

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

**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

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估 ..... 陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明(789)

空气细菌真菌污染的分级评价构建方法 ..... 张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁(795)

2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析 ..... 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌(801)

北京市夏季不同O<sub>3</sub>和PM<sub>2.5</sub>污染状况研究 ..... 王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪(807)

2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性 ..... 王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶(816)

上海典型持续性PM<sub>2.5</sub>重度污染的数值模拟 ..... 常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰(825)

厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平 ..... 韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛(834)

复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究 ..... 黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山(847)

环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究 ..... 孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康(854)

面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究 ..... 杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒(862)

三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系 ..... 周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊(873)

三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征 ..... 陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙(884)

黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析 ..... 冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉(893)

岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析 ..... 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕(900)

长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征 ..... 王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇(910)

长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征 ..... 尹肃, 冯成洪, 李扬颀, 殷立峰, 沈珍瑶(917)

涌湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价 ..... 熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿(925)

三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价 ..... 王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良(935)

海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估 ..... 童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军(942)

三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征 ..... 何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰(950)

三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响 ..... 梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇(955)

不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究 ..... 周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃(963)

富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征 ..... 贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩(970)

间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响 ..... 汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东(980)

非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究 ..... 张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博(988)

紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响 ..... 王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹(994)

类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子 ..... 顾怡冰, 马邕文, 王金泉, 王艳, 关泽宇(1000)

富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响 ..... 李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛(1008)

铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能 ..... 孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷(1016)

富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性 ..... 方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇(1023)

3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响 ..... 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬(1032)

HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究 ..... 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞(1039)

水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响 ..... 王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广炜, 汪印(1048)

煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究 ..... 张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚(1055)

硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究 ..... 周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉(1061)

低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究 ..... 端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 田乐琪(1070)

游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响 ..... 孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航(1075)

1株*Arthrobacter arilaitensis*菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用 ..... 何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义(1082)

海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性 ..... 孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津(1089)

几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例 ..... 师晨迪, 许明祥, 邱宇洁(1098)

不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响 ..... 张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义(1106)

绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响 ..... 周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐(1114)

黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究 ..... 方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼(1121)

黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征 ..... 张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽(1128)

包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析 ..... 张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大(1139)

砷污染土壤复合淋洗修复技术研究 ..... 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝(1147)

以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性 ..... 赵艳辉, 赵阳国, 郭亮(1156)

废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究 ..... 王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东(1163)

淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响 ..... 耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇(1171)

《环境科学》征订启事(1138) 《环境科学》征稿简则(1155) 信息(824,853,883)

# 富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性

方敦<sup>1</sup>, 田华婧<sup>2</sup>, 叶欣<sup>2</sup>, 何次利<sup>2</sup>, 但悠梦<sup>2</sup>, 魏世勇<sup>2\*</sup>

(1. 湖北民族学院科技学院, 恩施 445000; 2. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000)

**摘要:** 采用共沉淀法制备了富里酸-膨润土复合体 (FA-BENT), 研究了 FA-BENT 的基本性质及其在不同环境条件下对氟的吸附特性. XRD 分析显示, FA-BENT 中蒙脱石的 (001) 面衍射峰强度有所减弱, 但其层间距没有明显变化, 表明 FA-BENT 中富里酸主要包被在膨润土外表面. FTIR 结果表明, FA-BENT 膨润土的矿物组分主要与富里酸表面 C=O、—OH 等官能团结合, 配位体交换、表面络合作用是其作用机制. 低 pH 范围内, 升高反应体系的初始 pH 有利于 FA-BENT 对氟的吸附; 当初始 pH 上升至 4.50 以后, 吸附量随 pH 升高而降低; FA-BENT 对氟的吸附也受离子强度的影响, 其主要原因可能是“极性”效应; FA-BENT 对氟的动力学吸附过程遵循拟二级动力学机制, 受化学过程控制 ( $R^2 = 0.9992$ ); 与 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型对氟在 FA-BENT 上的吸附数据具有较高的拟合优度 ( $R^2 > 0.9949$ ). 热力学参数表明, FA-BENT 对氟的吸附属于熵驱动的自发吸热反应过程 [ $\Delta H$  为  $32.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S$  为  $112.31 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ,  $\Delta G$  为  $-0.65 \sim -1.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ].

**关键词:** 富里酸; 膨润土; 复合体; 氟; 吸附

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1023-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.030

## Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex

FANG Dun<sup>1</sup>, TIAN Hua-jing<sup>2</sup>, YE Xin<sup>2</sup>, HE Ci-li<sup>2</sup>, DAN You-meng<sup>2</sup>, WEI Shi-yong<sup>2\*</sup>

(1. Science and Technology College of Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China; 2. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

**Abstract:** Fulvic Acid-Bentonite (FA-BENT) complex was prepared using coprecipitation method, and basic properties of the complex and sorption properties of fluorine at different environmental conditions were studied. XRD results showed that the  $d_{001}$  spacing of FA-BENT complex had no obvious change compared with the raw bentonite, although the diffraction peak intensity of smectite in FA-BENT complex reduced, and indicated that FA mainly existed as a coating on the external surface of bentonite. Some functional groups (such as C=O, —OH, etc.) of FA were observed in FA-BENT FTIR spectra, thus suggesting ligand exchange-surface complexation between FA and bentonite. Higher initial pH values of the reaction system were in favor of the adsorption of fluorine onto FA-BENT, while the equilibrium capacity decreased with the increase of pH at initial  $\text{pH} \geq 4.50$ . The adsorption of fluorine onto FA-BENT was also affected by ionic strength, and the main reason might be the “polarity” effect. The adsorption of fluorine onto FA-BENT followed pseudo-second-order kinetic model and was controlled by chemical process ( $R^2 = 0.9992$ ). Compared with the Freundlich model, Langmuir model was apparently of a higher goodness of fit ( $R^2 > 0.9949$ ) for absorption of fluorine onto FA-BENT. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption process of fluorine was an spontaneously endothermic reaction, and was an entropy-driven process ( $\Delta H$   $32.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S$   $112.31 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ,  $\Delta G$   $-0.65 \sim -1.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**Key words:** fulvic acid; bentonite; complex; fluorine; adsorption

氟是地壳中含量第 13 位的元素, 其在不同浓度范围对人类和动物表现出必要性和毒性共存特性使其成为研究热点<sup>[1~5]</sup>, 呈现何种作用由氟在水圈、大气圈和土壤圈的动态平衡、地球化学循环以及暴露程度决定. 对土壤圈中氟的吸附解吸行为的研究为氟在土壤中的迁移转化过程和地球化学循环提供了重要参考. 土壤组分 (如黏土矿物和有机质) 被认为对氟的迁移转化具有重要影响, 然而, 阐明各土壤组分交互作用对氟循环的影响仍然存在挑战.

土壤矿物质占土壤固相部分的 90% 以上, 是影响氟地球化学循环的重要因素. 研究表明, 土壤矿物对氟的吸附能力与矿物类型有关, 不同 (土壤) 矿物对氟的吸附能力顺序为:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ /膨润土 >

$\text{Al}(\text{OH})_3 \gg$  含水高岭土 (含水/脱水) > 弱酸性土 > 高岭石 > 三水铝矿 > 碱性土 > 针铁矿 > 蛭石<sup>[3]</sup>. 土壤矿物对氟的吸附具有强烈的 pH 依赖性<sup>[6,7]</sup>, Hamdi 等<sup>[8]</sup> 指出 pH 是黏土矿物吸附氟最重要的影响因素, 溶液 pH 控制黏土矿物的可变电荷和交换性羟基促进氟吸附的程度. 此外, 在酸性或碱性条件下氟的不同存在形态、无定形铝和黏粒含量对氟的吸附截留机制和吸附容量也具有重要影响<sup>[3,6,9]</sup>.

收稿日期: 2015-09-25; 修订日期: 2015-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41261060); 湖北民族学院科技学院校级项目 (KY201414); 湖北民族学院大学生创新创业训练计划项目 (2014Z005)

作者简介: 方敦 (1986 ~), 男, 博士研究生, 实验师, 主要研究方向为土壤界面化学与环境, E-mail: fangdun2008@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: miny2000@126.com

腐殖质是土壤有机质的主体<sup>[10]</sup>,富里酸是土壤腐殖质的重要组分.富里酸具有大量活性官能团(如—COOH、—OH、—NH<sub>2</sub>等)<sup>[11]</sup>,可通过配位体交换与矿物表面质子化的羟基强烈结合<sup>[12]</sup>,对疏水性有机物、重金属离子和放射性核素等的环境迁移和转化具有重要影响<sup>[10,13]</sup>.研究表明,富里酸在低 pH 条件下可促进膨润土对钍(IV)的吸附<sup>[14]</sup>,对于金属离子在矿物和氧化物表面的吸附而言,一般认为腐殖物质的作用具有 pH 依赖性<sup>[15]</sup>,在酸性和碱性条件下分别具有增强和抑制作用<sup>[16,17]</sup>,然而对氟的吸附则随 pH 的降低而增强且与体系铝含量水平相关<sup>[18]</sup>.尽管过去对土壤矿物和富里酸单体对包括氟在内的物质的环境效应已开展了广泛研究,但膨润土与富里酸的交互作用对氟行为的影响(机制)还并不清晰.

氟在土壤中迁移转化和地球化学行为是各土壤组分共同作用的结果,土壤膨润土与富里酸在土壤环境中常以复合体形式存在,两者的交互作用势必对氟的行为具有深刻影响,但过去对土壤腐殖物质,尤其是富里酸存在下的多元体系与氟的相互作用研究鲜见报道.基于此,本文以 FA-BENT 复合体为吸附剂,通过研究 FA-BENT-F 三元体系中氟的吸附影响因素和机制,以期氟化物在土壤环境中的迁移转化提供依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料制备与表征

富里酸(FA)和膨润土(BENT)购自阿拉丁试剂(中国上海),其中富里酸含量大于 98%,其余试剂纯度为分析纯.富里酸-膨润土复合体(FA-BENT)根据 Olu-Owolabi 的方法<sup>[19]</sup>合成:称取 47.50 g 膨润土和 2.50 g 富里酸置于 2 L 的烧杯中,加入 1 000 mL 0.001 mol·L<sup>-1</sup>的 NaNO<sub>3</sub> 溶液配制 5% 的悬浮液,悬浮液在 (301 ± 2) K 条件下搅拌老化 5 d 后在 3 000 r·min<sup>-1</sup> 条件下离心 10 min,所得样品 50℃ 烘干后磨细过 200 目筛,备用.

膨润土在 80℃ 脱气处理 12 h 除去水分,采用 BET 氮气吸附法测定比表面积;采用元素分析仪(FLASH 2000 CHNS/O)(TCD 检测器)测定富里酸中 C、H、N 和 O 含量;采用热重分析(TG/DTA 7200)在空气氛围(100 mL·min<sup>-1</sup>),升温速率 20℃·min<sup>-1</sup>,50~1 000℃ 下分析灰分含量.

采用盐滴定法<sup>[20]</sup>测定吸附剂的电荷零点(PZC).向具塞锥形瓶中加入 50 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup>

NaCl 溶液并用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH 调节各瓶溶液的 pH 至 2.00~10.00 之间(2.00、3.50、4.50、5.50、6.50、7.20、8.50、9.50),然后加入 0.15 g 试样(BENT 或 FA-BENT).以上样品在室温下振荡平衡 48 h 后测定各瓶悬液的 pH 值,记为 pH<sub>i</sub>.以 pH 对 pH<sub>i</sub> 作图,所得曲线穿过直线 pH = pH<sub>i</sub> 所对应的点即为 pH<sub>PZC</sub>.

用 X 射线衍射仪(岛津 XRD-7000, Cu Kα (λ = 0.154 06 nm) 辐射,光管电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 10(°)·min<sup>-1</sup>,步长 0.01° 条件下采用粉末压片法对 BENT 和 FA-BENT 进行 X 射线衍射图谱(XRD)分析;用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Nicolet iS5),按样品与 KBr 质量比 1:100 准确配比采用 KBr 压片法,在扫描次数 64、分辨率 4 cm<sup>-1</sup> 条件下,4 000~400 cm<sup>-1</sup> 范围对 FA、BENT、FA-BENT 进行 FTIR 透射光谱分析.

### 1.2 吸附实验

吸附实验采用批实验方式进行.称取 (1.000 0 ± 0.000 2) g 样品(BENT 或 FA-BENT)于带盖聚乙烯锥形瓶中,用一定量蒸馏水制成悬浮液,用适当浓度(5、2、0.5、0.1、0.01 mol·L<sup>-1</sup>)的 NaOH 或 HCl 调节悬浮液 pH(假定 pH 变化小于 0.01 min<sup>-1</sup> 时达到 pH 稳定状态),随后将已调节至同一 pH 的浓度为 45 mg·L<sup>-1</sup> 氟储备液 10 mL 加入悬浮液中,然后用差量法将锥形瓶中的液体质量调节为 (30.00 ± 0.05) g (约 30 mL,此时体系中 F<sup>-</sup> 浓度为 15 mg·L<sup>-1</sup>),并将各样品在 (301 ± 2) K 条件下置于水平振荡器上 150 r·min<sup>-1</sup> 振荡 24 h,最后将悬浮液在 5 000 r·min<sup>-1</sup> 条件下离心 10 min,上清液用氟离子选择电极法测定 F<sup>-</sup> 浓度并用差减法计算平衡吸附量或吸附百分率,每个试样重复 3 次.

(1) 对于 pH 的影响 调节悬浮液 pH 至 2~10 之间并在达到吸附平衡之后测定终点 pH.

(2) 对于吸附剂剂量的影响 控制体系 pH 为 4.50 ± 0.02 并使 FA-BENT 剂量在 0.2~2.0 g 之间变化.

(3) 对于离子强度的影响 控制体系 pH 为 4.50 ± 0.02 并用含一定量 NaNO<sub>3</sub> 的 45 mg·L<sup>-1</sup> 氟储备液调节体系背景离子强度为 0、0.001、0.01 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup>.

(4) 对吸附动力学实验 控制体系 pH 为 4.50 ± 0.02,在 0~24 h 之间按一定时间间隔取样,离心并测定上清液游离氟浓度.

(5) 对等温吸附实验 控制体系 pH 为 4.50 ±

0.02, 调节所加入储备液的浓度为  $6 \sim 105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 使吸附体系氟浓度在  $2 \sim 35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间变化并在 296 K 和 306 K 下重复该过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的理化特性

#### 2.1.1 基本性质

BENT 和 FA 的基本性质如表 1 所示。

表 1 膨润土和富里酸的基本性质

Table 1 Basic properties of bentonite and fulvic acid

BENT 比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	FA/%				
	C	H	N	O	灰分
93	39.1	3.2	5.1	34.8	9.7

#### 2.1.2 XRD 和 FTIR 分析

膨润土和 FA-BENT 的 XRD 图谱见图 1。两种样品均显示了以蒙脱石特征峰(1.533 nm 和 1.594 nm)为主的 X 射线衍射图谱, 主要原生矿物包括白云母(0.513、0.518 和 0.445 nm)、长石(0.407 nm 和 0.408 nm)和石英(0.333 nm)。长石和石英衍射峰峰强度在复合体形成前后分别有所减弱和加强, 这可能与复合体形成过程中长石的溶解和 FA 中含有灰分有关。与纯膨润土相比, FA-BENT 中蒙脱石的(001)面衍射峰强度有所减弱, 但层间距没有明显变化, 这表明 FA 未进入膨润土层间而主要以包被形式与膨润土外表面相结合。

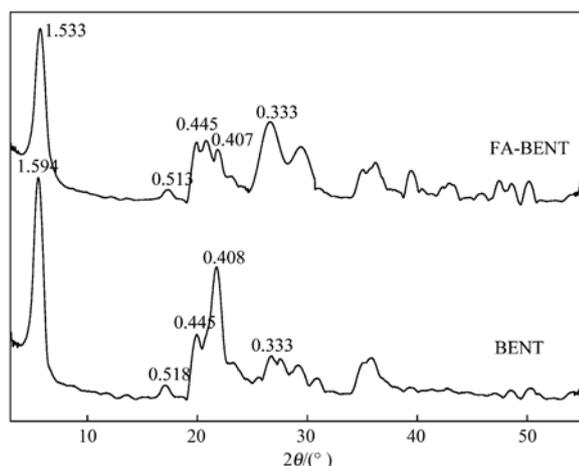


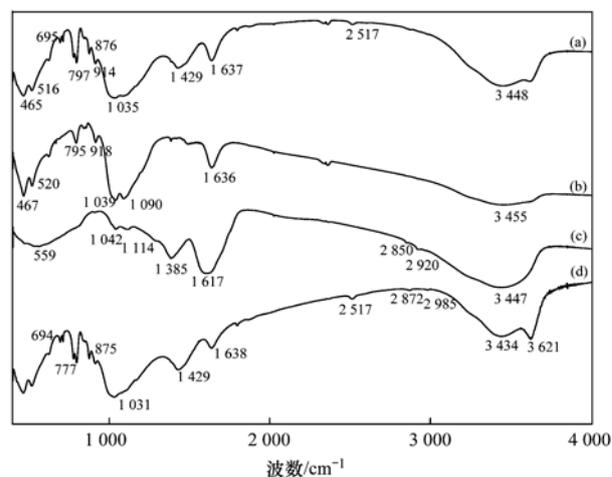
图 1 膨润土和 FA-BENT 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of BENT and FA-BENT

FTIR 图谱(图 2)中 b 曲线, 谱带  $3050 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  属于膨润土结构 Al—Al—OH 基团—OH ( $3623 \text{ cm}^{-1}$ ) 和沸石水—OH ( $3455 \text{ cm}^{-1}$ ) 的伸缩振动<sup>[16]</sup>;  $1636 \text{ cm}^{-1}$  属于层间  $\text{H}_2\text{O}$  的剪式振动;  $1039 \text{ cm}^{-1}$  和  $1090 \text{ cm}^{-1}$  是层状硅酸盐 Si—O 的伸缩振

动;  $918 \text{ cm}^{-1}$  和  $795 \text{ cm}^{-1}$  分别归属于 Al<sup>III</sup>—OH 弯曲振动吸收峰和 Mg<sup>II</sup>—Fe<sup>III</sup>—OH 的弯曲振动;  $520 \text{ cm}^{-1}$  和  $465 \text{ cm}^{-1}$  分别为 O—Si—O 和 Si—O—Mg 的弯曲振动<sup>[21,22]</sup>。Al—Al—OH 基团伸缩振动和 Al—OH 弯曲振动的出现表明该膨润土的主体矿物为二八面体蒙脱石<sup>[22]</sup>。与膨润土(b 曲线)相比, FA-BENT 复合体红外光谱(a 曲线)中主体结构的特征吸收峰未见明显差异, 表明富里酸与膨润土复合后膨润土的主体结构没有发生明显变化, 这与 XRD 分析结果相一致。

从膨润土与 FA-BENT 复合体的红外差谱(d 曲线)可见两者在部分区域存在峰位置和强度差异:  $3050 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  宽谱带的吸收强度增强,  $3621 \text{ cm}^{-1}$  处肩峰更加明显, 表明 FA 与膨润土存在相互作用, 可能是受 FA 中羧酸—OH 影响的结果;  $2872 \text{ cm}^{-1}$  和  $2985 \text{ cm}^{-1}$  归属于脂肪族和环状化合物 C—H 伸缩振动; b 曲线中的  $1039 \text{ cm}^{-1}$  和  $1090 \text{ cm}^{-1}$  在 a 曲线中表现为单峰  $1035 \text{ cm}^{-1}$ , 可能与 FA 中 C—O 伸缩振动有关;  $1429 \text{ cm}^{-1}$  与 FA 中 C=O 基团不对称伸缩振动峰偏移<sup>[23]</sup> 和芳香族—CH 面内弯曲振动相关;  $777 \text{ cm}^{-1}$  和  $695 \text{ cm}^{-1}$  出现了芳香族 C—H 面外弯曲振动峰<sup>[19]</sup>。与 BENT 相比, FA-BENT 中出现了 FA 的特征基团(如 C=O、—OH 和 C—H 等), 这些变化与 FA 和膨润土之间的相互作用有关, 表明 FA 与膨润土形成了稳定的螯合结构, 配位体交换、表面络合作用是 FA 与膨润土结合的主要机制<sup>[23,24]</sup>。



a. FA-BENT 复合体; b. 膨润土; c. 富里酸; d. a 与 b 的差谱

图 2 吸附剂 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of the adsorbent

#### 2.1.3 电荷零点

电荷零点(PZC)是具有可变电荷的物质净电荷为零时的 pH。环境介质的  $\text{pH} > \text{PZC}$  时吸附剂表的

表面官能团去质子化带负电荷而有利于阳离子交换;相反,当  $\text{pH} < \text{PZC}$  时吸附剂表面官能团质子化带正电荷而主要表现为对阴离子的截留作用<sup>[20,25]</sup>. BENT 和 FA-BENT 的  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  分别为 3.31 和 4.27 (图 3).  $\text{PZC}_{\text{BENT}} < \text{PZC}_{\text{FA-BENT}}$  与 FA 和 BENT 共沉淀过程的作用机制有关,FA 与 BENT 中 Al—OH 发生配位体交换通过  $\equiv\text{Al—OOC—FA}$ <sup>[26]</sup> 形成复合体减少了 BENT 和 FA 带负电的可变电荷载位点 (Al—OH 和—COOH) 进而提高了复合体的电荷零点.

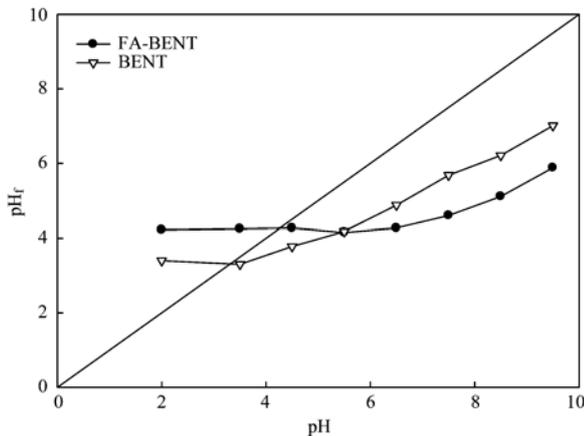


图 3 膨润土和 FA-BENT 的电荷零点

Fig. 3 Determination of point of zero charge for BENT and FA-BENT

## 2.2 吸附动力学

FA-BENT 对氟的吸附动力学数据见图 4. FA-BENT-F 三元体系中吸附反应初期氟的吸附去除率随时间延长而迅速增大,之后趋于平缓,310 min 后随时间延长吸附率无明显变化达到吸附平衡.

动力学分析是判断反应速率和反应机制的重要手段,用拟一级和二级动力学模型考察了 FA-BENT 对氟的吸附动力学.拉格朗日拟一级动力学模型

如下所示.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

在边界条件  $t = 0, q_t = 0$  时方程 (1) 的积分式为:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (\text{线性}) \quad (2)$$

拟二级动力学模型如下所示:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

在边界条件  $t = 0 \rightarrow t$  和  $q_t = 0 \rightarrow q_t$  时方程 (3) 的积分式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (\text{线性}) \quad (4)$$

式中,  $q_t$  表示任意时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_e$  表示平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_1$  和  $k_2$  分别是拟一级和拟二级速率常数.

拟一级和二级模型线性拟合参数如表 2 所示,两种模型对氟在 FA-BENT 上的吸附动力学数据拟合如图 5 所示.拟一级模型与对实验数据的拟合优度  $R^2$  为 0.866 8 [表 2, 图 5(b)],对平衡吸附量  $q_e$  的估计值  $108.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  与实验平衡吸附量的相对误差达 65.1%,表明氟在 FA-BENT 上的吸附过程不适用拟一级模型,液膜扩散过程不是主要的速率控制步骤<sup>[27]</sup>.然而,拟二级模型对动力学数据具有较高的拟合优度 ( $R^2 > 0.999$ ) [表 2, 图 5(a)],拟合优度显著高于拟一级模型且对吸附过程平衡吸附量的估计值  $314.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  与实验数据具有高度的一致性,表明氟在吸附剂上的吸附过程遵循拟二级反应动力学机制,受化学吸附过程控制<sup>[20]</sup>,是液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散综合作用的结果<sup>[28]</sup>.

表 2 吸附动力学参数<sup>1)</sup>

Table 2 Dynamic parameters of the adsorption

pH	$q_{e(\text{exp})}$ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	拟一级模型			拟二级模型		
		$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_{e(\text{est})}$ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$R^2$	$k_2$ / $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$q_{e(\text{est})}$ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$R^2$
4.50	311.8	0.004 8	108.7	0.866 8	0.213 7	314.0	0.999 2

1)  $q_{e(\text{exp})}$  为实验平衡吸附量;  $q_{e(\text{est})}$  为模型拟合值;  $k$  为吸附速率常数

## 2.3 吸附平衡

### 2.3.1 pH 的影响

BENT 和 FA-BENT 对氟的吸附具有 pH 依赖性 (图 6). 在  $\text{pH} 3.50 \sim 10.00$  之间, BENT 对氟的吸附从低 pH 到高 pH 逐渐降低; 但 FA-BENT 则表现出不同的趋势, 低 pH 时随着 pH 的升高有利于对氟

的吸附, 初始  $\text{pH} > 4.5$  后, 随着 pH 的提高吸附百分率显著降低. Ma 等<sup>[29]</sup> 的研究也发现了类似的 pH 依赖现象. 在吸附容量方面, FA 增强了 BENT 对氟的吸附, 对氟的最大去除率提高了 20.2%.

当  $\text{pH} < 4.50$  时, FA-BENT 对氟的吸附百分率低于 BENT, 可能是由于 FA-BENT 具有更多的可变

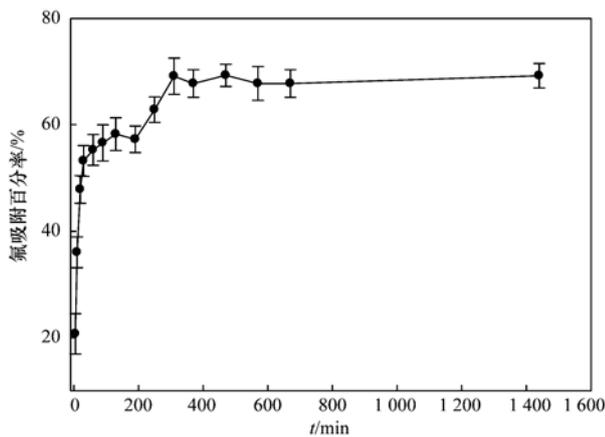


图4 平衡时间对 FA-BENT 吸附氟的影响

Fig. 4 Effect of equilibrium time on the adsorption of fluorine onto FA-BENT

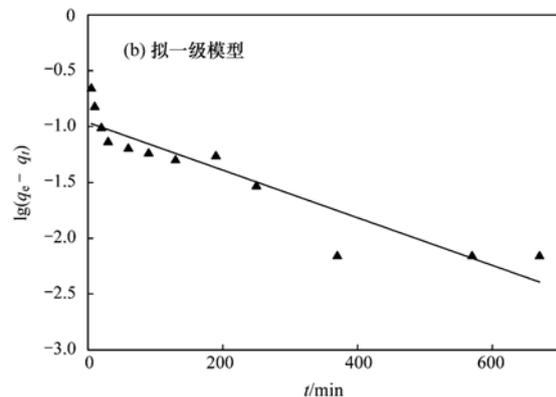
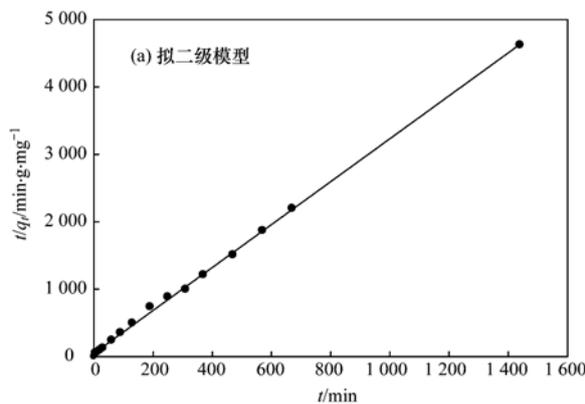


图5 FA-BENT 对氟的吸附动力学

Fig. 5 Dynamics of the adsorption of fluorine onto FA-BENT

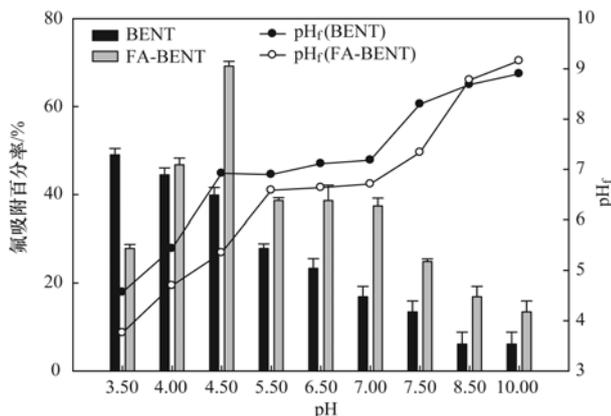


图6 pH 对氟在膨润土和 FA-BENT 上吸附的影响

Fig. 6 Effect of pH on the adsorption of fluorine onto BENT and/or FA-BENT

物可能是重要的吸附机制<sup>[31,34]</sup>。因此,环境介质的酸碱性可通过影响土壤矿物-有机复合体系中氟的形态和调控吸附剂表面性质而对氟的保留和吸附行为产生重要影响。

电荷基团而带有更多的正电荷,导致  $\text{AlF}^{n+}$  形态<sup>[30]</sup> 与 FA-BENT 之间的静电排斥更强;当  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  时,由于吸附剂表面净负电荷迅速增加<sup>[25,31]</sup> 和  $\text{AlF}^{n+}$  形态的解离 ( $\text{pH} > 5.50$ )<sup>[9,32]</sup>,增大了游离氟与吸附剂基团 ( $\text{Al-O}$ 、 $\text{COO}$ ) 之间的静电排斥而使吸附率迅速降低;  $\text{pH} \geq 4.50$  时,FA-BENT 比 BENT 吸附率高可能是由于 FA 与氟之间的阳离子桥或者氢键作用机制<sup>[32]</sup>;吸附平衡后体系的 pH 升高,其他研究者也报道过相似的现象<sup>[8,31]</sup>,这种现象与膨润土中非晶质组分的  $\text{OH}$  ( $\text{Al-OH}$ ) 和 F 之间的阴离子交换相关<sup>[8,31,33]</sup>。两种吸附剂对氟的吸附在  $\text{pH} 3.50 \sim 10.00$  范围内表现出了强烈的 pH 依赖,表明位点控制吸附过程对吸附有较大的贡献,配位体交换形成内圈化合物和静电吸引形成外圈化合

### 2.3.2 FA-BENT 剂量的影响

FA-BENT 剂量变化对氟吸附行为的影响如图 7 所示。在  $0.20 \sim 2.00 \text{ g}$  之间,随着剂量的增加 FA-BENT 对氟的平衡吸附量逐渐降低;然而,吸附百分率的变化却表现出相反的趋势,从  $16.0\%$  增加到  $77.6\%$ 。文献<sup>[8,21,35]</sup> 也有相似的报告。

吸附百分率随 FA-BENT 剂量的增加而增加可能是由于吸附剂固体表面静电势降低<sup>[19,35]</sup> 和有效吸附位点(如  $\text{Al-OH}$ ) 增多而有利于固体-溶质相互作用。然而,平衡吸附量随吸附剂质量增加而降低则可归结为 3 种原因:① FA-BENT 颗粒聚合而导致的总表面积减少<sup>[29]</sup>;② 恒量吸附质溶液中吸附剂剂量增加造成有效吸附位点的不充分利用<sup>[19]</sup>,形成恒量吸附质溶液中吸附剂有效吸附位点过剩的现象;③ 可能与 FA-BENT 表面位点的异质性有关。在低吸附剂剂量时,所有吸附位点完全暴露并用于氟的吸附而导致吸附饱和和高平衡吸附量;在高吸附

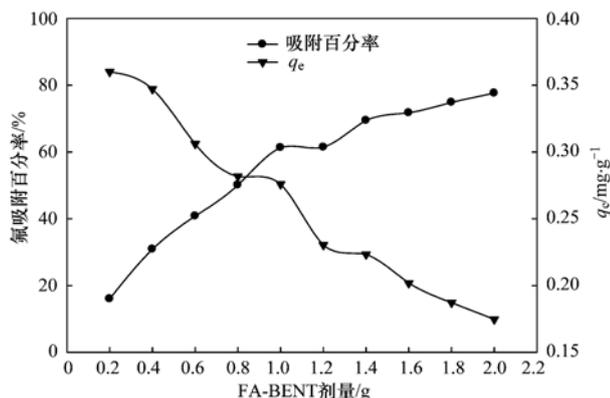


图7 FA-BENT 剂量对氟吸附的影响

Fig. 7 Effect of FA-BENT dose on the adsorption of fluorine

剂剂量时,高能量的吸附位点被低能量位点占据导致其可利用性降低<sup>[33]</sup>.

### 2.3.3 温度和氟浓度的影响

氟浓度在 2 ~ 35 mg·L<sup>-1</sup> 范围变化时,FA-BENT 复合体对氟的吸附百分率在 86.8% ~ 35.0% 之间随氟浓度的增加逐渐降低,平衡吸附量( $q_e$ )则随着初始氟浓度的增大在 50.2 ~ 395.8 mg·kg<sup>-1</sup> 之间逐渐增大(图 8). 对于恒定固液比体系,增加吸附质氟的浓度使体系单位空间的氟数量增多而使氟与吸附剂之间“有效碰撞”的几率增大并在一定范围内提高平衡吸附量( $q_e$ ),吸附百分率的降低则与吸附剂上活性位点的数量限制有关.

在 296 ~ 306 K 之间,随着温度的升高吸附百分率和平衡吸附量都表现出与氟浓度无关的增大趋势(图 8). 体系温度与氟和 FA-BENT 间的吸附反应过程的热平衡性质有关,升高温度有利于吸附反应进行,表明该过程是吸热过程;301 K 与 306 K 条件下氟的吸附行为差异不显著,暗示 FA-BENT 对氟的吸附为熵驱动过程.

### 2.3.4 离子强度的影响

以 NaNO<sub>3</sub> 为调节剂使离子强度在 0 ~ 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 之间变化时,吸附百分率先减小后增大,0 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 时氟的吸附百分率较高且在离子强度为 0 时达到最大,显示出不对称 U 型影响特性,表明离子强度对氟在 FA-BENT 上吸附的影响具有明显的“极性”(图 9).

一方面,体系中氟部分以离子状态存在,盐对吸附剂表面电荷的屏蔽效应使吸附剂固体表面的正电荷增加可促进 FA-BENT 对氟的吸附<sup>[36]</sup>;另一方面,腐殖物质在溶液中的结构和构型与 pH、离子强度等有关<sup>[37]</sup>,不同构型吸附位点数量不同且在开放

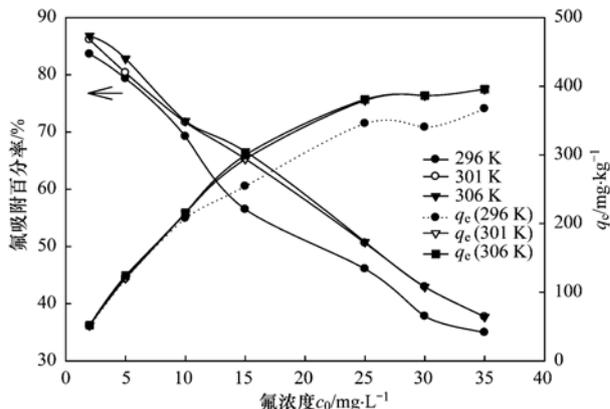


图8 温度和初始氟浓度对 FA-BENT 吸附氟的影响

Fig. 8 Effect of temperature and initial concentration on the adsorption of fluorine onto FA-BENT

构型(线型)时具有较多的吸附位点<sup>[34]</sup>. 因此,离子强度对氟吸附表现出的“极性效应”与 FA-BENT 中 FA 结构形态随离子强度的变化有关,是静电作用、位点效应与阳离子桥作用综合影响的结果. 在 pH 4.50 条件下,随着离子强度从 0 增加到 0.1 mol·L<sup>-1</sup>,FA 分子中相邻—COOH 和—OH 间静电排斥强度经历了由大到小的过程,相应构型表现为从相对开放构型到盘绕构型<sup>[37]</sup>的变化而对氟吸附产生不利影响,同时,Na<sup>+</sup>浓度的增大致使更多的高价阳离子(Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等)被交换到溶液中促进了 FA 与 F 之间阳离子桥的形成而有利于对氟的吸附<sup>[31]</sup>. 另外,在 Al-F 形态存在下,尤其是 AlF<sub>3</sub> 浓度较高时,与过量的 NaF 相互作用形成微溶的 AlF<sub>3</sub>·3NaF (冰晶石)也是在高离子强度下氟吸附率增大的可能原因之一<sup>[18]</sup>.

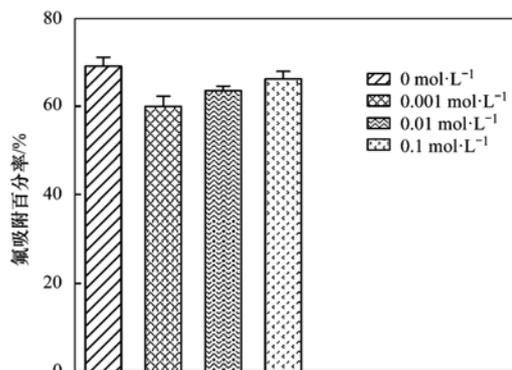


图9 离子强度对 FA-BENT 吸附氟的影响

Fig. 9 Effect of ionic strength on the adsorption of fluorine onto FA-BENT

### 2.3.5 平衡吸附模型

Langmuir 和 Freundlich 模型被广泛用来描述平衡吸附过程,前者是一种有效的单分子层吸附模型,

后者认为平衡吸附量与吸附质浓度之比随浓度而变化。

Langmuir 方程一般被表述为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{c_e}{Q} \quad (\text{线性}) \quad (5)$$

式中,  $c_e$  表示平衡浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $q_e$  表示平衡吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Q$  和  $b$  分别是与吸附容量和能量有关的 Langmuir 常数。

Freundlich 方程一般被表述为:

$$\ln q_e = \ln k + n \ln c_e \quad (\text{线性}) \quad (6)$$

式中,  $c_e$  表示平衡浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $q_e$  表示平衡吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k$  和  $n$  是与温度有关的常数。

Langmuir 和 Freundlich 模型对氟和 FA-BENT 固液界面的等温吸附数据的线性拟合如图 10 所示, 两种模型对吸附数据的拟合参数如表 3 所示。对比拟合结果(图 10)和拟合参数(表 3), Langmuir 模型

对吸附数据的拟合优度显著高于 Freundlich 模型且各温度下的拟合优度均大于 0.99, 表明 FA-BENT 对氟的吸附过程更符合 Langmuir 模型, 化学吸附可能是 FA-BENT-F 体系中氟吸附的主要机制<sup>[38]</sup>, 这进一步证实了动力学分析的结果。

Langmuir 模型对饱和吸附量的计算值稍大于实验值可能与 Langmuir 模型忽略吸附质分子间的相互作用有关或与实验条件下吸附剂的吸附位饱和状态有关。Freundlich 模型对吸附数据拟合优度相对较低可能与 FA-BENT 有限的吸附位和比表面与 Freundlich 模型指数增长假设之间的偏差较大有关。吸附常数反映吸附剂与吸附质的亲和力, 在  $T$  为 296 ~ 306 K 之间, 两种模型的吸附常数  $b$  (0.359 9 ~ 0.438 2  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) 和  $k$  (0.102 5 ~ 0.118 1) 逐渐增大, 表明 FA-BENT 对氟的吸附能力随环境温度的增加而加强, 与温度对吸附的影响相一致。

表 3 不同温度下的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Table 3 Parameters of Langmuir and Freundlich model at different temperature

pH	$T/\text{K}$	Langmuir			Freundlich		
		$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$k$	$n$	$R^2$
4.50	296	0.40	0.359 9	0.994 9	0.102 5	0.448 6	0.956 2
4.50	301	0.44	0.393 9	0.998 5	0.106 6	0.471 4	0.961 9
4.50	306	0.44	0.438 2	0.998 4	0.118 1	0.451 4	0.952 2

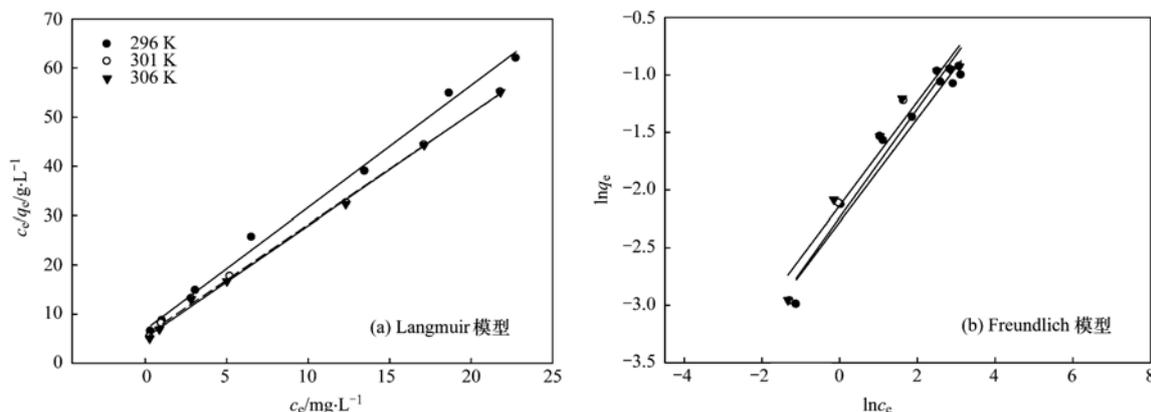


图 10 平衡吸附等温线

Fig. 10 Model plot for adsorption isotherm of F sorption

## 2.4 吸附热力学

热力学参数是吸附过程进行可能性的判据。假设热力学参数计算中焓不随温度改变, 吸附过程的热力学参数 ( $\Delta S$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta G$ ) 可由以下三式进行计算<sup>[39,40]</sup>:

$$K_a = c_s/c_e \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (8)$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

式中,  $c_s$  表示平衡时的固相浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $c_e$  表示平衡时的液相浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $T$  表示吸附反应的温度 (K);  $\Delta S$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta G$  分别表示吸附熵变、焓变和自由能变。

根据范特霍夫方程,用  $\ln K_a$  对  $1/T$  作图(图 11),  $\Delta S$  和  $\Delta H$  可分别由截距和斜率计算,吸附热力学参数如表 4 所示. 吸附过程的焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$  均大于零,表明 FA-BENT 对氟的吸附过程是一个熵驱动的吸热反应过程<sup>[39]</sup>.  $\Delta S$  与吸附过程的反应机制有关,熵增加可能与 pH 4.50 条件下 Al-F 形态不利于吸附而需要预先解离有关,氟吸附通过解离机制实现;  $\Delta G < 0$  表明 FA-BENT 对氟的吸附是自发过程,  $\Delta G$  随温度增加而减小进一步证实升高温度有利于氟的吸附.

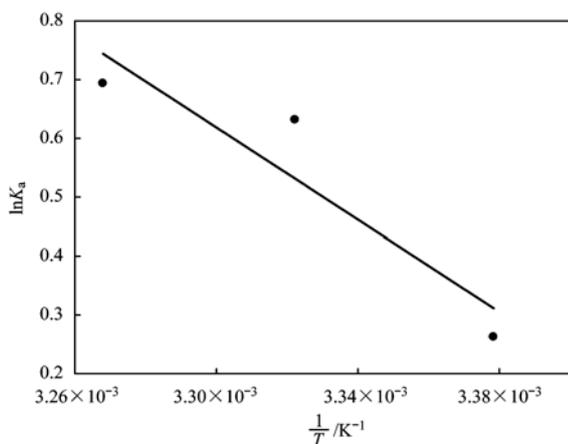


图 11  $\ln K_a - 1/T$  关系图

Fig. 11 Plot of  $\ln K_a$  versus  $1/T$

表 4 FA-BENT 对氟吸附的热力学参数<sup>1)</sup>

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of fluorine onto FA-BENT

$\Delta H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ /J·(mol·K) <sup>-1</sup>	$\Delta G$ /kJ·mol <sup>-1</sup>		
		296 K	301 K	306 K
32.57	112.61	-0.65	-1.58	-1.76

1) 条件: FA-BENT 剂量  $(1.0000 \pm 0.0002)$  g;  $F^-$  浓度  $c_0 = 15$  mg·L<sup>-1</sup>; pH=4.50;  $t=310$  min

### 3 结论

(1)共沉淀法制备的 FA-BENT 复合体中 FA 未进入膨润土层间,主要以包被的形式覆盖在膨润土外表面,配位体交换、表面络合作用是 FA 与 BENT 结合的主要机制.

(2)pH、FA-BENT 剂量、温度和离子强度等因素对氟在 FA-BENT 上的吸附具有重要影响. 氟在 FA-BENT 复合体上的吸附行为表现出 pH 依赖性,在  $pH \geq 4.50$  条件下,FA 提高了膨润土对氟的吸附能力;提高体系温度有利于氟的吸附;离子强度对氟在复合体上的吸附具有“极性效应”,受 FA 结构形态随离子强度的变化和阳离子桥作用综合调控.

(3)拟二级动力学方程和 Langmuir 模型能较好地拟合 FA-BENT 对氟的吸附数据,FA-BENT 对氟的吸附以单分子层吸附为主,受化学吸附过程控制;FA-BENT 对氟吸附过程为熵驱动的吸热自发过程.

### 参考文献:

- [1] Jayarathne T, Stockwell C E, Yokelson R J, *et al.* Emissions of fine particle fluoride from biomass burning[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48** (21): 12636-12644.
- [2] Death C, Coulson G, Kierdorf U, *et al.* Dental fluoride and skeletal fluorine content as biomarkers of excess fluoride exposure in marsupials[J]. Science of the Total Environment, 2015, **533**: 528-541.
- [3] Jha S K, Mishra V K, Sharma D K, *et al.* Fluoride in the environment and its metabolism in humans[A]. In: Whitacre D M (ed.). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 211[M]. New York: Springer, 2011. 121-142.
- [4] Xu L, Gao X L, Li Z K, *et al.* Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process[J]. Desalination, 2015, **369**: 97-104.
- [5] Hussain J, Hussain I, Sharma K C. Fluoride and health hazards: community perception in a fluorotic area of central Rajasthan (India): an arid environment[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, **162**(1-4): 1-14.
- [6] Omueti J A I, Jones R L. Fluoride adsorption by Illinois soils[J]. Journal of Soil Science, 1977, **28**(4): 564-572.
- [7] Budyanto S, Kuo Y L, Liu J C. Adsorption and precipitation of fluoride on calcite nanoparticles: A spectroscopic study[J]. Separation and Purification Technology, 2015, **150**: 325-331.
- [8] Hamdi N, Srasra E. Removal of fluoride from acidic wastewater by clay mineral: Effect of solid-liquid ratios[J]. Desalination, 2007, **206**(1-3): 238-244.
- [9] Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption-a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(3): 811-840.
- [10] Esfahani M R, Stretz H A, Wells M J M. Abiotic reversible self-assembly of fulvic and humic acid aggregates in low electrolytic conductivity solutions by dynamic light scattering and zeta potential investigation[J]. Science of the Total Environment, 2015, **537**: 81-92.
- [11] Tang W W, Zeng G M, Gong J L, *et al.* Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review[J]. Science of the Total Environment, 2014, **468-469**: 1014-1027.
- [12] Calza P, Vione D, Minero C. The role of humic and fulvic acids in the phototransformation of phenolic compounds in seawater[J]. Science of the Total Environment, 2014, **493**: 411-418.
- [13] Calza P, Massolino C, Pelizzetti E, *et al.* Role of iron species in the photo-transformation of phenol in artificial and natural seawater[J]. Science of the Total Environment, 2012, **426**: 281-288.
- [14] Xu D, Wang X K, Chen C L, *et al.* Influence of soil humic acid

- and fulvic acid on sorption of thorium (IV) on MX-80 bentonite [J]. *Radiochimica Acta*, 2006, **94**(8): 429-434.
- [15] Liang L, Lv J, Luo L, *et al.* Influences of surface-coated fulvic and humic acids on the adsorption of metal cations to SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **389**(1-3): 27-32.
- [16] Chen C L, Wang X K. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength and foreign ions on sorption of thorium (IV) onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(2): 436-445.
- [17] Wang S W, Hu J, Li J X, *et al.* Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb (II) onto GMZ bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 44-51.
- [18] Farrah H, Slavek J, Pickering W F. Fluoride sorption by soil components: calcium carbonate, humic acid, manganese dioxide and silica[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1985, **23**(3): 429-439.
- [19] Olu-Owolabi B I, Popoola D B, Unuabonah E I. Removal of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, **211**(1-4): 459-474.
- [20] Putra E K, Pranowo R, Sunarso J, *et al.* Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics [J]. *Water Research*, 2009, **43**(9): 2419-2430.
- [21] Akyuz S, Akyuz T. FT-IR spectra of natural loughlinitite (Nasepiolite) and adsorption of pyrimidine on loughlinitite [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, **705**(1-3): 147-151.
- [22] Srasra E, Bergaya F, Fripiat J J. Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1994, **42**(3): 237-241.
- [23] Fu Q C, Zhou X D, Xu L H, *et al.* Fulvic acid decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposites for the highly efficient sequestration of Ni (II) from an aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **208**: 92-98.
- [24] Zhang L C, Luo L, Zhang S Z. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **406**: 84-90.
- [25] Ma Y X, Shi F M, Zheng X L, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution using granular acid-treated bentonite (GHB): Batch and column studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 1073-1080.
- [26] Vreysen S, Maes A. Adsorption mechanism of fulvic acid onto freeze dried poly (hydroxo aluminum) intercalated bentonites [J]. *Applied Clay Science*, 2006, **32**(3-4): 190-196.
- [27] Ofomaja A E. Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre[J]. *Process Biochemistry*, 2007, **42**(1): 16-24.
- [28] Salifu A, Petrusovski B, Ghebremichael K, *et al.* Aluminum (hydr) oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: Synthesis, equilibrium, kinetics and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 63-74.
- [29] Ma W, Lv T F, Song X Y, *et al.* Characteristics of selective fluoride adsorption by biocarbon-Mg/Al layered double hydroxides composites from protein solutions: Kinetics and equilibrium isotherms study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **268**: 166-176.
- [30] Wenzel W W, Blum W E H. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils[J]. *Soil Science*, 1992, **153**(5): 357-364.
- [31] Gago C, Romar A, Fernández-Marcos M L, *et al.* Fluorine sorption by soils developed from various parent materials in Galicia (NW Spain) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **374**(1): 232-236.
- [32] D'Alessandro W, Bellomo S, Parello F. Fluorine adsorption by volcanic soils at Mt. Etna, Italy [J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(6): 1179-1188.
- [33] Sepehr M N, Sivasankar V, Zarrabi M, *et al.* Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: An insight into kinetic and thermodynamic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 192-204.
- [34] Hur J, Schlautman M A. Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **277**(2): 264-270.
- [35] Unuabonah E I, Adebowale K O, Olu-Owolabi B I, *et al.* Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, **93**(1-3): 1-9.
- [36] Chen J Y, Chen W, Zhu D Q. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7225-7230.
- [37] Zhang W, Rattanadompol U, Li H, *et al.* Effects of humic and fulvic acids on aggregation of aqu/nC<sub>60</sub> nanoparticles[J]. *Water Research*, 2013, **47**(5): 1793-1802.
- [38] Zong P F, Wu X Y, Gou J Y, *et al.* Immobilization and recovery of uranium (VI) using Na-bentonite from aqueous medium: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **209**: 358-366.
- [39] Douliad D, Leodopoulos C, Gimouhopoulos K, *et al.* Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **340**(2): 131-141.
- [40] 赵炎, 郑国灿, 朱恒, 等. 紫色土对硫丹的吸附与解吸特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(9): 3464-3470.

## CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration .....	CHEN Xiao-tong,JIANG Jing-kun,DENG Jian-guo, <i>et al.</i> ( 789 )
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination .....	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> ( 795 )
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC .....	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> ( 801 )
Different Air Pollution Situations of O <sub>3</sub> and PM <sub>2.5</sub> During Summer in Beijing .....	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> ( 807 )
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013 .....	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> ( 816 )
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM <sub>2.5</sub> in Shanghai .....	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> ( 825 )
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China .....	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> ( 834 )
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO <sub>2</sub> /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor .....	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> ( 847 )
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay .....	KONG Xiu-jun,ZHANG Peng,YANG Nan-nan, <i>et al.</i> ( 854 )
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data .....	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> ( 862 )
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir .....	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> ( 873 )
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas .....	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> ( 884 )
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section .....	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> ( 893 )
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin .....	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> ( 900 )
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water .....	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> ( 910 )
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary .....	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> ( 917 )
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China .....	XIONG Chun-hui, ZHAGN Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> ( 925 )
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir .....	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> ( 935 )
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River .....	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> ( 942 )
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period .....	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> ( 950 )
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area .....	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> ( 955 )
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns .....	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> ( 963 )
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body .....	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> ( 970 )
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland .....	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> ( 980 )
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF .....	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> ( 988 )
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution .....	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> ( 994 )
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite .....	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> ( 1000 )
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments .....	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> ( 1008 )
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes .....	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> ( 1016 )
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex .....	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> ( 1023 )
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil .....	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> ( 1032 )
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite .....	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> ( 1039 )
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge .....	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> ( 1048 )
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater .....	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> ( 1055 )
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation .....	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> ( 1061 )
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature .....	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> ( 1070 )
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria .....	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> ( 1075 )
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i> .....	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> ( 1082 )
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment .....	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> ( 1089 )
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province .....	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie ( 1098 )
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices .....	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> ( 1106 )
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration .....	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> ( 1114 )
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration .....	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> ( 1121 )
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau .....	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> ( 1128 )
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou .....	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> ( 1139 )
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil .....	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> ( 1147 )
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel .....	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang ( 1156 )
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash .....	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> ( 1163 )
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries .....	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> ( 1171 )

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

## 环 境 科 学

( HUANJING KEXUE )

(月刊 1976年8月创刊)

2016年3月15日 第37卷 第3期

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 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	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE ) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行