

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

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

我国 18 种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究

冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽*

(西北农林科技大学资源环境学院,杨凌 712100)

摘要: 硒在土壤中的环境化学行为及其生物有效性在很大程度上受到吸附解吸作用的影响,土壤对硒的吸附解吸因为土壤理化性质的不同差异很大. 本文采用批量吸附实验,选择土壤性质差异较大的我国 18 种农田土壤,探讨了土壤 pH、无定形铁铝氧化物、有机质和机械组成等对 SeO_4^{2-} 吸附的影响. 结果表明,18 种土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附均是一个先快后慢的过程,在 24 h 达到吸附平衡;二级动力学方程为描述 SeO_4^{2-} 吸附的最佳模型($R^2 > 0.976$),18 种土壤对 SeO_4^{2-} 吸附大多符合 Freundlich 模型($R^2 > 0.842$);土壤对 SeO_4^{2-} 吸附量与 pH 值($P < 0.01$)、碳酸盐含量($P < 0.05$)呈显著负相关,而与无定型铁、铝含量($P < 0.01$)及有机质含量($P < 0.05$)呈正相关;18 种土壤对 SeO_4^{2-} 吸附的固液分配系数(K_d 值)均很低($0.99 \sim 18.18 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$);土壤 SeO_4^{2-} 解吸率均大于 80%,表明吸附是可逆的;土壤吸附 SeO_4^{2-} 的低 K_d 值和高解吸率反映了硒酸盐易迁移淋溶的特性,这应当在区域环境硒的评价和调控中受到关注.

关键词: 硒酸盐; 土壤; 吸附; 解吸; 理化性质

中图分类号: X131; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3160-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.08.043

Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties

FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, HUANG Jie, LIANG Dong-li*

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The environmental behavior and bioavailability of selenium (Se) in soils are greatly affected by its adsorption on soil components, which are largely discrepant with the different physicochemical properties of soils. 18 kinds of farmland soils with various physicochemical properties in China were used in batch adsorption experiments in this study to explore the influences of soil pH, amorphous iron, aluminum oxides, organic matter and mechanical composition on the adsorption of SeO_4^{2-} . The results showed that the adsorption of SeO_4^{2-} on 18 soils was an initially fast phase followed by a slow process, during which the adsorption equilibrium was reached at 24 h. Second-order kinetic model($R^2 > 0.976$) and Freundlich isothermal model($R^2 > 0.842$) were the fittest for most of the adsorption process. SeO_4^{2-} adsorption capacity of soil was negatively correlated with soil pH value ($P < 0.01$) and the content of carbonate ($P < 0.05$), while positively correlated with the content of amorphous iron, aluminum oxides ($P < 0.01$) and organic matter content ($P < 0.05$). The partition coefficient of solid to liquid (K_d values) of SeO_4^{2-} in adsorption process for all the 18 soil types were very low and without big differences($0.99 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 18.18 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). The desorption rates for all tested soils were above 80%, which indicated the reversibility of SeO_4^{2-} adsorption in soil. It was inferred from the above that the low K_d and high desorption rate reflected that selenate was featured by easy migration and leaching in soil, which should be emphasized in the regional evaluation and regulation of Se level.

Key words: selenate; soil; adsorption; desorption; physicochemical properties

硒存在于地壳、岩石、硫化矿物和土壤中^[1], 是人和动物必需的微量元素^[2], 具有抗癌抗衰老的功效^[3], 通过日常饮食来提高硒摄入量被认为是一种安全有效的途径^[4]. 但植物含硒量不仅与土壤的总硒量有关, 还与硒的有效性有关^[5]. 而土壤组分对硒的吸附会影响硒的移动性和有效性, 因此有关硒在土壤中吸附的研究也备受关注^[6].

土壤中硒的移动性、生物有效性和毒性与其价态有关, SeO_4^{2-} 是作物吸收硒的主要形式, 也是造成硒中毒的主要原因^[7]. 目前有关 SeO_4^{2-} 在诸如针

铁矿、无定型铁氧化物、水合氧化铝等铁铝氧化物中的吸附行为报道较多^[8~10], 有研究指出 SeO_4^{2-} 与固相表面形成了外层和内层复合物, pH、离子强度和表面电荷等都影响其吸附行为^[11]. 但土壤是一个多相非均质的复合体系, 在单一体系中得出的结论可能因其他组分的存在产生一定程度的变异^[12].

收稿日期: 2016-01-30; 修订日期: 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171379, 41571454)

作者简介: 冯璞阳(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: fengpuyang@nwsuaf.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: dlli@nwsuaf.edu.cn

因此针对硒酸盐在实际土壤中吸附解吸行为的研究对了解硒在土壤中化学行为及其归趋具有重要的意义.

外源硒进入土壤后,其形态会因一系列物理化学反应而改变,且会与土壤中的有机离子、无机离子结合,这些过程受到土壤 pH、铁锰氧化物、CaCO₃ 含量、有机质含量、黏土矿物成分、离子强度、各种含氧阴离子等因素的影响^[13,14]. 有研究发现土壤对 SeO₄²⁻ 的吸附量随溶液 pH 的升高而降低^[15,16],土壤的黏粒含量影响 SeO₄²⁻ 吸附^[17]. 鉴于不同类型的土壤本身在组成、性质上存在差异会影响到硒酸盐的吸附行为^[18],本文选择理化性质不同的我国 18 种农田土壤,探讨土壤理化性质对 SeO₄²⁻ 吸附解吸行为的影响,旨在为进一步研究硒在土壤中迁移转化提供依据,也为生产中通过施硒肥的外源调控措施来提高低硒地区土壤硒的有效性提供帮助.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤为我国 16 个省份的 18 种土壤,采用多点取样法采集耕层(0 ~ 20 cm)土壤,风干,过 0.15 mm 筛备用. 实验选用分析纯试剂,硒为硒酸钠(Na₂SeO₄),均使用 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液作为背景电解质配制硒,以保证溶液离子强度恒定.

土壤理化性质按照常规方法测定^[19]:pH 值水土比为 1:1 无二氧化碳水浸提,pH 计测定;碳酸盐含量用 CO₂ 气量法;土壤有机质用重铬酸钾外加热法;无定形铁、铝含量用草酸-草酸铵浸提 ICP-AES 测定;CEC 含量用醋酸铵浸提火焰光度计测定;导电仪测定 EC;激光粒度仪测定土壤粒度;土壤总硒用 HNO₃ + HClO₄ (3 + 2) 法进行消解,北京吉天 AFS-930 双道原子荧光光度计测定. 结果见表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Basic physicochemical property of tested soils

采样地点	土壤类型	pH	碳酸盐含量 /g·kg ⁻¹	有机质 /g·kg ⁻¹	CEC /cmol·kg ⁻¹	EC /S·m ⁻¹	无定形铁 /g·kg ⁻¹	无定形铝 /g·kg ⁻¹	黏粒/%	粉砂/%	总硒 /μg·g ⁻¹
云南	赤红土	5.43	0.29	28.76	11.10	155.35	1.97	2.52	29.3	42.4	0.330
湖南	红壤	4.89	0.34	16.30	10.85	61.60	1.71	1.33	28.0	51.2	0.516
山东	潮土	8.50	66.50	7.75	36.57	221.00	0.92	0.40	18.5	73.6	0.232
江西	红壤	5.77	0.58	11.95	8.70	64.00	1.76	1.31	36.3	62.0	0.516
河北	潮土	8.34	30.30	6.40	8.12	146.00	1.08	0.39	18.8	52.7	0.222
甘肃	淤灌土	7.91	81.40	14.24	11.23	230.50	1.67	0.80	20.6	65.1	0.376
杨凌	壤土	8.14	118.00	8.53	23.34	178.50	1.20	0.40	39.6	57.8	0.531
新疆	灰漠土	8.25	32.50	18.94	25.25	205.00	1.19	0.47	18.9	64.6	0.119
安徽	黄棕壤	6.55	1.24	16.19	19.08	85.15	2.34	1.24	40.3	59.2	0.308
江苏	乌桕土	6.82	0.66	51.35	26.20	263.00	2.43	1.58	11.1	61.6	0.360
辽宁	棕壤	5.74	0.69	21.22	12.19	82.40	2.14	0.97	18.7	67.4	0.740
黑龙江	黑土	6.61	0.78	30.34	28.59	58.90	1.96	1.83	42.1	57.0	0.414
重庆	紫色土	6.34	0.65	15.71	21.34	69.75	2.14	1.80	16.8	53.8	0.225
吉林	黑土	7.09	1.99	32.44	31.11	99.25	1.84	1.85	19.9	69.2	0.447
天津	滨海盐土	8.23	118.00	22.15	24.67	161.00	1.60	0.64	11.1	44.9	0.303
山西	褐土	8.19	59.70	20.53	16.80	220.00	1.10	0.29	20.2	67.6	0.382
内蒙	栗钙土	8.51	28.00	16.17	11.61	14.55	0.72	0.56	27.1	72.3	0.253
河南	潮土	8.26	81.00	9.78	16.01	124.80	0.94	0.48	12.8	49.6	0.295

1.2 吸附实验

1.2.1 吸附动力学

称取1.000 0 g供试土壤于 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,分别加入 3 mg·L⁻¹ 的硒溶液 10 mL,在 (25 ± 1)℃ 的恒温振荡机中以 220 r·min⁻¹ 振荡,分别在 0、0.25、0.5、1、2、4、8、16 和 24 h 取样,以 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液测定硒浓度,以上处理各重复 3 次.

1.2.2 吸附等温线

称取1.000 0 g供试土壤于 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,分别加入 0、1、2、3、4、5、6 mg·L⁻¹ 的

硒溶液 10 mL,在 (25 ± 1)℃ 的恒温振荡机中以 220 r·min⁻¹ 振荡至平衡后,4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液测定硒浓度,每个处理重复 3 次.

1.3 解吸实验

吸附实验结束后彻底弃去残留液,向离心管中加入 10 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液,振荡 24 h [(25 ± 1)℃,220 r·min⁻¹] 后离心 (4 000 r·min⁻¹, 10 min),取上清液待测.

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010、IBM SPSS Statistics 20 进行数据处理和统计分析,用 Origin 9.0 软件进

行拟合,相关分析模型及计算公式如下所示.

1.4.1 硒吸附量的计算

$$S = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m}$$

式中, S 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_0 为初始溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为吸附平衡溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, mL ; m 为称取土壤的质量, g .

1.4.2 硒解吸率的计算

$$D = c \times V/m$$

式中, D 为解吸量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c 为解吸平衡溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积, mL ; m 为称取土壤的质量, g .

$$W = D/S \times 100$$

式中, W 为解吸率, %; D 为解吸量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; S 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.4.3 K_d 值

$$K_d = S/c_e$$

式中, K_d 为固液分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; S 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_e 为吸附平衡溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.4.4 动力学模型

Elovich 模型: $S_t = A + B \ln(t)$

双常数模型: $\ln(S_t) = A + B \ln(t)$

抛物线模型: $S_t = A + Bt^{1/2}$

一级动力学方程: $\ln(S_{e1} - S_t) = \ln S_{e1} - k_1 t$

二级动力学方程: $t/S_t = 1/(k_2 S_{e2}^2) + (1/S_{e2})t$

式中, S_t 为 t 时刻土壤对硒的表观吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; t 为振荡时间, h ; A 为通过拟合得到的模型参数, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; B 为通过拟合得到的模型参数, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h})^{-1}$; S_{e1} 、 S_{e2} 为一级动力学方程和二级动力学方程拟合达到平衡时土壤对硒的表观吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_1 为一级表观吸附速率常数, h^{-1} ; k_2 为二级表观吸附速率常数, $\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$.

1.4.5 等温线模型

Langmuir 等温线: $c_e/S = 1/(K_1 S_m) + c_e/S_m$

Freundlich 等温线: $S = K_f c_e^{1/n}$

式中, c_e 为吸附平衡溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; S 为吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_1 值表征了吸附键能的大小, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; S_m 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_f 表示土壤的吸附能力, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; $1/n$ 表征吸附强度.

2 结果与分析

2.1 吸附动力学

按照土壤的 pH 值,将其分为 $\text{pH} < 6.5$ 、 $6.5 <$

$\text{pH} < 7.5$ 、 $\text{pH} > 7.5$ 这 3 个部分作图. 由图 1 可看出,不同土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附随时间的改变可分为两个阶段,第一阶段为快速吸附阶段(前 6 h),其表观吸附量随时间的增加迅速升高;第二阶段为慢速吸附阶段(6 ~ 24 h),该过程中吸附速率逐渐下降,

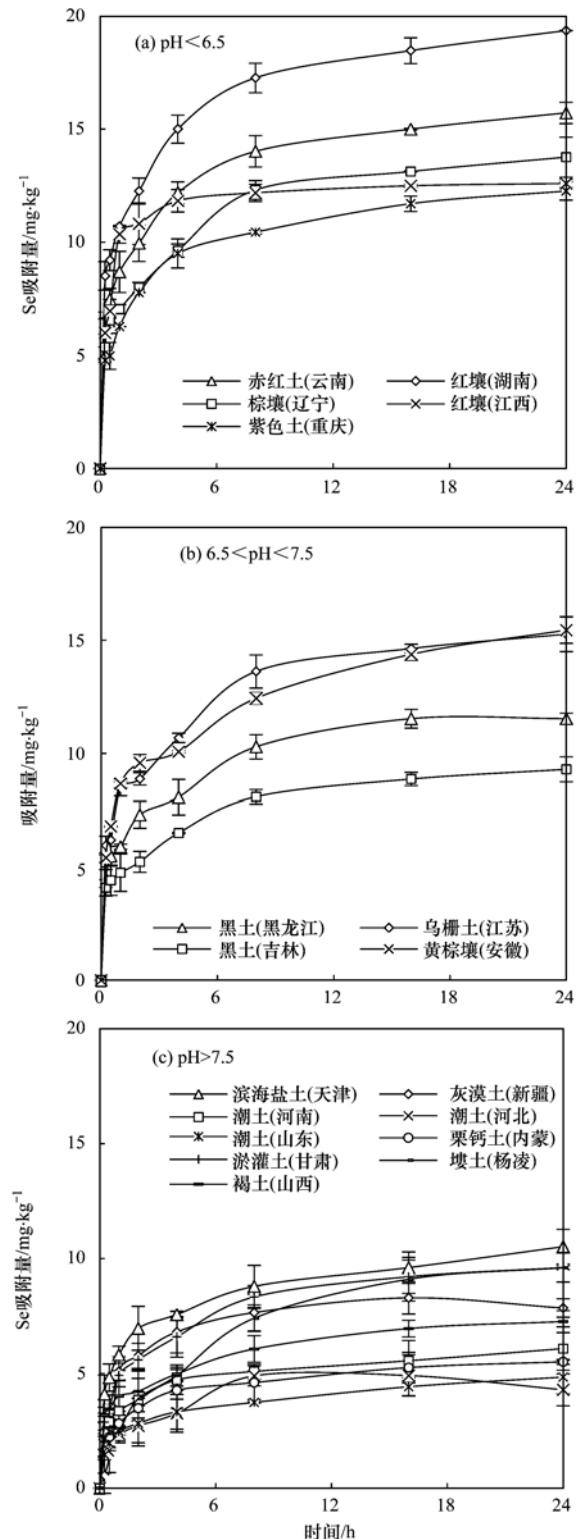


图 1 18 种土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附平衡曲线

Fig. 1 SeO_4^{2-} adsorption equilibrium curves on 18 kinds of soil

18 种土壤均在 24 h 基本达到吸附平衡.

用 1.4.4 节中的 5 种动力学模型对吸附平衡的数据进行拟合,结果发现抛物线模型、一级动力学方程和二级动力学方程均对其拟合效果较好(表 2).从相关系数(R^2)的比较可知,二级动力学方程

能够更好地描述土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附动力学特征.拟合得到的 18 种土壤 SeO_4^{2-} 的表观吸附量(S_{e2})最大为湖南红壤;河北潮土吸附 SeO_4^{2-} 的二级表观吸附速率常数值(k_2)最大,这均与实际观察到的结果相一致(图 1).

表 2 SeO_4^{2-} 吸附动力学各模型参数

土壤	抛物线模型			一级动力学方程			二级动力学方程		
	A	B	R^2	S_{e1}	k_1	R^2	S_{e2}	k_2	R^2
云南赤红土	4.88	2.65	0.799	13.69	1.31	0.859	15.92	0.086	0.997
湖南红壤	6.01	3.26	0.799	16.86	1.31	0.859	19.61	0.070	0.997
山东潮土	1.14	0.85	0.874	4.04	0.96	0.879	4.87	0.188	0.991
江西红壤	5.54	1.92	0.582	12.01	2.04	0.975	12.71	0.292	1.000
河北潮土	1.30	0.84	0.769	4.36	0.77	0.826	4.59	0.379	0.987
甘肃淤灌土	2.17	1.79	0.876	8.55	0.74	0.904	9.85	0.098	0.995
杨凌壤土	0.82	1.98	0.968	9.23	0.24	0.939	10.26	0.044	0.976
新疆灰漠土	1.56	1.69	0.731	7.84	0.68	0.964	8.55	0.084	0.982
安徽黄棕壤	4.14	2.63	0.846	12.72	1.29	0.857	15.60	0.065	0.992
江苏乌桕土	4.09	2.70	0.845	13.33	1.00	0.854	15.60	0.071	0.996
辽宁棕壤	3.79	2.40	0.841	11.90	1.06	0.833	14.03	0.080	0.995
黑龙江黑土	3.23	2.05	0.838	10.15	1.08	0.848	11.90	0.099	0.996
重庆紫色土	3.37	2.15	0.832	10.83	0.98	0.893	12.45	0.096	0.997
吉林黑土	2.63	1.59	0.838	7.88	1.20	0.792	9.48	0.115	0.995
天津滨海盐土	3.10	1.74	0.812	8.84	1.36	0.883	10.50	0.115	0.994
山西褐土	2.11	1.22	0.833	5.99	1.49	0.800	7.37	0.147	0.994
内蒙栗钙土	1.57	0.95	0.823	4.80	1.06	0.861	5.58	0.214	0.996
河南潮土	1.70	1.04	0.808	5.23	1.16	0.918	6.08	0.200	0.995

2.2 吸附等温线

由图 2 可以看出,当初始浓度小于 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,18 种土壤 SeO_4^{2-} 吸附量均随外源硒酸盐初始浓度的升高而增大,而当初始浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,土壤 SeO_4^{2-} 吸附量基本无变化.

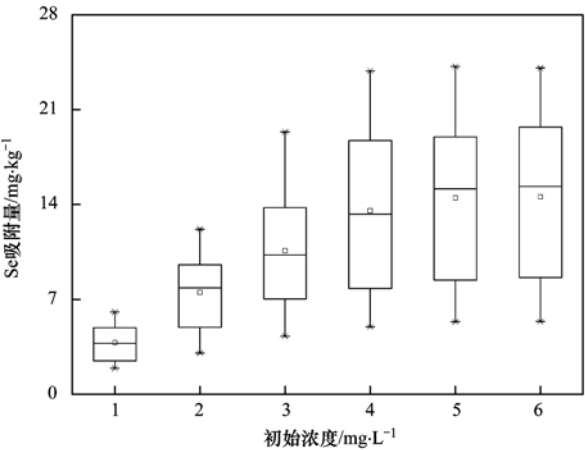


图 2 18 种土壤 SeO_4^{2-} 吸附量

Fig. 2 Adsorption of SeO_4^{2-} on 18 kinds of soil

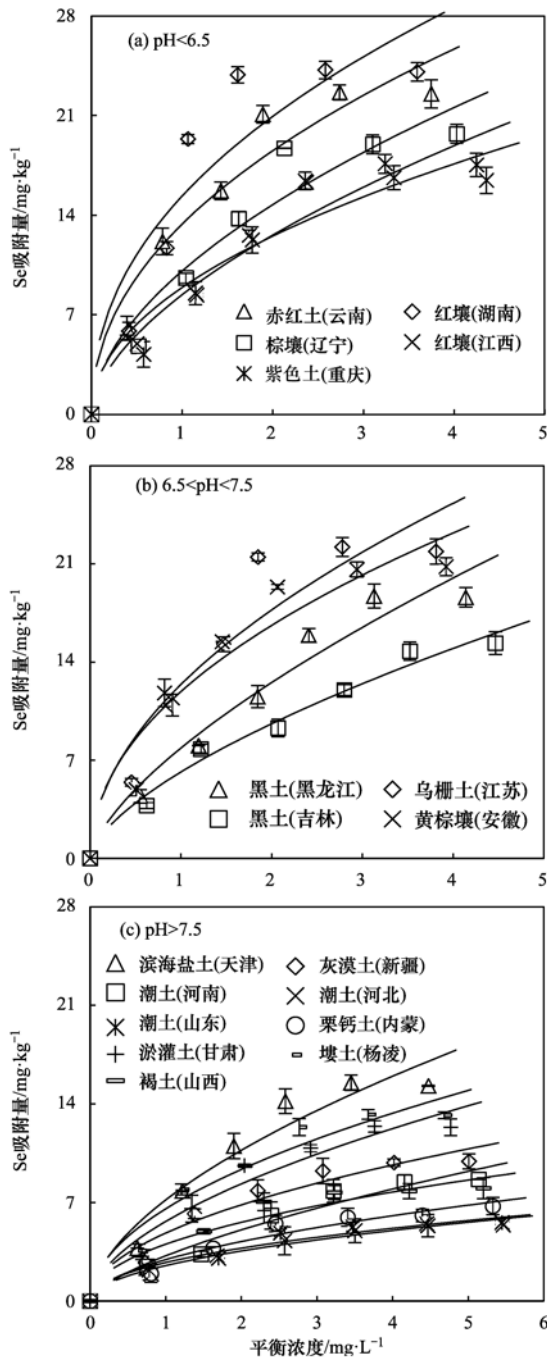
比较图 3 不同土壤的吸附量发现, $\text{pH} < 6.5$ 的吸附量大于 $6.5 < \text{pH} < 7.5$,以 $\text{pH} > 7.5$ 的土壤的吸

附量最小.18 种土壤中以湖南红壤和云南赤红土对 SeO_4^{2-} 的吸附量最大,而山东潮土和河北潮土吸附量最小,前者约为后者的 3.5 倍.

用 2 种等温线模型对吸附平衡的数据进行拟合,结果见表 3.从中可以看出,Langmuir 模型和 Freundlich 模型均能较好地拟合 SeO_4^{2-} 吸附过程,其中有 12 种土壤更符合 Freundlich 模型($R^2 > 0.842$),有 6 种土壤更符合 Langmuir 模型($R^2 > 0.829$),且通过 Freundlich 模型拟合得到的参数 $1/n$ 值均小于 1.

将通过表 3 拟合得到的 18 种土壤的 SeO_4^{2-} 吸附等温线各模型参数,与土壤理化性质进行相关性分析,判定影响 SeO_4^{2-} 吸附量的主要因素,表 4 为相关性分析的结果.

从表 4 可以看出,通过 Freundlich 拟合得到的 K_f 值表示土壤的吸附能力,与 pH ($P < 0.01$)、碳酸盐 ($P < 0.05$) 呈显著负相关,与无定形铁、无定形铝 ($P < 0.01$) 及有机质 ($P < 0.05$) 呈显著正相关.通过 Langmuir 方程拟合得到的 S_m 、 K_l 分别代表了土壤吸附 SeO_4^{2-} 的最大吸附量和吸附强度, S_m 与土壤 pH 值 ($P < 0.01$)、碳酸盐含量 ($P < 0.05$) 呈显著

图3 SeO_4^{2-} 在不同土壤中的吸附等温线Fig. 3 Adsorption isotherm of SeO_4^{2-} on 18 kinds of soil

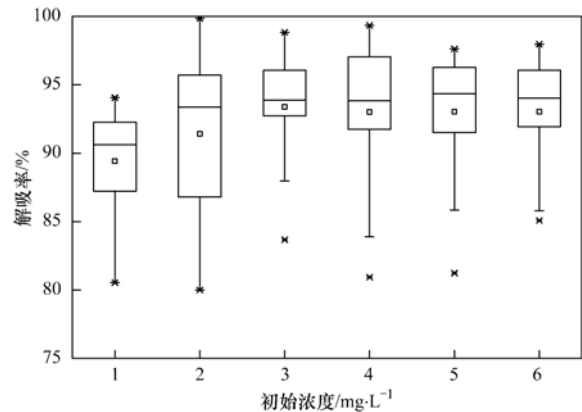
负相关,与无定型铁、铝含量($P < 0.01$)有机质($P < 0.05$)呈正相关; K_1 值则仅与土壤 pH 值呈显著负相关($P < 0.05$)。

2.3 不同土壤中 SeO_4^{2-} 的分配系数(K_d)和解吸

分配系数可以用来评估 SeO_4^{2-} 运移和生物有效性,也用于评价吸附能力,高 K_d 值意味着 SeO_4^{2-} 通过吸附过程被固持,低 K_d 值意味着大量的 SeO_4^{2-} 存在于土壤溶液中,更易迁移被植物利用。18 种土壤

的 SeO_4^{2-} 吸附 K_d 值范围为 $0.99 \sim 18.18 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$,其随着初始 SeO_4^{2-} 浓度的增大而减小(表 5)。在不同的初始浓度下 SeO_4^{2-} 在土壤中的分配系数(K_d)与 pH 值、无定型铁、无定型铝($P < 0.01$)及碳酸盐含量($P < 0.05$)均呈显著相关;除初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 外的所有初始浓度, K_d 值也与有机质呈显著相关($P < 0.05$);而与其他理化性质均无显著相关。

由图 4 可知,所有供试土壤 SeO_4^{2-} 的解吸率均大于 80%。另外,土壤 SeO_4^{2-} 解吸率随加入 SeO_4^{2-} 水平的增加而逐渐增大,在 SeO_4^{2-} 浓度为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理水平时达到最大。在初始浓度较低时, SeO_4^{2-} 解吸率随着初始浓度的升高而增大,但当初始浓度 $\geq 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,解吸率不再随着初始浓度的增加而变化。

图4 18 种土壤 SeO_4^{2-} 解吸率Fig. 4 Desorption rate of SeO_4^{2-} on 18 kinds of soil

3 讨论

本研究发现,二级动力学方程能够较好地描述供试土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附动力学特征(表 2),这与 Yamani 等^[20]对氧化铝纳米晶体吸附硒酸盐的结果相一致,说明 SeO_4^{2-} 吸附速率与其浓度、土壤吸附位点数量的平方有关^[21],且化学吸附是主要限速步骤^[22]。另外,由表 2 可知,用抛物线模型拟合得到的常数 $A \neq 0$,说明该吸附存在一定的离子内扩散过程,且 SeO_4^{2-} 吸附量越高 A 值越大,表明能发生内层吸附的土壤 SeO_4^{2-} 吸附能力较强^[23],外源 SeO_4^{2-} 表现出较低的移动性。此外,18 种土壤对 SeO_4^{2-} 吸附大多符合 Freundlich 模型,这是因为使用 Langmuir 方程时,假定了吸附位的能量都相同,且吸附位均匀地分布在整個表面,分子内或分子间的引力为 0,此假设并不适用于多相非均质的土壤;这与

表 3 SeO_4^{2-} 吸附等温线各模型参数

Table 3 Parameters of isotherms for the adsorption of SeO_4^{2-}

土壤	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	S_m	K_l	R^2	$1/n$	K_f	R^2
云南赤红土	32.92	0.69	0.954	0.59	12.34	0.925
湖南红壤	37.43	0.64	0.829	0.66	13.48	0.815
山东潮土	7.92	0.48	0.949	0.52	2.55	0.926
江西红壤	25.25	0.52	0.926	0.60	8.07	0.930
河北潮土	8.23	0.40	0.979	0.57	2.32	0.964
甘肃淤灌土	22.95	0.29	0.884	0.71	4.84	0.931
杨凌壤土	21.83	0.38	0.907	0.65	5.73	0.908
新疆灰漠土	16.34	0.36	0.896	0.65	4.12	0.892
安徽黄棕壤	33.93	0.49	0.832	0.66	10.43	0.842
江苏乌桕土	37.08	0.47	0.861	0.69	10.95	0.904
辽宁棕壤	35.64	0.36	0.869	0.71	8.82	0.925
黑龙江黑土	43.61	0.21	0.836	0.77	7.20	0.974
重庆紫色土	35.31	0.28	0.830	0.75	7.26	0.937
吉林黑土	30.09	0.24	0.915	0.70	5.79	0.968
天津滨海盐土	30.20	0.28	0.844	0.74	6.15	0.935
山西褐土	12.33	0.42	0.913	0.62	3.43	0.884
内蒙栗钙土	10.93	0.32	0.929	0.64	2.55	0.930
河南潮土	19.01	0.18	0.784	0.73	2.94	0.955

表 4 吸附等温线各模型参数和土壤理化性质的相关性分析¹⁾

Table 4 Correlation between adsorption parameters and soil physicochemical property

土壤理化性质	吸附等温线各模型参数			
	Langmuir 模型		Freundlich 模型	
	S_m	K_l	$1/n$	K_f
pH	-0.772 **	-0.525 *	-0.145	-0.895 **
碳酸盐含量	-0.476 *	-0.337	0.003	-0.547 *
有机质	0.582 *	0.044	0.355	0.478 *
CEC	0.076	-0.31	0.134	0.174
EC	-0.311	0.102	-0.249	-0.193
无定形铁	0.882 **	0.2	0.431	0.798 **
无定形铝	0.769 **	0.27	0.26	0.726 **
黏粒	0.242	0.265	-0.117	0.296
粉砂	0.075	-0.149	0.029	-0.008

1) $n=18$, * 表示在 5% 水平上显著相关($P<0.05$), ** 表示在 1% 水平上显著相关($P<0.01$)

表 5 18 种土壤中 SeO_4^{2-} 吸附的 K_d 值/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 5 The K_d values of selenate adsorption on 18 kinds of soil/ $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$

土壤	初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
	1	2	3	4	5	6
云南赤红土	15.53	15.51	11.00	11.15	8.26	6.01
湖南红壤	14.10	14.08	18.18	14.79	9.38	6.70
山东潮土	2.81	1.79	1.92	1.52	1.20	1.02
江西红壤	9.91	7.23	7.23	6.88	4.98	3.78
河北潮土	2.37	1.92	1.67	1.42	1.23	0.99
甘肃淤灌土	4.65	4.88	4.71	3.72	3.29	2.59
杨凌壤土	5.56	6.55	4.70	4.46	3.60	2.82
新疆灰漠土	3.76	4.49	3.54	3.00	2.44	1.98
安徽黄棕壤	9.68	14.41	10.62	9.39	7.01	5.31
江苏乌桕土	11.92	12.06	10.37	11.62	7.99	5.75
辽宁棕壤	9.27	9.19	8.47	8.78	6.12	4.89
黑龙江黑土	8.03	6.73	6.25	6.61	5.98	4.50
重庆紫色土	7.32	7.42	6.91	6.96	5.44	4.13
吉林黑土	6.05	6.38	4.49	4.29	4.20	3.44
天津滨海盐土	6.02	6.40	5.79	5.49	4.49	3.41
山西褐土	3.20	3.28	3.07	2.38	1.85	1.54
内蒙栗钙土	2.42	2.31	2.24	1.74	1.38	1.26
河南潮土	3.27	2.27	2.54	2.43	2.03	1.68

Sharmasarkar 等^[24]对 10 种煤矿环境土壤吸附硒酸盐的结果相一致,表明 SeO_4^{2-} 吸附于土壤表面多种能量不一致的吸附位点,为不均匀表面吸附^[25]. 通过 Freundlich 模型拟合得到的参数 $1/n$ 值均小于 1 (表 3),表明吸附过程均易发生,为有利吸附^[21].

与 Dhillon 等^[26]的研究相同,本研究发现,18 种土壤对 SeO_4^{2-} 吸附量因土壤理化性质的不同差异很大(图 3),其与 pH 值、 CaCO_3 含量成负相关,与无定形铁和有机质含量成正相关(表 4). 这是因为,在酸性条件下,硒易被土壤氧化物吸附或与有机物络合,而在高 pH 条件时,土壤氧化物和有机质所带的正电荷减少,且土壤溶液中与 SeO_4^{2-} 产生竞争吸附的 OH^- 离子增多^[27],导致吸附量下降. Jordan 等^[28]也发现在酸性环境条件下锐钛矿对 SeO_4^{2-} 吸附量最大,且吸附量随 pH 的升高而下降. 无定形铁是土壤中活性最大的铁氧化物,也是土壤中少数带正电的胶体矿物^[29],硒可与无定形铁形成较稳定的内层配合物^[30],也可与铁的氢氧化物发生共沉淀作用^[13],因此,在土壤和沉积物中,铁的氧化物和氢氧化物是重要的 SeO_4^{2-} 吸附剂^[10]. CO_3^{2-} 的水解作用会引起土壤 pH 升高 ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$),进而导致土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附下降;且土壤中碳酸盐以 H_2CO_3^0 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等形式存在^[31],溶解的碳酸盐会替代一些吸附在无定形铁氧化物上的 SeO_4^{2-} ,导致 SeO_4^{2-} 的吸附量下降. Appelo 等^[32]对溶解性碳酸盐对砷吸附影响的研究中也得到相似的结论. 土壤有机质具有较大的比表面积和较强的螯合能力,且腐殖质与土壤中的黏粒矿物、氧化物等结合形成有机-无机复合胶体,增大了土壤颗粒的比表面积和表面活性^[33],使得土壤吸附 SeO_4^{2-} 的能力随有机质含量的增加而增大,另外,土壤腐殖质属于大分子有机化合物,含有多种含氧、含氮的功能团^[34],容易和 SeO_4^{2-} 发生络合或螯合反应,提高了土壤 SeO_4^{2-} 吸附能力.

硒酸盐与亚硒酸盐在 18 种土壤中的吸附规律、影响因素相似,但土壤对硒酸盐的吸附强度要明显小于亚硒酸盐. 在本研究中,土壤吸附硒酸盐 (SeO_4^{2-}) 的 K_d 值与 pH、 CaCO_3 含量成负相关,与无定形铁、铝和有机质含量成正相关,但在不同浓度 SeO_4^{2-} 下的 K_d 值普遍低于 SeO_3^{2-} . 且 18 种土壤的 SeO_4^{2-} K_d 值相差不大,最大值 ($18.18 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 湖南红壤)为最小值 ($0.99 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 河北潮土)的 18 倍(表 5),远远小于对应 SeO_3^{2-} 吸附实验中 K_d 值数千

倍的差异^[12]. 究其原因可能有两方面,一方面相对于已经明确的 SeO_3^{2-} 通过配位作用以专性吸附为主^[16], SeO_4^{2-} 只有很少一部分可以被土壤颗粒内层吸附^[26]. 另一方面,Se 和 O 的电子结构各异,分别为 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ 、 $[\text{He}]2s^22p^4$,应用价电子层电子对排斥模型杂化反应理论,可推论 SeO_3^{2-} 为扭曲锥体结构 ($\text{Se}:sp^2$), SeO_4^{2-} 为四面体构型 ($\text{Se}:sp^3$)^[35]. 且虽然 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 由相同的阴阳离子组成,但 SeO_3^{2-} 价电子层的电子由 3 个 B—P 键,一个 L—P 键构成,而 SeO_4^{2-} 则由 4 个 B—P 键构成;且对于 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} ,杂交的 Se 分别占据 S 亚层的 33.3% 和 25%,P 亚层的 66.7% 和 75%, SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 的结构差异最终导致两者吸附过程不同^[24].

本研究发现,当初始浓度 $\geq 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SeO_4^{2-} 解吸率几乎不随着初始浓度的改变而变化,这可能是因为在高浓度时,土壤 SeO_4^{2-} 吸附已达到饱和,这与 SeO_4^{2-} 吸附量在高浓度时趋于稳定(图 2)的结果相一致. 所有供试土壤 SeO_4^{2-} 解吸率均大于 80% (图 4),说明土壤对 SeO_4^{2-} 吸附可逆,也与 SeO_4^{2-} 的 K_d 值小相一致(表 5). 进一步说明 SeO_4^{2-} 吸附以外层吸附为主,形成的内层稳定复合物较少,导致吸附较弱、解吸率较高. SeO_4^{2-} 与土壤表面结合的形式包括:含氧阴离子 SeO_4^{2-} 表面存在水化层,其不与土壤表面的吸附位点形成化学键,而以静电吸附的形式存在[图 5(a)],或通过替换表面的水化层被土壤吸附[图 5(b)],也有可能形成了延伸的外层络合物[图 5(c)]^[11]. Lee 等^[36]通过使用不规则 X 射线对白云母-水界面的水合阳离子 (Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+}) 的研究得到相似的结论,即在形成内层复合物的同时存在两种外层复合物. 有关土壤吸附 SeO_4^{2-} 的机制还需要借助 ATR FT-IR、EXAFS 等仪器进行更深层次地研究.

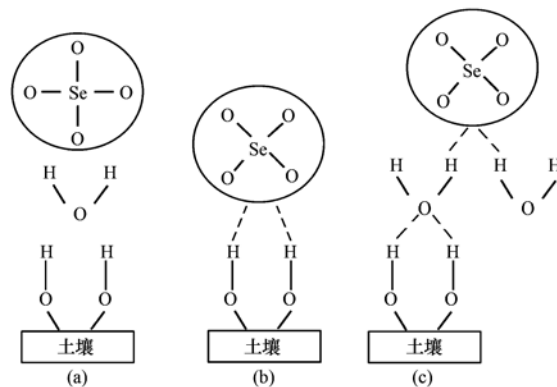


图 5 SeO_4^{2-} 吸附的表面形式

Fig. 5 Scheme of SeO_4^{2-} surface species

4 结论

(1) 18 种土壤对 SeO_4^{2-} 的吸附均是一个先快后慢的过程, 均在 24 h 达到吸附平衡, 且二级动力学方程为描述 SeO_4^{2-} 吸附的最佳模型 ($R^2 > 0.976$), SeO_4^{2-} 吸附大多符合 Freundlich 模型 ($R^2 > 0.842$).

(2) 土壤理化性质影响 SeO_4^{2-} 吸附, SeO_4^{2-} 吸附量与土壤 pH 值 ($P < 0.01$)、碳酸盐含量 ($P < 0.05$) 呈显著负相关, 与无定型铁、铝含量 ($P < 0.01$)、有机质 ($P < 0.05$) 呈正相关.

(3) 18 种土壤吸附不同浓度 SeO_4^{2-} 的 K_d 值较小且差异并不明显, 且所有供试土壤 SeO_4^{2-} 解吸率均大于 80%. 土壤对 SeO_4^{2-} 吸附较弱, 且多是外层吸附.

参考文献:

- [1] Nakamaru Y M, Altansuvd J. Speciation and bioavailability of selenium and antimony in non-flooded and wetland soils: a review [J]. *Chemosphere*, 2014, **111**: 366-371.
- [2] Feng R W, Wei C Y, Tu S X. The roles of selenium in protecting plants against abiotic stresses [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2013, **87**: 58-68.
- [3] Lv Y Y, Yu T, Yang Z F, *et al.* Constraint on selenium bioavailability caused by its geochemical behavior in typical Kaschin-Beck disease areas in Aba, Sichuan province of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 737-749.
- [4] Zhang M, Tang S H, Huang X, *et al.* Selenium uptake, dynamic changes in selenium content and its influence on photosynthesis and chlorophyll fluorescence in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2014, **107**: 39-45.
- [5] Tolu J, Di Tullio P, Le Hécho L, *et al.* A new methodology involving stable isotope tracer to compare simultaneously short- and long-term selenium mobility in soils [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, **406**(4): 1221-1231.
- [6] Lim T T, Goh K H. Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction: implication on soil cleanup [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(1): 91-101.
- [7] Fan J, Wang R, Hu H Q, *et al.* Transformation and bioavailability of selenate and selenite added to a *Nicotiana tabacum* L. planting soil [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2015, **46**(11): 1362-1375.
- [8] Elzinga E J, Tang Y Z, McDonald J, *et al.* Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid-water interface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **340**(2): 153-159.
- [9] Peak D. Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **303**(2): 337-345.
- [10] Peak D, Sparks D L. Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(7): 1460-1466.
- [11] Jordan N, Ritter A, Foerstendorf H, *et al.* Adsorption mechanism of selenium(VI) onto maghemite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **103**: 63-75.
- [12] Li Z, Man N, Wang S S, *et al.* Selenite adsorption and desorption in main Chinese soils with their characteristics and physicochemical properties [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, **15**(5): 1150-1158.
- [13] Geering H R, Cary E E, Jones L H P, *et al.* Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1968, **32**(1): 35-40.
- [14] Lee S, Doolittle J J, Woodard H J. Selenite adsorption and desorption in selected South Dakota soils as a function of pH and other oxyanions [J]. *Soil Science*, 2011, **176**(2): 73-79.
- [15] Goldberg S. Modeling selenate adsorption behavior on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model [J]. *Soil Science*, 2014, **179**(12): 568-576.
- [16] Gabos M B, Goldberg S, Alleoni L R F. Modeling selenium (IV and VI) adsorption envelopes in selected tropical soils using the constant capacitance model [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, **33**(10): 2197-2207.
- [17] Lessa J H L, Araujo A M, Guilherme L R G, *et al.* Soil cultivation affects selenate adsorption in Cerrado soils in Brazil [A]. In: Banuelos G S, Lin Z Q, Moraes M F, *et al.* (Eds.). *Global Advances in Selenium Research from Theory to Application: Proceedings of the 4th International Conference on Selenium in the Environment and Human Health* [C]. London: CRC Press, 2015. 27-28.
- [18] 赵成义. 不同土壤对亚硒酸离子和硒酸离子的等温吸附 [J]. *新疆环境保护*, 1992, **14**(4): 36-39.
- [19] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [20] Yamani J S, Lounsbury A W, Zimmerman J B. Adsorption of selenite and selenate by nanocrystalline aluminum oxide, neat and impregnated in chitosan beads [J]. *Water Research*, 2014, **50**: 373-381.
- [21] Hasan S H, Ranjan D, Talat M. Agro-industrial waste 'wheat bran' for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 1134-1142.
- [22] Park Y, Sun Z M, Ayoko G A, *et al.* Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **415**: 127-132.
- [23] 王代长, 孙志成, 蒋新, 等. 酸性条件下可变电荷土壤对铜吸附动力学特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(2): 275-279.
- [24] Sharmasarkar S, Vance G F. Selenite-selenate sorption in surface coal mine environment [J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, **7**(1): 87-95.
- [25] 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 等. Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响 [J]. *环境科学*, 2014,

- 35(1): 254-262.
- [26] Dhillon K S, Dhillon S K. Adsorption-desorption reactions of selenium in some soils of India[J]. *Geoderma*, 1999, **93**(1-2): 19-31.
- [27] Mandal S, Mayadevi S, Kulkarni B D. Adsorption of aqueous selenite [Se(IV)] species on synthetic layered double hydroxide materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(17): 7893-7898.
- [28] Jordan N, Müller K, Franzen C, *et al.* Temperature impact on the sorption of selenium (VI) onto anatase[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **390**(1): 170-175.
- [29] 王松山, 梁东丽, 魏威, 等. 基于路径分析的土壤性质与硒形态的关系[J]. *土壤学报*, 2011, **48**(4): 823-830.
- [30] Hayes K F, Papelis C, Leckie J O. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, **125**(2): 717-726.
- [31] 石荣, 贾永锋, 王承智. 土壤矿物质吸附砷的研究进展[J]. *土壤通报*, 2007, **38**(3): 584-589.
- [32] Appelo C A J, Van Der Weiden M J J, Tournassat C, *et al.* Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(14): 3096-3103.
- [33] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. *土壤学报*, 2007, **44**(3): 437-443.
- [34] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. *环境化学*, 2005, **24**(5): 545-549.
- [35] Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, *et al.* *Advanced Inorganic Chemistry* [M]. (Sixth Edition). New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [36] Lee S S, Fenter P, Park C, *et al.* Hydrated cation speciation at the muscovite (001)-water interface[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(22): 16647-16651.

CONTENTS

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

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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