

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第11期

Vol.37 No.11

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

承德市大气污染源排放清单及典型行业对 PM _{2.5} 的影响	陈国磊,周颖,程水源,杨孝文,王晓琦 (4069)
浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数	姚轶,王浙明,何志桥,徐志荣,顾震宇 (4080)
山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	闫雨龙,彭林 (4086)
某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析	高松,崔虎雄,伏晴艳,高爽,田新愿,方方,衣学文 (4094)
加油 VOCs 排放因子测试方法研究与应用	黄玉虎,常耀卿,任碧琪,秦建平,胡玮,刘明宇 (4103)
北京市生活垃圾填埋场氨排放特征研究	崔彤,李金香,杨妍研,程刚 (4110)
西安市人为源大气氨排放清单及特征	苏航,闫东杰,黄学敏,宋文斌,王惠琴,宋雪娟 (4117)
佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究	周雪明,项萍,段菁春,贺克斌,马永亮,邓思欣,司徒淑婷,谭吉华 (4124)
天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析	赵梦雪,吴琳,方小珍,杨志文,李凤华,毛洪钧 (4133)
戴云山国家级自然保护区大气氮沉降特点	袁磊,李文周,陈文伟,张金波,蔡祖聪 (4142)
青岛近海冬季大气生物气溶胶中微生物活性研究	孟祥斌,李孟哲,李鸿涛,高冬梅,祁建华 (4147)
玉米秸秆烟尘中正构脂肪酸的分子与碳同位素组成	刘刚,孙丽娜,徐慧,李久海,李中平,李立武 (4156)
极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析	张成,吕新彪,龙丽,张军伟,穆晓辉,李迎晨,王圣瑞,张文丽,肖尚斌 (4162)
典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析	陈雪霜,江韬,卢松,白薇扬,张成,王定勇,魏世强 (4168)
西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析	陈诗文,袁旭音,金晶,李正阳,许海燕 (4179)
周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析	张春华,黄廷林,方开凯,周石磊,夏超 (4187)
太湖湖泛易发区沉积物中有机磷形态分布特征	董丹萍,章婷曦,张丁予,王巧云,李德芳,王国祥 (4194)
多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响	蔡顺智,李大鹏,王忍,刘焱见,徐垚,于胜楠,黄勇 (4203)
丹江口库区覆膜耕作土壤氮素淋失随夏玉米生长期的变化	王伟,于兴修,汉强,刘航,徐苗苗,任瑞,张家鹏 (4212)
营养盐恢复对氮磷饥饿铜绿微囊藻生长的影响	岳冬梅,李洁,肖琳 (4220)
氯灭活地下水源中 3 种优势真菌的效能与机制	文刚,朱红,黄廷林,赵建超,任崑,徐向前 (4228)
净水工艺对饮用水中微生物多重耐药性的影响与分析	马晓琳,陆洋,王钰,侯誉,白晓慧 (4235)
单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化	敖秀玮,李豪杰,刘文君,余京儒 (4241)
三维有序介孔 Co ₃ O ₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B	冯善方,邓思萍,杜嘉雯,马晓雁,卢遇安,高乃云,邓靖 (4247)
调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志 (4255)
初始 pH 值对序批式 CANON 工艺脱氮效果和 N ₂ O 释放的影响	付昆明,王会芳,苏雪莹,周厚田 (4261)
3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性	张娅,郝瑞霞,徐鹏程,徐忠强 (4268)
基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制	范军辉,郝瑞霞,李萌,朱晚霞,万京京 (4275)
基于 ABR-MBR 组合工艺优化反硝化除磷性能的研究	程朝阳,赵诗惠,吕亮,吴鹏,沈耀良 (4282)
中常温变化对 PN-ANAMMOX 联合工艺脱氮效果的影响	袁砚,朱亮 (4289)
生物活性炭对不同 C/N 比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响	崔延瑞,邱鑫,张庆荣,王琦,吴青,孙剑辉 (4296)
ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究	周健,完颜德卿,黄勇,刘忻,袁怡,李祥,姚鹏程,杨朋兵,薛鹏程 (4302)
间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液的比较研究	董宝刚,宋小燕,刘锐,川岸朋树,张永明,陈吕军 (4309)
应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥	何晶晶,王颖,胡洁,吕凡,邵立明 (4317)
应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋	薛南冬,陈宣宇,杨兵,秦普丰,龙雨 (4326)
南宁市多环境介质中多环芳烃分布特征	苗迎,孔祥胜 (4333)
杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平	金漫彤,滕丹丹,郑艳霞,胡张璇,沈学优,金赞芳 (4341)
应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数	王佳怡,毕二平 (4349)
表流湿地细菌群落结构特征	魏佳明,崔丽娟,李伟,雷茵茹,于菁菁,秦鹏,穆泳林,梁钊瑞 (4357)
城市污水中硝化菌群落结构与性能分析	于莉芳,杜倩倩,傅学焘,张茹,李文江,彭党聪 (4366)
DNA 和 cDNA 水平对比研究施肥对稻田土壤细菌多样性的影响	王聪,吴讷,侯海军,汤亚芳,沈健林,秦红灵 (4372)
培养条件下双酚 A 对稻田土壤微生物群落特征的影响	刘畅,黄雅丹,张莹,靳振江,梁月明,宋昂,王腾,郭佳怡,李强 (4380)
1 株兼具好、厌氧汞甲基化能力细菌的分离鉴定	陶兰兰,向玉萍,王定勇,黄曼琳,申鸿 (4389)
北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征	张兰河,王佳佳,哈雪姣,邱孟超,高敏,仇天雷,王旭明 (4395)
梅花鹿养殖场抗生素抗性基因分布特征	黄福义,安新丽,陈青林,任红云,苏建强 (4402)
几种高硅质矿物细颗粒的 A549 细胞毒性对比	霍婷婷,董发勤,邓建军,张青碧,贺小春,孙东平 (4410)
添加复合吸附剂对土壤吸附菲和 Cr(VI) 的影响	李文斌,孟昭福,吴琼,许绍娥,刘泽 (4419)
生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响	张振国,蒋煜峰,慕仲峰,孙航,周琦,展惠英 (4428)
集雨种植下不同沟垄比对土壤呼吸的影响及其对水热因子的响应	王昌江,施成晓,冯帆,陈婷,张磊,吕晓康,王伟,廖允成 (4437)
秸秆还田与化肥减量配施对稻-菜轮作下土壤养分及酶活性的影响	黄容,高明,万毅林,田冬,陶睿,王芳丽 (4446)
《环境科学》征稿简则 (4161)	《环境科学》征订启事 (4365)
信息 (4123,4132,4409)	

添加复合吸附剂对塬土吸附菲和Cr(VI) 的影响

李文斌¹, 孟昭福^{1, 2*}, 吴琼¹, 许绍娥^{1, 3}, 刘泽¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 杨凌 712100; 3. Department of Biological and Agriculture Engineering, University of Arkansas, Fayetteville 72707, US)

摘要: 为了探究添加复合吸附剂对塬土吸附菲和Cr(VI) 的影响, 采用玉米秸秆生物炭和 200% CEC 十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 修饰膨润土 (B_{200B}) 以质量比 1:2、1:1 和 2:1 组配为 3 种复合吸附剂 (CS_{1:2}、CS_{1:1} 和 CS_{2:1}), 将其以不同添加量 (2%、5% 和 10%) 加入塬土, 批处理法研究各土样对菲和Cr(VI) 的等温吸附, 并对比不同 pH 值和温度对吸附的影响。结果表明: ① 添加复合吸附剂的塬土 (CS 塬土) 对Cr(VI) 的吸附量是 CK (塬土) 的 3.02 ~ 13.61 倍, 且等添加量下Cr(VI) 吸附量表现为 CS_{2:1} > CS_{1:1} > CS_{1:2} > CK。吸附为自发过程, 表现为焓增 (CS_{1:2} 除外)、熵增的特征。不同 CS 塬土对菲的吸附量为 CK 的 3.87 ~ 13.00 倍。2% 和 5% 添加量下, 菲的吸附量表现为 CS_{1:2} > CS_{2:1} > CS_{1:1} > CK, 而非吸附量在 10% 添加量下为 CS_{1:2} > CS_{1:1} > CS_{2:1} > CK。吸附表现为自发、焓减和熵增的特征。② 10 ~ 30℃ 范围内, CK、CS_{1:1} 和 CS_{2:1} 塬土对Cr(VI) 的吸附量增加了 5.84%、4.63% 和 8.22%, 而 CS_{1:2} 塬土对Cr(VI) 的吸附量降低 2.70%。CK 对菲的吸附量从 10 ~ 30℃ 增加 1.69%, CS_{2:1}、CS_{1:1} 和 CS_{1:2} 塬土对菲的吸附量分别降低了 10.55%、4.36% 和 12.81%。③ pH 值 4 ~ 10, CK 对Cr(VI) 的吸附无显著变化, 而各 CS 塬土对Cr(VI) 的吸附量随 pH 值增大而降低。CK、CS_{1:2} 和 CS_{1:1} 塬土对菲的吸附量在 pH = 4 最大, 而 CS_{2:1} 塬土对菲的吸附量在 pH = 7 最大。④ 复合吸附剂中 B_{200B} 比例越高, CS 塬土对菲的吸附越好, 而生物炭比例越高, CS 塬土对Cr(VI) 的吸附越好。

关键词: 修饰膨润土; 生物炭; 塬土; Cr(VI); 菲; 吸附量

中图分类号: X131; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4419-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201604025

Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil

LI Wen-bin¹, MENG Zhao-fu^{1, 2*}, WU Qiong¹, XU Shao-e^{1, 3}, LIU Ze¹

(1. College of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China; 3. Department of Biological and Agriculture Engineering, University of Arkansas, Fayetteville 72707, US)

Abstract: To study the effect of the addition of compound adsorbent on the phenanthrene and Cr(VI) adsorption of Lou soil, biochar (made from corn stover) and B_{200B} (Bentonite modified by BS-12, dodecyl dimethyl betaine with modified ratio of 200% CEC of Bentonite) were mixed at mass ratios of 1:2, 1:1 and 2:1 as the compound adsorbents (CS_{1:2}, CS_{1:1} and CS_{2:1}). Different amounts (2%, 5% and 10%) of these three compound adsorbents were added into Lou soil. Batch method was used to analyze the phenanthrene and Cr(VI) adsorption isotherms of different Lou samples, and compare the effect of environmental conditions such as pH value and temperature on the phenanthrene and Cr(VI) adsorption. The results indicated: ① Adsorption amounts of Cr(VI) on different Lou samples were 3.02 to 13.61 times higher than CK (original Lou soil). Under the same adding conditions (amount), Cr(VI) adsorption showed the order of CS_{2:1} Lou > CS_{1:1} Lou > CS_{1:2} Lou > CK. Cr(VI) adsorption was a spontaneous process with decreased enthalpy (except CS_{1:2}) and increased entropy. Adsorption amounts of phenanthrene on different Lou samples were 3.87 to 13.00 times higher than CK. Phenanthrene adsorption presented the ranking of CS_{1:2} Lou > CS_{2:1} Lou > CS_{1:1} Lou > CK at the adding amounts of 2% and 5%, while showed the order of CS_{1:2} Lou > CS_{1:1} Lou > CS_{2:1} Lou > CK when 10% of the compound adsorbent was added. The adsorption was also a spontaneous process with decreased enthalpy and increased entropy. ② When the temperature was 10-30℃, the adsorption amount of Cr(VI) increased by 5.84%, 4.63% and 8.22% on CK, CS_{1:1} and CS_{2:1} Lou soils, and reduced by 2.70% on CS_{1:2} Lou soils. Adsorption amount of phenanthrene increased by 1.69% of CK and reduced by 10.55%, 4.36% and 12.81% of CS_{2:1}, CS_{1:1} and CS_{1:2} Lou soils respectively. ③ When the pH was 4-10, the Cr(VI) adsorption had no significant change for CK, while those for CS_{1:2}, CS_{1:1} and CS_{2:1} Lou soils all reduced. Phenanthrene adsorption of CK, CS_{1:2} and CS_{1:1} Lou soils was all highest at pH = 4, and phenanthrene adsorption of CS_{2:1} Lou was highest at pH = 7. ④ The higher the ratio of B_{200B} in compound adsorbent, the better the phenanthrene adsorption was. The higher the ratio of biochar in compound adsorbent, the better the Cr(VI) adsorption was.

Key words: modified bentonite; biochar; Lou soil; Cr(VI); phenanthrene; adsorption amount

收稿日期: 2016-04-05; 修订日期: 2016-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41271244); 陕西省社会发展攻关项目 (2013K13-01-05)

作者简介: 李文斌 (1985 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤污染治理, E-mail: lwb062@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zfmeng@126.com

土壤环境中有机、重金属复合污染的治理和修复是当前研究的难点和热点^[1]. 通过添加对有机物、重金属离子有较强吸附作用吸附材料, 增强土壤对有机、重金属污染的同时吸附能力, 对于土壤环境改善和农业可持续发展具有重要意义.

目前研究较多的吸附材料有生物炭^[2]、改性黏土矿物^[3, 4]、农林废弃物^[5]、菌类藻类^[6]等环境材料, 生物炭和黏土矿物由于廉价易得常被用于污染治理工作中. 研究显示生物炭表面含有大量的羧基、酚羟基等官能团, Cr(VI) 在生物炭表面能够发生还原作用转化为 Cr(III), Cr(III) 与其表面含氧酸性官能团之间发生离子交换作用而被吸附, 其中羧基被证实是吸附 Cr(VI) 最重要的官能团之一^[7], 且部分 Cr(III) 能以化学沉淀的形式沉积在生物炭表面上, 从而有效抑制土壤中 Cr(VI) 的迁移^[8, 9]. Sud 等^[10] 研究证明生物炭吸附 Cr(VI) 主要以表面还原和离子交换等化学反应为主, 且吸附的最佳 pH 值在 3~6 之间^[11, 12]. 王宁等^[13] 研究发现生物炭对多环芳烃类污染物的吸附主要是分配作用和表面吸附作用, 同时生物炭原料^[14]、孔隙结构^[15]、官能团组成^[16]等性状与其对多环芳烃的吸附能力直接相关.

孟昭福等^[17] 提出了两性修饰土对有机、重金属同时吸附的思路, 发现十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12) 和十八烷基二甲基甜菜碱 (BS-18) 修饰膨润土具备对有机和重金属污染物同时吸附的作用^[18]. 李彬^[19]、王建涛^[20] 研究 50% 和 100% BS-12 修饰膨润土对 Cr(VI) 的吸附量比膨润土提高 3~8 倍, 且吸附机制主要以静电引力为主. 崔晓波等^[21] 研究 100% BS-12 修饰膨润土和高岭土对苯酚的吸附也比未修饰黏土提高了 8.39 倍和 2.47 倍. 李文斌等^[22] 研究 BS-12 修饰膨润土对菲的吸附也具有较好的效果, 并证实吸附机制以疏水吸附为主.

Cr(VI) 和菲均是对土壤危害较大的污染物, 天然壤土对其吸附很差. 生物炭对 Cr(VI) 具有较好的吸附效果^[8], 而两性膨润土对菲具有较好的吸附能力^[22]. 若将生物炭与两性修饰膨润土通过特定比例混合, 形成复合吸附剂加入天然土壤, 可同时增强天然土壤对 Cr(VI) 和菲的吸附, 且两种材料均廉价易得、生态环保、不会对土壤环境造成污染, 可在很大程度上缓解菲和 Cr(VI) 对土壤和作物的危害. 但目前此方面尚未见到研究报道. 为了探索复合吸附剂对壤土吸附 Cr(VI) 和菲的效果, 采用生物炭和 200% CEC BS-12 修饰膨润土以 1:2、1:1 和 2:1 混

合, 形成 3 种复合吸附剂. 将 3 种复合吸附剂以不同添加量 (2%、5% 和 10%) 添加到天然壤土中, 研究不同复合吸附剂、不同吸附剂添加量对壤土吸附 Cr(VI) 和菲的特征及其在不同温度、pH 值等环境条件下的吸附差异, 以期生物炭和两性修饰土复合吸附材料应用于天然壤土改良, 增强吸附有机、重金属污染提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试修饰剂: 两性表面修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱 (BS-12, AR, 天津兴光助剂厂生产). 修饰剂结构式如图 1 所示.

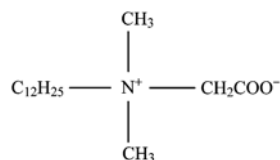


图 1 BS-12 的分子式

Fig. 1 Structural formula of BS-12

供试黏土矿物为钠基膨润土 (购于信阳同创膨润土公司), 使用前提纯, 提纯后基本理化性质为: pH = 10.30、CEC = 1 000.33 mmol·kg⁻¹、TOC = 4.98 g·kg⁻¹.

供试生物炭制备材料为玉米秸秆, 在陕西杨凌秋收季节 (10 月) 精选.

供试壤土采于西北农林科技大学北校外试验田, 采样深度为 0~30 cm. 土样风干后过 1 mm 尼龙筛. 土样 CEC = 188.90 mmol·kg⁻¹, TOC = 5.68 g·kg⁻¹, pH = 8.57.

重金属污染物采用 Cr(VI), 以 K₂Cr₂O₇ (AR) 配制.

有机污染物菲纯度为 95% (购于 Aladdin Chemistry Co. Ltd.).

1.2 生物质炭和两性修饰膨润土的制备

(1) 生物炭的制备

在室内将玉米秸秆粉碎至长度和直径分别小于 2 cm 和 5 mm, 混匀, 在 105℃ 下干燥 24 h 待用. 分别取 5 kg 干燥后的秸秆粉末加入自制的搅拌式生物炭生产设备. 热解温度为 550℃, 停留时间为 20 min. 生物炭制成后磨细过 100 目的筛, 待用.

(2) 200% BS-12 修饰膨润土 (B_{200B}) 的制备

修饰膨润土采用湿法^[21] 制备: 称取一定质量提纯的膨润土土样, 按土水比 1:10 加入预先制备好

的 BS-12 溶液中,在不断搅拌下水浴保持 40℃ 恒温反应 6 h,然后 4 800 r·min⁻¹ 离心分离 10 min,弃去上清液,得到 BS-12 修饰土样,用去离子水以离心分离的方式洗涤 3 次;烘干后研磨过 60 目尼龙筛得到 B_{200B} 土样。

表面修饰剂的需用量通过以下公式计算^[23]:

$$W = m \times \text{CEC} \times M \times 10^{-6} \times R/b$$

式中, W 为修饰剂质量, g; m 为土样质量, g; CEC 为修饰土样的阳离子代换量, mmol·kg⁻¹; M 为修饰剂的摩尔质量, g·mol⁻¹; R 为修饰比例; b 为修饰剂产品的含量(质量分数)。

两种材料的基本理化性质如表 1 所示。

表 1 两种材料的基本理化特征

Table 1 Physico-chemical characteristics of two materials

材料	pH 值	TOC /g·kg ⁻¹	CEC /mmol·kg ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹
B _{200B}	8.15	300.14	472.53	4.26
生物炭	9.93	685.70	147.04	66.43

1.3 实验设计

以下实验设计中,每个处理均设 3 个重复。

1.3.1 复合吸附剂的组配

将生物炭和两性修饰土(B_{200B})的比例定义为 CS 比。

将生物炭和 B_{200B} 按 CS 比 1:2、1:1 和 2:1 混合均匀,定义为 CS_{1:2}、CS_{1:1} 和 CS_{2:1} 复合吸附剂。

将复合吸附剂分别按添加量 2%、5% 和 10% 加入壤土,充分混匀,得到: 2%、5% 和 10% CS_{1:2} 壤土, 2%、5% 和 10% CS_{1:1} 壤土和 2%、5% 和 10% CS_{2:1} 壤土。以壤土(CK)、10% B_{200B}(CS_{0:2})壤土和 10% 生物炭(CS_{2:0})壤土作为对照。

1.3.2 Cr(VI) 和菲质量浓度梯度设定

Cr(VI) 浓度设 5、10、20、40、60、80、100、150、200 μg·mL⁻¹ 这 9 个质量浓度梯度; 菲的浓度设 0.5、1、2、5、10、15、20、25 和 30 μg·mL⁻¹ 这 9 个质量浓度梯度,温度设为 20℃, pH 值为 7。

1.3.3 环境因素的影响

考虑主要的环境条件温度和 pH 值。对比 5% 添加量的 CS_{1:1} 壤土、CS_{1:2} 壤土和 CS_{2:1} 壤土对 Cr(VI) 和菲的吸附受环境因素的影响。

实验温度设 10、20 和 30℃(此时起始溶液 pH 值设为 7)。

起始溶液 pH 值设为 4、7 和 10(此时实验温度为 20℃)。

1.4 实验方法

1.4.1 Cr(VI) 吸附实验

吸附采用批量平衡法进行。分别称取 0.250 0 g 各混合土样于 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,并用加入 20.00 mL 上述不同质量浓度梯度的 Cr(VI) 溶液。恒温振荡 12 h(前期动力学实验表明,12 h 已达到吸附平衡),4 800 r·min⁻¹ 离心 15 min,然后测定上清液中 Cr(VI) 的质量浓度,用差减法确定 Cr(VI) 的平衡吸附量。

Cr(VI) 采用 UV-1200 紫外可见分光光度计以二苯碳酰二肼分光光度法测定,试剂空白校正背景吸收,以上测定均插入标准溶液进行分析质量控制。

1.4.2 菲吸附实验

采用批处理法,准确称取不同修饰土样 0.200 0 g 置于 9 个 50 mL 玻璃离心管中,分别加入 20.00 mL 菲系列溶液(25% 二甲基亚砷水溶液作为溶剂),在(20±1)℃ 和 150 r·min⁻¹ 条件下,恒温振荡 2 h(动力学实验 2 h 达到吸附平衡),4 800 r·min⁻¹ 离心 15 min,分离上清液,测定上清液菲的质量浓度,差减法计算土样的平衡吸附量。

菲采用 SP-2100 型 UV-VIS 分光光度计测定,准确移取一定量上清液于 10 mL 比色管中定容,于 251 nm(全波长扫描证明该波长下脱附的 BS-12 对菲测定的影响可忽略)下测定^[22],计算菲的平衡浓度和吸附量,同时做试剂空白实验。

1.5 数据处理

综合 Cr(VI) 和菲在复合体系中的吸附机理以及等温拟合的相关性:

采用 Freundlich 模型拟合 Cr(VI) 吸附等温线,该式定义为:

$$S = kc^{(1/n)}$$

式中, S 为吸附平衡时固相吸附剂吸附 Cr(VI) 的量, mmol·kg⁻¹; k 为与吸附容量有关的参数; c 为溶液中 Cr(VI) 的平衡浓度 mmol·L⁻¹; n 代表吸附强度,反映吸附剂对吸附质束缚力的强弱。

采用 Henry 模型拟合菲吸附等温线,该式定义为:

$$S = Kc$$

式中, S 为吸附平衡时固相吸附剂吸附菲的量, mmol·kg⁻¹; c 为平衡时土样上清液中含有的菲浓度, mmol·L⁻¹; K 为表征吸附质在固相吸附剂与溶剂中的分配系数,也在一定程度上表示固相吸附剂表面与吸附质的结合能力。

热力学参数的计算: Freundlich 模型中的参数

k^n 和 Henry 模型中的 K 均是平衡常数等价的表观吸附常数, 则 k^n , $K = K_a$, 由 K_a 计算出的热力学参数被称为表观热力学参数^[19, 23], 其计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta H = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \left(\frac{T_2 (K_a)}{T_1 (K_a)} \right)$$

模型拟合采用 Curvexpert 1.3 拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合; 采用 Sigmaplot 10.0 软件进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 添加复合吸附剂对壤土吸附 Cr(VI) 的影响

3 种复合吸附剂的添加均提高了壤土吸附 Cr(VI) 的能力, 且随着添加量的增加而增大 (图 2)。2%、5% 和 10% $CS_{1:2}$ 壤土对 Cr(VI) 的平衡吸附量分别是 CK 的 3.02、5.54 和 7.81 倍。不同 $CS_{1:1}$ 壤土和 $CS_{2:1}$ 壤土对 Cr(VI) 的吸附量分别为 CK 的 4.55 ~ 9.57 倍和 5.54 ~ 13.61 倍。采用 Freundlich 模型拟合 CS 壤土对 Cr(VI) 的吸附等温

线 (表 2), 各 CS 壤土对 Cr(VI) 吸附的等温拟合均达极显著水平 ($P < 0.01$), 与吸附容量有关的指标 k 在 1.41 ~ 5.12 之间, 且从大到小依次为: 10% $CS_{2:1}$ > 10% $CS_{1:2}$ > 10% $CS_{1:1}$ > 5% $CS_{2:1}$ > 5% $CS_{1:1}$ > 2% $CS_{2:1}$ > 5% $CS_{1:2}$ > 2% $CS_{1:1}$ > 2% $CS_{1:2}$ > CK, 总体上随复合吸附剂添加量的增大而增大。

相同添加量下, 复合吸附剂对壤土吸附 Cr(VI) 的提升能力为: $CS_{2:1}$ > $CS_{1:1}$ > $CS_{1:2}$ > CK。且表 2 显示相同添加量下 $CS_{2:1}$ 壤土 k 值较高, 和吸附等温线的结果一致。CK 和 $CS_{1:2}$ 壤土对 Cr(VI) 的吸附强度 n 均大于 1, 吸亲和力和较强, 为趋于饱和的吸附类型。随着复合吸附剂中生物炭含量的增加, n 值由大于 1 向小于 1 转变, 表现为协同吸附的类型。图 2 可以看出, 在复合吸附剂 10% 的添加量下, 以 $CS_{2:0}$ 和 $CS_{0:2}$ 壤土作为对照, Cr(VI) 吸附量随着 CS 比的增加先增大后下降, CS 比为 2:1 时 Cr(VI) 吸附量保持最大, $CS_{2:0}$ 壤土对 Cr(VI) 的吸附相比 $CS_{2:1}$ 壤土有小幅降低。证明生物炭的添加量对 Cr(VI) 吸附起主要作用, 显然, Cr(VI) 吸附过程中生物炭的还原吸附作用机制^[7]相比 B_{200B} 的静电吸附作用强, 同时一定比例 B_{200B} 的加入能增强生物炭对 Cr(VI) 的吸附能力。

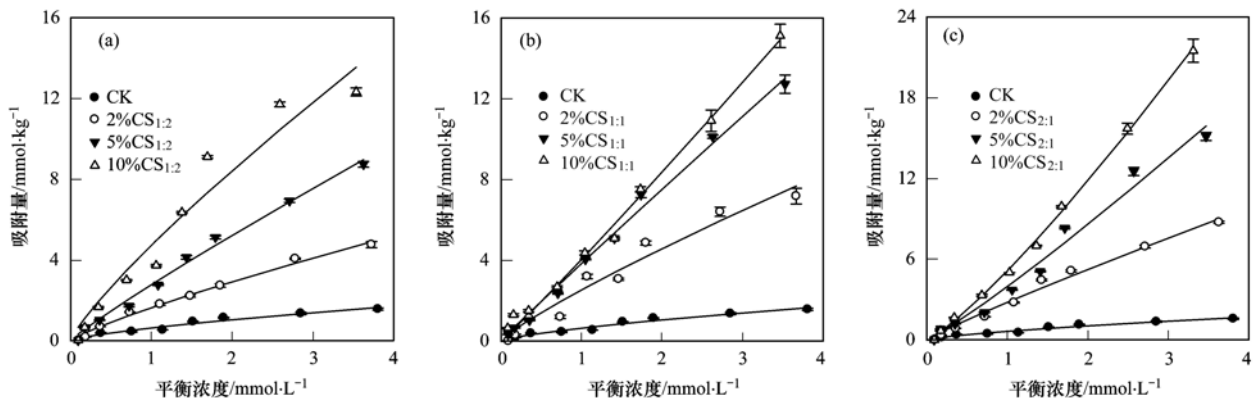


图 2 不同 $CS_{1:2}$ 、 $CS_{1:1}$ 和 $CS_{2:1}$ 壤土对 Cr(VI) 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Cr(VI) on different $CS_{1:2}$, $CS_{1:1}$ and $CS_{2:1}$ Lou soils

10℃ 和 30℃ 条件下, CK 吸附 Cr(VI) 的表观自由能 ΔG 大于 0, 吸附为非自发反应。各 CS 壤土对 Cr(VI) 吸附的自由能 ΔG 均小于 0, 表明 Cr(VI) 在各供试壤土中的吸附均属于自发反应。 $CS_{1:2}$ 壤土对 Cr(VI) 的吸附焓变 ΔH 小于 0, 说明吸附反应中存在放热反应, 其余 CS 壤土对 Cr(VI) 的吸附焓变 ΔH 均大于 0, 说明该吸附是吸热反应。CK 和各 CS 壤土对 Cr(VI) 吸附的表观熵值 ΔS 均大于 0, 表现为熵增反应。

壤土属恒电荷土壤, 表面电荷主要为负电荷, 对于阴离子 CrO_4^{2-} 的吸附主要靠土壤表面硅醇基的效应或钙桥效应^[24, 25], 吸附效应很弱。 B_{200B} 表面修饰的 BS-12 亲水端正电荷与膨润土表面的负电荷通过离子交换结合, 同时其长炭链形成有机相覆盖在土样表面, 更多的 BS-12 通过疏水结合模式吸附在土样有机相表面, 使得亲水性的正、负电荷基团向外, 外表面的正电荷基团可以与 CrO_4^{2-} 形成电性吸引^[22]。生物炭主要靠表面的官能团的接触还原作

表 2 各供试壤土吸附Cr(VI)的 Freundlich 拟合参数和热力学参数¹⁾
Table 2 Freundlich and thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption on Lou samples

供试壤土	Freundlich 模型拟合参数				表观热力学参数					
	相关系数 (<i>r</i>)	标准差 (<i>S_d</i>)	<i>n</i>	<i>k</i>	10℃			30℃		
					ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹
CK	0.982 9 **	0.107 4	0.64	1.41	1.11	2.03	3.23	1.05	2.03	3.23
2% CS _{1:2}	0.995 4 **	0.169 6	1.20	1.64	-1.18	-0.68	1.77	-1.21	-0.68	1.77
5% CS _{1:2}	0.996 1 **	0.284 0	1.10	2.78	-2.44	-0.98	5.18	-2.55	-0.98	5.18
10% CS _{1:2}	0.975 0 **	1.116 4	1.20	4.73	-3.72	-1.53	7.72	-3.87	-1.53	7.72
2% CS _{1:1}	0.980 1 **	0.559 6	1.17	2.53	-2.15	0.75	10.24	-2.36	0.75	10.24
5% CS _{1:1}	0.996 6 **	0.389 2	1.03	3.83	-3.08	1.62	16.59	-3.41	1.62	16.59
10% CS _{1:1}	0.982 7 **	0.433 0	0.95	4.03	-3.25	1.96	18.38	-3.61	1.96	18.38
2% CS _{2:1}	0.993 6 **	0.370 7	1.10	2.79	-2.33	2.33	16.47	-2.66	2.33	16.47
5% CS _{2:1}	0.990 5 **	0.799 7	0.90	3.96	-3.18	2.82	21.17	-3.60	2.82	21.17
10% CS _{2:1}	0.999 2 **	0.311 4	0.83	5.12	-3.68	4.33	28.30	-4.25	4.33	28.30

1) * * 表示在 $P=0.01$ 水平上相关显著,在自由度 $f=8$, $P=0.01$ 时, $r=0.765$,下同

用将Cr(VI)转化为Cr(III),从而形成对Cr(III)的离子交换吸附或表面沉积作用^[10, 11]. 故生物炭和 B_{200B} 的添加均提高了壤土对Cr(VI)的吸附能力. Cr(VI)吸附量在不同 CS 比存在差异归因于两种吸附机制的共同作用,而对照实验也证实了生物炭的还原和沉积作用是主要影响机制,故随着复合吸附剂中生物炭比例的增加,其还原作用更大幅度地增强,产生了吸附等温线由饱和和吸附模型向协同吸附类型的转变.

2.2 复合吸附剂的添加对壤土吸附菲的影响

不同 CS_{1:2}、CS_{1:1} 和 CS_{2:1} 壤土对菲的吸附量分别是 CK 的 3.87 ~ 13.00、1.90 ~ 12.36 和 2.87 ~ 9.84 倍(图 3). Henry 模型拟合各供试壤土对菲的吸附等温线见表 3,拟合均达极显著水平 ($P < 0.01$),吸附亲和力 K 值在 3.18 ~ 105.16 之间,且 K 与 K_r (吸附量比)从大到小依次为: 10% CS_{1:2} > 10% CS_{1:1} > 10% CS_{2:1} > 5% CS_{2:1} > 5% CS_{1:2} > 5% CS_{1:1} > 2% CS_{2:1} > 2% CS_{1:1} > 2% CS_{1:2} > CK,保持

随添加量增大吸附量增大的趋势.

复合吸附剂 2% 和 5% 添加量下,CS 壤土对菲的吸附量为 CS_{1:2} > CS_{2:1} > CS_{1:1} > CK,在 10% 添加量下为 CS_{1:2} > CS_{1:1} > CS_{2:1} > CK,表 3 也显示相同添加量下 CS_{1:2} 壤土 K 与 K_r 值较高. 结合图 4 可以看出,菲的吸附量随 CS 比的增加而持续降低. 证明菲吸附量的高低主要取决于 B_{200B} 的添加比例,而这均取决于 B_{200B} 对菲较强的疏水吸附作用. 热力学参数结果表明,10℃ 和 30℃ 时,CK 和各 CS 壤土对菲吸附的自由能 ΔG 均小于 0,属于自发反应. 除 CK 的吸附焓变 ΔH 大于 0(吸热反应),CS 壤土对菲的吸附焓变 ΔH 均小于 0,吸附是放热反应,降低温度有利于吸附的发生. CK 和各 CS 壤土对菲吸附的表观熵值 ΔS 均大于 0,表现为熵增反应.

壤土具有极性表面,对非极性菲的吸附是通过有机质的分配和表面的范德华力^[26]. B_{200B} 是通过

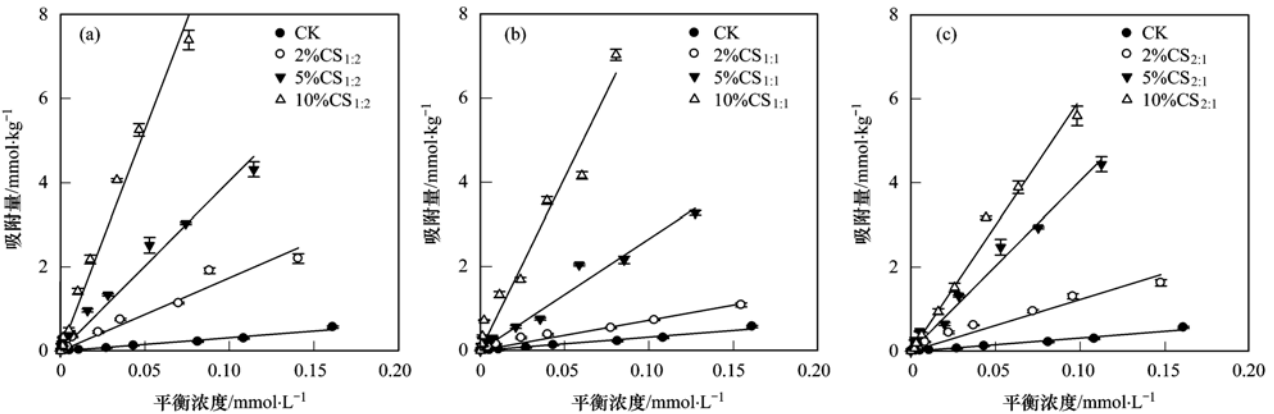


图 3 CS_{1:2}、CS_{1:1} 和 CS_{2:1} 壤土对菲的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of phenanthrene on CS_{1:2}, CS_{1:1} and CS_{2:1} Lou soils

BS-12 的疏水长炭链在膨润土表面形成有机相(疏水性增强),疏水性的菲分子更容易通过分配作用被吸附在有机膨润土界面^[19, 22]. 菲在生物炭上的吸附同样为疏水效应,同时还伴随孔填充效应等吸附机制^[13]. 故两种吸附剂的添加也均增强了壤土对菲的疏水吸附作用,且随添加量的增加而增加.

B_{200B} 表面 BS-12 的疏水有机相直接可以和疏水性的菲形成吸附作用,而生物炭的疏水吸附能力相对较弱,故 B_{200B} 在壤土吸附菲的过程中起主要作用. 对照实验也证实了该结果. 同时两种材料的疏水性吸附机制也决定了吸附等温线的分配吸附(直线)类型.

表 3 各供试壤土吸附菲的 Henry 拟合参数和热力学参数

Table 3 Henry and thermodynamic parameters of phenanthrene adsorption on Lou samples

供试壤土	Henry 模型拟合参数					表观热力学参数					
	相关系数 (<i>r</i>)	标准差 (<i>S_d</i>)	<i>K</i>	<i>K_r</i>		10℃			30℃		
						ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹
CK	0.987 2 **	0.030 3	3.18			-2.69	0.60	11.63	-2.93	0.60	11.63
2% CS _{1:2}	0.973 9 **	0.186 3	17.42	5.48		-6.80	-2.44	15.40	-7.11	-2.44	15.40
5% CS _{1:2}	0.986 3 **	0.249 1	40.41	12.70		-8.82	-4.89	13.87	-9.10	-4.89	13.87
10% CS _{1:2}	0.990 8 **	0.356 4	105.16	33.07		-11.21	-6.45	16.83	-11.55	-6.45	16.83
2% CS _{1:1}	0.981 8 **	0.068 4	7.18	2.26		-4.65	-1.51	11.07	-4.87	-1.51	11.07
5% CS _{1:1}	0.983 3 **	0.199 8	26.48	8.33		-7.74	-1.59	21.71	-8.17	-1.59	21.71
10% CS _{1:1}	0.975 0 **	0.429 4	81.93	25.76		-10.50	-3.55	24.56	-10.99	-3.55	24.56
2% CS _{2:1}	0.976 3 **	0.127 5	12.33	3.88		-5.93	-0.77	18.24	-6.30	-0.77	18.24
5% CS _{2:1}	0.992 4 **	0.190 6	40.39	12.71		-8.72	-3.98	16.77	-9.06	-3.98	16.77
10% CS _{2:1}	0.994 3 **	0.213 4	59.81	18.81		-9.71	-3.56	21.72	-10.15	-3.56	21.72

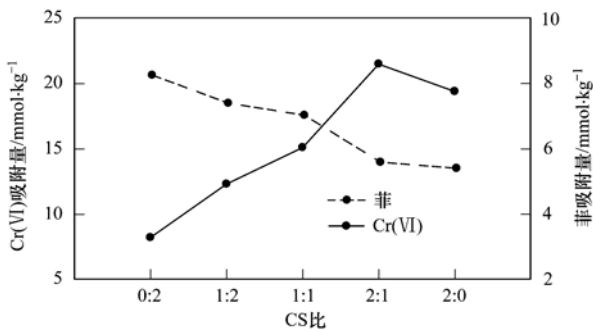


图 4 不同 CS 比对壤土吸附 Cr(VI) 和菲的影响
Fig. 4 Adsorption of Cr(VI) and phenanthrene on Lou soil with different CS ratios

2.3 温度对吸附的影响

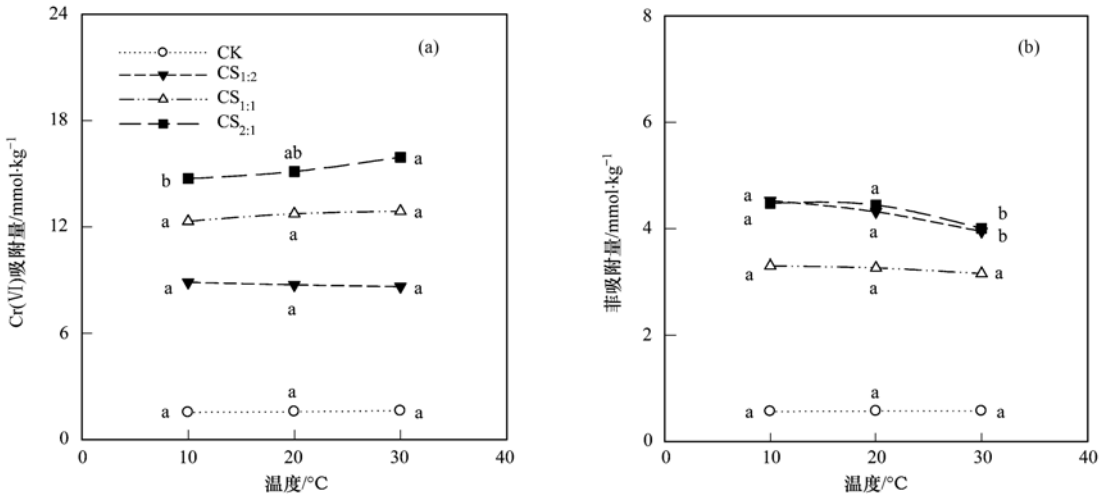
10 ~ 30℃ 范围内,供试壤土对 Cr(VI) 和菲的吸附变化见图 5,CK、CS_{1:1} 壤土和 CS_{2:1} 壤土对 Cr(VI) 的吸附量在 10 ~ 30℃ 分别有 5.84%、4.63% 和 8.22% 的变化,且 CS_{2:1} 壤土在 10℃ 和 30℃ 处理差异显著. CS_{1:2} 壤土对 Cr(VI) 的吸附量分别降低了 2.70%,但不同处理之间差异不显著;CK 在 10 ~ 30℃ 范围内对菲的吸附量增加了 1.69%,且不同温度下无显著差异. CS_{2:1}、CS_{1:1} 和 CS_{1:2} 壤土在 10 ~ 30℃ 对菲的吸附量分别降低了 10.55%、4.36% 和 12.81%,CS_{1:1} 壤土在不同温度下无显著差异,CS_{2:1} 和 CS_{1:2} 壤土在 10℃ 和 30℃ 处理差异显著.

CK、CS_{1:1} 壤土和 CS_{2:1} 壤土对 Cr(VI) 的吸附为

增温正效应,吸附伴随着吸热过程的发生. CS_{1:2} 壤土对 Cr(VI) 的吸附为增温负效应,吸附转变为放热过程,易于发生. CK 对菲的吸附为吸热反应,而 CS_{2:1}、CS_{1:1} 和 CS_{1:2} 壤土对于菲的吸附均为放热过程. 前文机制分析可知,CK 对 Cr(VI) 的吸附主要为化学(吸热)反应,B_{200B} 对阴离子 CrO₄²⁻ 的吸附主要为静电引力,该过程为物理吸附(放热反应),生物炭对 Cr(VI) 的吸附也主要为化学(吸热)反应. Cr(VI) 的吸附中温度效应的转变是生物炭和 B_{200B} 综合作用造成的,这与 Akar 等^[27] 和 Sarkar 等^[28] 研究修饰膨润土对 Cr(VI) 吸附是同时通过物理和化学作用来实现的结果相似. 壤土、B_{200B} 和生物炭对菲的吸附均主要以物理吸附为主(疏水吸附),所以 B_{200B} 和生物炭的加入均促进了菲的疏水吸附作用,反应伴随放热发生,温度增加对菲的吸附产生负效应. 这与前人菲污染物吸附的研究结果完全吻合^[13, 22, 26].

2.4 溶液 pH 值的影响

表 4 显示在 pH 4 ~ 10 范围内,随溶液 pH 值的升高,CK 对 Cr(VI) 的吸附量无显著差异,说明 pH 的变化对于 CK 吸附 Cr(VI) 的能力影响不大;而各 CS 壤土对 Cr(VI) 的吸附量均随 pH 增大而降低,CS_{1:2} 壤土在不同 pH 值下差异显著,而 CS_{1:1} 和 CS_{2:1} 壤土在 pH = 4 时和其余处理差异显著.



不同小写字母为处理间在 0.05 水平差异显著

图 5 温度对供试壤土吸附Cr(VI)和菲的影响

Fig. 5 Effect of temperature on Cr(VI) and phenanthrene adsorption on Lou samples

CK、CS_{1:2}和CS_{1:1}壤土对菲的吸附均随pH值的升高而降低,CK在不同pH值下无显著差异,CS_{1:2}和CS_{1:1}壤土均在pH=10时与其余处理差异显著.CS_{2:1}壤土对菲的吸附均在pH=7时最大,且与pH=10处理差异显著.

表 4 溶液 pH 值对供试壤土吸附Cr(VI)和菲的影响

Table 4 Effect of pH on Cr(VI) and phenanthrene adsorption on Lou samples

处理		吸附量/mm $\cdot$ kg $^{-1}$			
		CK	CS _{1:2}	CS _{1:1}	CS _{2:1}
Cr(VI)	pH=4	1.57a	9.16a	13.87a	15.55a
	pH=7	1.58a	8.75b	13.73ab	15.12ab
	pH=10	1.57a	8.18c	12.16b	14.77b
菲	pH=4	0.58a	4.52a	3.28a	4.33ab
	pH=7	0.56a	4.31ab	3.27ab	4.44a
	pH=10	0.55a	3.99b	3.01b	4.27b

高 pH 值条件下,液相中 OH⁻ 的浓度较高,壤土表面、B_{200B} 表面的 BS-12 亲水基团存在的部分可变为负电荷,均对 CrO₄²⁻ 的吸附产生静电排斥作用,同时抑制碱性生物炭表面的还原作用^[29],促使Cr(VI)的吸附量降低.与Akar等^[27]和Brum等^[30]认为低pH值时Cr(VI)去除率达到较高完全相符.对于菲来说,溶液的pH值不会影响其分子形态.而低pH值条件下土壤中的HA(胡敏酸)会以固体形态与土壤黏粒结合^[31],且溶液中的正电荷可以中和碱性生物炭和壤土表面的负电荷,均有利于菲的吸附;而高pH值条件下,OH⁻的增多会增强体系对疏水性菲的排斥性,从而降低对菲的吸附能力.

3 结论

(1) 3 种复合吸附剂的添加均提升了壤土吸附

Cr(VI)的能力,且相同添加量下,Cr(VI)吸附量随着生物炭比例的增加而增大.2%和5%添加量下,壤土对菲吸附量表现为CS_{1:2}>CS_{2:1}>CS_{1:1}>CK,而10%添加量下为CS_{1:2}>CS_{1:1}>CS_{2:1}>CK.随着复合吸附剂中CS比的增加,CS壤土对Cr(VI)吸附量先增大后下降,对菲的吸附量持续降低.

(2) 10~30℃范围内,CK、CS_{1:1}和CS_{2:1}和壤土对Cr(VI)的吸附为增温正效应,吸附伴随着吸热过程的发生.CS_{1:2}壤土对Cr(VI)的吸附为增温负效应,吸附由吸热的过程向放热吸附过程转变.CK对菲的吸附为增温正效应,CS_{2:1}、CS_{1:1}和CS_{1:2}壤土对菲的吸附均为增温负效应.

(3) pH 4~10 范围内,pH 的变化对天然壤土吸附Cr(VI)的能力影响不大;而各供试壤土对Cr(VI)的吸附量均随pH增大而降低,CK、CS_{1:2}和CS_{1:1}壤土对菲的吸附均在pH=4时最大,CS_{2:1}壤土对菲的吸附均在pH=7时最大.

(4) 复合吸附剂中B_{200B}添加比例越高,壤土对菲的吸附效果越好,10%CS_{1:2}壤土对菲的吸附量达到CK的13.00倍.生物炭添加比例的增大能够促进Cr(VI)的吸附,10%CS_{2:1}壤土对Cr(VI)的吸附量是CK的13.61倍.采用B_{200B}和生物炭复合材料改良壤土吸附Cr(VI)和菲具有实际应用价值.

参考文献:

[1] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等.重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J].农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
Huang Y Z, Hao X L, Lei M, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3): 409-417.
[2] 吴晴雯,孟梁,张志豪,等.芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,

- 1-二氯乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 680-688.
- Wu Q W, Meng L, Zhang Z H, *et al.* Sorption characteristics of phenanthrene and 1, 1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 680-688.
- [3] Andrejkovičová S, Pentrák M, Jankovič L, *et al.* Sorption of heavy metal cations on rhyolitic and andesitic bentonites from Central Slovakia[J]. Geologica Carpathica, 2010, **61**(2): 163-171.
- [4] Beraa A, Hajjaji M, Laurent R, *et al.* Removal of chromate from aqueous solutions by dendrimers-clay nanocomposites [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, **57**(30): 14290-14303.
- [5] 于明革, 陈英旭. 茶废弃物对溶液中重金属的生物吸附研究进展[J]. 应用生态学报, 2010, **21**(2): 505-513.
- Yu M G, Chen Y X. Biosorption of heavy metals from solution by tea waste: a review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, **21**(2): 505-513.
- [6] 王立, 贾文奇, 马放, 等. 菌根技术在环境修复领域中的应用及展望[J]. 生态环境学报, 2010, **19**(2): 487-493.
- Wang L, Jia W Q, Ma F, *et al.* Perspective of mycorrhizal technology application for environmental remediation [J]. Ecology and Environment, 2010, **19**(2): 487-493.
- [7] Módenes A N, Espinoza-Quñones F R, Palácio S M, *et al.* Cr(VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by KB spectroscopy[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(1): 266-272.
- [8] 景明, 李烨, 陈盈余, 等. 土壤中添加生物炭对Cr(VI)的迁移锁定作用研究[J]. 现代地质, 2014, **28**(6): 1194-1201.
- Jing M, Li Y, Chen Y Y, *et al.* A study on Cr(VI) migration and locking in biochar-amended soil[J]. Geoscience, 2014, **28**(6): 1194-1201.
- [9] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, *et al.* Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review [J]. Chemosphere, 2014, **99**: 19-33.
- [10] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-a review[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(14): 6017-6027.
- [11] Huang G L, Shi J X, Langrish T A G. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **152**(2-3): 434-439.
- [12] Han L F, Sun K, Jin J, *et al.* Role of structure and microporosity in phenanthrene sorption by natural and engineered organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(19): 11227-11234.
- [13] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2012, **31**(3): 287-295.
- Wang N, Hou Y W, Peng J J, *et al.* Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(3): 287-295.
- [14] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(14): 5137-5143.
- [15] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2015, **125**: 70-85.
- [16] Zhu D Q, Kwon S, Pignatello J J. Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(11): 3990-3998.
- [17] 孟昭福, 李婷, 杨淑英, 等. BS-18 两性修饰膨润土对 Cd(II) 的吸附[J]. 土壤学报, 2013, **50**(6): 1236-1240.
- Meng Z F, Li T, Yang S Y, *et al.* Cd(II) adsorption of BS-18 modified bentonite[J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, **50**(6): 1236-1240.
- [18] 李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(5): 1632-1638.
- Li T, Meng Z F, Zhang B. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. Environmental Science, 2012, **33**(5): 1632-1638.
- [19] 李彬. BS-12 和 CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚、Cd²⁺ 和 CrO₄²⁻ 平衡吸附的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014. 17-42.
- Li B. Studies on the equilibrium adsorption of amphoteric-cationic modified bentonites to Cd²⁺, CrO₄²⁻ and phenol [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014. 39-45.
- [20] 王建涛. BS-SDS 复配修饰膨润土对 Cd(II)、苯酚和 Cr(VI) 的吸附特征[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014. 37-43.
- Wang J T. Adsorption characteristics of Cd(II), Cr(VI) and phenol on complex modified bentonites with BS-12 and SDS [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014. 37-40.
- [21] 崔晓波, 孟昭福, 杨亚莉, 等. 苯酚在 BS-Tw80 复配修饰膨润土和高岭土上吸附的比较[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(10): 1905-1913.
- Cui X B, Meng Z F, Yang Y L, *et al.* Comparison of phenol adsorption on bentonite and kaolinite co-modified by BS-12 and Tween-80[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(10): 1905-1913.
- [22] 李文斌, 杨淑英, 孟昭福, 等. DTAB 对两性膨润土的复配修饰机制和吸附非的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(9): 1722-1729.
- Li W B, Yang S Y, Meng Z F, *et al.* Secondary modification mechanisms of BS-12 modified bentonite with DTAB and phenanthrene adsorption by combinedly modified bentonite [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(9): 1722-1729.
- [23] 孟昭福, 李荣华, 张一平, 等. 有机修饰壤土对苯胺的吸附[J]. 土壤通报, 2008, **39**(1): 143-149.
- Meng Z F, Li R H, Zhang Y P, *et al.* Adsorption of aniline on an organic modified Lou soil [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2008, **39**(1): 143-149.
- [24] 孟昭福, 张一平, 龚宁. 有机修饰壤土对 CrO₄²⁻ 吸附特征的初步研究[J]. 土壤学报, 2006, **43**(1): 104-110.
- Meng Z F, Zhang Y P, Gong N. CrO₄²⁻ adsorption characteristics of Lou soils modified with organic substances[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, **43**(1): 104-110.
- [25] 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 等. HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的吸附稳定化研究[J]. 环境科学, 2016, **37**(3):

- 1639-1647.
- Jiang T T, Yu K, Luo Q S, *et al.* Adsorptive stabilization of soil Cr(VI) using HDTMA modified montmorillonite [J]. Environmental Science, 2016, **37**(3): 1639-1647.
- [26] 万卷敏, 刘霞, 张文娟, 等. 不同条件下菲和萘在壤土上的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(10): 1991-1997.
- Wan J M, Liu X, Zhang W J, *et al.* Adsorption characteristics of phenanthrene and naphthalene on Lou soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, **30**(10): 1991-1997.
- [27] Akar S T, Yetimoglu Y, Gedikbey T. Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification [J]. Desalination, 2009, **244**(1-3): 97-108.
- [28] Sarkar B, Xi Y F, Megharaj M, *et al.* Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays [J]. Journal of hazardous materials, 2010, **183**(1-3): 87-97.
- [29] Novak J M, Busscher W J, Laird D A, *et al.* Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern Coastal Plain soil [J]. Soil Science, 2009, **174**(2): 105-112.
- [30] Brum M C, Capitaneo J L, Oliveira J F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite [J]. Minerals Engineering, 2010, **23**(3): 270-272.
- [31] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展 [J]. 土壤, 2005, **37**(4): 362-369.
- Ping L F, Luo Y M. Effects of organic matter on environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Soils, 2005, **37**(4): 362-369.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory and Impact of Typical Industries on PM _{2.5} in Chengde	CHEN Guo-lei, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4069)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Woodwork-making Industry in Zhejiang Province	YAO Yi, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (4080)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Shanxi Province	YAN Yu-long, PENG Lin (4086)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of High Pollution Process at Chemical Industrial Area in Winter of China	GAO Song, CUI Hu-xiong, FU Qing-yan, <i>et al.</i> (4094)
Study and Application of Test Method for VOCs Emission Factor of Refueling in Service Station	HUANG Yu-hu, CHANG Yao-qing, REN Bi-qi, <i>et al.</i> (4103)
NH ₃ Emission Characteristics in Landfill Sites in Beijing	CUI Tong, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan, <i>et al.</i> (4110)
Inventory and Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emission in Xi'an	SU Hang, YAN Dong-jie, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (4117)
Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City	ZHOU Xue-ming, XIANG Ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (4124)
Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin	ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4133)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Daiyun Mountain National Nature Reserve	YUAN Lei, LI Wen-zhou, CHEN Wen-wei, <i>et al.</i> (4142)
Microbial Activity in Bioaerosols in Winter at the Coastal Region of Qingdao	MENG Xiang-bin, LI Meng-zhe, LI Hong-tao, <i>et al.</i> (4147)
Molecular and Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Smoke from Maize Straw Combustion	LIU Gang, SUN Li-na, XU Hui, <i>et al.</i> (4156)
Gas Transfer Velocity of CH ₄ at Extremely Low Wind Speeds	ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, <i>et al.</i> (4162)
Spectral Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake from Inland of Three Gorges Reservoir Areas: In the View of Riparian Ecosystem Analysis	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (4168)
Characteristics and Pollution Source Analysis of Nutrients in Tributary Outlets of Xitaoxi Watershed	CHEN Shi-wen, YUAN Xu-yin, JIN Jing, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Driving Factors on the Nitrogen Decrease in the Early Stage of the Thermal Stratification in Main Area of Zhoucun Reservoir	ZHANG Chun-hua, HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, <i>et al.</i> (4187)
Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in the Sediments of the Black Water Aggregation in Lake Taihu	DONG Dan-ping, ZHANG Ting-xi, ZHANG Ding-yu, <i>et al.</i> (4194)
Impacts of Multiple Disturbance on Migration and Transformation of Endogenous Phosphorus in Lake	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (4203)
Change of Soil Nitrogen Leaching with Summer Maize Growing Periods Under Plastic Film Mulched Cultivation in Danjiangkou Reservoir Area, China	WANG Wei, YU Xing-xiu, HAN Qiang, <i>et al.</i> (4212)
Nutrients Recovery on the Growth of Nitrogen and Phosphorus Starved <i>Microcystis aeruginosa</i>	YUE Dong-mei, LI Jie, XIAO Lin (4220)
Inactivation Efficiency and Mechanism of Three Dominant Fungal Spores in Drinking Groundwater by Chlorine	WEN Gang, ZHU Hong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (4228)
Effect of Water Treatment Process on the Bacterial Multidrug Resistance in Drinking Water	MA Xiao-lin, LU Yang, WANG Yu, <i>et al.</i> (4235)
Characteristics of Disinfection By-products and Genotoxicity During Drinking Water Disinfection with Potassium Monopersulfate Compound Powder	AO Xiu-wei, LI Hao-jie, LIU Wen-jun, <i>et al.</i> (4241)
Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co ₃ O ₄ for the Degradation of Rhodamine B	FENG Shan-fang, DENG Si-ping, DU Jia-wen, <i>et al.</i> (4247)
Enhanced Mitigation of Membrane Fouling by Regulations on Floc Morphology in Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4255)
Effect of Initial pH on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Emission of a Sequencing Batch CANON Reactor	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (4261)
Operational Characteristics of the Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Removal of Phthalate Esters by Three-dimensional Biofilm-electrode Coupled with Iron/Sulfur Reactor	ZHANG Ya, HAO Rui-xia, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (4268)
Phosphorus Removal Mechanism of Sulfur/Sponge Iron Composite Fillers Based on Denitrification	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, LI Meng, <i>et al.</i> (4275)
Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	CHENG Chao-yang, ZHAO Shi-hui, LÜ Liang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Moderate and Room Temperature on Nitrogen Removal in PN-ANAMMOX Process	YUAN Yan, ZHU Liang (4289)
Influence of Biological Activated Carbon on Simultaneous Nitrification and Denitrification in Inflow with Different C/N Ratios	CUI Yan-ni, QIU Xin, ZHANG Qing-rong, <i>et al.</i> (4296)
Biotransformation of Nitrate to Nitrogen Gas Driven by ANAMMOX Microbes via Zero-valent Iron Under Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, WANYAN De-qing, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4302)
A Comparative Study on Performance of an Intermittent Aeration SBR and a Traditional SBR for Treatment of Digested Piggery Wastewater	DONG Bao-gang, SONG Xiao-yan, LIU Rui, <i>et al.</i> (4309)
Biological Pre-treatment of Surplus Sludge Using the Protease-secreting Bacteria	HE Pin-jing, WANG Ying, HU Jie, <i>et al.</i> (4317)
Transfer and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Electrical Equipment Dismantling Area Using a Multimedia Fugacity Model	XUE Nan-dong, CHEN Xuan-yu, YANG Bing, <i>et al.</i> (4326)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Media in Nanning City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng (4333)
PBDEs Levels in House Dust and Human Exposure to PBDEs via Dust Ingestion in Hangzhou	JIN Man-tong, TENG Dan-dan, ZHENG Yan-xia, <i>et al.</i> (4341)
Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship	WANG Jia-yi, BI Er-ping (4349)
Characteristics of Bacterial Communities in Surface-flow Constructed Wetlands	WEI Jia-ming, CUI Li-juan, LI Wei, <i>et al.</i> (4357)
Community Structure and Activity Analysis of the Nitrifiers in Raw Sewage of Wastewater Treatment Plants	YU Li-fang, DU Qian-qian, FU Xue-tao, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Fertilization on Soil Microbial Abundance and Community Structure at DNA and cDNA Levels in Paddy Soils	WANG Cong, WU Ne, HOU Hai-jun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Bisphenol A on Characteristics of Paddy Soil Microbial Community Under Different Cultural Conditions	LIU Chang, HUANG Ya-dan, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (4380)
Identification of a Facultative Bacterium Strain with the Ability to Methylate Mercury Under Both Aerobic and Anaerobic Conditions	TAO Lan-lan, XIANG Yu-ping, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4389)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Vegetable Soils in Beijing	ZHANG Lan-he, WANG Jia-jia, HA Xue-jiao, <i>et al.</i> (4395)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Sika Deer Farm	HUANG Fu-yi, AN Xin-li, CHEN Qing-lin, <i>et al.</i> (4402)
Comparison of Toxic Effect of Siliceous Mineral Dusts on Lung Epithelial A549 Cells	HUO Ting-ting, DONG Fa-qin, DENG Jian-jun, <i>et al.</i> (4410)
Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil	LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, <i>et al.</i> (4419)
Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China	ZHANG Zhen-guo, JIANG Yu-feng, MU Zhong-feng, <i>et al.</i> (4428)
Soil Respiration in Response to Different Ridge/Furrow Ratios and Its Relationship with Soil Moisture and Temperature Under Ridge-Furrow Planting Patterns	WANG Chang-jiang, SHI Cheng-xiao, FENG Fan, <i>et al.</i> (4437)
Effects of Straw in Combination with Reducing Fertilization Rate on Soil Nutrients and Enzyme Activity in the Paddy-Vegetable Rotation Soils	HUANG Rong, GAO Ming, WAN Yi-lin, <i>et al.</i> (4446)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年11月15日 第37卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 11 Nov. 15, 2016

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行