

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

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

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM₁ 污染特征及来源 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及其活性氧物质对比 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM_{2.5} 镧系元素组成特征及来源解析 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化及其影响因素 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 苏文,陈洁,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO₂-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤甲基化的影响 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用

刘伟^{1,2}, 孟昭福^{1,3*}, 任爽¹, 李文斌¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 新疆工程学院化学与环境工程系, 乌鲁木齐 830091; 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: 本文基于两性修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和阳离子型表面修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)复配修饰蒙脱石吸附苯酚的最佳修饰比例基础上,分别以蒙脱石含量为43%和6%的2种黄棕壤制备了2个系列的BS-12 + CTMAB复配修饰土样。以两性复配修饰蒙脱石作对比,研究了2种两性复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附特征,分析了温度、pH值和离子强度对两性复配修饰黄棕壤吸附苯酚的影响,并探讨了两性复配修饰蒙脱石与两性复配修饰黄棕壤以及两性复配修饰黄棕壤之间吸附苯酚的差异性。结果表明,和两性复配修饰蒙脱石相同,复配修饰增强了两性修饰黄棕壤对苯酚的吸附能力,30℃时吸附量呈215BS + 215CT(215% BS-12 + 215% CTMAB) > 215CT(215% CTMAB) > 215BS(215% BS-12) > CK1(蒙脱石含量为43%未修饰黄棕壤)和33BS + 33CT(33% BS-12 + 33% CTMAB) > 33CT(33% CTMAB) > 33BS(33% BS-12) > CK2(蒙脱石含量为6%未修饰黄棕壤)顺序。Henry模型适用于描述苯酚在黄棕壤各供试土样中的吸附;2种修饰黄棕壤对苯酚吸附量均随温度、pH值的升高而降低,在低浓度范围内,随离子强度的增大而升高,和修饰蒙脱石吸附苯酚的规律相同;土样阳离子交换量(CEC)是决定两性复配修饰蒙脱石与黄棕壤以及2种两性复配修饰黄棕壤之间吸附苯酚存在差异的根本原因。

关键词: 两性复配修饰; 黄棕壤; 蒙脱石; 苯酚; 吸附量

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-3036-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201612014

Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil

LIU Wei^{1,2}, MENG Zhao-fu^{1,3*}, REN Shuang¹, LI Wen-bin¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Department of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China; 3. Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Based on the best modification ration of adsorption of phenol on montmorillonite modified by a mixture of amphoteric modifier, dodecyl dimethyl betaine(BS-12), and cationic modifier, hexadecyltrimethyl ammonium bromide(CTMAB), an experiment was designed to prepare two series of amphoteric-cationic modified soils by two yellow brown soils with montmorillonite contents of 43% and 6%, respectively. The adsorption properties of phenol were studied, and the adsorption influence at different temperature, pH and ionic strength was also analyzed and moreover, the adsorption differences between co-modified montmorillonite and yellow brown soils and between two co-modified yellow brown soils were discussed by comparing with co-modified montmorillonite. The results showed that adsorption of yellow brown soils as well as co-modified montmorillonite on phenol increased with combined modification, adsorption capacity was in order of 215BS + 215CT(215% BS-12 + 215% CTMAB) > 215CT(215% CTMAB) > 215BS(215% BS-12) > CK1(unmodified soil containing montmorillonite content of 43%), 33BS + 33CT(33% BS-12 + 33% CTMAB) > 33CT(33% CTMAB) > 33BS(33% BS-12) > CK2(unmodified soil with montmorillonite content of 6%) at 30℃. Henry model described the adsorption of phenol very well. The phenol adsorption of modified yellow brown soils decreased with increasing temperature and pH, but increased with increasing ionic strength at low concentration ranges as well as modified montmorillonite. The basic reason for adsorption difference between co-modified montmorillonite and yellow brown soils and between two co-modified yellow brown soils was Cation Exchange Capacity(CEC).

Key words: combined modification; yellow brown soil; montmorillonite; phenol; adsorption

天然土壤由于其本身的亲水性特征,土壤中的有机污染物具有较大的活动性和生物有效性,可能进入食物链或向下迁移进入地下水而造成环境污染,因此,提高天然土壤对污染物的吸附固定能力对于保护生态环境和人体健康具有重要意义。

国内外学者通过化学修饰增大土壤吸附有机污染物能力的研究开展较多,采用阳离子^[1~5]或双阳

离子^[6~8]、阴-阳离子^[9~11]和阳-非离子^[12]表面修饰复合及其他复合^[13,14]修饰黏土矿物或土壤,可以提

收稿日期: 2016-12-01; 修订日期: 2017-03-01

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: 刘伟(1983~),男,博士研究生,主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: lwjwp@163.com

* 通信作者, E-mail: zfmeng1996@263.net

高土壤对有机污染物的吸附能力。出于增强对有机物和重金属同时吸附的思路,采用两性修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰黏土矿物或土壤^[15,16]得到的两性修饰土的研究已经成为研究的热点。有研究表明^[17],两性修饰土对苯酚、 Cd^{2+} 、 CrO_4^{2-} 的吸附能力比对照分别增强3.28~8.25倍、1.30~1.42倍和3.11~3.36倍。进一步的两性复配修饰可以提高两性修饰土有机碳含量,有利于在保持对重金属吸附能力的前提下,进一步提高对有机污染物的吸附,崔晓波等^[18]研究证实了提高修饰土有机碳含量是增强土壤表面疏水相、提高对有机物吸附能力的有效方法。李彬等^[19]研究表明,蒙脱石经两性-阳离子复配修饰后,对苯酚吸附效果比原土和两性修饰土分别提高14.54~31.03倍和1.76~9.47倍,吸附量随温度、pH的升高而降低,随离子强度的增大而升高。

由于黏土矿物较为纯净,因此当前两性复配修饰研究主要以黏土矿物为主,有助于探明两性复配修饰黏土矿物修饰机制和吸附效应之间的关系。由于土壤组成较为复杂,作为土壤主要无机组分的黏土矿物对于土壤性质的影响具有重要的作用,黏土矿物两性复配修饰的结果能否应用于土壤,结果是否和黏土矿物具有一致性规律,土壤中组分如何影响修饰黏土矿物对污染物的吸附,这些重要问题对于两性复配修饰的研究结果应用于土壤具有实际意义。目前对于修饰黏土矿物或土壤吸附有机污染物的研究较多,但将两性复配修饰黏土矿物吸附污染物最佳修饰方式应用于实际土壤,研究其与两性复

配修饰黏土矿物吸附效应的差异性,及其修饰前后土壤结构以及对有机污染物吸附能力的变化尚未见到报道。

黄棕壤是陕南地区重要的土壤类型,黏粒矿物组成以蒙脱石为主^[20]。本文在前期研究得到的BS-12 + CTMAB复配修饰蒙脱石吸附苯酚的最佳修饰比例^[19]基础上,选取含有蒙脱石含量不同的2种黄棕壤制备两性-阳离子复配修饰黄棕壤,初步研究了两性-阳离子复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附特征,并通过修饰比例的调整验证了黏土矿物最佳修饰比例对于黄棕壤土壤的适用性,同时对比温度、pH、离子强度对吸附的影响,以期两性复配修饰土的研究和实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 供试土样

供试土样为黄棕壤,成土母质为基岩风化物,采自陕西安康市石泉县境内,其中1号土样采于两河镇吴家梁,2号土样采于饶峰镇饶峰关,海拔均在900~1500 m之间,采样深度为0~40 cm。土样采集后风干,人工捡出石块和植物残体,磨碎过60目尼龙筛,备用。土样基本理化性质见表1。

两性修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,简称BS,AR,天津兴光助剂厂生产),阳离子型修饰剂采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,简称CT,AR,天津市致远化学试剂有限公司),有机污染物采用苯酚(AR,西陇化工股份有限公司)配制。

表1 土样基本理化性质¹⁾

土样	pH 值	有机质 /g·kg ⁻¹	物理性黏粒(<0.01 mm) /g·kg ⁻¹	CEC /mmol·kg ⁻¹	主要黏土矿物	矿物质量分数 /%
1号黄棕壤	5.05	11.50	370.00	201.08	蒙脱石	43
					伊利石	8
					石英	15
2号黄棕壤	5.46	9.30	345.40	184.70	蒙脱石	6
					伊利石	15
					石英	61

1) pH值测定采用玻璃电极法;有机质测定采用重铬酸钾容量法;物理性黏粒测定采用激光粒度分析法;CEC测定采用乙酸铵-凯氏定氮法;黏土矿物质量分数测定采用X射线衍射法

1.1.2 CT对BS修饰土的复配修饰

(1) 修饰比例的选取原则

课题组前期研究表明^[19],100% CEC的BS和100% CEC的CT(100BS + 100CT)复配修饰蒙脱石对苯酚吸附效果最佳。以此为基础,根据表1所列2

种黄棕壤和蒙脱石^[21]的CEC及黄棕壤中蒙脱石的质量分数,通过式(1)将文献[19]中最佳修饰比例换算成2种黄棕壤两性复配修饰比例,1号黄棕壤最佳修饰比例为215BS + 215CT,2号黄棕壤最佳修饰比例为33BS + 33CT,并按20%范围对复配修饰

后的 CT 比例进行上下调整,以验证最佳修饰比例应用于土壤的适用性。

(2) 两性-阳离子复配修饰土的制备

采用湿法制备^[22]。称取一定质量的土样,按照土样质量的 CEC 以一定比例称取 BS,加入去离子水,加热至 40℃ 搅拌使其溶解。在搅拌下加入土样,水浴恒温反应 3 h,再加入 CT 反应 3 h 真空抽滤,以去离子水洗涤 3 遍,60℃ 烘干,过 1 mm 尼龙筛备用。加入 BS、CT 修饰剂的量分别按下式计算:

$$W = m \times \text{CEC} \times M \times 10^{-6} \times R \times b^{-1} \quad (1)$$

式中, W 为修饰剂质量, g; m 为土样质量, g; CEC 为修饰土的阳离子交换量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; M 为修饰剂的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为修饰比例; b 为修饰剂的含量(BS 取 30%, CT 取 100%)。

1.2 实验设计与方法

1.2.1 实验设计

等温吸附采用批量平衡法进行,苯酚浓度设 5、10、20、50、100、200、300、400、500 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 这 9 个质量浓度梯度,含 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子,每个处理设 2 个重复。

(1) 供试土样总有机碳(TOC)、X 射线衍射(XRD)

1 号黄棕壤修饰比例为 215BS + 215CT,以 1 号未修饰黄棕壤 CK1、215BS、215CT 为对照;2 号黄棕壤修饰比例为 33BS + 33CT,以 2 号未修饰黄棕壤 CK2、33BS、33CT 为对照。

(2) 最佳修饰比例的验证

1 号黄棕壤最佳修饰比例为 215BS + 215CT,调整比例为 215BS + 172CT 和 215BS + 257CT;2 号黄棕壤最佳修饰比例为 33BS + 33CT,调整比例为 33BS + 26CT 和 33BS + 39CT。

(3) 吸附影响因素

选取 2 种黄棕壤原土 CK1 和 CK2、215BS、33BS、215CT、33CT、215BS + 215CT 和 33BS + 33CT 修饰土样为供试土样。

温度影响分别设为 20、30 和 40℃,pH 值为 7,0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子; KNO_3 背景溶液浓度影响分别设为 0.05、0.1 和 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,温度为 30℃,pH 值为 7;pH 影响分别设为 4、7 和 10,温度为 30℃,0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子。

1.2.2 实验方法

准确称量 0.500 0 g 供试土样于塑料离心管中,加入 20.00 mL 上述不同浓度梯度的苯酚溶液,恒温振荡 24 h,4 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,上清液过

0.45 μm 滤膜。上清液中苯酚浓度用 UV-1200 紫外可见分光光度计以 4-氨基安替吡啉法测定,以差减法确定各供试土样对苯酚的平衡吸附量。

总有机碳采用 LECOCS-344 碳硫测定仪采用非色散红外吸收检测器测定;

X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学 D/max-3C 型 X-射线衍射仪连续记谱扫描,Cu $\text{K}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 300 mA; 2θ 扫描范围 $0.5^\circ \sim 30^\circ$,扫描速度 $(2\theta) 4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,DS/SS 可变狭缝,样品测试温度为室温(约 25℃),相对湿度为 50% ~ 60%。

1.3 数据处理

吸附等温线采用 Henry 模型^[18]拟合,表达式为 $S = kc$ 。式中, S 为吸附平衡时土样吸附苯酚的量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; c 为平衡时土样上清液中苯酚的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为模型参数(由模型拟合求取),表示污染物或溶质在固液两相的分配能力。模型拟合采用 CurveExpert1.4 拟合软件拟合。土样层间距以 Bragg 方程计算^[23]。

2 结果与分析

2.1 两性复配修饰土的 TOC 和 XRD

图 1 的 XRD 图谱结果显示,1 号黄棕壤原土(CK1)蒙脱石衍射峰(2θ 为 6.02° 、 35.12°)、伊利石衍射峰(2θ 为 8.86° 、 26.68° 、 27.97°)、石英衍射峰(2θ 为 20.88°)、斜长石衍射峰(2θ 为 23.60° 、 24.28°)、沸石衍射峰($2\theta = 30.50^\circ$)峰强均较高,峰型均明显。

2 号黄棕壤原土(CK2)蒙脱石衍射峰(2θ 为 6.159° 、 34.62°)、伊利石衍射峰(2θ 为 8.92° 、 26.72° 、 28.00°)、石英衍射峰(2θ 为 20.92°)峰强均较高,峰型均明显。

经 BS 单一修饰后,1、2 号 BS 修饰黄棕壤的蒙脱石衍射峰(2θ 在 $2^\circ \sim 8^\circ$ 之间)和相应 CK 相比基本不变,说明 BS 对 2 种黄棕壤的两性修饰层间距(d_{001})影响不大(表 2),证实 BS 对 2 种黄棕壤土样的修饰均不是通过插层方式进行。且 2 种黄棕壤其余黏土矿物衍射峰和相应 CK 相比均未偏移。和 BS 修饰蒙脱石[图 1(c)]^[17]相比较,BS 修饰蒙脱石衍射峰较未修饰蒙脱石向小角度方向移动明显,层间距由未修饰蒙脱石的 1.43 nm 增加到 1.75 nm,显示出 BS 修饰对黄棕壤和蒙脱石的差异主要体现在插层修饰上。

CT 单一修饰黄棕壤后,1 号黄棕壤的蒙脱石衍

射峰和 CK1 相比向小角度方向移动明显,层间距由 CK1 的 1.45 nm 增加到 1.89 nm,证实 CT 主要通过插层方式^[24]进入到蒙脱石 d_{001} 层间;而 2 号黄棕壤的蒙脱石衍射峰和 CK2 相比无移动,层间距和 CK2 相比基本不变.且 2 种黄棕壤其余黏土矿物衍射峰和相应 CK 相比均未移动.

BS + CT 复配修饰黄棕壤后,1 号黄棕壤的蒙脱石衍射峰较 CK1 向小角度方向明显移动,出现双峰,层间距由 CK1 的 1.45 nm 增加到 1.79 nm 和 3.56 nm;2 号黄棕壤的蒙脱石衍射峰和 CK2 相比无移动,层间距和 CK2 相比同样基本不变.且 2 种黄

棕壤其余黏土矿物衍射峰较其相应 CK 均未变化.与 BS + CT 复配修饰蒙脱石[图 1(c)]^[17]相比较,复配修饰蒙脱石 d_{001} 峰均出现了两个衍射峰,相应的层间距为 3.50 nm、1.86 nm^[17],和 1 号 BS + CT 复配修饰黄棕壤十分接近,但与 2 号 BS + CT 复配修饰黄棕壤差异很大.

上述结果显示,在 CT 单一修饰和 BS + CT 复配修饰上显示出蒙脱石含量不同的 2 种黄棕壤具有不同修饰特征,而蒙脱石含量高的 1 号黄棕壤土样在 BS 修饰上却与蒙脱石表现出不同的机制,且其余黏土矿物对 BS、CT 修饰剂的修饰方式影响不大.

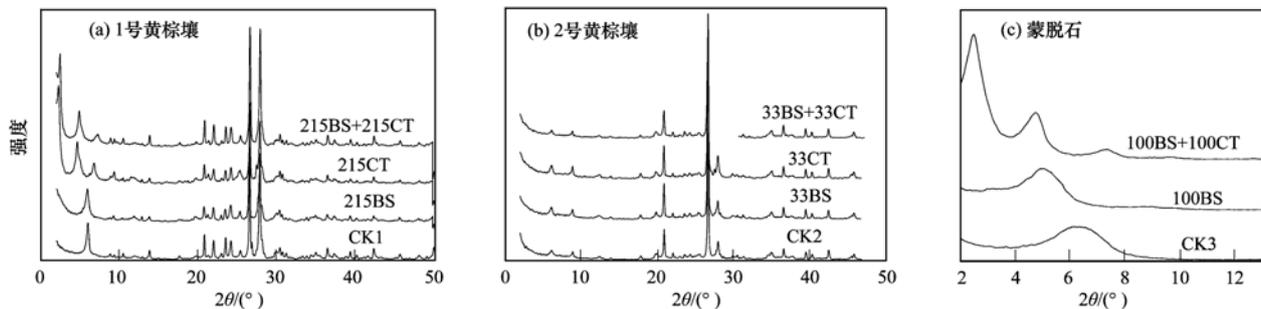


图 1 黄棕壤和蒙脱石 XRD 衍射

Fig. 1 XRD spectra of original and modified soils

表 2 土样 TOC 和层间距¹⁾

Table 2 Total Organic Carbon content and Interlayer spacing of original and modified soils

土样	处理	TOC/%	层间距/nm
1 号黄棕壤	CK1	0.67	1.45
	215BS	3.66	1.48
	215CT	4.77	1.89
	215BS + 215CT	7.91	1.79
2 号黄棕壤	CK2	0.54	1.43
	33BS	1.52	1.44
	33CT	1.97	1.45
	33BS + 33CT	2.74	1.46

1) 蒙脱石^[17] CK3 (未修饰蒙脱石)、100BS 修饰土和 100BS + 100CT 复配修饰土的 TOC (%) 分别为 0.40、18.52 和 24.34;层间距 (nm) 分别为 1.43、1.75 和 1.86

对于供试土样 TOC 的结果,从表 2 看出,由 CK、BS、CT 修饰到 BS + CT 复配修饰,2 种黄棕壤各供试土样 TOC 含量均呈 BS + CT > CT > BS > CK 顺序,随总修饰比例的增大而升高.

2 种黄棕壤的 TOC 含量对比上,1 号黄棕壤 CK1、BS、CT 修饰土和 BS + CT 复配修饰土分别是 2 号黄棕壤的 1.24 倍、2.41 倍、2.42 倍和 2.89 倍,可见 1 号黄棕壤各供试土样的 TOC 含量均高于 2 号黄棕壤相对应的各供试土样.

比较蒙脱石与黄棕壤 TOC 含量^[17],BS 修饰蒙

脱石分别是 1 号、2 号 BS 修饰黄棕壤的 5.06 倍、12.18 倍,BS + CT 复配修饰蒙脱石分别是 1 号、2 号 BS + CT 复配修饰黄棕壤的 3.07 倍、8.88 倍,可见 2 种修饰黄棕壤的 TOC 含量均低于相对应的修饰蒙脱石.上述 TOC 结果显然与黄棕壤的蒙脱石含量及其 CEC 有关.

2.2 两性-阳离子复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附

30℃ 时,黄棕壤对苯酚的吸附等温线见图 2、图 3. 2 种黄棕壤对苯酚的吸附量均随平衡浓度的增大而增加,且吸附等温线均为线性模式,与复配修饰蒙脱石吸附苯酚^[19]相同.采用 Henry 模型对吸附等温线进行拟合结果见表 3,供试土样的相关系数 r 均达到极显著水平 ($P < 0.01$),说明 Henry 模型适于描述黄棕壤各供试土样对苯酚的吸附.

2.2.1 复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附特征

由图 2 吸附等温线和表 3 Henry 方程参数 k 值可见,1 号黄棕壤对苯酚的吸附表现为 215BS + 215CT > 215CT > 215BS > CK1;2 号黄棕壤对苯酚的吸附表现为 33BS + 33CT > 33CT > 33BS > CK2. 215BS + 215CT、33BS + 33CT 复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附效果分别是其相应 CK 的 10.94 倍和 4.94 倍,是 BS 修饰黄棕壤的 3.10 倍和 2.60 倍,是 CT 修

饰黄棕壤的 2.22 倍和 1.74 倍. 表明黄棕壤经 BS + CT 复配修饰后,对苯酚的吸附量均比未修饰原土、单一 BS 和 CT 修饰黄棕壤增加. 和本课题组前期蒙脱石研究结果比较^[19],100BS + 100CT 蒙脱石的吸附量是 CK3 的 31.03 倍,是 100BS 修饰蒙脱石的 3.76 倍,显然,两性及其复配修饰黄棕壤对苯酚吸附能力的增强小于蒙脱石,且随黄棕壤中蒙脱石含

量的减少而大幅下降.

比较 2 种黄棕壤 CK、BS、CT 修饰土和 BS + CT 复配修饰土对苯酚的吸附能力,1 号黄棕壤分别是 2 号黄棕壤的 1.46 倍、2.72 倍、2.54 倍和 3.25 倍. 可见 1 号黄棕壤各供试土样对苯酚的吸附能力均大于 2 号黄棕壤相对应的各供试土样,这主要与土样蒙脱石含量有关.

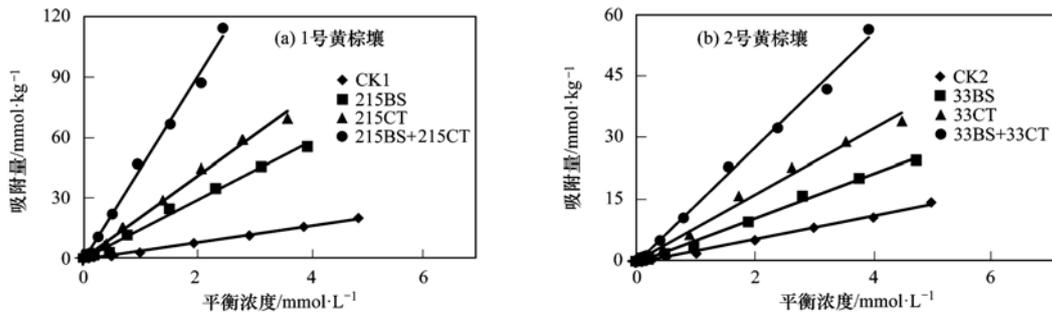


图 2 黄棕壤对苯酚的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of phenol on original and modified soils

黄棕壤复配修饰比例调整后对苯酚的平衡吸附量见图 3,1 号黄棕壤表现为 215BS + 215CT > 215BS + 257CT > 215BS + 172CT; 2 号黄棕壤表现为 33BS + 33CT > 33BS + 39CT > 33BS + 26CT. 215BS + 215CT 复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附效果分别是 215BS + 172CT、215BS + 257CT 复配修饰黄棕壤的 1.25 倍和 1.14 倍;33BS + 33CT 复配修饰黄棕壤对

苯酚的吸附效果分别是 33BS + 26CT、33BS + 39CT 复配修饰黄棕壤的 1.18 倍和 1.12 倍. 证实由本课题组前期研究^[19]的蒙脱石对苯酚吸附的最佳修饰比例换算的 2 种复配修饰比例,应用在 2 种不同蒙脱石含量的黄棕壤中,依然表现为对苯酚的吸附效果最好,证实了黏土矿物研究结果应用于土壤的可行性和一致性.

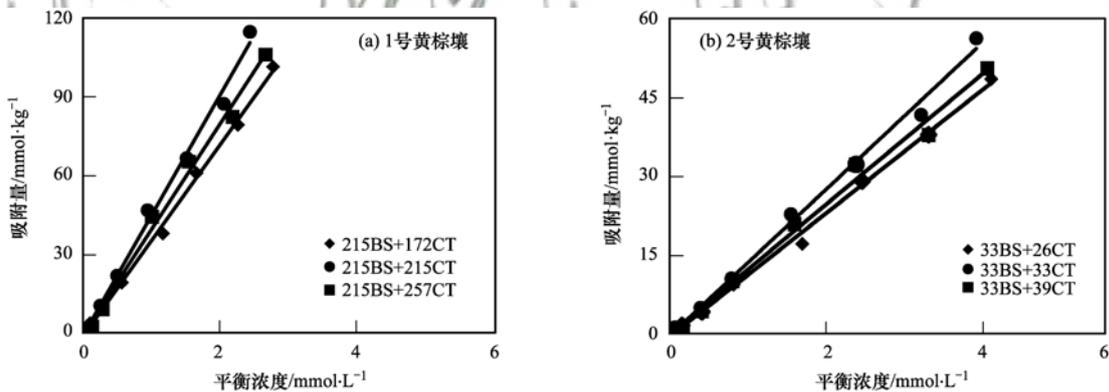


图 3 黄棕壤复配修饰比例调整后对苯酚的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of phenol after proportion adjustment

2.2.2 温度对苯酚吸附的影响

图 4 为在 20 ~ 40℃ 范围内供试土样对苯酚吸附的温度效应. 2 种未修饰黄棕壤 CK 对苯酚的吸附量均随温度升高而增加,为升温正效应现象,1、2 号土样分别增加了 27.80% (CK1) 和 19.37% (CK2),说明 CK 吸附苯酚是以化学吸热反应为主.

1、2 号各修饰黄棕壤对苯酚的吸附量均表现为随温度升高而降低,为升温负效应现象,表现出物

理吸附特征. 由 BS、CT 修饰到 BS + CT 复配修饰,1 号黄棕壤修饰土分别减少了 7.24%、6.23% 和 3.29%,2 号黄棕壤修饰土分别减少了 8.68%、5.63% 和 3.33%,说明温度升高不利于 2 种黄棕壤修饰土对苯酚的吸附,且均呈现随总修饰比例增加温度效应下降的趋势,和修饰蒙脱石^[19]吸附苯酚的温度效应具有一致性,同样表现出“感温钝化”现象^[25].

表 3 苯酚吸附的 Henry 模型拟合结果(30℃)¹⁾

Table 3 Results fitting Henry model of phenol adsorption(30℃)

土样	处理	<i>r</i>	<i>k</i>
1 号黄棕壤	CK1	0.998 4 **	4.17
	215BS	0.997 4 **	14.70
	215CT	0.998 3 **	20.50
	215BS+172CT	0.999 0 **	36.37
	215BS+215CT	0.997 4 **	45.60
	215BS+257CT	0.997 3 **	40.09
2 号黄棕壤	CK2	0.996 8 **	2.84
	33BS	0.997 6 **	5.40
	33CT	0.998 1 **	8.08
	33BS+26CT	0.998 7 **	11.85
	33BS+33CT	0.998 0 **	14.02
	33BS+39CT	0.996 4 **	12.51

1) ** 表示在 $P=0.01$ 水平相关显著, 当自由度 $f=7$, 显著性水平 $P=0.01$ 时, $r=0.798$

2.2.3 pH 值对苯酚吸附的影响

由图 5 可看出, 2 种黄棕壤表现出类似的规律, 各供试土样对苯酚的吸附量均随着 pH 值的升高而逐渐降低, 由 CK、BS、CT 修饰到 BS + CT 复配修饰, 1 号黄棕壤分别减少了 8.86%、18.64%、9.92% 和 5.43%; 2 号黄棕壤分别减少了 12.67%、26.08%、12.68% 和 6.62%。并且 2 种黄棕壤各供试土样随 pH 值升高而吸附量下降的变化规律和两性复配修饰蒙脱石修饰土^[19]具有一致性。

2.2.4 离子强度对苯酚吸附的影响

在 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 浓度范围(图 6), 随离子强度增大, 2 种未修饰黄棕壤 CK 均呈现对苯酚吸附量先升高而后略有下降的规律, 在 KNO_3 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附能力最强。而经不同形式修

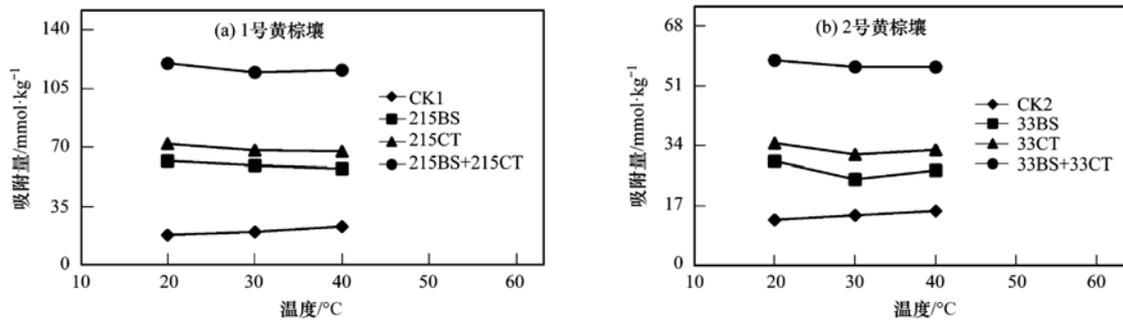


图 4 温度对苯酚吸附的影响
Fig. 4 Effect of temperature on phenol adsorption

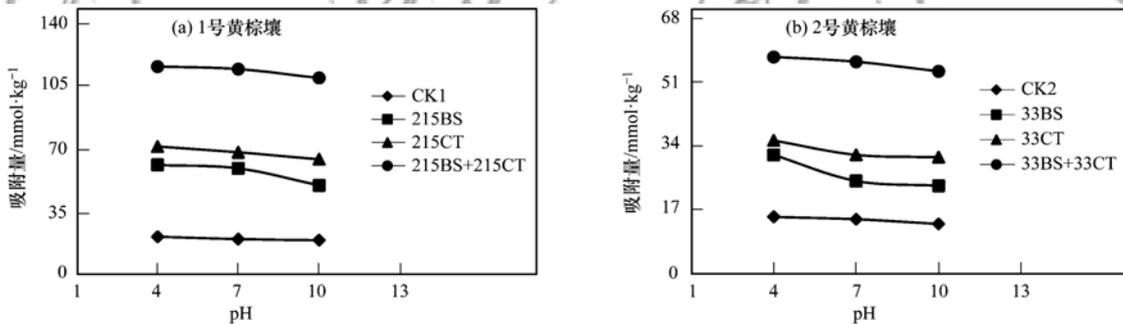


图 5 pH 对苯酚吸附的影响
Fig. 5 Effect of pH on phenol adsorption

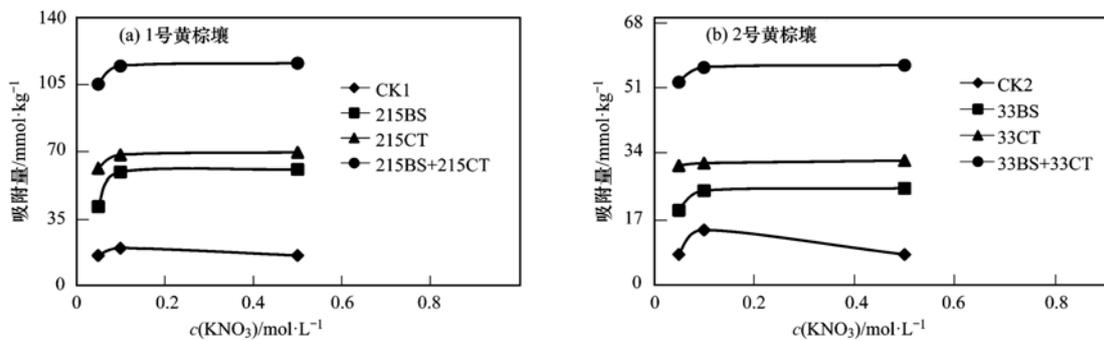


图 6 离子强度对苯酚吸附的影响
Fig. 6 Effect of ionic strength on phenol adsorption

饰的 2 种黄棕壤修饰土则呈现先增加而后变化不大的规律,在 KNO_3 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对苯酚的吸附量均高于 KNO_3 浓度为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对苯酚的吸附量. 当 KNO_3 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,BS、CT 修饰土和 BS + CT 复配修饰土吸附苯酚的量,在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度时吸附量的基础上,1 号黄棕壤分别增加了 42.59%、11.44%、8.96%,2 号黄棕壤分别增加了 26.13%、2.10%、7.25%. 上述结果显示出在低离子强度影响较大而高离子强度时变化不大的规律,和离子强度对修饰蒙脱石^[19]表现出的影响基本一致.

3 讨论

从黄棕壤的组成上看,黏土矿物(蒙脱石、伊利石等)、有机质是其与修饰和对苯酚吸附直接相关的组分. 有机修饰剂对 2 种黄棕壤的修饰方式可能具有多样性,修饰剂可能与黏土矿物、有机质的外表面相结合,而对于膨胀性的蒙脱石来说,也存在着插层修饰的可能性.

由表 2 看出,经 BS、CT 单一修饰和 BS + CT 复配修饰,2 种黄棕壤土样 TOC 含量均随总修饰比例增加而升高,说明修饰剂和土壤相结合,但结合的方式有所差异.

1 号黄棕壤中蒙脱石是主要成分,但 BS 修饰未通过插层方式进入到其蒙脱石层间,而 CT 单一修饰及 BS 修饰基础上 CT 的复配修饰均可通过插层方式进入到其蒙脱石层间,这一点和纯黏土矿物蒙脱石中 BS 也可通过插层方式进入到其层间有着显著的不同,说明即使对于蒙脱石含量较大的实际土壤来说,由于存在多种具有负电荷点位的组分,对于同时具有正负电荷的 BS 修饰剂而言,负电荷之间斥力的阻力,使得 BS 难以进入其蒙脱石层间,而易于吸附到其他相对较易的吸附点位上(蒙脱石外表面、有机质等). 纯黏土矿物蒙脱石内表面的大电荷密度和比表面对正电荷的吸附,抵消了 BS 分子负电荷斥力的作用,使得其能够进入层间. 而对于仅具有单一正电荷的 CT 而言,不存在负电荷的排斥力,因此其具有在蒙脱组分层外和层间,以及其他组分上的吸附能力. 这一结果说明,实际土壤的复杂性对于两性修饰剂的修饰方式具有影响,而对阳离子型修饰剂的修饰方式影响不大.

如果土壤蒙脱石含量不是主要成分,显然在更大程度上影响着两性修饰剂及其阳离子型修饰剂,低蒙脱石含量的 2 号黄棕壤中,按蒙脱石含量加入

的 BS 和 CT 较少,证实了 BS 和 CT 对其蒙脱石的修饰影响较小,而可能主要修饰到其他组分上.

本课题组前期^[19]研究表明分配作用是修饰蒙脱石吸附苯酚的主导机制,修饰土表面的有机相产生的疏水作用使疏水性的苯酚分子更容易通过分配作用的形式被吸附在修饰土的表面.

Henry 模型拟合的线性等温线表明,2 种修饰黄棕壤吸附苯酚主要是以分配作用为基础进行的. 将 2 种黄棕壤各修饰土吸附苯酚的分配系数 k 除以 TOC(f_{TOC}) 即得 k_{TOC} ,具体定义为 $k_{\text{TOC}} = k/f_{\text{TOC}}$ ^[26]. 式中, k_{TOC} 为用 TOC 标化过的分配系数, k_{TOC} 值越大,说明单位土样 TOC 吸附苯酚的能力越强. 由 BS、CT 修饰到 BS + CT 复配修饰,1 号黄棕壤的 k_{TOC} 值分别为 4.92×10^2 、 5.00×10^2 、 6.30×10^2 ,2 号黄棕壤的 k_{TOC} 值分别为 5.51×10^2 、 5.65×10^2 、 6.37×10^2 . 2 种黄棕壤各修饰土的 TOC 含量和对苯酚的分配系数 k 值的相关系数 r 均达显著性水平(1 号黄棕壤 $r = 0.9970$, $P < 0.05$; 2 号黄棕壤 $r = 0.9980$, $P < 0.05$),进一步证实了不论实际土样中蒙脱石含量的高低,对于苯酚的吸附主要取决于修饰土样的 TOC 含量,TOC 含量越高,分配吸附的能力越强,显然决定修饰土样 TOC 增加量的土样的 CEC 参数是决定修饰土表面疏水相强弱以及影响吸附的主要因素,1 号修饰黄棕壤对苯酚的吸附能力高于 2 号修饰黄棕壤也证实了该结论,这一点在黏土矿物和实际土壤上具有共性.

pH 值的升高使苯酚离子化增强,同时 BS 的 COO^- 基团电离程度增大,由于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 含量的升高以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 和 COO^- 之间的相互排斥使得分配作用对苯酚的吸附能力减弱,因此 2 种黄棕壤各供试土样吸附苯酚的能力降低; KNO_3 浓度在较低范围内,离子强度的增大使苯酚的盐析作用增强,溶解度降低,从而增强了 2 种黄棕壤修饰土表面以分配作用为主的吸附^[26]. 上述实验结果均和课题组前期蒙脱石^[19]的结果相一致,佐证了 2 种黄棕壤修饰土均以分配作用作为吸附苯酚的主导机制.

4 结论

(1) 在 BS + CT 复配修饰蒙脱石吸附苯酚最佳修饰比例基础上制得的两性复配修饰黄棕壤,和两性复配修饰蒙脱石相同,依然具有最佳的对苯酚的吸附能力,30℃ 时吸附量呈 $215\text{BS} + 215\text{CT} > 215\text{CT} > 215\text{BS} > \text{CK1}$ 和 $33\text{BS} + 33\text{CT} > 33\text{CT} > 33\text{BS} > \text{CK2}$ 顺序;Henry 模型适合描述 2 种两性复配修饰

黄棕壤对苯酚的吸附。

(2) 和未修饰原土相比, 1 号两性修饰黄棕壤的蒙脱石层间距未发生变化, 单一阳离子修饰和两性复配修饰黄棕壤的蒙脱石层间距均有不同程度的增加; 2 号各修饰黄棕壤的蒙脱石层间距和其未修饰原土相比, 均未发生变化; 2 种黄棕壤各供试土样 TOC 含量均呈 BS + CT > CT > BS > CK 顺序, 随总修饰比例的增大而升高。

(3) 两性复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附具有负增温效应, 以物理吸附为主; pH 值升高不利于苯酚吸附; 离子强度在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 盐析效应对修饰黄棕壤吸附苯酚有促进作用, 和两性复配修饰蒙脱石对苯酚的吸附规律相同。

(4) 不同蒙脱石含量的土壤对于两性修饰剂的修饰方式具有影响, 而对阳离子型复配修饰剂的修饰方式影响不大; 苯酚吸附与土样 TOC 良好相关, 而土样 CEC 是吸附苯酚存在差异的根本原因。

参考文献:

- [1] Dutta A, Singh, N. Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(5): 3876-3885.
- [2] Yang S F, Gao M L, Luo Z X. Adsorption of 2-naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **256**: 39-50.
- [3] Anirudhan T S, Ramachandran M. Removal of 2, 4, 6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, **1**: 46-53.
- [4] Park Y, Sun Z M, Ayoko G A, *et al.* Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **415**: 127-132.
- [5] Liu B, Lu J X, Xie Y, *et al.* Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **418**: 311-316.
- [6] 杨盛春, 王周理, 何丽仙, 等. 双离子有机膨润土的微波辅助合成及吸附性能研究 [J]. *科学技术与工程*, 2013, **13**(21): 6189-6192, 6199.
- Yang S C, Wang Z L, He L X, *et al.* Synthesis of dual-cation organo-bentonites by microwave-assisted method and adsorption performance [J]. *Science Technology and Engineering*, 2013, **13**(21): 6189-6192, 6199.
- [7] Zhu L Z, Chen B L, Shen X Y. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(3): 468-475.
- [8] Li L, Zhu L Z. Effect of soil components on the surfactant-enhanced soil sorption of PAHs [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, **12**(2): 161-168.
- [9] 刘玲, 麦倩文. 阴-阳离子表面活性剂复合改性膨润土治理苯酚废水的研究 [J]. *日用化学工业*, 2013, **43**(2): 85-89, 118.
- Liu L, Mai Q W. Treatment of phenol containing waste water with bentonite jointly modified by anionic and cationic surfactant [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2013, **43**(2): 85-89, 118.
- [10] Chen D M, Chen J, Luan X L, *et al.* Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(3): 1150-1158.
- [11] 邵红, 刘相龙, 李云姣, 等. 阴离子复合改性膨润土的制备及其对染料废水的吸附 [J]. *水处理技术*, 2015, **41**(1): 29-34.
- Shao H, Liu X L, Li Y J, *et al.* Preparation of anion-cationic composite modified bentonite and its adsorption of dye wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, **41**(1): 29-34.
- [12] Chen D M, Deng Y X, Zhu Q, *et al.* Characterization of cationic-nonionic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of *p*-nitrophenol [J]. *Science of Advanced Materials*, 2013, **5**(8): 1041-1051.
- [13] 李文斌, 孟昭福, 吴琼, 等. 添加复合吸附剂对壤土吸附菲和 Cr(VI) 的影响 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(11): 4419-4427.
- Li W B, Meng Z F, Wu Q, *et al.* Effect of adding compound adsorbent on phenanthrene and Cr(VI) absorption by Lou soil [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4419-4427.
- [14] Huang R H, Zheng D S, Yang B C, *et al.* Preparation and characterization of CTAB-HACC bentonite and its ability to adsorb phenol from aqueous solution [J]. *Water Science and Technology*, 2011, **64**(1): 286-292.
- [15] Reynier N, Blais J F, Mercier G, *et al.* Decontamination of metals, pentachlorophenol, and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans polluted soil in alkaline conditions using an amphoteric biosurfactant [J]. *Environmental Technology*, 2014, **35**(2): 177-186.
- [16] Li W B, Meng Z F, Wu Q, *et al.* Modification mechanism of amphoteric modifier BS-12 on two different clays [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2016, **25**(10): 3993-4003.
- [17] 李彬. BS-12 和 CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚、 Cd^{2+} 和 CrO_4^{2-} 平衡吸附的研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014. 15-45.
- [18] 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.
- [19] 李彬, 孟昭福, 王建涛, 等. BS-CTMAB 复配修饰膨润土对苯酚的吸附 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(6): 1131-1138.
- Li B, Meng Z F, Wang J T, *et al.* Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, **33**(6): 1131-1138.
- [20] 郭云峰, 冯立孝. 陕南黄棕壤、黄褐土诊断特征及诊断指标的研究 [J]. *西北农业大学学报*, 1992, **20**(4): 24-30.

- Guo Y F, Feng L X. The diagnostic properties and diagnostic indexes of yellow brown earth and cinnamon soil in the south part of Shaanxi [J]. *Acta University Agriculturae Boreali-Occidentalis*, 1992, **20**(4): 24-30.
- [21] 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 等. SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2596-2603.
Wang J T, Meng Z F, Yang Y T, *et al.* Effect of SDS on the adsorption of Cd^{2+} onto amphoteric modified bentonites [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2596-2603.
- [22] Li W B, Liu Z, Meng Z F, *et al.* Composite modification mechanism of cationic modifier to amphoteric modified kaolin and its effects on surface characteristics[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, **13**(11): 2639-2648.
- [23] 唐兴萍, 周雄, 张金洋, 等. TiO_2 /膨润土复合材料对 Hg^{2+} 的吸附性能研究[J]. *环境科学*, 2017, **38**(2): 608-615.
Tang X P, Zhou X, Zhang J Y, *et al.* Experimental research of Hg^{2+} removal by TiO_2 /bentonite composite[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 608-615.
- [24] Duan J M, Su B. Removal characteristics of $\text{Cd}(\text{II})$ from acidic aqueous solution by modified steel-making slag[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **246**: 160-167.
- [25] 任爽, 孟昭福, 刘伟, 等. 两性修饰磁性膨润土的表征及其对苯酚的吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2017, **36**(1): 108-115.
Ren S, Meng Z F, Liu W, *et al.* Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(1): 108-115.
- [26] 李婷, 孟昭福, 张斌, 等. 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, *et al.* Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1632-1638.

环 境 科 学

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)