

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

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

|                                                                             |                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究 .....                                              | 郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)              |
| 北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征 .....                                                  | 于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)                              |
| 奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析 .....                                              | 张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)               |
| 华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素 .....                                                | 苏彬彬 (2519)                                       |
| 北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究 .....                                                   | 方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)                |
| 民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究 .....                                              | 海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)                     |
| 醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究 .....                                               | 张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)                         |
| 微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究 .....                                                       | 曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)                              |
| 生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析 .....                                              | 李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)                        |
| 炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究 .....                                                 | 周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)                  |
| 春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量 .....                                                  | 曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)                    |
| 千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究 .....                                                     | 董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)                        |
| 新安江流域土地利用结构对水质的影响 .....                                                     | 曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)                      |
| 长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析 .....                                         | 孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)     |
| 河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性 .....                                                  | 杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)                             |
| 水藻暴发的影响因素定量化研究初步 .....                                                      | 张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)                         |
| 深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响 .....                                                | 卢金锁, 胡亚潘 (2611)                                  |
| 结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度 .....                                                    | 周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)                   |
| Subwet 模型在人工湿地设计中的应用 .....                                                  | 李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)                              |
| 白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应 .....                                              | 何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)          |
| 苦草 ( <i>Vallisneria spiralis</i> ) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响 .....                 | 许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)                  |
| 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究 .....                                             | 汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)                              |
| 铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究 .....                                             | 杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)                    |
| 不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响 .....                                             | 赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)                           |
| 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解机制研究 .....                     | 刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)                  |
| 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd <sup>2+</sup> 离子的吸附研究 .....                        | 张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)       |
| 酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附 .....                                              | 蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)                |
| 基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni <sup>2+</sup> 的吸附性能 .....                                | 张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)                |
| 树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐 .....                                                 | 王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)                           |
| Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究 .....                                            | 朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)                        |
| 化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究 .....                                             | 王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)               |
| 镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究 .....                                                         | 陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)                             |
| HRT 对 A <sup>2</sup> O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响 .....                               | 刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)                         |
| 发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟 .....                                                   | 张超, 陈银广 (2741)                                   |
| 强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究 .....                                              | 熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)                      |
| 污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响 .....                                              | 周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)                              |
| 不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果 .....                                                     | 林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)                     |
| 我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析 .....                                                  | 仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)                          |
| 浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离 .....                                                   | 徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)                         |
| 三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响 .....                                                  | 张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)                             |
| 吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究 .....                                                | 汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)                      |
| 关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例 .....                                        | 张晓伟, 许明祥 (2793)                                  |
| 三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究 .....                                               | 黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)                  |
| 土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: <sup>14</sup> C 连续标记法 .....                       | 史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809) |
| 西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析 .....                                            | 张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)          |
| 丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价 .....                                             | 李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)                |
| 农药企业场地苯系物污染风险及调控对策 .....                                                    | 庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)                |
| 水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响 .....                                          | 张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)              |
| 硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响 .....                                            | 刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)                    |
| 零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用 .....                                              | 周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)                     |
| 2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果 .....                                            | 全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)                               |
| 反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别 .....                                             | 刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)           |
| 1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究 .....                                               | 张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)                  |
| 1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究 .....                                                 | 陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)          |
| 微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解 .....                                                  | 张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)                             |
| 扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究 .....                                              | 周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)                         |
| 固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解 ..... | 李婷, 任源, 韦朝海 (2899)                               |
| 生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析 .....                  | 黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)                    |
| A <sup>2</sup> O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性 .....                                   | 高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)                |
| 生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究 .....                                                 | 李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)          |
| 专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)                 |                                                  |

# 酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附

蒋争明<sup>1,2</sup>, 于旭彪<sup>1,2,3</sup>, 胡芸<sup>1,2</sup>, 任源<sup>1,2</sup>, 李雪辉<sup>3</sup>, 韦朝海<sup>1,2\*</sup>

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

**摘要:** 插层法制备有机黏土存在比表面积低、负载不均等问题, 限制了此类材料吸附性能的进一步提高. 基于此, 通过选择性酸浸的方法预处理天然蛭石, 以三甲基氯硅烷 (CTMS) 和三乙基氯硅烷 (CTES) 对其进行表面有机修饰, 利用 FTIR、BET、SEM 和热重等方法对材料进行表征. 结果表明, 改性酸化蛭石的比表面积可达  $361.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而有机插层蛭石的比表面积仅为  $6.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 有机基团更稳定地以共价键形式负载于酸化蛭石表面. 以疏水性有机微污染物邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) 为测试目标, 考察材料的吸附性能. 在本实验条件下, 测得 CTES 改性酸化蛭石、CTMS 改性酸化蛭石和有机插层蛭石对 DEP 的吸附量分别为  $63.7$ 、 $51.2$  和  $15.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 证明有机修饰后的酸化蛭石具有更强的疏水性吸附能力, 有机负载的均匀性是决定吸附能力的关键因子. 动力学研究表明吸附行为遵循拟二级动力学方程; 吸附等温线表现出线性特征, 可由 Henry 和 Freundlich 模型进行描述, 表明分配作用是吸附过程的主要机制.

**关键词:** 黏土; 酸化蛭石; 有机改性; 吸附; 邻苯二甲酸二乙酯

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2686-08

## Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions

JIANG Zheng-ming<sup>1,2</sup>, YU Xu-biao<sup>1,2,3</sup>, HU Yun<sup>1,2</sup>, REN Yuan<sup>1,2</sup>, LI Xue-hui<sup>3</sup>, WEI Chao-hai<sup>1,2</sup>

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** To solve the problems of intercalated organoclay such as low surface area and inhomogeneous organic loading, natural vermiculite was activated by acid leaching and then modified by trimethylchlorosilane (CTMS) and triethylchlorosilane (CTES). The modified materials were characterized by FTIR, BET, SEM and TG. Experimental results indicated that the surface area of the modified acid vermiculite ( $361.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) was much larger than that of the intercalated organovermiculite ( $6.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), moreover, the organic groups were grafted onto the surface covalently. Diethyl phthalate (DEP), a typical hydrophobic micro-organic pollutant, was used to test the adsorption capacity of different adsorbents. The adsorption amounts of DEP were  $63.7$ ,  $51.2$  and  $15.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  for CTES, CTMS and intercalated organovermiculite in this study, respectively. The high organic affinity of modified acid vermiculite was due to both the bigger surface area and the homogeneous organic loading. The adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second-order model. The isotherms exhibited linear characteristics and could be described by Henry and Freundlich equations, indicating that the partition process is the main control mechanism of the removal of DEP.

**Key words:** clay; acid vermiculite; organic modification; adsorption; diethyl phthalate (DEP)

黏土矿物是一类储量丰富、环境友好的天然材料, 具有良好的吸附性能<sup>[1,2]</sup>, 并因其独特的层状结构而成为应用广泛的无机载体材料<sup>[3,4]</sup>, 其中以插层法最为普遍<sup>[5]</sup>. 插层法通过液相离子交换实现功能化负载, 其制备方法相对简单, 然而所得材料比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ) 低<sup>[6]</sup>、负载不均匀<sup>[7]</sup>、接枝键较弱<sup>[8]</sup>等问题难以克服. 如以最常见的十六烷基三甲基溴化铵改性, 膨润土<sup>[9]</sup>、蒙脱石<sup>[10]</sup>、蛭石<sup>[11]</sup>等改性黏土的  $S_{\text{BET}}$  均在  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  以下, 缺乏足够的孔结构, 并且有机阳离子在水中受离子浓度的影响, 容易从黏土层间脱落而进入溶液, 由此导致其在水处理中的实用性大大降低<sup>[12,13]</sup>.

解决以上问题需从吸附过程的机制分析入手, 关键在于寻找新的改性技术路线, 充分开发黏土的载体功能. 本课题组利用分子模拟的方法进行理论计算, 证明了提高有机黏土吸附能力的关键取决于可提供有机物的吸附位数量<sup>[7]</sup>. 插层黏土的有机接枝点为层间可交换阳离子, 受天然黏土阳离子交换容量 (CEC) 的限制, 增加有机吸附位只能依靠采用具有长碳链烷基的改性剂, 由此导致有机阳离子的

收稿日期: 2012-10-25; 修订日期: 2013-02-01

基金项目: 国家联合重点项目 (21207040, 21037001)

作者简介: 蒋争明 (1988 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制与给水技术, E-mail: 394444054@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: cechwei@scut.edu.cn

团聚效应而造成孔道堵塞,使得插层黏土在材料表面为非均匀负载而是分散的分子堆积,有机吸附位无法充分与污染物接触。由此推之,若在黏土表面开发出新的有机接枝点,并将更多的短链烷基接枝到黏土表面,形成均匀的表面有机修饰,则可使材料的比表面积和负载均匀性得到显著改善。基于这一思路,采取酸浸的方法对天然蛭石进行表面处理,利用蛭石层间八面体阳离子的选择性溶出,大幅提高其比表面积并形成均匀分布的(单位晶格)活性 SiOH 基团,以三甲基氯硅烷进行共价键型有机接枝,该材料对疏水性有机物的吸附能力为传统有机插层黏土的 3.1 倍<sup>[14]</sup>,证实了理论预测。

在此基础之上,为了探究进一步优化改性酸化蛭石疏水性吸附能力的方法,解析有机负载量在提升吸附容量影响及吸附速率方面的影响,选择与三甲基氯硅烷结构一致、碳链长度加倍的三乙基氯硅烷作为改性剂,在等摩尔当量的条件下对酸化蛭石进行改性。通过对比不同吸附材料的疏水性吸附能力,重点考察改性剂碳链长度对吸附效果的影响,从而获取进一步提高改性酸化蛭石吸附性能的数据。测试的目标污染物为邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP),DEP 是一种用途广泛的塑化剂<sup>[15,16]</sup>,也是废水生物降解后普遍存在的微量中间产物<sup>[17]</sup>,作为一种典型的内分泌干扰物对人的生殖系统具有严重危害<sup>[18,19]</sup>,可以作为需要重点控制的

有机微污染物<sup>[20~24]</sup>。

## 1 材料与方法

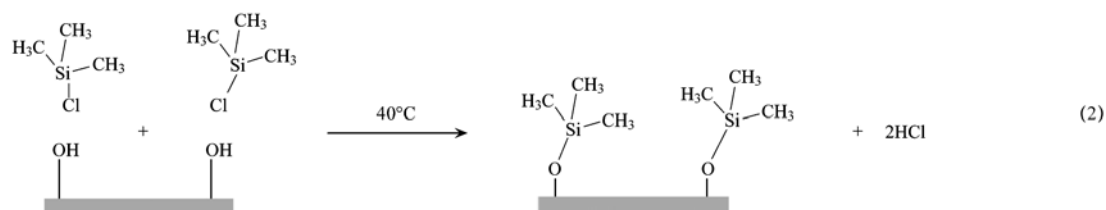
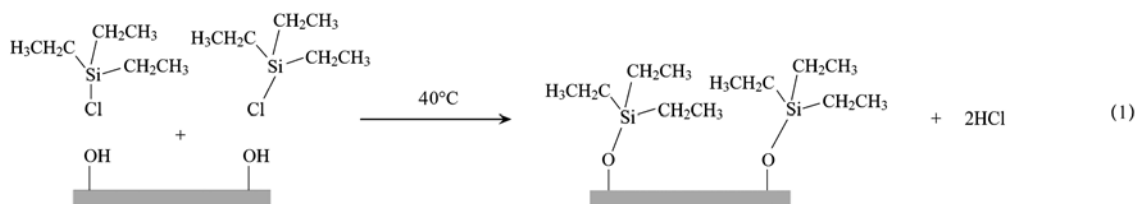
### 1.1 实验材料

实验所用蛭石购自河北省灵寿县鼎盛矿业加工厂,由于天然蛭石矿物中包含一些杂质,如石英砂、方解石、细砂等,因此使用之前需进行提纯。根据之前的处理方法<sup>[25]</sup>对天然蛭石进行除杂和提纯,并用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸进行活化处理<sup>[14]</sup>,得到酸化蛭石(记为 3M),密封储存备用。

所用三甲基氯硅烷(CTMS)、三乙基氯硅烷(CTES)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)等试剂均为分析纯,购自阿拉丁药剂公司(上海)。

### 1.2 酸化蛭石的疏水化改性

酸化蛭石的有机接枝反应可由式(1)和(2)表示。取等摩尔量(0.06 mol)的 CTMS 和 CTES 液体,以甲苯为溶剂配制体积比为 20% 的溶液 100 mL,加入 5 mL 吡啶作为生成  $\text{H}^+$  的中和剂。将 2.0 g 酸化蛭石加入其中,反应置于温度为  $40^\circ\text{C}$ 、转速为  $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的摇床中进行 24 h。样品离心后,先用无水乙醇清洗残留在表面的硅烷偶联剂和有机溶剂,再用去离子水反复清洗,直至硝酸银反应无白色沉淀。最后在  $105^\circ\text{C}$  条件下烘干 24 h,密封储存备用,样品记为 CTMS-V 和 CTES-V。



### 1.3 有机插层蛭石的制备

作为对比,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对天然蛭石进行插层改性,改性方法为溶液离子交换法<sup>[25]</sup>,改性剂用量为 100% 阳离子交换容量(CEC),样品经冷干燥 24 h,装入密封瓶备用,记为 CTAB-V。

### 1.4 材料表征

FTIR 分析在美国 Thermo 公司 Nicolet 6700 红

外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法,样品与 KBr 的质量比为 1:200,仪器测试的扫描范围:  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{N}_2$  吸附/脱附实验在美国麦克仪器公司 ASAP 2020M 型物理吸附仪上完成,样品质量约 0.2 g,吸附-脱附温度为  $-196^\circ\text{C}$ ,平衡时间为 30 s,数据处理在麦克公司的软件上进行,其中比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算,孔径分布中:介孔分布由 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 方程计

算,微孔分布 Horvath-Kawazoe (HK) 方程计算,平均孔径由 BJH 脱附模型计算,总孔体积由单点吸附量计算; SEM 测试由日本电子 JSM-6330F 电镜完成,样品测试前进行喷金处理以增加导电率,测试电压为 15.0 kV; TG 分析在德国耐驰 TG 209F1 热重分析仪上进行,具体条件为:保护气  $N_2$  流量为  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,升温速率  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度范围为  $20 \sim 1030^\circ\text{C}$ ,样品质量约 10 mg.

## 1.5 吸附实验

### 1.5.1 动力学实验

称取 25.0 mg 的蛭石样品于系列 100 mL 带聚四氟乙烯垫片的螺口玻璃瓶中,分别移取 25.0 mL 初始浓度为  $99.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 DEP 溶液,在  $25^\circ\text{C}$ 、 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的恒温摇床中进行吸附反应. 分别于不同时间点取样离心,采用高效液相色谱法 (HPLC) 测定 DEP 浓度. HPLC 操作条件:Agilent C18 色谱柱,流动相为 8:2 的甲醇/超纯水体系,流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,柱温  $40^\circ\text{C}$ ,UV 检测器波长 228 nm. 所有样品均做空白对照实验,以扣除器壁等非吸附方式的损失,所得实验结果均为两次平行实验的均值. 用式(3)计算蛭石的动态吸附量  $q_t$ .

$$q_t = (c_0 - c_t) / W_0 \quad (3)$$

式中,  $q_t (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  为任意时间点上的吸附量,  $c_0$  和  $c_t (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  分别为污染物起始浓度和时间  $t$  时液相浓度,  $W_0 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$  为吸附剂浓度.

### 1.5.2 等温吸附实验

称取 25.0 mg 的蛭石样品于一系列 100 mL 带聚四氟乙烯垫片的螺口玻璃瓶中,分别加入 25.0 mL 不同浓度的 DEP 溶液,在 15、25 和  $35^\circ\text{C}$  条件下置于  $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  摇床中进行吸附反应,24 h 后离心分离,测定溶液中 DEP 浓度. 根据平衡溶液中污染物的浓度  $c_e$ ,由式(4)计算蛭石的平衡吸附量  $q_e$ .

$$q_e = (c_0 - c_e) / W_0 \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 红外光谱 (FTIR) 分析

不同蛭石材料的 FTIR 分析如图 1 所示. 天然蛭石在  $1010 \text{ cm}^{-1}$  的位置有一个最强的吸收峰,这是硅氧四面体层中 Si—O 键所形成的伸缩振动峰<sup>[26]</sup>,位于  $1630 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰则为层间水分子中—OH 的弯曲振动峰<sup>[27]</sup>.

相比天然蛭石,酸化蛭石的表面基团发生了明显改变. 位于  $1630 \text{ cm}^{-1}$  的层间水分子中—OH 的

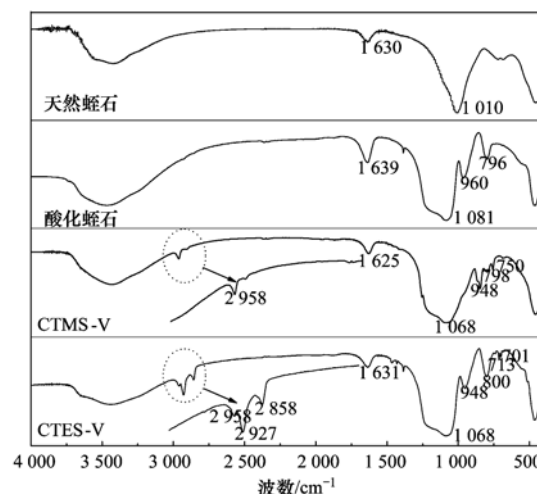


图 1 不同蛭石的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of different vermiculites

弯曲振动峰强度增强,表明酸化蛭石表面的亲水性增强,这是硅羟基增多的表现. 酸化蛭石中的 Si—O 键形成的伸缩振动峰 ( $1010 \text{ cm}^{-1}$ ) 也随之迁移至  $1081 \text{ cm}^{-1}$ ,表明蛭石的层状结构发生了坍塌<sup>[28]</sup>. 另外,酸化蛭石在  $960 \text{ cm}^{-1}$  和  $796 \text{ cm}^{-1}$  出现两个新的吸收峰.

有机改性后,酸化蛭石的基本特征并未改变. 而是分别在  $2885$ 、 $2921$  和  $2958 \text{ cm}^{-1}$  出现了有机基团的吸收峰,这些吸收峰分别为— $\text{CH}_2$ —和— $\text{CH}_3$ —的伸缩振动峰<sup>[29]</sup>,表明硅烷偶联剂被负载到酸化蛭石表面. 从层间水峰强度来看,改性蛭石的强度明显低于酸化蛭石,由此可知材料的疏水性得到提高.

#### 2.1.2 比表面积与孔结构

表 1 列出了不同蛭石材料的比表面积和孔径参数. 天然蛭石的比表面积  $S_{\text{BET}}$  仅为  $14.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔径分布表明天然蛭石缺乏足够的微孔结构. 经过酸浸处理后,酸化蛭石的  $S_{\text{BET}}$  得到了大幅提升,达到  $528.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均孔径由  $7.9 \text{ nm}$  降到  $2.89 \text{ nm}$ ,孔体积和微孔的比例升高,表明酸化处理起到了很好的造孔作用. 经过硅烷化处理后的酸化蛭石的比表面积有所下降,但孔径结构并未发生明显变化,CTMS-V 和 CTES-V 的比表面积与孔结构相差不大.

相比之下,传统有机蛭石的比表面积由  $14.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  降至  $6.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,这主要是由于大量有机改性剂的堆积堵塞了层间域所致. 其孔容积也相应减少,平均孔径则由  $7.9 \text{ nm}$  增大至  $8.97 \text{ nm}$ ,这是插层后蛭石层间域被扩撑的结果<sup>[13]</sup>. 由此可知:插层黏土虽然实现了有机负载,但材料不具有足够孔体积,缺乏作为吸附剂的必要条件.

表 1 不同蛭石材料的比表面积和孔径分布

Table 1 SSA and PSD of different vermiculites

| 样品     | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $D_{\text{av}}/\text{nm}$ | $V_t/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | 气孔分布                  |                      |
|--------|-------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
|        |                                                 |                           |                                       | $V_{\text{micro}}/\%$ | $V_{\text{meso}}/\%$ |
| 天然蛭石   | 14.4                                            | 7.90                      | 0.029                                 | 0.004 (14)            | 0.025 (86)           |
| 酸化蛭石   | 528.0                                           | 2.89                      | 0.349                                 | 0.122 (35)            | 0.227 (65)           |
| CTMS-V | 358.4                                           | 2.83                      | 0.250                                 | 0.085 (34)            | 0.165 (66)           |
| CTES-V | 361.0                                           | 2.74                      | 0.247                                 | 0.087 (35)            | 0.160 (65)           |
| CTAB-V | 6.0                                             | 8.97                      | 0.017                                 | 0.003 (18)            | 0.014 (82)           |

1)  $S_{\text{BET}}$ : 比表面积,  $D_{\text{av}}$ : 平均孔径,  $V_t$ : 总孔体积,  $V_{\text{micro}}$ : 微孔体积,  $V_{\text{meso}}$ : 介孔体积

2.1.3 SEM

以 CTES 为例,图 2 给出了酸化蛭石经过有机改性后,其表面形貌的变化. 由 SEM 对比可知,酸化蛭石仍具有一定的层状结构,以片状结构为主,

表面较为光滑;有机改性后,酸化蛭石的基本形貌未见明显变化,表明有机接枝的缩聚反应在酸化蛭石均匀发生,因为并未造成改性剂的堆积与团聚.

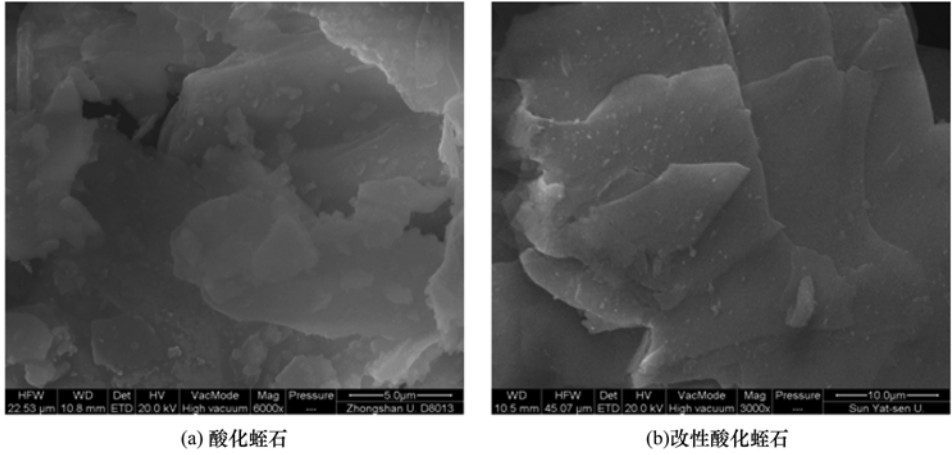


图 2 酸化蛭石和改性酸化蛭石的 SEM 图

Fig. 2 SEM pictures of acid vermiculites before and after silanization

2.1.4 TG 分析

在影响有机黏土的吸附能力因素中,材料的有机负载量( $f_{\text{oc}}$ )也是重要的考察指标之一. 目前,有机黏土吸附性能与  $f_{\text{oc}}$  呈正相关是普遍接受的观点<sup>[30,31]</sup>. 进一步地,Fuller 等<sup>[32]</sup>提出:短碳链改性黏土的吸附以分散的位点吸附为主,吸附能力较弱;而长碳链改性黏土的吸附以液/固相间的分配为主,吸附能力强. 按照这一观点,使用具有长碳链烷基的改性剂成为提高有机黏土性能的手段. 鉴于各种改性材料在高温条件下都会发生碳化分解,采用 TG 的方法比较材料的  $f_{\text{oc}}$ .

如图 3 所示,4 种材料的失重率依次为:CTAB-V > CTES-V > 酸化蛭石 > CTMS-V. 由此可明显看出,CTAB-V 的  $f_{\text{oc}}$  最大,这是由于其采用了长碳链改性剂的原因. 对于酸化蛭石,由于亲水性特点,表面吸附有较多的水分,因而在低温度区间 (20 ~ 100℃) 发生较大的失重. 对于 CTES-V 和 CTMS-V

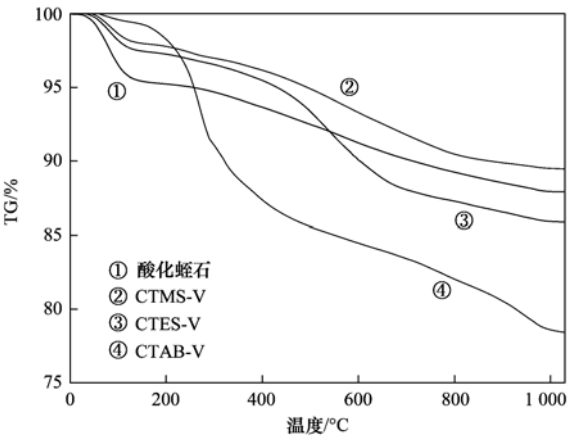


图 3 酸化蛭石和不同改性蛭石的 TG 曲线

Fig. 3 Thermal gravimetric curves of different vermiculites

两种材料,其失重曲线的规律基本相似,由于碳链长度加倍,CTES-V 的  $f_{\text{oc}}$  大于 CTMS-V. 从曲线的趋势可以看出:在 150 ~ 400℃ 之间,有机插层蛭石失重率迅速增大,这是因为 CTAB 不稳定导致的气化分

解;而酸化蛭石及有机改性蛭石失重较少,表明改性酸化蛭石的热稳定性强于传统有机黏土.当温度超过 400℃ 时,有机改性蛭石表面上的有机官能团开始受热分解,失重速率迅速超过酸化蛭石.由 100~1 000℃ 间的失重比可以推算  $f_{oc}$  大小,其中 CTAB-V 的  $f_{oc}$  最大 (~12.5%),CTES-V 的  $f_{oc}$  其次 (~3.69%),CTMS-V 的  $f_{oc}$  最小 (~1.58%).

2.2 吸附动力学

图 4 给出了不同吸附剂对 DEP 的吸附动力学曲线.可以看出,3 种材料的吸附量随时间的增加而增加,在初始阶段吸附速率很高,1 h 内的吸附量

均已达到平衡吸附量的 70%.随着时间的延长,吸附曲线逐渐平缓,在 4 h 左右吸附趋于平衡.由图中曲线也可以看出,CTES-V 和 CTMS-V 的吸附能力明显高于 CTAB-V,证明改性酸化蛭石对疏水性有机物具有更强的亲和性.在  $c_0 = 99.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下,CTES-V、CTMS-V 和 CTAB-V 的平衡吸附容量分别为 63.7、51.2 和 15.7  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

为了更好地分析 DEP 在不同改性蛭石上的吸附动力学,分别采用拟一级动力学模型<sup>[33]</sup>和拟二级动力学模型<sup>[34]</sup>对实验数据进行拟合,其方程式分别可由式(5)和(6)表示:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \tag{5}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{6}$$

式中,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  [ $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ] 分别为拟一级和拟二级吸附动力学常数,  $q_t$  和  $q_e$  分别为在时间  $t$  上的吸附量和平衡吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

拟一级和拟二级吸附动力学的拟合曲线如图 5 所示.从中可以看出:拟一级动力学模型对数据的拟合较差,不适合用来描述改性蛭石对 DEP 的吸附行为;而拟二级动力学模型和实验数据具有很高的相关性,相关系数大于 0.99,可以用来研究吸附动力学过程.拟一级和拟二级吸附动力学的模型参数列于表 2.

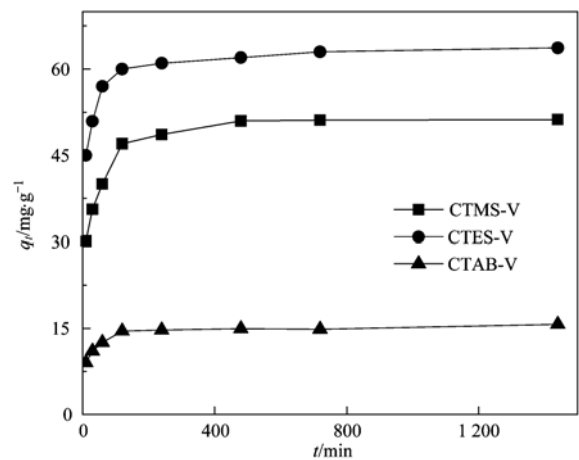


图 4 同一 DEP 浓度下不同改性蛭石的吸附动力学曲线  
Fig. 4 Adsorption kinetics of DEP on different adsorbents

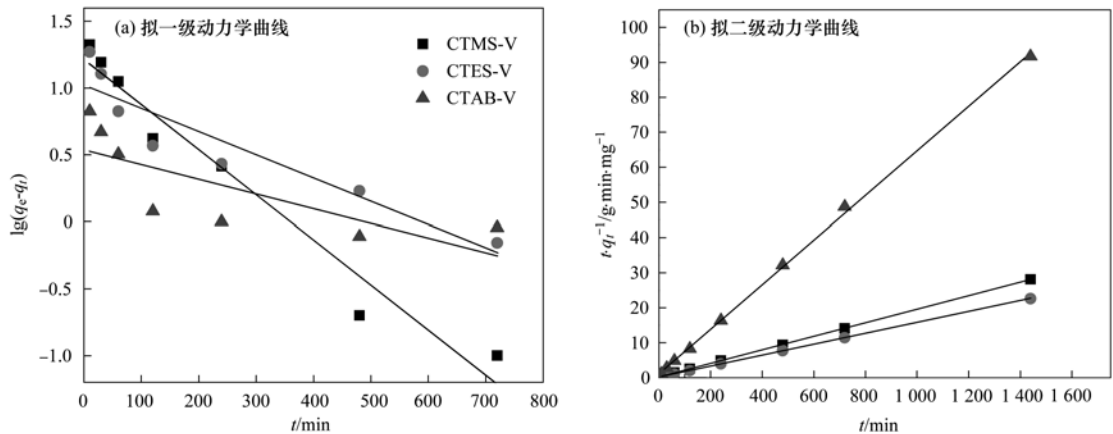


图 5 不同改性蛭石的拟一级动力学曲线和拟二级动力学曲线  
Fig. 5 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for the adsorption of DEP onto adsorbents

表 2 不同改性蛭石的动力学拟合参数

| Table 2 Parameters and correlation coefficients ( $R^2$ ) of two kinetic models |                                   |                                                |                                   |         |       |                                   |                      |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|---------|-------|-----------------------------------|----------------------|-------|
| 吸附剂                                                                             | $c_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $q_{e,\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 拟一级动力学                            |         |       | 拟二级动力学                            |                      |       |
|                                                                                 |                                   |                                                | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $k_1$   | $R^2$ | $q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $k_2$                | $R^2$ |
| CTMS-V                                                                          | 99.6                              | 51.2                                           | 16.3                              | 0.003 4 | 0.954 | 51.7                              | $1.62\times 10^{-3}$ | 0.999 |
| CTES-V                                                                          | 99.6                              | 63.7                                           | 10.5                              | 0.001 7 | 0.843 | 63.9                              | $1.80\times 10^{-3}$ | 0.999 |
| CTAB-V                                                                          | 99.6                              | 15.7                                           | 3.43                              | 0.001 1 | 0.510 | 15.7                              | $3.86\times 10^{-3}$ | 0.999 |



2.3 吸附等温曲线

为了评价改性蛭石材料对 DEP 的吸附性能,测试了不同温度条件下的吸附等温线,如图 6 所示. 从中可以看出,3 种材料的吸附等温线明显呈线性,这是典型的疏水性吸附特征,有机物在吸附剂表面的富集并非“位点吸附”过程,而是液固相的“分配过程”<sup>[32]</sup>. 用于描述等温吸附过程的经典模型有 Langmuir、Freundlich 和 Henry 模型,其中 Langmuir 模型主要用于描述单层无分子间作用力吸附, Freundlich 模型为经验公式,而 Henry 模型用于描述

线性吸附过程,其线性表达分别如式(7)~(9)所示.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{c_e}{q_{\max}} \tag{7}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln c_e/n \tag{8}$$

$$q_e = K_d c_e \tag{9}$$

式中, $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 为平衡吸附量,  $c_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 为液相平衡浓度;  $q_{\max}$  为单分子层饱和吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  为 Langmuir 吸附平衡常数 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $K_F$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) 和  $n$  (无量纲) 为 Freundlich 经验常数;  $K_d$  为 Henry 分配系数 ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

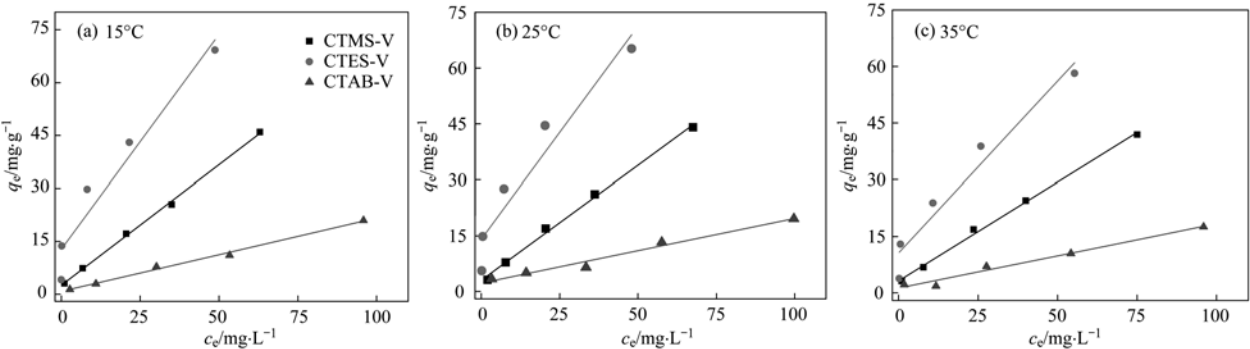


图 6 不同温度下改性蛭石对 DEP 的吸附等温曲线

Fig. 6 Adsorption isotherms of DEP onto different vermiculites

由表 3 列出的模型拟合参数可以看出:Henry 模型与吸附数据具有最高的拟合系数; Langmuir 模型通常用来描述有限的位点吸附,如离子交换<sup>[35]</sup>、 $\pi$ - $\pi$  色散吸附<sup>[36]</sup>等过程,因而不适合用来模拟线性吸附行为; Freundlich 模型为经验公式,对数据也具有一定的拟合精度. 由此,选择 Henry 分配系数  $K_d$

作为参数衡量材料的吸附能力. 可以看出,CTES-V 和 CTMS-V 的  $K_d$  值分别约为 CTAB-V 的 6 倍和 3 倍,表明改性酸化蛭石比有机插层蛭石具有更强疏水性吸附能力. 对比不同温度下的吸附效果可以发现:低温有利于 DEP 在吸附剂表面的吸附,这表明吸附过程为自发进行的放热过程.

表 3 不同改性蛭石吸附 DEP 的等温线拟合参数

Table 3 Adsorption isotherm parameters for DEP onto different vermiculite

| 吸附剂    | 温度/K | Henry 线性方程                        |       | Langmuir 方程                            |                                   |       | Freundlich 方程                     |       |       |
|--------|------|-----------------------------------|-------|----------------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|-------|
|        |      | $K_d/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | $R^2$ | $q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | $R^2$ | $K_F/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ | $n$   | $R^2$ |
| CTMS-V | 288  | 0.683                             | 0.998 | 71.43                                  | 0.0205                            | 0.628 | 2.683                             | 1.560 | 0.975 |
|        | 298  | 0.617                             | 0.995 | 90.91                                  | 0.0131                            | 0.803 | 1.758                             | 1.326 | 0.998 |
|        | 308  | 0.523                             | 0.996 | 62.50                                  | 0.0204                            | 0.680 | 2.627                             | 1.661 | 0.967 |
| CTES-V | 288  | 1.217                             | 0.925 | 71.43                                  | 0.187                             | 0.906 | 18.38                             | 3.279 | 0.979 |
|        | 298  | 1.144                             | 0.901 | 71.43                                  | 0.175                             | 0.943 | 14.44                             | 2.625 | 0.959 |
|        | 308  | 0.911                             | 0.933 | 62.50                                  | 0.121                             | 0.908 | 10.23                             | 2.381 | 0.926 |
| CTAB-V | 288  | 0.208                             | 0.993 | 45.45                                  | 0.0073                            | 0.574 | 0.580                             | 1.316 | 0.985 |
|        | 298  | 0.174                             | 0.972 | 29.41                                  | 0.0152                            | 0.570 | 1.510                             | 1.961 | 0.890 |
|        | 308  | 0.170                             | 0.972 | 37.04                                  | 0.0082                            | 0.227 | 1.081                             | 1.825 | 0.758 |

2.4 有机负载均匀性对吸附过程的影响

对于传统有机插层蛭石和改性酸化蛭石,其在水溶液中对疏水性有机物的富集机制是相同的,即依靠材料负载的有机基团与有机物之间的疏水性作用力. 如 2.1.4 节所述,  $f_{oc}$  是决定有机物吸附容量

的关键因子,根据 TG 的结果,有机插层蛭石的  $f_{oc}$  高于两种改性酸化蛭石,而其吸附能力却明显低于后两者. 为了解析有机物在不同吸附剂上的吸附机制,以图 7 来表示 3 种改性蛭石材料对有机物的吸附过程.



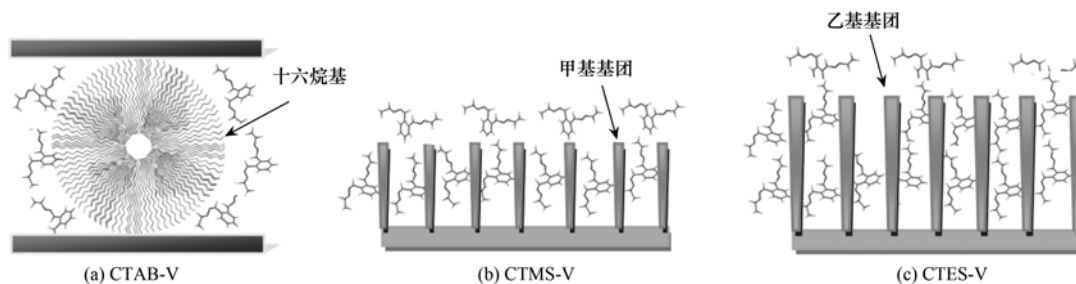


图 7 不同改性材料的吸附机制示意

Fig. 7 Adsorption mechanism of vermiculite-based adsorbents

图 7(a) 给出了有机插层黏土材料的一般结构, 有机阳离子在黏土层间域内由疏水力驱动而形成胶团(胶束)类结构<sup>[13]</sup>. 随着有机阳离子的聚集, 在黏土层间形成了大面积疏水区, 由此使黏土材料具有了对有机物的吸附能力. 然而, 由于有机阳离子聚集的无序性, 导致疏水区分布不均, 并堵塞了分子扩散的基本通道, 因此表现为污染物只能在少量被吸附于疏水性的外表面, 而内部的疏水性区域无法有效暴露给污染物进行吸附. 相比之下, 酸化蛭石不仅具有更大比表面积, 且活性 SiOH 平均分布于其晶格骨架结构上<sup>[28]</sup>, 因此接枝后的有机基团(甲基、乙基)更均匀地分布于材料的表面, 如图 7(b) 和 7(c) 所示. 在这种材料表面, 污染物分子可以充分地获得与有机基团接触的机会而形成吸附, 因此尽管改性酸化蛭石的  $f_{oc}$  低于有机插层蛭石, 但其对 DEP 的富集能力却更强. 对比 CTES-V 和 CTMS-V 的吸附效果, 前者的  $K_d$  值接近于后者的 2 倍. 这一结果与之前的理论预测是一致的, 即长碳链烷基可提供给有机物更多的有效吸附位. 从  $f_{oc}$  值来看, CTES-V 也约为 CTMS-V 的 2 倍, 这与吸附结果是相吻合的. 由此说明, 改性酸化蛭石材料符合吸附能力与  $f_{oc}$  值呈正相关的规律, 但前提是有机基团应均匀负载于载体表面, 若如有机插层的不均匀负载, 吸附能力不能随有机负载物的增加而提高. 以上结果表明: 考察此类疏水性材料吸附能力的因素, 除了材料比表面积和有机负载量, 还应包括有机基团在材料表面负载的均匀性, 即可与污染物分子接触的有效吸附位.

### 3 结论

(1) 通过盐酸的活化作用, 将低表面积天然蛭石转变为富含活性硅羟基的多孔材料, 以共价键的形式将两种有机基团(甲基和乙基)分别接枝到其表面, 改性材料显示出良好的有机亲和性, 对 DEP

的吸附能力( $K_d$ )分别约为有机插层蛭石的 3 倍和 6 倍.

(2) 酸化蛭石的表面性质为实现均匀的有机修饰提供了条件, 乙基改性材料的吸附能力为甲基的 2 倍, 符合材料  $f_{oc}$  与疏水性吸附性能呈正相关的规律, 并验证了分子模拟对改性剂碳链长度影响的理论预测, 也为下一步开发酸化蛭石复合材料的吸附性能提供了参考数据.

### 参考文献:

- [1] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 109-112.
- [2] Özcan A S, Erdem B, Özcan A. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **280**(1): 44-54.
- [3] Yapar S, Özbudak V, Dias A, *et al.* Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **121**(1-3): 135-139.
- [4] Rytwo G, Kohavi Y, Botnick I, *et al.* Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water [J]. Applied Clay Science, 2007, **36**(1-3): 182-190.
- [5] 李雪梅, 廖立兵, 曾青云, 等. 蛭石的有机改性研究进展 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, **26**(4): 410-418.
- [6] Bouberka Z, Khenifi A, Mahamed H A, *et al.* Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(1): 378-385.
- [7] 于旭彪, 韦朝海, 吴超飞, 等. 有机粘土疏水性吸附过程的分子模拟: 烷基碳原子数和有机物  $\log K_{ow}$  的影响 [J]. 环境科学学报, 2012, **32**(9): 2049-2057.
- [8] Zhu R L, Wang T, Ge F, *et al.* Intercalation of both CTMAB and  $Al_{13}$  into montmorillonite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, **335**(1): 77-83.
- [9] Zohra B, Aicha K, Fatima S, *et al.* Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **136**(2-3): 295-305.
- [10] Yan L G, Wang J, Yu H Q, *et al.* Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite [J]. Applied Clay Science,

- 2007, **37**(3-4): 226-230.
- [11] Da Silva U G Jr, De F Melo M A, Da Silva A F, *et al.* Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **260**(2): 302-304.
- [12] Williams-Daryn S, Thomas R K. The intercalation of a vermiculite by cationic surfactants and its subsequent swelling with organic solvents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **255**(2): 303-311.
- [13] De Paiva L B, Morales A R, Díaz F R V. Organoclays: properties, preparation and applications [J]. *Applied Clay Science*, 2008, **42**(1-2): 8-24.
- [14] Yu X B, Wei C H, Ke L, *et al.* Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **369**(1): 344-351.
- [15] Mackintosh C E, Maldonado J, Jing H W, *et al.* Distribution of phthalate esters in a marine aquatic food web: Comparison to polychlorinated biphenyls [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(7): 2011-2020.
- [16] Wittassek M, Koch H M, Angerer J, *et al.* Assessing exposure to phthalates-the human biomonitoring approach [J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2011, **55**(1): 7-31.
- [17] 任源, 韦朝海, 吴超飞, 等. 生物流化床 A/O<sub>2</sub> 工艺处理焦化废水过程中有机组分的 GC/MS 分析[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(11): 1785-1791.
- [18] Foster P M D. Disruption of reproductive development in male rat offspring following in utero exposure to phthalate esters [J]. *International Journal of Andrology*, 2006, **29**(1): 140-147.
- [19] Benson R. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters—dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2009, **53**(2): 90-101.
- [20] Guo Y, Alomirah H, Cho H S, *et al.* Occurrence of phthalate metabolites in human urine from several Asian countries [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(7): 3138-3144.
- [21] Koniecki D, Wang R, Moody R P, *et al.* Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure[J]. *Environmental Research*, 2011, **111**(3): 329-336.
- [22] Kamrin M A. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews*, 2009, **12**(2): 157-174.
- [23] Fierens T, Vanermen G, Van Holderbeke M, *et al.* Effect of cooking at home on the levels of eight phthalates in foods[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, **50**(12): 4428-4435.
- [24] Julinová M, Slavík R. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: a short review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **94**(1): 13-24.
- [25] Yu X B, Wei C H, Ke L, *et al.* Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**(1-3): 499-507.
- [26] Liao C J, Chen C P, Wang M K, *et al.* Sorption of chlorophenoxy propionic acids by organoclay complexes [J]. *Environmental Toxicology*, 2006, **21**(1): 71-79.
- [27] Anirudhan T S, Suchithra P S, Rijith S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **326**(3): 147-156.
- [28] Maqueda C, Perez-Rodriguez J L, Šubrt J, *et al.* Study of ground and unground leached vermiculite [J]. *Applied Clay Science*, 2009, **44**(1-2): 178-184.
- [29] Zhao X S, Lu G Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**(9): 1556-1561.
- [30] Smith J A, Jaffe P R, Chiou C T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water [J]. *Environmental Science and Technology*, 1990, **24**(8): 1167-1172.
- [31] Smith J A, Jaffe P R. Comparison of tetrachloromethane sorption to an alkylammonium-clay and an alkyldiammonium-clay [J]. *Environmental Science and Technology*, 1991, **25**(12): 2054-2058.
- [32] Fuller M, Smith J A, Burns S E. Sorption of nonionic organic solutes from water to tetraalkylammonium bentonites: Mechanistic considerations and application of the Polanyi-Manes potential theory[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **313**(2): 405-413.
- [33] Khamis M, Jumeau F, Abdo N. Speciation and removal of chromium from aqueous solution by white, yellow and red UAE sand[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 948-952.
- [34] Al-Ghouti M A, Khraisheh M A M, Ahmad M N M, *et al.* Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 589-598.
- [35] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **97**(1-3): 219-243.
- [36] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials[J]. *Carbon*, 2004, **42**(1): 83-94.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                        |                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China .....                                                                                         | GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)          |
| Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing .....                                                                          | YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)                               |
| Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics .....                                                                | ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)             |
| Characteristics and Impact Factors of O <sub>3</sub> Concentrations in Mountain Background Region of East China .....                                                  | SU Bin-bin (2519)                                                     |
| Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing .....                                                                                         | FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)          |
| Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors .....                                             | HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)          |
| Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles .....                                         | ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)       |
| Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment .....                                                                           | CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)                       |
| Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities .....                                                                     | LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)          |
| Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery .....                                                                   | ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)             |
| Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring .....                                                                | CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)          |
| Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao .....                                                                   | DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)          |
| Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River .....                                                                                              | CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)                |
| Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River ..... | MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)           |
| Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient .....                                                                      | YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)                    |
| Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom .....                                                                                                  | ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)      |
| Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir .....                                           | LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)                                          |
| Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification .....                                        | ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)           |
| Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland .....                                                                                                 | LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)                           |
| Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i> .....    | HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)       |
| Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River .....                                        | XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)                 |
| Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity .....                                                                                 | TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)                           |
| Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process .....                                                                                        | YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)           |
| Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water .....                                                                   | ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)                   |
| Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System .....                                                                      | LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)             |
| Adsorption of Cd <sup>2+</sup> Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles .....                                                           | ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)                 |
| Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions .....                                         | JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)            |
| Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni <sup>2+</sup> Adsorption Characteristics .....                                                       | ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)           |
| Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark .....                                                                           | WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)                     |
| Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media .....                                                                        | ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)      |
| Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation .....            | WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)         |
| Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid .....                                                                                                     | CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)                       |
| Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A <sup>2</sup> O Process .....                                                                                    | LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)   |
| Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source .....                                                            | ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)                                     |
| Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization .....                                                   | XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)             |
| Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge .....                                                 | ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)                        |
| Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes .....                                                     | LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)                      |
| Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China .....                                                                             | QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)         |
| Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain .....                                                                  | XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)           |
| Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China .....                                                   | ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)                  |
| Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin .....                                                    | TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)           |
| Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province .....                | ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)                                  |
| Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil .....                               | HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)                |
| Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous <sup>14</sup> C Labeling .....                      | SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)           |
| Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region .....                                        | ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)       |
| Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir .....                         | LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)        |
| Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory .....                                                                                                  | PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)                  |
| Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements .....                                                    | ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)      |
| Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments .....                                                                         | LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)            |
| Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12 .....                                                                               | ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)              |
| Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions .....                 | QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)                             |
| Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology .....       | LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)              |
| Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes .....                                       | ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)         |
| Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium .....                                                                                     | CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)               |
| Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis .....                                                                     | ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)                      |
| Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics .....                                                     | ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)              |
| Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i> .....                            | LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)                                |
| Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 .....                    | HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906) |
| Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A <sup>2</sup> O Wastewater Treatment Process .....                                          | GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)               |
| Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting .....                                                                              | LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)                |

# 《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7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<br>(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