

基于单巯基 β -环糊精修饰的纳米金比色法检测水中的芘^{*}

向 霄¹ 郑博文² 李佳男² 聂宏宇² 邢海波² 黄波涛^{1,‡}

(1.上海市环境科学研究院,上海 200233;2.上海应用技术大学化学与环境工程学院,上海 201418)

摘要 多环芳烃对人体有致癌、致畸等严重危害。利用单巯基 β -环糊精修饰的纳米金,结合四甲基联苯胺(TMB)和 H_2O_2 ,确立了一种简单、高效、快速检测水体中芘的新方法。此方法的最佳检测体系为 $0.5 \mu\text{mol/L}$ 单巯基 β -环糊精、 $0.3 \mu\text{mol/L}$ TMB、 0.8mol/L H_2O_2 ,最佳反应时间 10min 。使用分光光度计检测的检测限为 $3.4 \mu\text{mol/L}$ 。在实际水样的检测中,芘的加标回收率为 $96\% \sim 106\%$,可以满足实际水样中芘的精确检测要求。

关键词 多环芳烃 芘 单巯基 β -环糊精 纳米金 比色法检测

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2021.08.014

A colorimetric detection of pyrene in water by monothiol β -cyclodextrin-modified gold nanoparticles XIANG Xiao¹, ZHENG Bowen², LI Jianan², NIE Hongyu², XING Haibo², HUANG Botao¹. (1. Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have carcinogenicity, teratogenicity and other serious hazards to human body. In this study, a simple, efficient and rapid method for the determination of pyrene in water was established by using monothiol β -cyclodextrin-modified gold nanoparticles (AuNPs) combined with tetramethylbenzidine (TMB) and H_2O_2 . The optimal reaction conditions were $0.5 \mu\text{mol/L}$ monothiol β -cyclodextrin, $0.3 \mu\text{mol/L}$ TMB and 0.8mol/L H_2O_2 , with the reaction time of 10min . The detection limit by ultraviolet absorption spectrum was $3.4 \mu\text{mol/L}$. In the actual detection of water samples, the spiked recovery of pyrene was $96\% \sim 106\%$, which met the requirement of accurate detection of pyrene in actual water samples.

Keywords: PAHs; pyrene; monothiol β -cyclodextrin; AuNPs; colorimetric detection

随着煤、石油在工业生产、交通运输以及日常生活中的广泛应用,不断产生的多环芳烃(PAHs)严重威胁着人类健康^[1]。PAHs是一类含有两个或两个以上苯环的芳烃化合物,包括蒽、芘、苯并芘等^[2],已被列为典型的持久性有机污染物,其中大多数都为致癌物和致畸物^[3-4]。在PAHs污染危险日益严重的情况下,对环境中PAHs进行及时、准确测定有助于环境的修复与保护,使公民免受污染的威胁。

目前对PAHs的检测方法有质谱、色谱分析法^[5-7],酶联免疫吸附法^[8],表面增强拉曼光谱法^[9]等,上述方法虽然成熟稳定,但基本都需要大型仪器,检测耗时较长。因此,开展环境中PAHs快速筛查,建立高效、快速、简单的检测方法,对保护环境、保护公民健康具有重要的理论意义和实用价值。

纳米金(AuNPs)因其独特的光学性质备受广大研究者的青睐,其水溶液的具体颜色与金粒子间

的间隔有关,当金粒子发生团聚,粒子间的间距变小时,水溶液会由红色变为蓝紫色。目前,利用AuNPs比色法开发的生物传感器一般是利用未经修饰的AuNPs溶液,在强电解质的直接作用下,使AuNPs表面电荷发生变化,产生聚集,从而引起颜色变化;也有的是用适配体等功能性基团通过共价作用修饰到AuNPs表面,当修饰在表面的功能基团和待测物特异性结合时,会改变AuNPs颗粒之间的距离,从而引起AuNPs聚集并产生肉眼可见的颜色变化。利用这种性质可以设计出多种检测探针,例如使用氨基酸修饰AuNPs检测卡那霉素^[10],利用核酸适配体修饰AuNPs检测三聚氰胺^[11]等。

β -环糊精作为大分子物质,拥有一个空腔结构,对一些大小适中的分子具有识别作用,因此成为近些年的研究热点^[12-15]。通过修饰 β -环糊精外沿可以

第一作者:向 霄,男,1987年生,硕士,工程师,主要从事环境监测、土壤及地下水修复研究。‡ 通讯作者。

* 国家自然科学基金青年科学基金项目(No.31701692)。

使其与纳米粒子结合,用来检测 PAHs^[16-18]。

本研究基于单巯基 β -环糊精(以下简称 β -环糊精)、AuNPs、四甲基联苯胺(TMB)、 H_2O_2 设计出了—种新型快速传感器,用来检测水中的代表性 PAHs 之一——茈。将 AuNPs 与 β -环糊精结合, β -环糊精对 PAHs 具有分子识别作用,会使 PAHs 嵌入其疏水空腔中^[19-21]。当体系中存在 TMB/ H_2O_2 时,会拉近 β -环糊精腔体间的距离从而使 AuNPs 发生聚集。通过肉眼可观察到体系颜色的变化,能达到定性检测水中茈的目的。之后可以进一步借助紫外—可见分光光度计检测吸光度,从而实现水中茈的定量分析。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

实验所使用的主要仪器如下:台式离心机(TD5M-WS);恒温振荡器(THZ-98C);pH计(PB-10);电子天平(BSA224S);超声波清洗器(KS-7200E);紫外—可见分光光度计(UV-3500)。

1.2 试剂

β -环糊精、TMB、KCl、NaCl、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、柠檬酸钠、四氯金酸、 H_2O_2 均为分析纯。所有试剂和缓冲溶液均用超纯水(电阻率 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配置,实验中所用实际水样来自海湾旅游区相关河道。

1.3 β -环糊精修饰 AuNPs 的制备

AuNPs 的制备:烧杯中加入 98 mL 超纯水和 1 mL 四氯金酸(质量分数 1%)加热搅拌至微沸再加 1 mL 柠檬酸钠(质量分数 1%),溶液颜色变为紫红色后继续加热 10 min,停止加热并冷却至室温保存。

β -环糊精修饰 AuNPs 的制备过程参考文献[11],将制备好的 AuNPs 和 β -环糊精($1\text{ }\mu\text{mol/L}$)以体积比 1:1 混合搅拌 12 h 后保存。

1.4 吸收曲线

配置 7 组混合液,在 400~800 nm 波长下扫描,绘制吸收曲线,并记录下溶液颜色的变化。7 组混合液均以 AuNPs 为基质,再添加下列系列混合液。混合液 1 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 0.8 mol/L H_2O_2 ;混合液 2 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 $0.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ TMB;混合液 3 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 0.8 mol/L H_2O_2 、 $0.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ TMB;混合液 4 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 0.8 mol/L H_2O_2 、 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ 茈;混合液 5 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 $0.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ TMB、 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ 茈;混合液 6 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 0.8 mol/L H_2O_2 、 $0.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ TMB、 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ 茈;混合液 7 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$ β -环糊

精、 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ 茈。

1.5 β -环糊精修饰的 AuNPs 的透射电镜扫描

将上述 7 组样品送往上海交通大学分析测试中心进行透射电镜(Tecnai G2 Spirit BioTWIN)扫描,进一步完成检测体系的表征。

1.6 检测体系的优化实验

分别设定 β -环糊精梯度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{mol/L}$,TMB 梯度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 $\mu\text{mol/L}$, H_2O_2 梯度为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mol/L ,以优化检测体系。除实验变量外,固定 β -环糊精为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$,TMB 为 $0.5\text{ }\mu\text{mol/L}$, H_2O_2 为 1.0 mol/L ,茈为 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$,反应时间为 10 min,反应结束后测定 680 nm 处吸光度。

1.7 反应时间的优化实验

为研究反应时间对 β -环糊精/AuNPs、TMB/ H_2O_2 和茈之间相互作用的影响,选择了 0、20、100 $\mu\text{mol/L}$ 的茈与检测体系混合,反应时间分别为 0、5、10、15、20、25、30 min 后测定 680 nm 处吸光度。

1.8 水中常见离子的影响实验

为了研究水中常见的金属离子对检测体系的影响,在待测溶液中分别加入摩尔浓度为 1 mmol/L 的 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、NaCl、KCl,并设定茈为 100 $\mu\text{mol/L}$,反应 10 min,测定 680 nm 处吸光度。

1.9 检测方法灵敏度实验

配置一系列已知摩尔浓度的茈标准溶液,其中茈分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 $\mu\text{mol/L}$,反应 10 min 后,测定 680 nm 处吸光度,以摩尔浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

1.10 实际水样的加标回收率实验及与传统方法的比较

在实际水样中分别添加 10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{mol/L}$ 茈,采用此检测方法和气相色谱—质谱(GC/MS)分别测定其加标回收率,进行比较。

2 结果与讨论

2.1 β -环糊精修饰的 AuNPs 检测水中茈的原理

AuNPs 溶液的颜色反映了其颗粒的聚集状况,这种聚集一般是受溶液中电解质的影响^[22]。分散态的 AuNPs 颗粒表面会发生等离子体共振,从而在 520 nm 处有最大吸收峰,此时溶液呈红色。而 AuNPs 颗粒呈聚集状态时,粒径较大,AuNPs 粒子之间的表面等离子体共振作用降低了电子激发所需要的能量,从而使 AuNPs 溶液的最大吸收波长发生移动,体系颜色变为蓝色^[23]。

鉴于此,实验从修饰 AuNPs 开始,将 β -环糊精连接到 AuNPs 表面。如图 1 所示, β -环糊精二级空间结构呈现碗状,内部有一个较大的空腔,体系中的芘可以嵌入到空腔中,形成稳定的复合结构。AuNPs 首先与 β -环糊精结合;由于 β -环糊精对芘的分子识别作用,芘嵌入其疏水空腔中;当体系中存在 TMB/ H_2O_2 时,会拉近 β -环糊精腔体间的距离从而使 AuNPs 发生聚集,体系颜色由红色变为蓝色。

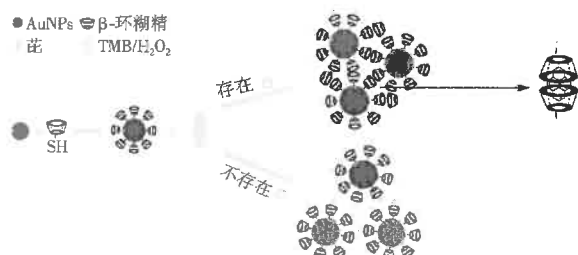


图 1 β -环糊精修饰的 AuNPs 检测水中芘的原理示意图
Fig.1 Schematic description for pyrene detection by the β -cyclodextrin modified AuNPs

2.2 检测体系的吸收曲线

首先对显色情况进行了研究,结果见图 2。实验结果显示,用 β -环糊精修饰 AuNPs 的基础上,无论 β -环糊精单独与 H_2O_2 、TMB 共存,还是催化 TMB/ H_2O_2 的反应(混合液 1~3),都没有明显的显色反应,溶液还是呈现出 β -环糊精修饰的 AuNPs 的

本来颜色。可能是因为 β -环糊精修饰的 AuNPs 失去了原本的催化活性,无法正常催化 TMB/ H_2O_2 的显色反应。

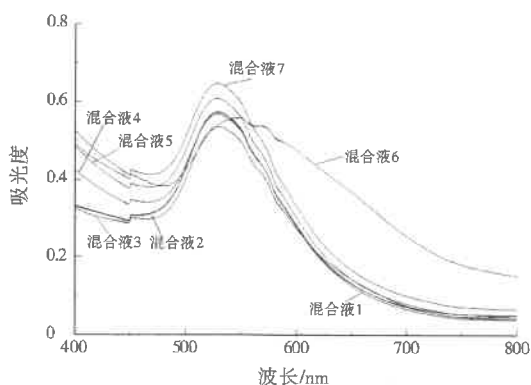


图 2 检测体系的吸收曲线

Fig.2 Absorption curve of detection system

混合液 4~6 分别在混合液 1~3 的基础上加入了芘。混合液 6 颜色发生明显变化,长波区域的吸光度增加,AuNPs 颗粒产生了一定程度的聚集。混合液 7 作为对照实验,在体系中没有 H_2O_2 和 TMB,只有芘存在的情况下,颜色也没有发生明显的变化。因此,可以通过使用加入了 H_2O_2 、TMB 和 β -环糊精修饰的 AuNPs 来达到检测水溶液中芘的目的。

2.3 β -环糊精修饰的 AuNPs 的透射电镜扫描结果

通过透射电镜对不同样品进行扫描,扫描结果见图 3。

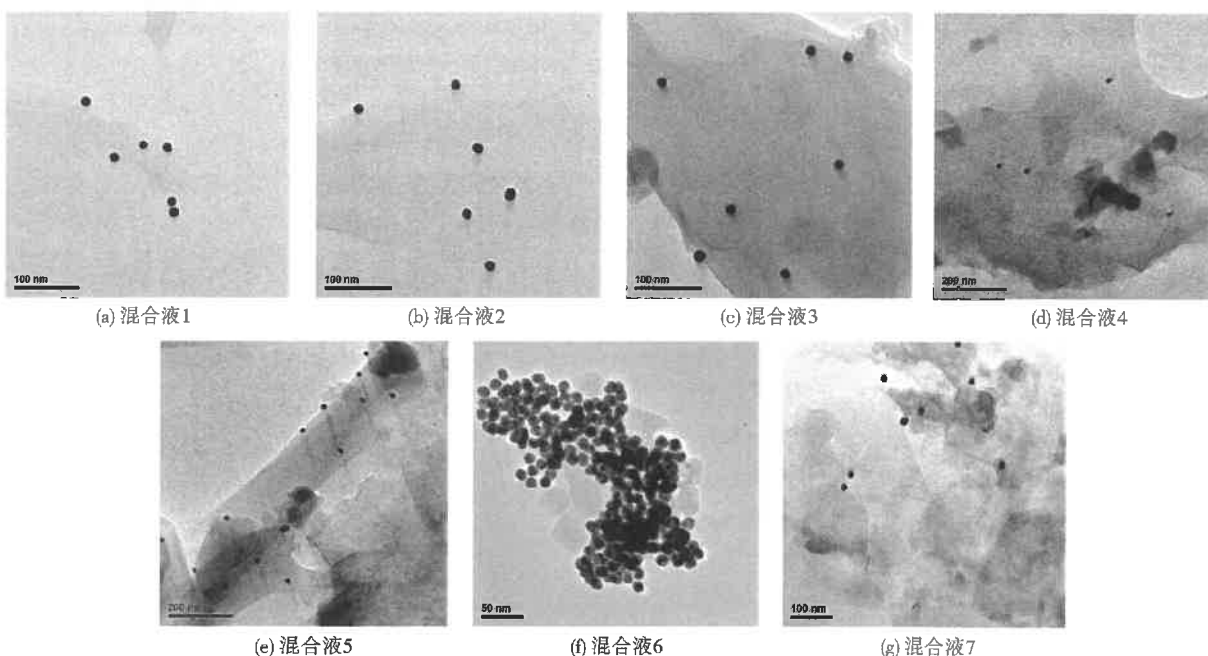


图 3 不同处理下 β -环糊精修饰的 AuNPs 的透射电镜扫描图

Fig.3 Transmission electron microscope images of different β -cyclodextrin-modified AuNPs

当溶液中不含有茈时, β -环糊精修饰的 AuNPs 是规则的球形, 并均匀分布在溶液中, H_2O_2 和 TMB 的存在并没有影响 β -环糊精修饰的 AuNPs 形态。

混合液 4~7 中有茈的加入, 也没有使得体系中 β -环糊精修饰的 AuNPs 发生明显的变化。连在 AuNPs 表面的 β -环糊精中可能已经嵌入了茈, 但是 β -环糊精修饰的 AuNPs 之间没有发现有明显的相互作用。

当检测体系中 H_2O_2 和 TMB 同时存在时, 茈的加入使得 β -环糊精修饰的 AuNPs 发生了明显的聚集现象。进一步证明当体系中存在 TMB/ H_2O_2 时, 会拉近 β -环糊精腔体间的距离使 AuNPs 发生聚集, 从而使溶液的颜色也由红色变为蓝色。

2.4 β -环糊精浓度的优化结果

检测体系中 β -环糊精的浓度影响着传感器的稳定性。 β -环糊精通过巯基连在 AuNPs 的表面, 其浓度对灵敏度有着较大影响, 因此需要对 β -环糊精的浓度进行优化。由图 4 可以看出, 在 β -环糊精为 $0.5 \mu\text{mol/L}$ 时, 检测体系的吸光度最大, 而过量的 β -环糊精可能会对 AuNPs 正常的聚合产生阻碍作用, 所以选择 $0.5 \mu\text{mol/L}$ 为 β -环糊精最适摩尔浓度。

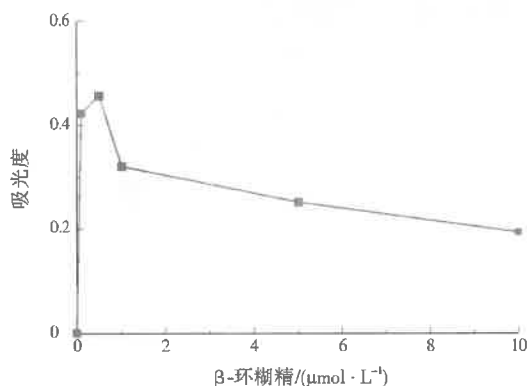


图 4 β -环糊精对检测体系的影响

Fig.4 Effect of β -cyclodextrin on detection system

2.5 TMB 浓度的优化结果

TMB 作为一种显色剂, 会在强氧化剂的作用下发生颜色的变化。检测体系中 H_2O_2 的存在可能会引起 TMB 颜色的变化, 从而影响整个检测体系颜色的变化。正是因为体系中 TMB 的浓度对反应最终颜色有较大影响, 因此需要对其进行浓度优化。由图 5 可以看出, TMB 低于 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 时, 吸光度呈上升趋势; TMB 超过 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 后, 吸光度较为稳定。因此, 选择 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 为 TMB 最适摩尔浓度。

2.6 H_2O_2 浓度的优化结果

检测体系中 H_2O_2 的浓度对反应最终颜色也有

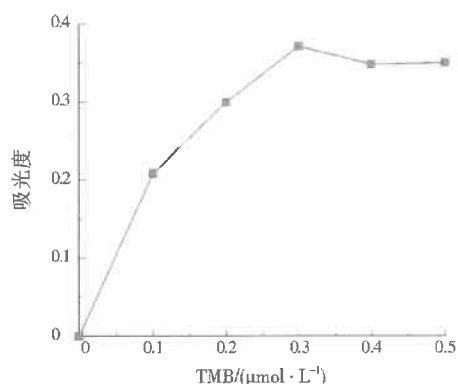


图 5 TMB 对检测体系的影响

Fig.5 Effect of TMB on detection system

较大影响, 因此需要对其进行浓度优化。由图 6 可以看出, H_2O_2 为 0.8 mol/L 时吸光度最大, 且高于 0.8 mol/L 后吸光度略有下降, 因此选择 0.8 mol/L 为 H_2O_2 最适摩尔浓度。

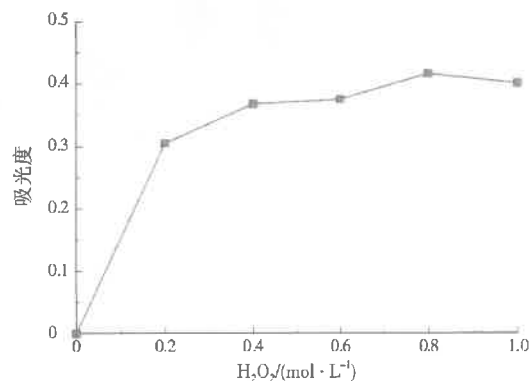


图 6 H_2O_2 对检测体系的影响

Fig.6 Effect of H_2O_2 on detection system

2.7 反应时间的优化结果

制备好的 AuNPs 溶液放置过久, 可能会发生沉降; 且检测体系若需要较长的反应时间, 也无法满足快速检测的需求。所以, 考察了反应时间对检测体系的影响。

通过图 7 可以发现, 在反应最初的 10 min, 吸

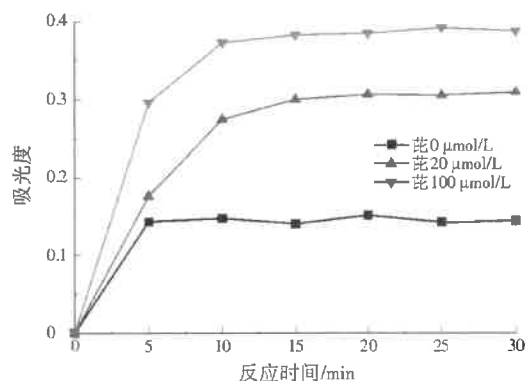


图 7 反应时间对检测体系的影响

Fig.7 Effect of reaction time on detection system

光度随着时间延长增幅较大;反应时间超过 10 min 后,吸光度基本上不再增长且很快达到平衡。这说明在 H_2O_2 和 TMB 的作用下, β -环糊精空腔内嵌入的 AuNPs 已经全部产生聚集,溶液颜色也不会继续改变。综上所述,选择 10 min 为最佳反应时间。

2.8 水中常见离子的影响

离子强度可能对 AuNPs 的聚集情况产生一定影响,所以考察了水中常见的金属离子对检测体系的影响。由图 8 可以看出,在溶液中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 这些离子的情况下,吸光度并没有明显的变化。所以离子强度对该检测体系的结果几乎没有影响。

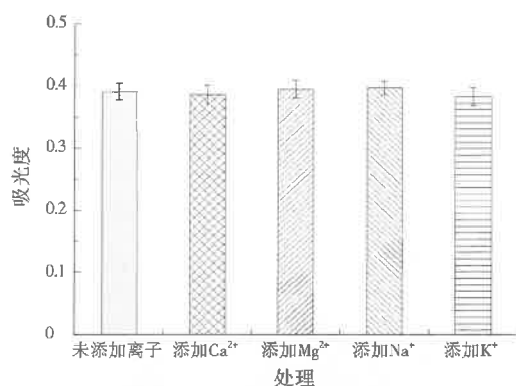


图8 常见离子对检测体系的影响
Fig.8 Effect of ions on detection system

2.9 检测方法灵敏度

配置一系列已知浓度的芘标准溶液,所得的吸光度在低浓度和高浓度范围内变化趋势不太一致,所以分别绘制低浓度和高浓度芘标准曲线,结果见图 9。芘处于低浓度与高浓度时,均与吸光度呈良好的线性关系。使用分光光度计检测的检测限为 $3.4 \mu\text{mol/L}$ 。

2.10 加标回收实验结果

由表 1 可见,此检测方法的加标回收率为 $96\% \sim 106\%$,相对标准偏差绝对值小于 5% 。同时用 GC/MS 平行测定同样样品 3 次,测得的加标回收率介于 $98\% \sim 110\%$ 。经过对比可说明该方法用于快速检测水中芘是可行的。

3 结 语

以水中芘作为检测目标,将 β -环糊精修饰到 AuNPs 表面,选取 TMB、 H_2O_2 作为聚合剂,建立了一种简单、高效、快速检测水中芘的新方法。其原理是 TMB、 H_2O_2 的存在改变了 AuNPs 在芘嵌入 β -环

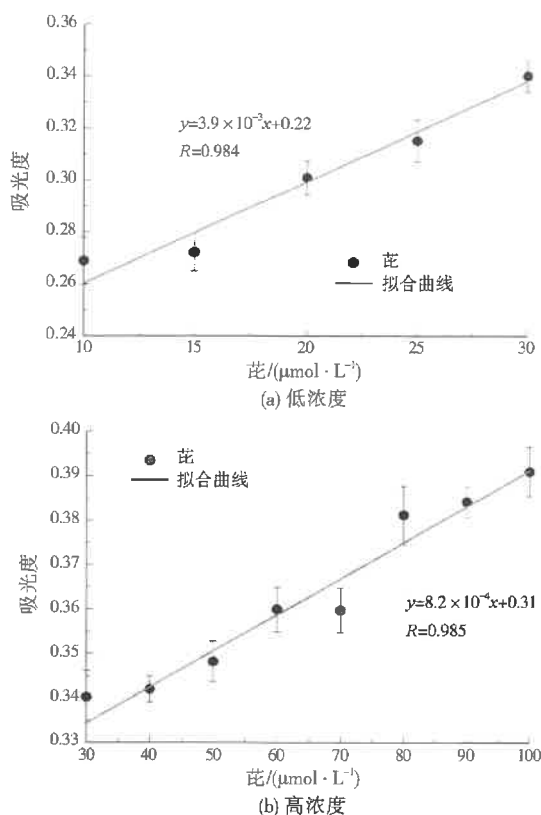


图9 检测方法的灵敏度
Fig.9 Sensitivity of the detection method

表 1 本检测方法和 GC/MS 分别检测水中芘
Table 1 Application of this method and GC-MS to detect pyrene

芘 $/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	本测试方法		GC/MS	
	测定结果 $/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 $\%$	测定结果 $/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 $\%$
10.0	10.6	106	11.0	110
20.0	20.2	100	21.0	105
50.0	48.8	98	49.0	98
100.0	96.3	96	101.0	101

糊精空腔后的距离,使得 AuNPs 颗粒产生聚集。随着反应的发生,AuNPs 溶液颜色由红色变为蓝色,吸收曲线和特征吸收峰的吸光度也随之发生了改变。

此检测体系最适条件分别为 $0.5 \mu\text{mol/L}$ β -环糊精、 $0.3 \mu\text{mol/L}$ TMB、 0.8mol/L H_2O_2 ,最佳反应时间 10 min。使用分光光度计检测的检测限为 $3.4 \mu\text{mol/L}$ 。在实际水样的检测中,芘的加标回收率为 $96\% \sim 106\%$,可以满足实际水样中芘的精确检测要求。

参考文献:

- [1] 杨发忠,颜阳,张泽志,等.多环芳烃研究进展[J].云南化工,2005,32(2):44-48.

- [2] LIU L B, LIU Y, LIN J M, et al. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: a review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(1): 1-11.
- [3] MAERTENS R M, BAILEY J, WHITE P A. The mutagenic hazards of settled house dust: a review[J]. *Mutation Research*, 2004, 567(2/3): 401-425.
- [4] SROGI K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5: 169-195.
- [5] 罗世霞, 朱淮武, 张笑一. 固相微萃取-气相色谱法联用分析饮用水源水中的 16 种多环芳烃[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 395-400.
- [6] 纪春苗, 余群. 全自动固相萃取-高效液相色谱法测定水源水中的 16 种多环芳烃[J]. *分析仪器*, 2017(6): 70-75.
- [7] 石璐. 环境水样中痕量多环芳烃的分析研究进展[J]. *企业技术开发*, 2007, 26(10): 7-9.
- [8] GOMES M, SANTELLA R M. Immunologic methods for the detection of benzo[a]pyrene metabolites in urine[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 1990, 3(4): 307-310.
- [9] LEYTON P, CORDOVA I, LIZAMA V A, et al. Humic acids as molecular assemblers in the surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 46(2): 77-81.
- [10] 高伟雯, 陈丽敏, 郭桐彤, 等. 基于 L-天冬氨酸功能化纳米金比率型探针的卡那霉素 A 比色法检测[J]. *分析实验室*, 2020, 39(11): 1271-1275.
- [11] 黄鹏程. 采用纳米银增强快速检测婴儿配方奶粉中的三聚氰胺[J]. *当代畜牧*, 2018(36): 53-56.
- [12] 关楠楠, 薛悦, 刘博, 等. 基于 β -环糊精功能化金纳米粒子检测铅离子的研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(10): 235-238.
- [13] 谢云飞, 王旭, 阮伟东, 等. 表面增强拉曼光谱技术在多环芳烃检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(9): 2319-2323.
- [14] LIANG A H, ZHOU L P, JIANG Z L. A simple and sensitive resonance scattering spectral assay for detection of pyrene using aptamer-modified nanosilver probe [J]. *Plasmonics*, 2011, 6(2): 387-392.
- [15] 周勇颖. 环糊精衍生物的合成及在电化学检测中的应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2019.
- [16] 谢云飞. 基于表面增强拉曼散射光谱技术在多环芳烃检测方面的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [17] 许双姐. 构建新型电化学免疫传感器及其对多环芳烃的检测研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- [18] 沈海民, 武宏科, 纪红兵, 等. β -环糊精- Fe_3O_4 超分子体系的构筑及其应用研究进展[J]. *有机化学*, 2014, 34(4): 630-646.
- [19] 高士祥, 王连生, 黄庆国. 环糊精对多环芳烃的增溶作用[J]. *环境化学*, 1998, 17(4): 365-369.
- [20] 徐帅. 环境中持久性污染物 PAHs 的电化学检测[D]. 济南: 济南大学, 2013.
- [21] 王丽媛. 基于荧光法的多环芳烃检测技术及实验研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- [22] CHAUDHURI S, DISCENZA D J, VERDERAME M, et al. Colorimetric detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using supramolecular cyclodextrin dimer-squaraine constructs [J]. *Supramolecular Chemistry*, 2019, 31(3): 1-9.
- [23] 邢海波, 张素霞, 唐意红, 等. 适配体修饰的纳米金比色法检测牛奶中的三聚氰胺[J]. *应用技术学报*, 2017, 17(2): 151-158, 164.
- 编辑: 徐婷婷 (收稿日期: 2021-04-12)
- +++++
- (上接第 996 页)
- [11] LIN Q, XU S. Co-transport of heavy metals in layered saturated soil: characteristics and simulation[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261.
- [12] 陆素刚, 徐世光, 刘文连, 等. 某渣场污染物在非饱和岩土介质中的迁移模拟研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(5): 2173-2180.
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [14] 吴甫成, 吴君维, 王晓燕, 等. 湖南酸雨污染特征[J]. *环境科学学报*, 2000, 20(6): 807-809.
- [15] XIAO X Y, JIANG Z C, GUO Z H, et al. Effect of simulated acid rain on leaching and transformation of vanadium in paddy soils from stone coal smelting area[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 109: 697-703.
- [16] 廖敏, 谢正苗, 黄昌勇. 镉在土水系统中的迁移特征[J]. *土壤学报*, 1998, 35(2): 179-185.
- [17] ELBANA T A, MAGDI SELIM H, AKRAMI N, et al. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: influence of kinetics[J]. *Geoderma*, 2018, 324.
- [18] SPOSITO G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. the "two-surface" Langmuir equation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46(6): 1147-1152.
- [19] BAI B, XU T, NIE Q K, et al. Temperature-driven migration of heavy metal Pb^{2+} along with moisture movement in unsaturated soils [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 153: 119573.
- [20] SIMUNEK J, VAN GENUCHTEN T, SEJNA M, et al. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media[R]. California: University of California Riverside, 2005.
- [21] 上官宇先, 秦晓鹏, 赵冬安, 等. 利用大型土柱自然淋溶条件下研究土壤重金属的迁移及形态转化[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(7).
- [22] 孙慧敏. 粘土矿物胶体对铅的环境行为影响研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- [23] GELLY R, FEKIAKOVA Z, GUIHOU A, et al. Lead, zinc, and copper redistributions in soils along a deposition gradient from emissions of a Pb-Ag smelter decommissioned 100 years ago[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 665: 502-512.
- [24] ZHANG Z H, ZHANG J P, JU Z Y, et al. A one-dimensional transport model for multi-component solute in saturated soil [J]. *Water Science and Engineering*, 2018, 11(3): 236-242.
- [25] AYAD A H F, MANAL M, NADHIR A A, et al. COMSOL multiphysics 3.5 a package for simulating the cadmium transport in the sand bed-bentonite low permeable barrier[J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2020, 32(3): 1944-1952.
- 编辑: 徐婷婷 (收稿日期: 2021-01-31)