 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液 25 mL，在 25℃ 下分别振荡 0.25、0.5、1、2、3、4、6、8、12、18 和 24 h，离心分离，测定上清液中硫丹的含量，计算土壤中硫丹的解吸量.

1.3.3　紫色土吸附硫丹的影响因素

(1)吸附液初始 pH 的影响

取初始浓度为 1.2 $mg\cdot L^{-1}$ 的硫丹溶液，用稀酸或稀碱调节 pH 分别为 3、4、5、6、7、8 和 9. 称取 5 g 土壤样品，加入 25 mL 不同 pH 的硫丹溶液，在 25℃ 振荡吸附 12 h，离心分离，测定上清液中硫丹的含量，计算土壤对硫丹的吸附量.

(2)温度的影响

称取供试土壤样品 5 g,加入 25 mL 初始浓度为 1.2 mg·L^{-1} 的硫丹溶液,分别在 290、295、300、305、310、315 和 320 K 振荡吸附 12 h,离心分离,测定上清液中硫丹的含量,计算土壤对硫丹的吸附量.

(3)吸附剂用量的影响

分别称取供试土壤样品 1、2、3、4、5、6、8、10 g,加入 25 mL 初始浓度为 1.2 mg·L^{-1}的硫丹溶液,在 25℃振荡吸附 12 h,离心分离,测定上清液中硫丹的含量,计算土壤对硫丹的吸附量.

1.3.4 样品处理与测定

土壤中硫丹的提取在赵振华等[18]和 Mani 等[19]方法的基础上加以改进. 试样溶液在4 500 r·min^{-1}离心 5 min,滤液完全转移至分液漏斗,加入 10% 的 NaCl 溶液 100 mL,分别用 30、30 和 20 mL 石油醚振荡提取 3 次,每次振摇 5 min 以上,静置分层. 合并 3 次提取的石油醚相,经无水 Na_2SO_4 柱脱水后转移至旋蒸瓶,40℃水浴减压浓缩至近干,加入 2 mL 石油醚旋涡振荡溶解,再转移至预先活化的 Florisil 固相萃取小柱,用 10 mL 正己烷淋洗,收集流出液,氮气吹干,准确加入 2 mL 正己烷,涡旋振荡溶解,供气相色谱分析.

用 Agilent-6890N 气相色谱仪(配电子捕获检测器)测定硫丹含量. 色谱柱:DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱. 柱温:初始温度 80℃,保持 0.5 min; 以 35 ℃·min^{-1}升至 160℃,保持 1 min; 以 8 ℃·min^{-1}升至 200℃,保持 1 min; 以 3 ℃·min^{-1}升至 240℃,保持 6 min. 检测器温度:280℃; 进样口温度:250℃; 载气:氮气(99.999%), 流速为 2 mL·min^{-1}; 尾吹 25 mL·min^{-1}. 进样量为 1 μL,不分流进样. 测得 α-, β-硫丹的检测限分别为 0.489 mg·L^{-1} 和 0.424 mg·L^{-1},2 种化合物在 6 个加标水平的平均回收率分别为 99.8% 和 92.7%,相对标准偏差(RSD)分别为 6.91% 和 6.03%.

2 结果与讨论

2.1 紫色土对硫丹的吸附特征

2.1.1 吸附动力学特征

图 2 表示紫色土吸附硫丹的动力学曲线.

从图 2 中可以看出,紫色土对 α-, β-硫丹都存在快吸附和慢吸附两个过程,在达到最大吸附量后逐渐趋于吸附平衡. 但是,在吸附初期(前 3 h 内),

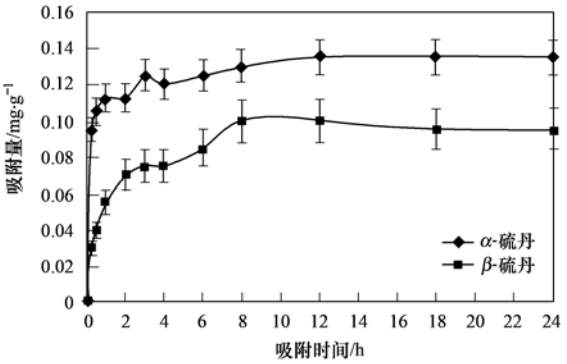

图 2 吸附动力学曲线

Fig. 2 Adsorption kinetic curves

α-硫丹吸附量的上升比 β-硫丹快得多,在 12 h 时达到最大吸附量(0.135 mg·g^{-1}),而 β-硫丹在 8 h 时达到最大吸附量(0.100 mg·g^{-1}),这可能与 β-硫丹更容易和土壤结合有关. Ashraf 等[12]发现,在前 2 h 内冲积土吸附硫丹的速度较快,5 h 时 α-, β-硫丹都达到吸附平衡,也存在快吸附和慢吸附两个过程,与本研究的结果基本一致. 黏土矿物和土壤有机质中存在很多吸附位点,在土壤吸附农药中发挥着重要作用[20],农药主要通过氢键和范德华力作用被吸附到土壤胶体表面. 吸附刚开始时,土壤胶体表面未被占据的吸附位点较多,由于硫丹是疏水性有机物,在疏水作用下吸附速率相对较快[12, 21],使得 α-, β-硫丹在前 3 h 的吸附量快速增加,表现为快速的物理吸附过程; 随着吸附作用的进行,土壤胶体中剩余的吸附位点越来越少,吸附速率也随之下降; 当土壤胶体的吸附位点被全部占据时,吸附达到动态平衡,吸附速率保持恒定,有时甚至出现解吸现象[21]. 用吸附动力学模型拟合实验结果,获得如表 1 所示的动力学参数.

从表 1 可以看出,上述 4 种模型均能反映紫色土吸附硫丹的动力学过程. 其中,二级动力学方程的拟合效果最好,获得 α-, β-硫丹的初始吸附速率常数分别为 0.157 mg·(g·min)$^{-1}$ 和 0.115 mg·(g·min)$^{-1}$,α-硫丹的吸附明显快于 β-硫丹. 二级动力学模型假设吸附速率由吸附剂表面未被占据的吸附位点数的平方所决定,吸附位点越多,吸附速率越快. Wadaskar 等[22]发现砂壤吸附 α-, β-硫丹的过程也符合拟二级动力学方程.

2.1.2 吸附热力学特征

图 3 为紫色土对硫丹的吸附等温线. 总体来看,α-, β-硫丹的吸附量均随其平衡浓度的增加而增大,分别在平衡浓度为 0.69 mg·L^{-1} 和 0.89

表 1　紫色土吸附硫丹的动力学参数[1)]

Table 1　Adsorption kinetic parameters of endosulfan in purple soil

动力学方程	α-硫丹			β-硫丹		
	动力学常数		R^2	动力学常数		R^2
二级动力学方程	Q_e = 0.532	h = 0.157	0.996	Q_e = 4.136	h = 0.115	0.997
Elovich 方程	a = 0.110	b = 0.009	0.953	a = 0.055	b = 0.016	0.936
双常数方程	a = −2.212	k_s = 0.076	0.946	a = −2.975	k_s = 0.258	0.907
粒子内部扩散方程	a = −0.001	k_{id} = 3.537	0.853	a = −0.005	k_{id} = 9.921	0.936

1) Q_e 为平衡吸附量(mg·g^{-1})；h 为初始吸附速率常数[mg·(g·min)$^{-1}$]；a、b 和 k_{id} 为模型参数；k_s 为吸附速率常数[mg·(g·min)$^{-1}$]

mg·L^{-1}时达到最大值. 但是,α-硫丹的吸附量在达到最大值后略有下降. 在平衡浓度较低时,α-硫丹的吸附曲线陡度较大,表明紫色土对其具有较强的吸附能力；随着平衡浓度的增加,曲线陡度逐渐变小,直至趋于平缓,表明紫色土对 α-硫丹的吸附趋于饱和. β-硫丹的吸附曲线则始终较为平缓,未出现达到最大吸附量后又下降的现象.

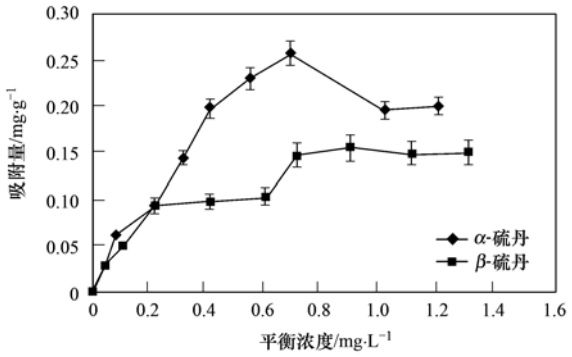

图 3　吸附热力学曲线

Fig. 3　Adsorption thermodynamic curves

用等温吸附模型拟合实验结果,获得如表 2 所示的等温吸附参数. 从中可以看出,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型均可以描述紫色土对硫丹的吸附过程. 比较 R^2,发现 Langmuir 等温吸附模型能更好地描述吸附过程,说明紫色土吸附硫丹以单分子层吸附为主. Kumar 等[11]发现 4 种印度土壤(红壤、砂壤、堆肥土和黏土)对硫丹的吸附过程遵循 Langmuir 吸附模型,认为该吸附可能是由于土壤吸附位点较多、硫丹的初始浓度较低造成的；但 Ashraf 等[12]发现冲积土吸附硫丹的过程符合 Freundlich 等温吸附模型. 由此可见,不同类型的土壤对硫丹表现出不同的吸附特性.

表 2　紫色土对 α-, β-硫丹的等温吸附参数[1)]

Table 2　Isothermal adsorption parameters of endosulfan in purple soil

硫丹	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_{max}/mg·g^{-1}	b	R^2	1/n	K	R^2
α-硫丹	0.257	2.411	0.976	0.889	1.154	0.882
β-硫丹	0.155	6.189	0.983	0.543	1.683	0.945

1) Q_{max} 为最大吸附量；b 为与吸附能有关的常数；1/n 和 K 均为与反应键能有关的经验常数

由 Langmuir 方程获得紫色土对 α-, β-硫丹的最大吸附量分别为 0.257 mg·g^{-1}和 0.155 mg·g^{-1},α-硫丹的最大吸附量高于 β-硫丹. Kumar 等[11]获得黏土、红壤、堆肥土和砂壤对 α-硫丹的最大吸附量分别为 0.370、0.281、0.304 和 0.184 mg·g^{-1},对 β-硫丹分别为 0.184、0.144、0.180 和 0.126 mg·g^{-1}. 与 Kumar 等[11]的研究比较,本研究的紫色土中有机质含量(33.78 g·kg^{-1})明显低于红壤和堆肥土(52.8 g·kg^{-1}和 95.1 g·kg^{-1}),造成紫色土对 α-, β-硫丹的最大吸附量低于这 2 种土壤；紫色土中有机质和黏粉粒含量均高于砂壤,使其对 α-, β-硫丹的吸附量均高于砂壤；β-硫丹的最大吸附量与红壤接近,低于有机质含量较小(22.9 g·kg^{-1})的黏土,这可能与黏土的黏粉粒比高有关[14].

吸附常数能够反映吸附剂与吸附质的亲和力、结合稳定性和吸附质浓度的影响[23]. 从表 2 可以看出,β-硫丹的 K 和 b 值均高于 α-硫丹,说明 β-硫丹与紫色土的亲和能力、结合稳定性均强于 α-硫丹；α-, β-硫丹的 1/n 值分别为 0.889 和 0.543,说明 α-硫丹浓度对吸附能力的影响比 β-硫丹强,在紫色土中表现为优惠型吸附[12]. 在水溶液体系中,土壤矿物上的吸附位点被水分子占据,非离子型有机化合物主要被土壤有机质分配吸附,分配作用的大小与该有机物的溶解度和土壤有机质含量有关[24]. 由于 α-, β-硫丹分子中 O 元素与 C 元素的结合方式不同,使得它们的溶解度不同,25℃时 α-, β-硫丹在水中的溶解度分别为 530 μg·L^{-1}和 280 μg·L^{-1}[25],说明 α-硫丹在水中的溶解度相对较大,与土壤的亲合

力相对较小. 但是,土壤有机质含量越高,对 α-硫丹的吸附分配作用越强[11],因此紫色土对 α-硫丹的吸附量大于β-硫丹,与硫丹在黏土、堆肥土、红壤、砂壤[11]和冲积土[12]中的吸附结果一致.

2.1.3 紫色土对硫丹的吸附机制

考察温度对紫色土硫丹吸附的影响,可获得吸附系数和吸附热力学常数:

$$K_D = \frac{m_{ads}}{m_e} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT\ln K_D \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

式中,K_D 为热力学平衡常数; m_{ads} 和 m_e 分别为吸附平衡时吸附质在固相和液相中的浓度(mg·g^{-1}); ΔH 为焓变(kJ·mol^{-1}); ΔG 为吉布斯自由能变(kJ·mol^{-1}); ΔS 为熵变[J·(mol·K)$^{-1}$]; R 为理想气体常数; T 为绝对温度(K). 将 ΔG 对 T 做线性回归,由式(3)的斜率和截距可分别获得 ΔS 和 ΔH,结果见表3.

表3 紫色土吸附硫丹的吸附系数和热力学常数

Table 3 Adsorption coefficients and thermodynamic constants of endosulfan in purple soil

T/K	α-硫丹				β-硫丹			
	K_D	ΔG/kJ·mol^{-1}	ΔH/kJ·mol^{-1}	ΔS/J·(mol·K)$^{-1}$	K_D	ΔG/kJ·mol^{-1}	ΔH/kJ·mol^{-1}	ΔS/J·(mol·K)$^{-1}$
290	41.11	-8.96			69.59	-10.23		
295	40.38	-9.07			65.67	-10.26		
300	39.00	-9.14			62.16	-10.30		
305	37.71	-9.20	-3.77	17.8	65.67	-10.61	-1.55	29.6
310	35.92	-9.23			65.67	-10.79		
315	36.50	-9.42			65.67	-10.96		
320	35.92	-9.53			62.16	-10.99		

从表3可以看出,紫色土吸附硫丹的 $\Delta G<0$,说明该过程为自发进行的过程,即硫丹容易被紫色土吸附. 通过 ΔG 和 ΔH 可以判断吸附反应的类型. 一般地,物理吸附的 ΔG 在 -20 ~ 0 kJ·mol^{-1},化学吸附的 ΔG 在 -400 ~ -80 kJ·mol^{-1}之间[24, 25]. 根据各温度下紫色土吸附硫丹的 $\Delta H<0$,ΔG 在 -11 ~ -8 kJ·mol^{-1}之间,判断紫色土吸附硫丹主要是放热的物理吸附过程; $\Delta S>0$ 表示硫丹分子在固-液界面的运动更加混乱,有利于紫色土吸附硫丹.

农药在土壤中的吸附机理非常复杂,存在范德华力、氢键、共价键、电荷转移、配体交换和疏水吸附等作用力[26]. 土壤有机质中的腐殖质具有多孔性和大的比表面,硫丹吸附会受有机质含量高低的影响. 硫丹属于非离子型有机化合物,在土壤-水体系中的吸附主要是分配作用,即土壤胶体的吸附位点被水分子和硫丹分子占据的过程[24]. 土壤胶体吸附硫丹主要受疏水键和范德华力的影响,该过程属于物理吸附. 硫丹为极性有机化合物,在土壤-水体系中进行分配作用的同时,硫丹分子中的 O 元素能与水分子中的 H 元素形成氢键,由氢键作用产生的吸附过程属于化学吸附[13]. 因此,紫色土吸附硫丹的过程应当是物理吸附和化学吸附共同作用的结果[27],其中物理吸附占据支配地位.

2.2 硫丹在紫色土中的解吸特征

图4表示紫色土中吸附态硫丹的解吸动力学曲线. 从中可以看出,α-, β-硫丹的保持量均在前 4 h 内迅速下降,随后逐渐趋于平衡. α-硫丹在6 h 时保持量最低,即解吸量最大(0.029 mg·g^{-1}); β-硫丹在4 h 时保持量最低,最大解吸量为 0.017 mg·g^{-1}. Kumar 等[11]指出,砂壤中 α-, β-硫丹在解吸初期速率较快,4 h 左右达到最大解吸量,而黏土和堆肥土在16 h 左右达到最大解吸量. 存在差异的主要原因是土壤有机质含量高低对硫丹的解吸量影响很大,有机质含量越高,土壤保留硫丹的能力越强.

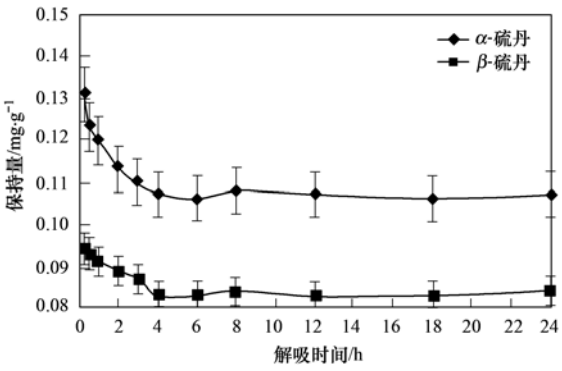

图4 解吸动力学曲线

Fig. 4 Desorption kinetic curves

总体来看,随着解吸时间的增加,α-, β-硫丹的保持量逐渐下降,最大解吸量分别占最大吸附量的 10.5% 和 16.1%. Atasoy 等[14]发现,土耳其黏土对 α-, β-硫丹的最大解吸量分别占最大吸附量的 13%

和 15%，与本研究的结果非常接近. 另外，α-硫丹比 β-硫丹更快达到解吸平衡，这与 β-硫丹与紫色土的亲和能力、结合稳定性均强于 α-硫丹有关，相对不易解吸.

2.3　紫色土吸附硫丹的影响因素

2.3.1　吸附液初始 pH

图 5 表示吸附液初始 pH 对吸附量的影响. 总体来看，当初始 pH < 8 时，α-, β-硫丹的吸附量均随 pH 的升高而缓慢增加；随后 α-硫丹的吸附量快速下降，β-硫丹的吸附量略微下降. 这是因为当 pH > 8 时，硫丹会水解生成硫丹硫酸酯，使得硫丹的浓度下降，吸附量也随之下降. Kumar 等[11]指出在 pH < 1.5 时 α-, β-硫丹几乎不被黏土、堆肥土、红壤和砂壤吸附，在 pH 为 6 ~ 8 时硫丹吸附量迅速增加，此结果与刘济宁等[28, 29]的报道一致，表明中性条件更有利于土壤吸附硫丹.

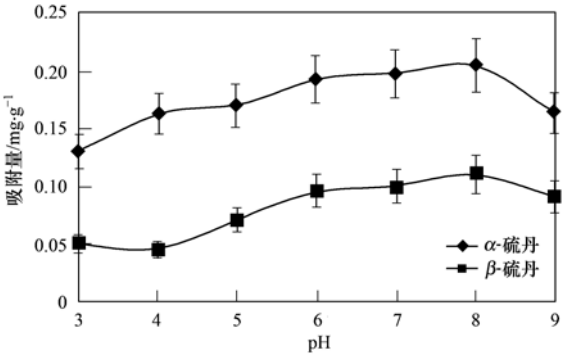

图 5　吸附液初始 pH 对紫色土吸附硫丹的影响

Fig. 5　Effects of initial pH of adsorption solution on the adsorption

2.3.2　温度

图 6 表示温度对吸附量的影响. 从中可以看出，温度对紫色土吸附硫丹的影响不明显，α-, β-硫丹的吸附量随温度变化差异不大，分别在 310 K 和 300 K 时达到最大吸附量. 由于紫色土吸附硫丹是放热反应，温度过高会抑制放热反应的进行，因此温度在达到一定值后再升高时，硫丹的吸附量反而略有下降. Ke 等[30]研究发现，较低的温度（如 20℃）有利于养殖池底泥吸附硫丹，但温度对底泥吸附硫丹的影响不大. 尽管温度对物质的热运动有影响，由于紫色土对硫丹的物理吸附作用较强，造成温度对吸附的影响不明显，表 3 中不同温度下 ΔG 值的微小变化也印证了这一结果. Ali 等[31]也发现温度对堆肥土吸附硫丹的影响不明显，在 28 ~ 30℃时达到最大吸附量.

2.3.3　吸附剂用量

吸附剂用量对紫色土吸附硫丹的影响见图 7.

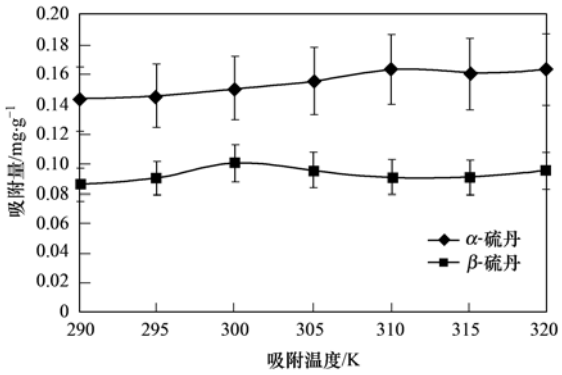

图 6　温度对紫色土吸附硫丹的影响

Fig. 6　Effects of temperature on adsorption

从中可以看出，吸附剂用量对 α-, β-硫丹吸附量的影响都不大. 吸附初期，α-, β-硫丹的吸附量均随吸附剂用量的增加而增大，分别在吸附剂用量为 5 g 和 4 g 时达到最大. 这是因为在吸附剂用量较低时，吸附剂的吸附位点少，硫丹浓度相对较大，吸附未达到饱和，所以随着吸附剂用量的增加，吸附量呈上升趋势；当吸附剂用量达到一定时，吸附达到饱和，再增加吸附剂用量反而造成计算获得的吸附量下降.

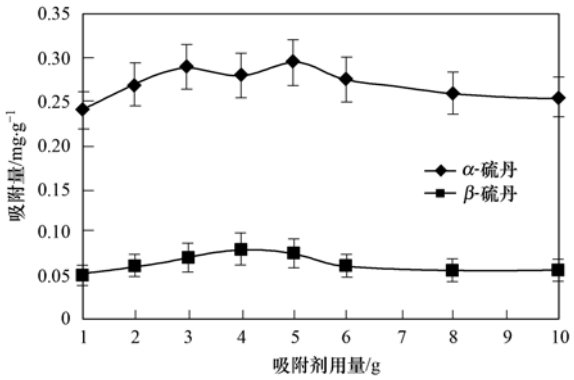

图 7　吸附剂用量对吸附硫丹的影响

Fig. 7　Effects of adsorbent amount on the adsorption

3　结论

（1）二级动力学方程能够很好地描述紫色土吸附硫丹的动力学过程，α-, β-硫丹的初始吸附速率常数分别为 0.157 mg·(g·min)$^{-1}$ 和 0.115 mg·(g·min)$^{-1}$.

（2）Langmuir 模型能够很好地描述紫色土吸附硫丹的热力学过程，α-, β-硫丹的最大吸附量分别为 0.257 mg·g^{-1}和 0.155 mg·g^{-1}，吸附能力的差异与 α-, β-硫丹的分子结构和土壤有机质含量有关. 紫色土吸附硫丹以单分子层吸附为主，为放热的物理化学吸附，但以物理吸附为主.

（3）紫色土吸附的 α-, β-硫丹分别在 6 h 和 4 h

时达到最大解吸量,分别为 0.029 $mg \cdot g^{-1}$ 和 0.017 $mg \cdot g^{-1}$,分别占最大吸附量的 10.5% 和 16.1%. α-, β-硫丹的解吸特征差异与它们和紫色土的亲和能力、结合稳定性有关.

(4)在本研究所设条件下,吸附液初始 pH 对紫色土吸附硫丹的影响较大,温度和吸附剂用量的影响相对较小.

参考文献:

[1] 杨峻,张文君. 硫丹的生产使用现状及管理动态[J]. 农药科学与管理, 2011, **32**(10): 6-9.

[2] 秦晶, 高甫威, 谢慧君. 表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4251-4256.

[3] Jia H L, Li Y F, Wang D G, *et al*. Endosulfan in China 1-gridded usage inventories [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009, **16**(3): 295-301.

[4] Jia H L, Sun Y Q, Li Y F, *et al*. Endosulfan in China 2-emissions and residues[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009, **16**(3): 302-311.

[5] Walse S S, Scott G I, Ferry J L. Stereo-selective degradation of aqueous endosulfan in modular estuarine mesocosms: Formation of endosulfan γ-hydroxycarboxylate[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, **5**(3): 373-379.

[6] 秦晶. 硫丹对土壤微生物的影响及微生物耐受机制和降解性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.

[7] Siddique T, Okeke B C, Arshad M, *et al*. Enrichment and isolation of endosulfan-degrading microorganisms[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, **32**(1): 47-54.

[8] Tariq M I, Afzal S, Hussain I. Degradation and persistence of cotton pesticides in sandy loam soils from Punjab, Pakistan[J]. Environmental Research, 2006, **100**(2): 184-196.

[9] Jia H L, Liu L Y, Sun Y Q, *et al*. Monitoring and modeling endosulfan in Chinese surface soil[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(24): 9279-9284.

[10] 朱鲁生, 于建垒, 李光德, 等. 硫丹环境毒理研究进展[J]. 环境科学进展, 1996, **4**(1): 41-49.

[11] Kumar M, Philip L. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils [J]. Chemosphere, 2006, **62**(7): 1064-1077.

[12] Ashraf M, Sherazi S H, Nizamani S M, *et al*. Adsorption behavior of endosulfan on alluvial soil[J]. Journal of Chemical Society of Pakistan, 2012, **34**(2): 505-512.

[13] Rauf N, Tahir S S, Kang J H, *et al*. Equilibrium, thermodynamics and kinetics studies for the removal of alpha and beta endosulfan by adsorption onto bentonite clay[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **192**: 369-376.

[14] Atasoy A D, Mermut A R, Kumbur H, *et al*. Sorption of alpha and beta hydrophobic endosulfan in a vertisol from southeast region of Turkey [J]. Chemosphere, 2009, **74**(11): 1450-1456.

[15] Awasthi N, Manickam N, Kumar A. Biodegradation of endosulfan by a bacterial coculture [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1997, **59**(6): 928-934.

[16] 张祖麟, 洪华生, 陈伟琪, 等. 闽江口水、间隙水和沉积物中有机氯农药的含量[J]. 环境科学, 2003, **24**(1): 117-123.

[17] 赵景波, 贺秀斌, 邵天杰. 重庆地区紫色土和紫色泥岩的物质组成与微结构研究[J]. 土壤学报, 2012, **49**(2): 212-219.

[18] 赵振华, 吴玉, 蒋新, 等. 低分子量有机酸对红壤中硫丹释放动力学的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 3077-3081.

[19] Mani A, Hameed S S, Ramalingam S, *et al*. Effect of rhamnolipid potential on biodegradation of endosulfan by *Pseudomonas aeruginosa* in batch studies [J]. Journal of Bioscience and Technology, 2011, **2**(3): 268-278.

[20] 刘维屏, 季蕾. 农药在土壤-水环境中归宿的主要支配因素——吸附和脱附[J]. 中国环境科学, 1996, **16**(1): 25-30.

[21] Herbes S E. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulate phases in natural waters[J]. Water Research, 1977, **11**(6): 493-496.

[22] Wadaskar J V, Ekhe1 J D, Kale S P. Adsorption-desorption of HCH and endosulfan on a soil[J]. Environmental Technology, 2006, **27**(9): 1011-1017.

[23] 施海燕, 张青, 周亮亮, 等. 液相色谱法测定抗体与对硫磷、异丙威及其竞争原的吸附常数[J]. 分析化学, 2014, **42**(1): 131-135.

[24] 张立超. 腐殖质对粘土矿物吸附有机污染物的影响研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.

[25] Cerrillo I, Granada A, López-Espinosa M J, *et al*. Endosulfan and its metabolites in fertile women, placenta, cord blood, and human milk[J]. Environmental Research, 2005, **98**(2): 233-239.

[26] 刘松长, 李继睿, 何文. 农药在土壤环境中的吸附-解吸作用[J]. 广东化工, 2007, **34**(11): 101-103, 117.

[27] 李太魁, 王小国, 朱波. 紫色土可溶性有机碳的吸附-解吸特征[J]. 农业环境科学学报, 2012, **31**(4): 721-727.

[28] 刘济宁, 周林军, 石利利, 等. 硫丹及硫丹硫酸酯的土壤降解特性[J]. 环境科学学报, 2008, **30**(12): 2484-2490.

[29] 刘济宁, 周林军, 吕凤兰, 等. 硫丹在土壤中的降解特性与污染修复模拟研究[J]. 中国科学: 化学, 2012, **42**(8): 1242-1251.

[30] Ke C L, Gan J L, Chen J W, *et al*. Influence of pH, ionic strength and temperature on adsorption of endosulfan to the aquaculture pond sediments [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012, **12**(21A): 3853-3858.

[31] Ali M, Kazmi A A, Ahmed N. Study on effects of temperature, moisture and pH in degradation and degradation kinetics of aldrin, endosulfan, lindane pesticides during full-scale continuous rotary drum composting[J]. Chemosphere, 2014, **102**(1): 68-75.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 9

Sep. 15, 2015

CONTENTS

Estimation of $PM_{2.5}$ Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations ····· XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)

Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in $PM_{2.5}$ in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon ····· DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, *et al.* (3128)

Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in $PM_{2.5}$ and Gas-Particle Partitioning in Qingdao ····· ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, *et al.* (3135)

Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing ····· HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, *et al.* (3144)

Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015 ····· CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, *et al.* (3150)

Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai ····· WANG Hong-li (3159)

Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter ····· CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, *et al.* (3168)

A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery ····· GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, *et al.* (3175)

Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu ····· YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, *et al.* (3186)

Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei ····· YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, *et al.* (3194)

Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island ····· WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, *et al.* (3203)

Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area ····· LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, *et al.* (3212)

Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}C_{DIC}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River ····· HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, *et al.* (3220)

Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City ····· ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, *et al.* (3230)

Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China ····· CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, *et al.* (3238)

Physiological Effect of *Vallisneria natans* Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol ····· HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, *et al.* (3248)

Effects of Algicidal Substance on *Phaeocystis globosa* and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment ····· YANG Qiu-chan, ZHAO Ling, YIN Ping-he, *et al.* (3255)

Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions ····· LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, *et al.* (3262)

Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts ····· LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, *et al.* (3269)

Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes ····· ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, *et al.* (3278)

Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results ····· LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, *et al.* (3285)

Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water ····· WU Yue, WU Chun-de, LIU Lü-gang, *et al.* (3292)

XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment ····· WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, *et al.* (3298)

AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries ····· SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, *et al.* (3304)

Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production ····· QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, *et al.* (3311)

A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggery Wastewater ····· SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, *et al.* (3319)

Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System ····· KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, *et al.* (3329)

Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community ····· ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, *et al.* (3339)

Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducting Anaerobic Ammonium Oxidation ····· LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, *et al.* (3345)

Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge ····· LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, *et al.* (3352)

Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An *In-situ* Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River ····· SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, *et al.* (3358)

Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH_4 and N_2O Emission from Double-Season Rice Paddy Field ····· FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, *et al.* (3365)

Characteristics of N_2, N_2O, NO, CO_2 and CH_4 Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil ····· CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, *et al.* (3373)

Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau ····· CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, *et al.* (3383)

Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region ····· GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, *et al.* (3393)

Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During *In-situ* Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia ····· NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, *et al.* (3401)

Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification ····· HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, *et al.* (3411)

Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jianghan Plain: A Case Study of Qianjiang City ····· WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, *et al.* (3422)

Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain ····· LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)

Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China ····· NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, *et al.* (3438)

Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment ····· GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, *et al.* (3447)

Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil ····· LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, *et al.* (3457)

Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil ····· ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, *et al.* (3464)

Influence of *Mirabilis jalapa* Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil ····· JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, *et al.* (3471)

Al^{3+} Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi ····· WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, *et al.* (3479)

Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China ····· YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, *et al.* (3486)

Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing ····· SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, *et al.* (3493)

Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables ····· LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, *et al.* (3501)

Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V_2O_5-WO_3/TiO_2 Catalyst and Activated Carbon ····· REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, *et al.* (3508)

Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services ····· LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, *et al.* (3515)

Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China ····· JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, *et al.* (3522)

Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil ····· SI You-bin, WANG Juan (3533)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　刘　毅　汤鸿霄　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环 境 科 学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2015 年 9 月 15 日　第 36 卷　第 9 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 36　No. 9　Sep. 15, 2015

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

中国标准刊号：ISSN 0250-3301 / CN 11-1895/X　　**国内邮发代号**：2-821

国 内 定 价：120.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国 内 外 公 开 发 行