

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估	张玉欣, 安俊琳, 林旭, 王俊秀, 师远哲, 刘静达 (1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布	蒋磊, 汤莉莉, 潘良宝, 刘丹彤, 花艳, 张运江, 周宏仓, 崔玉航 (13)
基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM _{2.5} 浓度变化的影响	贺祥, 林振山 (22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散	李双德, 徐俊波, 莫胜鹏, 李文辉, 高佳佳, 曹亚裙, 陈运法 (33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量	赵佳玉, 张弥, 肖薇, 王伟, 吴红艳, 张圳, 肖启涛, 胡诚, 于洲, 曹正达, 徐敬争, 刘寿东, 李旭辉 (41)
闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH ₄ 与 CO ₂ 浓度日动态	谭立山, 杨平, 何露露, 黄佳芳, 胡智强, 全川 (52)
河南鸡冠洞 CO ₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较	张萍, 杨琰, 孙喆, 梁沙, 张娜, 田宁, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质 (FDOM) 荧光光谱特征	陈俊伊, 王书航, 姜霞, 黄晓峰, 赵丽 (70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析	韩秀秀, 黄晓虎, 余丽燕, 杨浩, 黄昌春, 黄涛, 余艳红, 罗玉 (78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化	张维, 唐翔宇, 鲜青松 (87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应	祁闯, 王国祥, 吴馨婷, 许晓光, 韩睿明, 吴松峻 (95)
基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性: 以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例	杨朝辉, 苏群, 陈志辉, 白俊武, 钱新强, 张志敏 (104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水温的响应特征	陈小华, 李小平, 钱晓雍, 胡双庆 (113)
深水型水库藻形态功能组 (MBFG) 的季节演替特征	杨毓, 卢金锁, 张颖 (121)
三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素	范志伟, 郝庆菊, 黄哲, 柴雪思, 江长胜 (129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征	华玲玲, 李文超, 翟丽梅, 崔超, 刘宏斌, 任天志, 张富林, 雷秋良 (138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析: 以羊圈沟为例	贾珺杰, 高扬, 陈维梁, 郝卓, 汪亚峰, 陈利顶 (147)
5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较	金树权, 周金波, 包薇红, 陈君, 李丹丹, 李洋 (156)
骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估	张芹, 张圣虎, 汪贞, 郭敏, 刘济宁, 石利利, 古文 (162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价	张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 郑煌, 张丽, 占长林, 刘红霞, 肖文胜, 祁士华 (170)
pH 和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响	王华伟, 李晓月, 李卫华, 孙英杰 (180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制	王文东, 王昌鑫, 刘荟, 韩雨 (188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响	艾扬, 孔东东, 于畅, 沈扬, 李剑 (195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证	高婷婷, 杜鹏, 徐泽琼, 杨军, 张华方, 李喜青 (201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯	赵纯, 张帅, 周宇, 李琨, 周炜, 黎鹏宇, 杨广, 孙志华, 郑怀礼 (212)
碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究	王利颖, 石洁, 王凯伦, 关羽琪, 郭瑾 (220)
曝气生物滤池 (Fe ²⁺) -臭氧组合工艺强化处理石化二级出水	徐敏, 吴昌永, 周岳溪, 郭明昆, 王翼 (229)
4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整梯烷脂的特异性	王晗, 方芳, 李凯, 邢晖, 郭劲松, 陈猷鹏, 曾前松 (238)
疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析	张超, 陶华强, 宋圆圆, 逯彩彩, 郭延凯, 廉静, 郭建博 (247)
CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征	刘竹寒, 岳秀, 于广平, 金腊华, 唐嘉丽, 吉世明 (253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制	季民, 刘灵婕, 翟洪艳, 刘京, 苏晓 (260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响	王书永, 钱飞跃, 王建芳, 沈耀良 (269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程	郑莹, 潘杨, 周晓华, 廖炬弘, 孟璇, 夏健伟 (276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制: 基于增强回归树分析	吴雁雯, 张金池, 郭晓平, 刘鑫 (283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响	史广宇, 程媛媛, 施维林 (294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响	石小霞, 赵诣, 张琳, 吴文良, 孟凡乔 (301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸 (PLFAs) 及酶活性的季节变化特征	李南洁, 曾清苹, 何丙辉, 周飞 (309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性	刘晋仙, 李鑫, 景炬辉, 贾彤, 刘兴港, 王小云, 柴宝峰 (318)
安徽省部分城市土壤中全氯化物空间分布及来源解析	李法松, 倪卉, 黄涵宇, 徐志兵, 张倩, 李长霞, 黄文秀, 金陶胜 (327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响	赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 刘丹, 王旭东, 张阿凤 (333)
水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响	田桃, 曾敏, 周航, 徐珺, 杨文强, 辜娇峰, 邹佳玲, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (343)
砒、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制	陈欣瑶, 杨惠子, 李敏, 牛晓丛, 苏雨轩, 张园 (352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响	高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 郭光光, 李晚, 胡红青 (361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测	李培中, 吕晓健, 王海见, 杨苏才, 魏文侠, 宋云 (368)
多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力	黄辉, 宁西翠, 郭瞻宇, 郭堤, 张增强, 李荣华, 王力, Ali Amjad (374)
卤系阻燃剂在东江鱼体中的生物富集	何明靖, 杨婷, 李琦, 王登祥, 赵佳渊 (382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价	陈志良, 黄玲, 周存宇, 钟松雄, 王欣, 戴玉, 蒋晓璐 (389)
蔬菜镉 (Cd) 富集因子变化特征及其影响因素	杨阳, 李艳玲, 陈卫平, 王美娥, 彭驰 (399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响	余亚伟, 杨雨滢, 张成, 易建婷, 安思危, 王定勇 (405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局	赵辉, 郑有飞, 曹嘉晨, 徐静馨, 黄积庆, 袁月 (412)
《环境科学》征稿简则 (12)	《环境科学》征订启事 (194)
信息 (21, 51)	

多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力

黄辉¹, 宁西翠², 郭瞻宇¹, 郭堤¹, 张增强^{1,3}, 李荣华^{1,3*}, 王力¹, Ali Amjad¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 杨凌农业高新技术产业示范区环境监测站, 杨凌 712100; 3. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 杨凌 712100)

摘要: 为拓展多孔硅酸盐等矿物材料在钝化土壤重金属中的应用, 以 Na_2SiO_3 为硅源, 制备了二氧化硅多孔材料 SBA-15, 用透射电镜、X 射线衍射、氮气吸附-解吸和红外光谱等手段对其结构进行了表征, 并在此基础上, 以批试验法研究了 SBA-15 对 Cd(II) 吸附特征和缝合性能, 并通过小青菜盆栽试验法探讨了其对土壤 Cd 的钝化潜力. 结果表明, 合成的 SBA-15 具有规则中孔特征, 比表面积 $507.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径 7.38 nm ; 体系 $\text{pH} \geq 7.0$ 时, 在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd(II) 溶液中 SBA-15 的最大吸附量可达 $76.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附过程可用 Langmuir 模型描述, 增加介质离子强度对 Cd(II) 的吸附具有抑制作用. 吸附 Cd(II) 后的 SBA-15 可以用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 进行再生, 但当向吸附 Cd(II) 的 SBA-15 中引入 Na_2SiO_3 后, 可以通过 SBA-15 的孔隙缝合有效地固定被吸附的 Cd(II), 从而抑制 Cd(II) 向环境中释放. 小青菜盆栽试验表明, SBA-15 对 Cd(II) 污染土壤的改良效果明显, 能有效地降低土壤有效态 Cd(II) 的含量, 促进土壤 Cd 水溶态和交换态向碳酸盐和铁锰氧化物结合态及残渣态的转化, 抑制 Cd(II) 在小青菜体内的积累, 增加小青菜产量. 研究表明, 利用 SBA-15 的吸附缝合能力以 SBA-15 和 Na_2SiO_3 配合使用, 是进行土壤中 Cd 修复的有效方法.

关键词: SBA-15; Cd(II); 吸附缝合; 污染土壤; XRD

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0374-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201607123

Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation

HUANG Hui¹, NING Xi-cui², GUO Zhan-yu¹, GUO Di¹, ZHANG Zeng-qiang^{1,3}, LI Rong-hua^{1,3*}, WANG Li¹, Ali Amjad¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Environmental Monitoring Station of Yangling Agricultural High-tech Industries Demonstration Zone, Yangling 712100, China; 3. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Aiming to expand the utilization of porous silicate minerals in the remediation of heavy metal contaminated soil, the mesoporous material SBA-15 was successfully synthesized by using sodium silicate as silica source in this study. And the obtained SBA-15 samples were characterized by TEM, X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption and FTIR. Furthermore, characterization of Cd(II) adsorption and sealing performance onto SBA-15 were evaluated through batch experiment, and the remediation potential of Cd(II) contaminated soil was investigated by brassica planting in a pot experiment. The results showed that SBA-15 had the mesoporous structure with surface area of $507.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and pore size of 7.38 nm . The maximum Cd(II) adsorption capacity was $76.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at pH above 7.0 with the adsorption isotherm fitting the Langmuir model in the solution of $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd(II). The increase in ionic strength reduced the Cd(II) adsorption capacity. The Cd(II) loaded SBA-15 could be regenerated with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$, while Cd(II) could be strongly sealed in the pore structure after introduction of sodium silicate into the system. The pot experiment proved that the addition of SBA-15 ($4.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) into Cd-contaminated soil could reduce Cd(II) availability, enhance the transformation of soluble and exchangeable Cd(II) fractions into carbonate and Fe-Mn oxides bounded forms, inhibit the Cd(II) accumulation in the plant tissue and improve the brassica growth. Based on these results, it can be concluded that combination of the SBA-15 particle with sodium silicate has great potential to remediate Cd(II) contaminated soil through adsorption and sealing properties.

Key words: SBA-15; Cd(II); adsorption and sealing; contaminated soil; XRD

由于工业污染及含重金属农药和化肥的施用, 会引起重金属在环境中累积, 从而导致土壤和水体重金属污染. 当前我国遭受不同程度重金属污染的耕地面积已接近 2 000 万 hm^2 , 约占耕地面积的 1/5,

收稿日期: 2016-07-19; 修订日期: 2016-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101288)

作者简介: 黄辉(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物资源化和污染控制, E-mail: huanghui1292@163.com

* 通信作者, E-mail: rh.lee@nwsuaf.edu.cn

修复治理重金属污染土壤已成为国家层面关注的重点工作^[1]。

对污染土壤进行治理的方法主要包含施用化学改良剂、生物法、增施有机肥、电化法、固化法等,但这些方法仍存在一定的局限性^[2]。国家环境保护部 2014 年发布的污染场地修复技术目录中推荐了 8 种土壤重金属污染治理措施,其中原位化学固化/稳定化技术由于修复期短、成本相对低廉和对土壤结构影响较小等优点,被建议在实际土壤污染修复中应用。在该技术的实际实施中,有效的化学固化/稳定化材料的选择是关键^[1,2]。目前已经被广泛报道的稳定化材料包括生物炭^[3]、有机肥^[4]、纳米颗粒^[5]、生物质提取物^[6]、石灰^[7]、铁粉^[7]、粪便^[7]、粉煤灰^[7]、膨润土^[7]、骨灰^[7]、硫化物^[8]、磷酸盐^[9]、沸石^[10]、电气石^[11]等,但这些常用材料的环境稳定性和实际应用效果仍有待进一步提高或验证^[2, 12]。

多孔二氧化硅材料是一种新型多孔材料,包含 SBA-15、MCM-41 等,具有原料简单、易于自组装、生物相容性好、化学稳定性高、比表面积大、吸附能力好等优点^[13],被认为是一种具有潜在应用前景的新型吸附剂^[14~18]。例如,以硅酸钠为原料制备的多孔二氧化硅 SBA-15 对 Cd(II) 吸附能力可达 $101.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[14],以芦苇灰为原料制备的 SBA-15 对 Cd(II) 的吸附量可达 $122.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[15]。林大松等^[16]和徐应明等^[17]将多孔二氧化硅材料 MCM-41 按不高于 0.5% 的比例加入模拟污染土壤,研究其重金属有效态的吸附钝化作用时发现,土壤中添加 MCM-41 后可以有效地减少重金属在小白菜和油菜体内的积累,油菜茎叶中 Pb 含量下降达 16.4% ~ 65.5%,小白菜茎叶中 Cd 的含量降低了 13.0%,油菜中 Pb 累积量介于 $1.11 \sim 1.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,小白菜茎叶 Cd 的累积量约在 $4.87 \sim 5.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。有研究指出,根据环境中重金属污染物的化学特点和硅酸盐矿物的性能及反应机制,可以采用硅酸盐矿物作为重金属钝化剂进行重金属污染土壤的修复治理^[18]。因此,立足于 MCM-41、沸石等多孔硅酸盐矿物对污染土壤中的重金属具有较好的钝化作用这一事实,进一步拓展多孔硅酸盐等矿物材料在钝化土壤重金属中的应用,并通过作物重金属累积试验来科学评定其潜在实际应用便显得十分必要^[18]。

因此,本试验以硅酸钠为原料制备了 SBA-15 多孔材料,以批试验法探讨了其对 Cd(II) 的吸附特

征和自缝合钝化效果,并进一步通过小青菜盆栽试验探讨了其在实际污染土壤中的应用潜力,以期为二氧化硅材料 SBA-15 在重金属污染土壤治理提供资料积累和实践依据。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与试剂

仪器:ORION-868 酸度计, Philips X'Pert MPDPW 3050 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) Micrometritics Tristar 3000 比表面积测定仪, Phenomenex H-9500 透射电子显微镜, Nexus FTIR 红外光谱仪, Agilent 7500 型电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)。

试剂: H_2SO_4 、NaOH、 HNO_3 、 Na_2SiO_3 、 CdCl_2 标准溶液 ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、无水乙醇、三嵌段共聚物 P123 和氨丙基三甲氧基硅烷。试剂均购自 Fisher 公司的分析纯试剂,试验用水为去离子水。

土壤样品:土壤样品为采自陕西省宝鸡市境内某铅锌冶炼厂周边污染农田的表层 0 ~ 20 cm 土壤,土样自然风干后,剔除动植物残体、碎石等杂物,磨碎过 2 mm 尼龙筛,部分土样进一步用玛瑙研钵研磨细并过 0.125 mm 尼龙筛,供土壤基本理化性质及重金属全量分析。土壤基本理化性状为:pH 8.27、CEC $16.23 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、有机质 $1.78 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全氮 $1.03 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全磷 $0.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全钾 $7.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、全 Cd $3.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、有效态 Cd $0.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,全 Cd 超过土壤环境质量二级标准 (GB 15618-1995) 6.38 倍。

1.2 SBA-15 材料的合成改性及表征

SBA-15 参考文献 [19] 进行制备,即在室温下将 5 g P123 加入到 200 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中并搅拌直至溶解,然后加入 0.2 g NaOH 固体,并加入 13.3 mL Na_2SiO_3 -NaOH 溶液 (含 27% SiO_2 、14% NaOH) 后持续搅拌至出现大量凝胶。所得固体经过滤后,用去离子水洗 3 次并在马弗炉中 500°C 下灼烧 1 h,然后再加入 75 mL 乙醇和 1.0 mmol 氨丙基三甲氧基硅烷,并在 60°C 下搅拌 0.5 h,再将固体过滤,并用无水乙醇洗涤 3 次, 105°C 干燥即可得到研究所需的 SBA-15。用 Philips X'Pert MPDPW 3050 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪分析材料的晶型,以 Cu $\text{K}\alpha$ 靶为放射源,数据采集的范围 2θ 为 $1^\circ \sim 8^\circ$ 。用 Micrometritics Tristar 3000 比表面积测定仪测定氮气物理吸附,测试温 77 K。用 Brumauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面

积 (SBET), 用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 吸附模型计算平均孔径 (D_{BJH}). 用 Phenomenex H-9500 透射电子显微镜观察 SBA-15 材料的表面形态. 用 Nexus FTIR 红外光谱仪进行测定, 把 SBA-15 材料用 KBr 压片, 测试波数为 $500 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$. Zeta 电位的测定和计算参照文献[20]方法进行.

1.3 SBA-15 对 Cd(II) 离子的吸附试验

采用经典的恒温振荡批处理法进行. 取 $100 \text{ mL } 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd(II) 离子溶液于 250 mL 聚乙烯塑料瓶中, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HNO_3 溶液调节 pH, 并用 NaCl 溶液调节离子强度后, 加入 50 mg SBA-15 于室温振荡 8 h , 然后吸取 10 mL 上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 用 Agilent 7500 型电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定滤液 Cd(II), 根据吸附前后溶液中的离子浓度变化计算吸附量 $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$. 每一处理重复 3 次. 采用 Langmuir 模型 [式(1)] 和 Freundlich 模型 [式(2)] 对吸附等温线进行拟合,

$$q_e = Q_m K_c c_e / (1 + K_c c_e) \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln c_e \quad (2)$$

式中, Q_m 为最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_c 为 Langmuir 模型吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$); K_f 和 n 为 Freundlich 模型常数; c_e 为吸附平衡时 Cd(II) 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

1.4 吸附 Cd(II) 后 SBA-15 的自缝合性能测试

事先将 Cd(II) 吸附饱和的 SBA-15 样品分成两份, 一份用于 Cd(II) 的解吸试验, 一份用于自缝合试验. 在自缝合试验中, 称取 100 mg 干燥 SBA-15 于 100 mL 聚乙烯离心管中, 加入 $5 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SiO_3 水溶液并摇匀, 室温静置一周自然风干获得自缝合 SBA-15 样品. 然后分别将 50 mg 解吸试验和自缝合试验的 SBA-15 样品加入 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 , 并室温振荡 60 min , 吸取 10 mL 上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 用 Agilent 7500 型电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定滤液 Cd(II) 含量, 根据 Cd(II) 的淋出量分析 SBA-15 的自缝合性能, 每一处理重复 3 次.

1.5 小青菜盆栽试验

试验在网室中进行, 试验前先向供试土壤中加入尿素和磷酸二氢钾作为底肥 (每 kg 土加 N 15 mg 、P 3 mg 、K 7.5 mg). 试验设置添加 SBA-15 处理、 Na_2SiO_3 处理和 SBA-15- Na_2SiO_3 缝合处理, 同时设置对照处理 (未添加 SBA-15 和 Na_2SiO_3), 每一处理重复 3 盆. 试验中采用林大松等^[16]的方法进

行, 具体为将 4.0 kg 土壤样品和 18.0 g SBA-15 充分混匀, 装入塑料花盆并加水至 60% 田间持水量, 室温陈化 4 周后均分为 2 盆, 一盆记作 SBA-15 处理; 并向另一盆土壤中均匀洒入 $450 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SiO_3 水溶液, 充分混匀后继续室温陈化 4 周, 记作 SBA-15- Na_2SiO_3 缝合处理. Na_2SiO_3 处理为向 2.0 kg 土壤中均匀洒入 $450 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SiO_3 水溶液, 充分混匀后继续室温陈化 4 周. 然后播入北方地区常见的小青菜 (秦都) 种子 10 粒, 出苗至 4 叶片时定苗至每盆 5 株, 整个生育期均用去离子水浇灌维持水分 60% 田间持水量, 网室自然光照. 待小青菜生长 20d 后, 采集土壤样品并收获植株. 土壤样品经自然风干、磨碎过 0.15 mm 尼龙筛后, 用 Sposito 连续提取法^[21]进行 Cd 形态分析, 包括 Cd 的交换态和水溶态、有机结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物结合态和残渣态等形态; 小青菜植株分为茎叶和根部, 经 120°C 杀青后, 60°C 烘干后称取干重, 粉碎制成植株样品, 用 HNO_3 - HClO_4 电热炉消化, ICP-MS 测定 Cd(II) 含量, 并用标准物质 GSB04-1721-2004 和 GBW08502 进行质量控制.

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 的结构特征

采用透射电子显微镜 (TEM) 对材料的表面结构进行分析 [图 1(a)], 确定合成了高度规则有序的多孔材料, 颗粒大小在 $0.6 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间. 由图 1(b) 的 X-射线衍射 (XRD) 证实了合成的材料属六方晶系的 SBA-15. 图 1(c) 中的红外光谱分析表明, SBA-15 材料在 3427 cm^{-1} 附近处的吸收峰为 Si—OH 和 H—OH 振动峰, 2928 cm^{-1} 附近处吸收峰为 C—H 振动峰, 1635 cm^{-1} 附近的吸收峰为 H_2O 的吸收峰, 1556 cm^{-1} 附近很强的尖锐吸收峰为 $-\text{NH}_2$ 吸收峰, 798 cm^{-1} 附近很强的尖锐吸收峰为 N—H 振动峰. 分析 SBA-15 材料的 N_2 吸附-解吸等温线 [图 1(d)] 可知, SBA-15 多孔材料的比表面积 $507.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积 $0.81 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径 7.38 nm . 由于国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 规定微孔材料的孔径 $< 2 \text{ nm}$, 中孔材料 (介孔材料) 的孔径为 $2 \sim 50 \text{ nm}$, 大孔材料的孔径 $> 50 \text{ nm}$. 按照这一分类可知, 本研究获得的 SBA-15 为中孔材料.

2.2 SBA-15 对 Cd(II) 的吸附

体系 pH 对 Cd(II) 的吸附影响结果见图 2(a). 调节 100 mL Cd(II) 溶液 ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH (3.03、3.48、3.98、4.49、5.03、5.51、6.02、6.51、7.02、

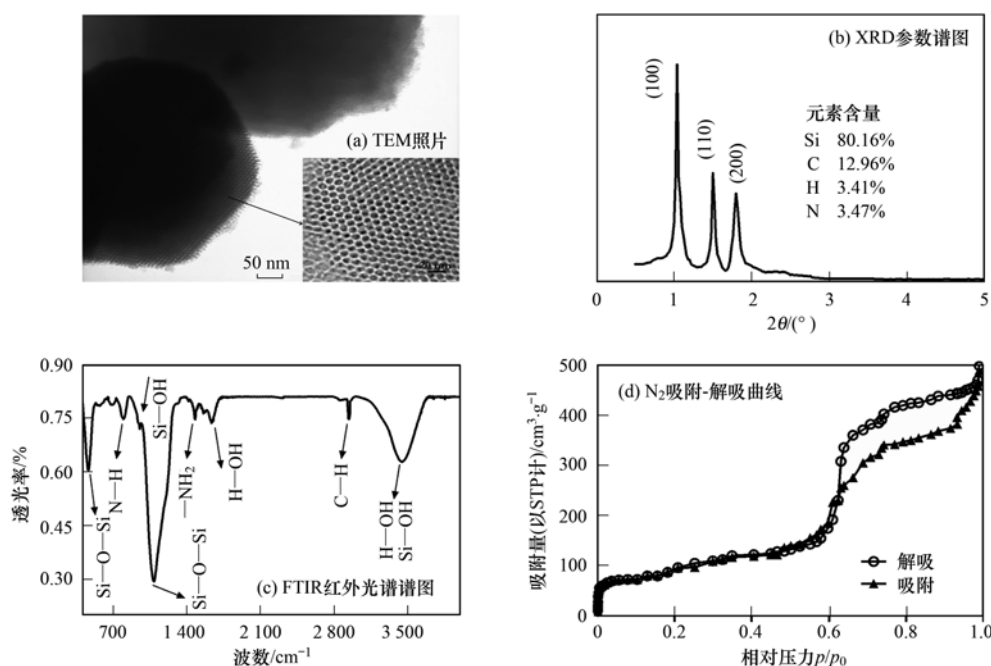
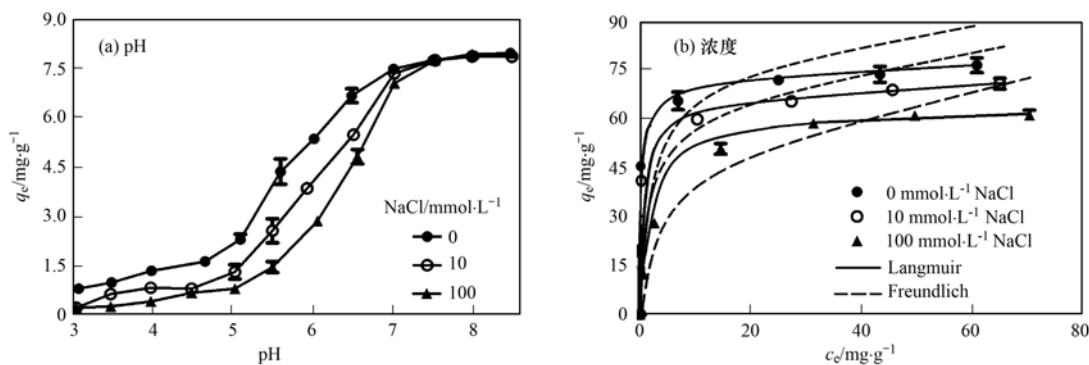
图1 SBA-15 的 TEM 照片、XRD 参数谱图、红外光谱谱图和 N₂ 吸附-解吸曲线Fig. 1 TEM image, X-ray diffraction pattern, FTIR spectra and N₂ adsorption-desorption isotherm of SBA-15

图2 pH 和浓度对 Cd(II) 吸附的影响

Fig. 2 Effect of pH and concentration on Cd²⁺ adsorption

7.53、7.99、8.50) 和离子强度 (0、10 和 100 mmol·L⁻¹ NaCl) 后, 加入 50 mg SBA-15 并室温振荡 8 h. 结果表明, 体系介质的离子强度和 pH 均会对 Cd(II) 的吸附量产生影响, 随着介质离子强度的增加, Cd(II) 吸附量稍有降低; 在体系 pH 值从 3.03 增加到 8.50 的过程中, SBA-15 对 Cd(II) 的吸附量在 pH 3.0 ~ 5.0 的范围内增加较为缓慢, 在 pH > 5.0 以后迅速增加并在 pH ≥ 7.0 以后基本趋于稳定 [99.3% 的 Cd(II) 被吸附]. 这一研究结果与其他学者用不同类型二氧化硅基多孔吸附 (MCM-41^[22]、SBA-15^[23]、MCM-48^[24]、沸石^[11] 等) 的研究结果类似. 增加体系介质的离子强度会导致 Cd(II) 的吸附量减小, 这可能是由于随着离子强度增加, 介质中

Na⁺ 的浓度也在逐渐增加, 从而导致 Na⁺ 会排斥 SBA-15 对 Cd(II) 的吸附^[25]. 而 pH 值对 SBA-15 吸附 Cd(II) 具较大影响的原因可能是由于, 一方面溶液 pH 值下降, 溶液中的 H⁺ 浓度增加, H⁺ 会和 Cd(II) 竞争 SBA-15 上的吸附点位^[25], 从而产生不利于 Cd(II) 吸附的影响; 另一方面, 可能是由于本研究中所用的 SBA-15 表面带有一 NH₂ 官能团, 因此在酸性条件下 SBA-15 吸附剂上的一 NH₂ 官能团和 H⁺ 结合形成带正电的一 NH₃⁺ 正电荷基团, 从而对 Cd(II) 阳离子产生排斥; 随着体系 pH 的增加, 溶液中 H⁺ 含量减少, 一 NH₃⁺ 正电荷基团对 Cd(II) 的排斥逐渐减小, SBA-15 对 Cd(II) 的吸附量逐渐增加. 总体而言, 随溶液 pH 值增加, NH₂-SBA-15 吸

附剂对水体中Cd(Ⅱ)的吸附作用明显增大,且在吸附突变 pH 范围内,具有十分显著的吸附效果,这暗示了吸附作用为化学吸附过程,并且这种化学吸附与Cd(Ⅱ)同 SBA-15 表面氨基间的络合作用密不可分^[24].

在 250 mL 聚乙烯塑料瓶中,将 100 mL pH 7.0 浓度为 0 ~ 150 mg·L⁻¹ 的 Cd(Ⅱ) 溶液用 NaCl 溶液调节离子强度分别为 0、10 和 100 mmol·L⁻¹, 然后分别加入 50 mg SBA-15 吸附剂,室温 80 r·min⁻¹ 条件下振荡 8 h. 结果表明,随着体系 Cd(Ⅱ) 浓度的升

高,SBA-15 对 Cd(Ⅱ) 的吸附量逐渐增加[图 2(b)]. 分别用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对试验结果进行拟合,发现 Langmuir 模型的拟合效果较好(表 1),在体系离子强度分别为 0、10 和 100 mmol·L⁻¹ NaCl 时,SBA-15 对 Cd(Ⅱ) 的最大吸附量分别为 76.43、72.18 和 61.86 mg·g⁻¹. NH₂-SBA-15 对水体中 Cd(Ⅱ) 的吸附等温线用 Langmuir 模型拟合的结果比 Freundlich 模型好,这与 Li 等^[26] 用 MCM-41、Jorgetto 等^[27] 用氨基改性 SBA-15、Yu 等^[28] 用氨基改性硅藻土对 Cd(Ⅱ) 的吸附研究结果一致.

表 1 吸附等温线模型拟合参数

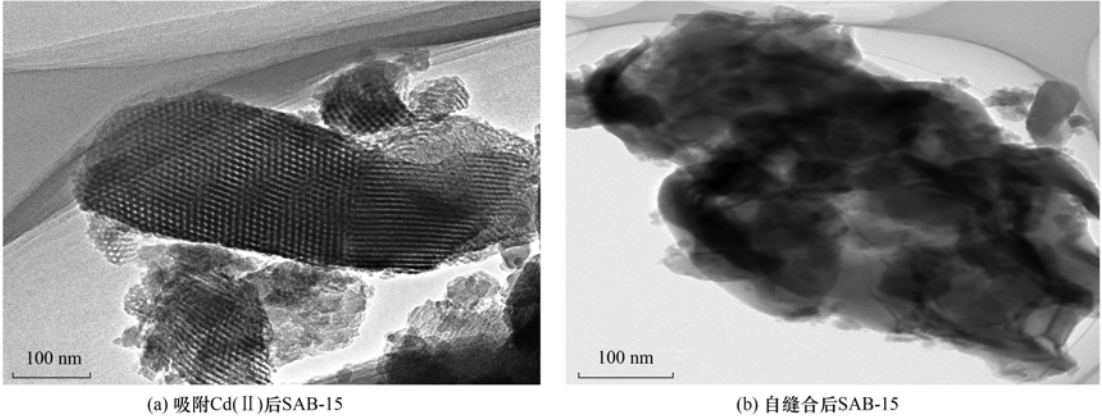
Table 1 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich models						
NaCl/mmole·L ⁻¹	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_c/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
0	76.43	1.51×10^5	0.995 4	57.45	4.55	0.963 8
10	72.18	4.46×10^4	0.998 4	50.70	13.33	0.931 6
100	61.86	3.27×10^4	0.987 6	24.46	15.15	0.874 7

通过比较可以发现,不同类型的多孔二氧化硅材料对 Cd(Ⅱ) 的吸附能力存在很大差异. 例如,本研究中 SBA-15 对 Cd(Ⅱ) 的吸附量 (61.86 ~ 76.43 mg·g⁻¹) 远高于报道的羧基改性硅胶 (41.48 mg·g⁻¹)、氨基 MCM-41 (18.25 mg·g⁻¹)^[29] 和沸石 (40.49 mg·g⁻¹)^[10], 但低于 TiO₂ 改性 MCM-48 (83.57 mg·g⁻¹)^[30] 和 2N-SBA-15 (101.2 mg·g⁻¹)^[14]. 究其原因可能是:① 孔隙组成不同. 例如,Heidari 等^[29] 所用的羧基改性硅胶虽然也有大量孔隙,但孔径 > 50 nm 的大孔较多且分布不均;虽然 Visa^[31] 所用的沸石属于 Fd3m 立方晶系具有超笼结构和三维孔道,但孔隙孔径 > 32.2 nm 且以 115.9 nm 的孔隙为主;而本研究中的 SBA-15 为六方晶系 P6mm,以六边形六方排列的孔道极其发达且孔隙均匀(以 7.38 nm 的中孔为主). 相比于孔径

< 2 nm 的微孔和孔径 > 50 nm 的大孔,孔径 2 ~ 50 nm 的中孔更有利于小分子物质的吸附^[19]. ② 吸附剂的化学组成和吸附点位不同. 例如,Heidari 等^[29] 所用的羧基改性硅胶的吸附点位主要是—COOH,其本身对 Cd(Ⅱ) 的络合能力低于—NH₂; 本研究的 SBA-15 中 N 含量为 3.4%, 低于张萌等^[14] 的 2N-SBA-15 中 N 含量(约 3.7%). 因而也导致本研究中的吸附剂对 Cd(Ⅱ) 的吸附量高于羧基改性硅胶而低于 2N-SBA-15.

2.3 吸附 Cd(Ⅱ) 后 SBA-15 的自缝合效果

采用透射电子显微镜对吸附 Cd(Ⅱ) 后的 SBA-15 和自缝合后的 SBA-15 材料表面结构进行了分析(图 3). 由图 3(a) 的 TEM 照片可知,吸附 Cd(Ⅱ) 后的 SBA-15 仍然维持了高度规则有序的多孔结构;但当向吸附 Cd(Ⅱ) 后的 SBA-15 中引入



(a) 吸附 Cd(Ⅱ) 后 SAB-15 (b) 自缝合后 SAB-15

图 3 吸附 Cd(Ⅱ) 后 SAB-15 和自缝合后 SBA-15 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of SBA-15 after Cd(Ⅱ) adsorption and self-sealed SBA-15

Na₂SiO₃ 后,SBA-15 的高度规则有序的多孔结构不但消失且颗粒粘连聚集成团[图 3(b)]。

进一步用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 对吸附Cd(II)后的 SBA-15 和自缝合后的 SBA-15 材料进行的淋洗发现,0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 能将 98.6% 的Cd(II)从 SBA-15 上解吸下来,这说明了 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 是较为理想的 SBA-15 吸附剂再生液;但当向吸附 Cd(II)后的 SBA-15 中引入 Na₂SiO₃ 进行 SBA-15 缝合后,淋出液中Cd(II)释放量远低于 ICP-MS 的仪器检出限,未能检出。这表明了 SBA-15 经过缝合可以有效固定被吸附的Cd(II),从而抑制其向环境中释放。其原因可能是,向吸附Cd(II)后的 SBA-15 中引入 Na₂SiO₃ 时,Na₂SiO₃ 可以通过反应:

Na₂SiO₃ + CO₂ + H₂O = SiO₂ · H₂O ↓ + Na₂CO₃
生成 SiO₂ · H₂O, SBA-15 的孔隙被 SiO₂ · H₂O 缝合包裹。

2.4 各处理中小青菜生物量及植株 Cd 的累积

盆栽试验中,各处理中小青菜各部位生物量和 Cd 的累积情况见表 2。从中可知,各处理中,每盆小

青菜茎叶干重介于 7.66 ~ 7.89 g 之间,每盆小青菜根系干重介于 1.22 ~ 1.34 g 之间;但相比于对照处理,添加 SBA-15 处理、Na₂SiO₃ 处理和 SBA-15-Na₂SiO₃ 的处理中,小青菜茎叶干重增加显著。这一研究结果和林大松等^[16]向 Cd 污染土壤中添加 MCM-41 的研究结果相类似,即多孔二氧化硅材料对污染土壤的改良效果明显,可以显著增加作物的产量,同时提高作物的品质。例如,在本研究中,与对照相比,添加 SBA-15 处理、Na₂SiO₃ 处理和 SBA-15-Na₂SiO₃ 的处理中,小白菜茎叶和根部 Cd 的含量分别降低了 39.82% 和 13.82%、59.29% 和 25.28%、84.07% 和 36.97%。由此可见,添加硅基矿物材料 SBA-15、Na₂SiO₃ 等对土壤中 Cd 的抑制效果明显;相比而言,Na₂SiO₃ 对土壤 Cd 的钝化效果优于 SBA-15,SBA-15 和 Na₂SiO₃ 配合优于单一 Na₂SiO₃ 和 SBA-15 处理。这说明利用 SBA-15 的吸附缝合能力将 SBA-15 和 Na₂SiO₃ 配合使用,能有效地抑制 Cd 在小青菜体内的积累,是进行土壤中 Cd 钝化修复的有效方法。

表 2 各处理中小青菜根茎叶的生物量及 Cd 累积量¹⁾

Table 2 Plant stem and root dry weights and the total Cd contents in plant tissue in different treatments

指标	茎叶干重/g·盆 ⁻¹	根干重/g·盆 ⁻¹	茎叶 Cd 含量/mg·kg ⁻¹	根 Cd 含量/mg·kg ⁻¹
对照处理	7.36 ± 0.91c	1.27 ± 0.38a	1.13 ± 0.32a	8.90 ± 0.59a
SBA-15 处理	7.75 ± 1.27b	1.34 ± 0.14a	0.68 ± 0.13b	5.67 ± 0.67b
Na ₂ SiO ₃ 处理	7.66 ± 0.93b	1.29 ± 0.62a	0.46 ± 0.09b	5.52 ± 0.41b
SBA-15-Na ₂ SiO ₃ 处理	7.89 ± 0.64a	1.22 ± 0.29a	0.18 ± 0.07c	3.61 ± 0.39c

1) 同一列中同一字母表示数据在 P < 0.05 下不存在显著差异

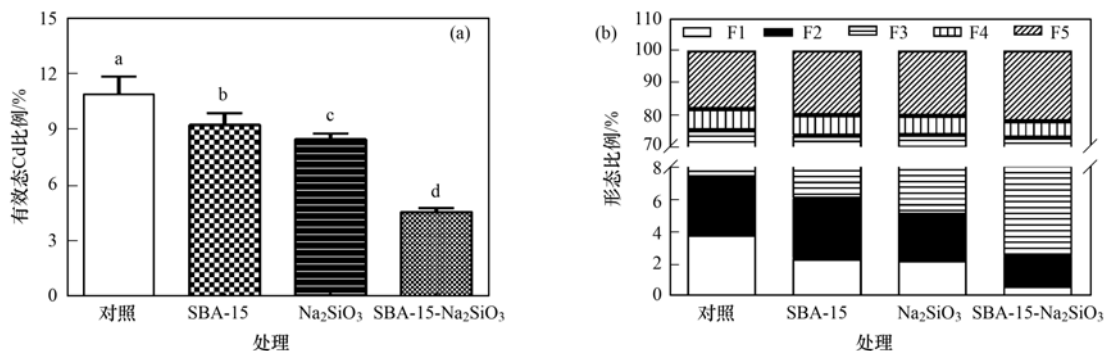
2.5 各处理土壤中 Cd 的形态分布

重金属在土壤环境中的迁移能力和生物效应与其有效态含量和化学形态有关,本研究不同处理土壤中 Cd 的 DTPA 提取态含量变化和 Cd 的化学形态见图 4。从图 4(a)中土壤有效态 Cd 的比例来看,对照处理、添加 SBA-15 处理、Na₂SiO₃ 处理和 SBA-15-Na₂SiO₃ 处理中土壤有效态 Cd 占全 Cd 的比例分别为 10.69%、9.24%、8.48% 和 4.58%,相比于对照处理,添加 SBA-15 处理、Na₂SiO₃ 处理和 SBA-15-Na₂SiO₃ 均能有效降低土壤有效态 Cd 的含量。

由图 4(b)可见,各处理土壤中,Cd 的水溶和交换态(F1)约在 0.67% ~ 3.86% 之间,有机结合态(F2)约在 1.83% ~ 3.71% 之间,碳酸盐和铁锰氧化物结合态(F3)含量介于 67.70% ~ 70.36% 之间,硫化物结合态(F4)含量在 5.08% ~ 6.62% 之间,残渣态(F5)含量在 18.24% ~ 22.04% 之间,不同处理土壤中 Cd 的化学形态分布大小顺序表现为碳酸盐和

铁锰氧化物结合态 > 残渣态 > 硫化物结合态 > 有机结合态 > 交换态和水溶态的规律。本研究土壤中 Cd 的化学形态以碳酸盐和铁锰氧化物结合态、硫化物结合态和残渣态等无机形态为主,水溶和交换态较少,有机结合态含量较低,该特点与本研究土壤为钙质碱性土壤有关,这一研究结果和前人的研究结果相一致^[32,33]。

相比于对照处理,添加 SBA-15 处理、Na₂SiO₃ 处理和 SBA-15-Na₂SiO₃,对土壤 Cd 水溶和交换态(F1)、碳酸盐和铁锰氧化物结合态(F3)和残渣态(F5)的影响较为显著,除 SBA-15 处理中 Cd 的碳酸盐和铁锰氧化物结合态(F3)比例由少许降低之外,其余两个处理中 Cd 的碳酸盐和铁锰氧化物结合态(F3)比例增加幅度分别为 4.47% 和 5.14%;3 个处理中土壤 Cd 水溶和交换态(F1)的降幅分别为 39.01%、39.79% 和 82.43%;土壤 Cd 的残渣态比例分别增加了 8.92%、14.56% 和 22.17%。由此可



不同字母表示数据在 $P < 0.05$ 下存在显著差异

图4 各处理土壤中有效态Cd及Cd化学形态分布

Fig. 4 Soil available Cd and forms distribution in different treatments

见,向Cd污染土壤中加入具有自缝合能力的SBA-15材料,可以有效促进土壤Cd水溶和交换态(F1)向碳酸盐和铁锰氧化物结合态(F3)及残渣态(F5)转化,从而减少植物对Cd的吸收。

3 结论

(1) 以硅酸钠为硅源,成功制备出了对Cd(II)具有较强吸附能力的SBA-15规则中孔材料,其对Cd(II)的吸附量可达 $76.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附过程可用Langmuir模型描述,增加介质离子强度对Cd(II)的吸附有抑制作用。

(2) 吸附Cd(II)后的SBA-15可以用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 进行再生,但当向吸附Cd(II)后的SBA-15中引入 Na_2SiO_3 后,可以通过SBA-15的缝合有效固定被吸附的Cd(II)从而抑制其向环境中释放。

(3) 盆栽试验表明,SBA-15对Cd(II)污染土壤的改良效果明显,有效降低土壤有效态Cd的含量,促进土壤Cd水溶和交换态向碳酸盐和铁锰氧化物结合态及残渣态的转化,增加作物的产量,抑制Cd在小青菜体内的积累,从而提高作物的品质。

(4) 本研究表明,利用SBA-15的吸附缝合能力将SBA-15和 Na_2SiO_3 配合使用,是进行土壤中Cd钝化修复的有效方法。

参考文献:

- [1] 李荣华, 冯静, 李晓龙, 等. 陕西某关闭冶炼厂土壤重金属污染评价与工程修复[J]. 农业机械学报, 2015, **46**(10): 223-228.
Li R H, Feng J, Li X L, *et al.* Heavy metals polluted soil environment assessment and engineering remediation practice in closed smelter in Shaanxi Province [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, **46**(10): 223-228.
- [2] Mahar A, Wang P, Li R H, *et al.* Immobilization of lead and

cadmium in contaminated soil using amendments: a review[J]. Pedosphere, 2015, **25**(4): 555-568.

- [3] Venegas A, Rigol A, Vidal M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2015, **119**: 190-198.
- [4] Fang W, Wei Y H, Liu J G. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: heavy metal leaching characteristics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **310**: 1-10.
- [5] Lee C H, Truc N T T, Lee B K, *et al.* Evaluation of heavy metals in hazardous automobile shredder residue thermal residue and immobilization with novel nano-size calcium dispersed reagent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **296**: 239-247.
- [6] 尹珊珊. 玉米生物质吸附剂对水溶液中Pb(II)的吸附研究[D]. 上海: 东华大学, 2015. 1-72.
Yin S S. The study on the adsorption of heavy metal Pb(II) in aqueous solution with corn biomass [D]. Shanghai: Donghua University, 2015. 1-72.
- [7] Liu W G, Wei D Z, Mi J Y, *et al.* Immobilization of Cu(II) and Zn(II) in simulated polluted soil using sulfurizing agent [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **277**: 312-317.
- [8] Nam I H, Roh S B, Park M J, *et al.* Immobilization of heavy metal contaminated mine wastes using *Canavalia ensiformis* extract[J]. CATENA, 2016, **136**: 53-58.
- [9] Khan F, Khan M J, Samad A, *et al.* In-situ stabilization of heavy metals in agriculture soils irrigated with untreated wastewater[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, **159**: 1-7.
- [10] 刘元伟, 张红红, 谢彦. 沸石负载纳米二氧化硅对 Cd^{2+} 的吸附动力学[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(5): 2243-2246.
Liu Y W, Zhang H H, Xie Y. Adsorption performance for Cd^{2+} by loaded nano-silica on zeolite [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(5): 2243-2246.
- [11] Wang B L, Wang C P, Li J, *et al.* Remediation of alkaline soil with heavy metal contamination using tourmaline as a novel amendment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, **2**(3): 1281-1286.
- [12] Wang R G, Guo J K, Xu Y M, *et al.* Evaluation of silkworm excrement and mushroom dreg for the remediation of multiple heavy metal/metalloid contaminated soil using pakchoi [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **124**: 239-247.

- [13] Rath D, Rana S, Parida K M. Organic amine-functionalized silica-based mesoporous materials: an update of syntheses and catalytic applications [J]. RSC Advances, 2014, 4 (100): 57111-57124.
- [14] 张萌, 杨亚提, 秦睿, 等. 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd^{2+} 离子的吸附研究 [J]. 环境科学, 2013, 34 (7): 2677-2685.
Zhang M, Yang Y T, Qin R, *et al.* Adsorption of Cd^{2+} ions in aqueous by diamine-modified ordered mesoporous SBA-15 particles [J]. Environmental Science, 2013, 34 (7): 2677-2685.
- [15] 秦睿, 王力, 张增强, 等. 以芦苇灰为硅源制备三胺改性 SBA-15 及其对溶液中 Cd^{2+} 的吸附 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (10): 4393-4401.
Qin R, Wang L, Zhang Z Q, *et al.* Adsorption of Cd^{2+} ions in aqueous by triamine-modified SBA-15 particles prepared by using reed ash as silica resource [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8 (10): 4393-4401.
- [16] 林大松, 徐应明, 孙国红, 等. 应用介孔分子筛材料 (MCM-41) 对土壤重金属污染的改良 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25 (2): 331-335.
Lin D S, Xu Y M, Sun G H, *et al.* Amendment of heavy metals in contaminated soil by MCM-41 [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25 (2): 331-335.
- [17] 徐应明, 李军幸, 戴晓华, 等. 功能膜材料对土壤-油菜系统中铅迁移作用的影响 [J]. 现代科学仪器, 2003, (1): 62-65.
Xu Y M, Li J X, Dai X H, *et al.* Effect of functional materials on adsorption and transport of lead in soil-cole systems [J]. Modern Scientific Instruments, 2003, (1): 62-65.
- [18] 康宏宇, 林健, 张乃明, 等. 不同钝化材料对重金属污染土壤的钝化效果研究 [J]. 中国农学通报, 2015, 31 (35): 176-180.
Kang H Y, Lin J, Zhang N M, *et al.* Passivation effect of different passive materials on heavy metal polluted soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2015, 31 (35): 176-180.
- [19] 贾艳萍, 马姣, 张兰河, 等. 多孔二氧化硅材料的应用进展 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33 (12): 3206-3212.
Jia Y P, Ma J, Zhang L H, *et al.* Application progress on porous silica material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33 (12): 3206-3212.
- [20] 姜军, 徐仁扣. 离子强度对三种可变电荷土壤表面电荷和 Zeta 电位的影响 [J]. 土壤, 2015, 47 (2): 422-426.
Jiang J, Xu R K. Effects of ionic strengths on surface charge and ζ potential of three variable charge soils [J]. Soils, 2015, 47 (2): 422-426.
- [21] Zhu N M, Li Q, Guo X J, *et al.* Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 102: 18-24.
- [22] 邵一敏, 孙强强, 张秋云, 等. 镍改性 MCM-41 介孔分子筛对水中甲基蓝的吸附 [J]. 环境科学学报, 2014, 34 (12): 3011-3016.
Shao Y M, Sun Q Q, Zhang Q Y, *et al.* Application of nickel modified MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34 (12): 3011-3016.
- [23] 江玲, 龚霞, 刘淑娟, 等. 介孔氧化硅 SBA-15 对铯的吸附性能研究 [J]. 江西农业大学学报, 2015, 37 (2): 363-368.
Jiang L, Gong X, Liu S J, *et al.* Sorption characteristics of cesium onto mesoporous silica SBA-15 [J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2015, 37 (2): 363-368.
- [24] Anbia M, Kargosha K, Khoshbooei S. Heavy metal ions removal from aqueous media by modified magnetic mesoporous silica MCM-48 [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 93: 779-788.
- [25] 张春华, 陈满生, 许金生, 等. 多胺基功能化 SBA-15 材料对 Cd(II) 的吸附 [J]. 过程工程学报, 2014, 14 (4): 677-682.
Zhang C H, Chen M S, Xu J S, *et al.* Adsorption of Cd(II) on Polyamino-functionalized SBA-15 material [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14 (4): 677-682.
- [26] Li W M, He R, Tan L, *et al.* One-step synthesis of periodic ion imprinted mesoporous silica particles for highly specific removal of Cd^{2+} from mine wastewater [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 78 (3): 632-640.
- [27] De Oliveira Jorgetto A, Pereira S P, Silva R I V D, *et al.* Application of mesoporous SBA-15 silica functionalized with 4-amino-2-mercaptopyrimidine for the adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), and Pb(II) from water [J]. Acta Chimica Slovenica, 2015, 62 (1): 111-121.
- [28] Yu Z H, Zhang Y F, Zhai S R, *et al.* Amino-modified mesoporous sorbents for efficient Cd(II) adsorption prepared using non-chemical diatomite as precursor [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 78 (1): 110-119.
- [29] Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153 (1-3): 70-79.
- [30] Chen J J, Fang K M, Wu L J, *et al.* Removal of Cd(II) from aqueous by adsorption onto mesoporous Ti-MCM-48 [J]. Procedia Environmental Sciences, 2011, 10: 2491-2497.
- [31] Visa M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment [J]. Powder Technology, 2016, 294: 338-347.
- [32] 熊仕娟, 徐卫红, 谢文文, 等. 纳米沸石对土壤 Cd 形态及大白菜 Cd 吸收的影响 [J]. 环境科学, 2015, 36 (12): 4630-4641.
Xiong S J, Xu W H, Xie W W, *et al.* Effect of nano zeolite on chemical fractions of Cd in soil and its uptake by cabbage [J]. Environmental Science, 2015, 36 (12): 4630-4641.
- [33] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响 [J]. 环境科学, 2015, 36 (4): 1437-1444.
Wang X L, Liang C H, Ma Z H, *et al.* Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil [J]. Environmental Science, 2015, 36 (4): 1437-1444.

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> (1)
Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event	JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> (13)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM _{2.5} Concentration Based on GAM Model	HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)
Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume	LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> (33)
Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer	ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> (41)
Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH ₄ and CO ₂ in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary	TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> (52)
Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO ₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China	ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> (60)
Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake	CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (70)
Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake	HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> (78)
Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil	ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)
Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake	QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> (95)
Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou	YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> (104)
Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression	CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> (113)
Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir	YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)
Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir	FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (129)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area	HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (138)
Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed	JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> (147)
Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> (156)
Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake	ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> (162)
Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake	ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> (170)
Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface	WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> (180)
Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms	WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> (188)
Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment	AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> (195)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater	GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> (201)
Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique	ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (212)
Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent	WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> (220)
Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe ²⁺)-Ozonation Process	XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (229)
Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors	WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (238)
Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration	ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (247)
Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis	LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (253)
Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification	JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> (260)
Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules	WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (269)
Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization	ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> (276)
Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis	WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> (283)
Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)
Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain	SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> (301)
Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing	LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (309)
Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibaohe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi	LIU Jin-xian, LI Cui, JING Jun-hui, <i>et al.</i> (318)
Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China	LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> (327)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (333)
Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice	TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (343)
Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress	CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> (352)
Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition	GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (361)
Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring	LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> (368)
Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation	HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> (374)
Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River	HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> (382)
Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou	CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> (389)
Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors	YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (399)
Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants	YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (405)
Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> (412)

《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)

2017年1月15日 第38卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行业

ISSN 0250-3301



9 770250 330172