

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究	张小玲, 夏祥鳌, 车慧正, 汤洁, 唐宜西, 孟伟, 董瑶 (2439)
北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究	姚波, 周凌晔, 刘钊, 张根, 夏玲君 (2449)
浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征	方双喜, 周凌晔, 栾天, 马千里, 王红阳 (2454)
南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征	段卿, 安俊琳, 王红磊, 缪青 (2460)
西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM _{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较	程玉婷, 王格慧, 孙涛, 成春雷, 孟静静, 任艳芹, 李建军 (2468)
沙尘天气对兰州市 PM ₁₀ 中主要水溶性离子的影响	王芳, 陈强, 张文煜, 郭勇涛, 赵连彪 (2477)
上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究	梁宗敏, 杜睿, 杜鹏瑞, 王亚玲, 李梓铭 (2483)
重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量	彭玉龙, 王永敏, 覃蔡清, 王定勇 (2490)
宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析	李璇, 王雪松, 刘中, 吴梁, 翁燕波, 胡杰 (2497)
包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选	王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 聂磊, 郝郑平 (2503)
氨水混合吸收剂脱除 CO ₂ 实验研究	夏芝香, 项群扬, 周旭萍, 方梦祥 (2508)
焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究	孙鹏程, 李晓璐, 成钢, 陆勇, 吴昌敏, 罗锦洪 (2515)
2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源	邢建伟, 钱薇微, 绳秀珍 (2520)
千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异	王明珠, 张运林, 施坤, 高冀, 刘刚, 蒋浩 (2528)
千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析	殷燕, 吴志旭, 刘明亮, 何剑波, 虞左明 (2539)
太湖夏季水体中尿素的来源探析	韩晓霞, 朱广伟, 许海, Steven W. Wilhelm, 秦伯强, 李兆富 (2547)
鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征: 以军山湖为例	刘霞, 钱奎梅, 谭国良, 邢久生, 李梅, 陈宇炜 (2557)
不同营养湖泊沉积物中 ²¹⁰ Pb _{ex} 和营养盐垂向分布特征及相关性分析	王小雷, 杨浩, 顾祝军, 张明礼 (2565)
地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究	姜烈, 何江涛, 姜永海, 刘菲 (2572)
预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究	陈雯婧, 丛海兵, 徐亚军, 王巍, 蒋新跃, 刘玉娇 (2579)
类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附	王红宇, 刘艳 (2585)
粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学	孙德帅, 郑强强, 张晓东, 方龙 (2590)
SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd ²⁺ 的影响	王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 杨淑英, 李彬, 马麟莉, 许绍娥 (2596)
老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响	唐伟, 郭悦, 吴景贵, 黄兆琴, 代静玉 (2604)
TiO ₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究	李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 王莉, 刘晴, 刘钰鑫, 何丽丽 (2612)
荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用	朱江鹏, 梅婷, 彭云, 葛思怡, 李时银, 王国祥 (2620)
改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究	马楠, 田耀金, 杨广平, 谢鑫源 (2627)
催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨	王梦月, 马鲁铭 (2633)
聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 为反硝化固体碳源的脱氮特性研究	刘佳, 沈志强, 周岳溪, 曹蓉, 李元志 (2639)
某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解	青宪, 黄锦琼, 余小巍, 张素坤, 杨艳艳, 任明忠, 温玉龙 (2645)
嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究	卫丹, 万梅, 刘锐, 王根荣, 张讯达, 文晓刚, 赵远, 陈吕军 (2650)
提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法	李晓玲, 彭永臻, 柴同志, 朱建平, 王淑莹 (2658)
滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价	郭雪, 毕春娟, 陈振楼, 王薛平 (2664)
舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征	江敏, Le Huy Tuan, 梅卫平, 阮慧慧, 吴昊 (2672)
青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析	谢婷, 张淑娟, 杨瑞强 (2680)
福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价	黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 李绘, 陈文文, 张莉, 胡婷, 石燎 (2691)
不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析	张鸿, 赵亮, 何龙, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (2698)
桑沟湾溶解态无机磷的分布、季节变化及影响因素	李磊, 任景玲, 刘素美, 蒋增杰, 杜金洲, 方建光 (2705)
引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例	王幼奇, 白一茹, 王建宇 (2714)
三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征	李楚娴, 孙荣国, 王定勇, 赵铮, 张金洋, 马明, 张成 (2721)
广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价	何秀婷, 王奇, 聂湘平, 杨永涛, 程章 (2728)
青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价	张春荣, 吴正龙, 姚春卉, 高宗军 (2736)
焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评价研究	伯鑫, 王刚, 温柔, 赵春丽, 吴铁, 李时蓓 (2742)
Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响	王辉, 谢鑫源 (2748)
3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应	李雅洁, 崔益斌, 蒋丽娟, 窦静, 李梅 (2755)
施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究	陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 刘孝利, 叶长城, 罗梅梅, 毛懿德 (2762)
保护性耕作对茬冬小麦土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	潘莹, 胡正华, 吴杨周, 孙银银, 盛露, 陈书涛, 肖启涛 (2771)
渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系	贾曼莉, 郭宏, 李会科 (2777)
蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究	王宁, 彭胜, 陈家军 (2785)
铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究	牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (2791)
连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征	赵晨阳, 魏源送, 葛振, 钟佳, 才兴, 张媛丽, 李洪枚 (2798)
冬季猪粪固体堆放过程中 NH ₃ 、N ₂ O 和 NO 排放特征研究	丁钢强, 韩圣慧, 袁玉玲, 罗琳, 王立刚, 李虎, 李萍 (2807)
填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究	黄友福, 许心雅, 范良鑫, 方艺民 (2816)
渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究	王东梅, 刘丹, 刘庆梅, 陶丽霞, 刘颖 (2822)
中国铅流变化的定量分析	马兰, 毛建素 (2829)
半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展	赵志瑞, 侯彦林 (2834)
《环境科学》征稿简则 (2679)	
《环境科学》征订启事 (2735)	
信息 (2476, 2556, 2713, 2770)	

SDS对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响

王建涛¹, 孟昭福^{1*}, 杨亚提², 杨淑英², 李彬², 马麟莉¹, 许绍娥¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100)

摘要: 采用十二烷基磺酸钠(SDS)复配修饰十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰的两性修饰膨润土, 以批处理法研究了不同修饰比例、温度、pH和离子强度下, SDS对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响, 并从吸附等温线、温度效应和热力学角度探讨了吸附机制。结果表明, SDS复配修饰显著增强了两性修饰膨润土对 Cd^{2+} 的吸附能力, 修饰土对 Cd^{2+} 的吸附量呈现BS+150SDS(BS-12+150% SDS) > BS+100SDS(BS-12+100% SDS) > BS+50SDS(BS-12+50% SDS) > BS+25SDS(BS-12+25% SDS) > BS(BS-12) > CK(原土)的顺序。修饰土对 Cd^{2+} 的吸附等温线符合Langmuir模型。SDS复配修饰后, 温度效应由CK和BS两性修饰土的增温正效应逐渐向BS+150SDS两性复配修饰土的增温负效应转变。pH对修饰土吸附 Cd^{2+} 影响不大。离子强度增加, 修饰土对 Cd^{2+} 的吸附能力下降, 但SDS修饰比例增加可以减弱离子强度对修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响。热力学参数结果表明, 修饰土对 Cd^{2+} 吸附是熵增控制的自发性过程, 当SDS复配修饰比例<100% CEC时, 修饰土对 Cd^{2+} 吸附为焓增、熵增过程; 当SDS复配修饰比例≥100% CEC时, 修饰土对 Cd^{2+} 吸附为焓减、熵增过程。

关键词: 膨润土; 两性修饰; 十二烷基磺酸钠; Cd^{2+} ; 吸附

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2596-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.07.023

Effect of SDS on the Adsorption of Cd^{2+} onto Amphoteric Modified Bentonites

WANG Jian-tao¹, MENG Zhao-fu¹, YANG Ya-ti², YANG Shu-ying², LI Bin², MA Lin-li¹, XU Shao-e¹

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Under different modified ratios, temperatures, pH and ionic strengths, the effect of sodium dodecyl sulfonate (SDS) on the adsorption of Cd^{2+} onto bentonites which modified with amphoteric modifier dodecyl dimethyl betaine (BS-12) was studied by batch experiments, and the adsorption mechanism was also discussed. Results showed that the adsorption of Cd^{2+} on amphoteric bentonites can be enhanced significantly by SDS combined modification, Cd^{2+} adsorption decreases in the order: BS+150SDS(BS-12+150% SDS) > BS+100SDS(BS-12+100% SDS) > BS+50SDS(BS-12+50% SDS) > BS+25SDS(BS-12+25% SDS) > BS(BS-12) > CK (unmodified soil). The adsorption isotherm can be described by the Langmuir equation. The change of temperature effect from positive on CK and amphoteric bentonites to negative on BS+150SDS bentonites is observed with an increase of SDS modified ratio. The pH has little influence on Cd^{2+} adsorption on bentonites. The adsorption of Cd^{2+} on bentonites decreases with ionic strength rise, but the effect of ionic strength can be reduced with an increase of SDS modified ratio also. The adsorption thermodynamic parameters demonstrated that the adsorption of Cd^{2+} on modified bentonites was spontaneously controlled by entropy increment. When the SDS modified ratio is lower than 100% CEC, the adsorption of Cd^{2+} on modified bentonites is a process with characteristics of both enthalpy increment and entropy increment, while the SDS modified ratio is equal to or higher than 100% CEC, the adsorption of Cd^{2+} on modified bentonites becomes a process of enthalpy decrement and entropy increment.

Key words: bentonite; amphoteric modification; sodium dodecyl sulfonate (SDS); cadmium ion; adsorption

土壤环境中多种类型污染物往往同时存在, 尤其是有机、重金属复合污染^[1-4]已成为一个严重的环境问题, 并成为环境科学研究领域的热点和难点。目前处理复合污染最有效廉价的方法是吸附稳定固化法^[1,4], 这种方法可以有效降低土壤环境中污染物活动性, 从而降低其对生物的有效性, 因此研究制备对土壤环境中污染物具有高效吸附能力的吸附剂, 对于防止和控制污染物迁移、转化及保护生态环境和人类健康具有重要意义。

两性修饰土^[5]因两性表面修饰剂^[6]上的长疏水碳链具有良好的疏水性可吸附固定有机污染物,

同时存在的荷正负电的亲水基团具有的负电性可吸附重金属阳离子、正电性可吸附环境中阴离子, 这种修饰土可用于同时吸附环境中有机、重金属污染物。已有研究显示采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)^[7]、十八烷基二甲基甜菜碱(BS-18)^[8]修饰陕西关中典型石灰性土壤壤土, 可以同时提高壤土吸

收稿日期: 2013-11-04; 修订日期: 2013-12-23

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); 陕西省农业科技攻关项目(2012K02-15, 2014K02-12-02)

作者简介: 王建涛(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: 814607828@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: zfmeng1996@263.net

附有机物和重金属的能力,但其对污染物的吸附能力弱于单一离子有机修饰土。为了进一步提高修饰土对有机、重金属污染物的吸附性能,表面修饰剂复配修饰是提高修饰土有机碳含量、正负电荷量,从而提高其对复合污染物吸附能力的有效方法。国内外已有较多双阳离子^[9,10]、阴-阳离子^[11~13]、阳-非离子^[14]表面修饰剂复合及其他复合^[15,16]修饰以增强有机修饰土壤或黏土矿物对有机或重金属污染物吸附能力的报道。对于两性修饰土来说,本课题组前期的研究表明,采用阳离子型表面修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、阴离子型表面修饰剂十二烷基磺酸钠(SDS)对 BS-12 两性修饰壤土进行复配修饰后,BS-12 + CTMAB 复配修饰壤土对有机污染物的吸附能力强于两性单一修饰壤土^[17],BS-12 + SDS 复配修饰壤土对 Cd^{2+} 吸附量大于两性单一修饰壤土^[18]。

考虑到土壤吸附能力与其 CEC、有机质、 CaCO_3 、黏粒含量等密切相关^[19~21],用不同性质土壤作为修饰基质,对于修饰土吸附有机、重金属污染物的能力具有显著影响,且为了进一步开发高效吸附剂,本研究选择一种以蒙脱石为主要成分的黏土膨润土作为基质进行修饰,这种黏土比壤土具有更大的 CEC 和比表面积,本课题组已有研究表明两性修饰膨润土对有机污染物的吸附能力显著高于两性修饰壤土^[22],而用表面修饰剂复配修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的研究还鲜有报道。

本研究以具有高 CEC 的膨润土作为修饰基质,采用阴离子表面修饰剂十二烷基磺酸钠(SDS)复配修饰十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)的两性修饰膨润土,分析不同修饰比例、温度、pH 和离子强度下,SDS 复配修饰对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响,以期对有机修饰黏土用于环境中重金属污染的修复提供理论和应用依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土样为钠基膨润土,购自河南信阳,基本理化性质:pH 9.48,膨胀容 $98.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,阳离子交换量(CEC) $1003.32 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

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)、阴离子表面修饰剂采用十二烷基磺酸钠(SDS,CP,阿拉丁)。

Cd^{2+} 溶液以 $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AR) 配制。

1.2 修饰膨润土的制备

修饰膨润土采用湿法制备。称取一定质量膨润土,按其阳离子交换量(CEC)的 50% 和 100% 称取 BS-12,加入一定体积的去离子水中(按照土水比 1:10),搅拌并加热至 40°C 使其溶解,然后边搅拌边将膨润土加入到配制好的 BS-12 水溶液中, 40°C 恒温水浴搅拌反应 3 h,冷却至室温后离心分离弃去水相,去离子水洗土样 3 次,于 60°C 烘干,即得 BS 修饰土。然后按膨润土 CEC 的 25%、50%、100% 和 150% 称取 SDS,用去离子水溶解,加入 BS 修饰土, 40°C 恒温水浴搅拌反应 3 h,因 BS 修饰土经 SDS 复配修饰后分散性很强,不易水洗,直接于 60°C 烘干,过 60 目尼龙筛备用。

单一 BS 两性修饰土按修饰比例后缀修饰剂缩写来表示,如 50BS 和 100BS 表示分别用 50% 和 100% 膨润土 CEC 的 BS-12 修饰制得的两性修饰膨润土;复配修饰土是在单一 BS 两性修饰土符号后用“+”号连接 SDS 的英文缩写加数字前缀表示,如 50BS + 25SDS 表示用 50% CEC 的 BS-12 和 25% CEC 的 SDS 复配修饰制得的复配修饰膨润土。

1.3 实验设计及方法

采用批处理等温平衡吸附法。 Cd^{2+} 浓度设 0.04、0.09、0.18、0.44、0.89、1.78、2.67、3.56、4.45 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 9 个浓度梯度;当 SDS 复配修饰比例 $\geq 100\%$ CEC 时,因复配修饰土的吸附等温线在上述浓度范围内出现拐点且未达到平衡,将 Cd^{2+} 浓度扩大到 8.90 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,设 0.04、0.18、0.44、0.89、2.67、4.45、5.34、7.12、8.90 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 9 个浓度梯度,各溶液均含一定浓度 KNO_3 控制离子强度。

准确称取 0.500 g 各土样于 50 mL 聚乙烯离心管中,在下述几个因素影响条件下,加入 20.00 mL 上述系列浓度的 Cd^{2+} 溶液,盖紧塞子,恒温振荡 24 h(经动力学预实验证明,24 h 已达平衡),4 800 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 20 min,上清液过 0.45 μm 滤膜,经去离子水稀释至仪器检测范围内,采用 HITACHI Z-5000 型原子吸收分光光度计以火焰法测定溶液中 Cd^{2+} 浓度,差减法计算土样对 Cd^{2+} 的吸附量。实验条件如 1.3.1 ~ 1.3.4 节所述。所有实验均设 2 组平行。

1.3.1 修饰比例对两性修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响

BS + SDS 复配修饰土分别为 50% 和 100% CEC 的 BS 两性修饰土基础上,以 25%、50%、100%、150% CEC 比例的 SDS 复配修饰制得的膨润土,即 4 个比例 8 个土样(50BS + 25SDS, 50BS + 50SDS,

50BS + 100SDS, 50BS + 150SDS; 100BS + 25SDS, 100BS + 50SDS, 100BS + 100SDS, 100BS + 150SDS), 以未修饰原土 (CK) 和相应的 BS 两性修饰土 (50BS、100BS) 为对照. 实验温度设为 30℃, 污染物溶液 pH 值设为 7.00, 支持电解质 KNO₃ 浓度为 0.1 mol·L⁻¹.

1.3.2 温度对两性修饰土吸附 Cd²⁺ 的影响

以 100% CEC 的 SDS 复配修饰比例为界限, 分别选取两段内吸附效果好的土样 50BS + 50SDS、100BS + 50SDS 和 50BS + 150SDS、100BS + 150SDS 复配修饰土作为供试土样, 以 CK、50BS、100BS 为对照. 实验温度设 20℃、40℃, pH 值设为 7.00, 支持电解质 KNO₃ 浓度为 0.1 mol·L⁻¹.

1.3.3 pH 对两性修饰土吸附 Cd²⁺ 的影响

所选土样同 1.3.2 节, 污染物溶液 pH 值分别设为 3.00、5.00、7.00, 用 KOH 和 HNO₃ 调节 Cd²⁺ 溶液的 pH, 实验温度设为 30℃, 支持电解质 KNO₃ 浓度为 0.1 mol·L⁻¹.

1.3.4 离子强度对两性修饰土吸附 Cd²⁺ 的影响

所选土样同 1.3.2 节, 通过改变支持电解质 KNO₃ 浓度为 0.05、0.10、0.50 mol·L⁻¹ 调节溶液的离子强度, 实验温度设为 30℃, pH 值设为 7.00.

1.4 数据处理方法

1.4.1 Cd²⁺ 的平衡吸附量

供试土样对 Cd²⁺ 的平衡吸附量按下式计算^[23]:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中 Cd²⁺ 的初始浓度和平衡浓度 (mmol·L⁻¹); V 为加入 Cd²⁺ 溶液的体积 (L); m 为供试土样质量 (kg); q 为 Cd²⁺ 在供试土样上的平衡吸附量 (mmol·kg⁻¹).

1.4.2 吸附等温线的拟合

根据吸附等温线的趋势选择 Langmuir 等温式^[18]进行拟合, Langmuir 等温式如下所示:

$$q = \frac{q_m bc}{1 + bc}$$

式中, q 为平衡吸附量 (mmol·kg⁻¹); c 为溶液中 Cd²⁺ 的平衡浓度 (mmol·L⁻¹); q_m 为土样对 Cd²⁺ 的最大吸附量 (mmol·kg⁻¹); b 为土样对 Cd²⁺ 的吸附表观平衡常数, 可以衡量吸附亲和力大小.

模型拟合采用 CurveExpert 1.4 非线性拟合软件以逐步逼近法进行非线性拟合.

1.4.3 吸附热力学参数的计算^[20]

根据下述热力学参数之间以及参数与吸附常数的关系计算土样吸附 Cd²⁺ 的热力学参数, 参数关系为:

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

$$\ln \frac{b_{T_2}}{b_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中, b 为 Langmuir 等温式中的吸附常数, ΔG 、 ΔH 及 ΔS 为标准吸附热力学参数. 根据不同温度的 b 值利用上述公式计算 ΔG 、 ΔH 及 ΔS .

2 结果与分析

2.1 修饰膨润土对 Cd²⁺ 的吸附等温线特征

实验温度为 30℃ 时, 各供试土样对 Cd²⁺ 的吸附等温线见图 1, 采用 Langmuir 模型拟合该温度下各供试土样对 Cd²⁺ 的吸附等温线结果见表 1, 拟合的相关系数 r 均达极显著水平 ($P < 0.01$), 说明 Langmuir 模型适用于描述各供试土样对 Cd²⁺ 的吸附.

2.1.1 不同修饰比例下 SDS 对修饰土吸附 Cd²⁺ 的影响

图 1 表明, 在 50BS 和 100BS 两性修饰的基础上, 当 SDS 复配修饰比例 $< 100\%$ 时, 复配修饰土与 CK 和 BS 两性修饰土的吸附规律一致, 对 Cd²⁺ 的吸附量均随平衡浓度增大而增大, 吸附等温线均呈 L 型特征; 而当 SDS 复配修饰比例 $\geq 100\%$ 时, BS + 150SDS 复配修饰土在平衡浓度约为 0.50 mmol·L⁻¹ 处出现拐点, Cd²⁺ 吸附量急剧升高, 之后随 Cd²⁺ 平衡浓度增大 Cd²⁺ 吸附量增加变缓, 吸附等温线呈 S 型特征. 从各吸附等温线可以看出各土样对 Cd²⁺ 的平衡吸附量 q 均呈现 BS + 150SDS $>$ BS + 100SDS $>$ BS + 50SDS $>$ BS + 25SDS $>$ BS $>$ CK 的高低顺序.

由表 1 中 Langmuir 模型拟合的最大吸附量 q_m 值可以看出, 50BS 和 100BS 两性修饰土的 q_m 分别为 CK 土样 q_m 的 1.30 和 1.42 倍; 当 SDS 复配修饰比例 $< 100\%$ 时, BS + SDS 复配修饰土 q_m 为相应 BS 两性修饰土 q_m 的 1.26 ~ 1.39 倍, 为 CK 土样 q_m 的 1.64 ~ 1.98 倍; 当 SDS 复配修饰比例 $\geq 100\%$ 时, BS + SDS 复配修饰土 q_m 为相应 BS 两性修饰土 q_m 的 2.46 ~ 3.10 倍, 为 CK 土样 q_m 的 3.20 ~ 4.42 倍. 各土样对 Cd²⁺ 最大吸附量 q_m 的高低顺序与图 1 吸附等温线所得结论一致. 这一结果说明, BS 两性修饰膨润土提高了膨润土对 Cd²⁺ 的吸附能力, 进一步以 SDS 复配修饰能显著提高其对 Cd²⁺ 的吸附能力,

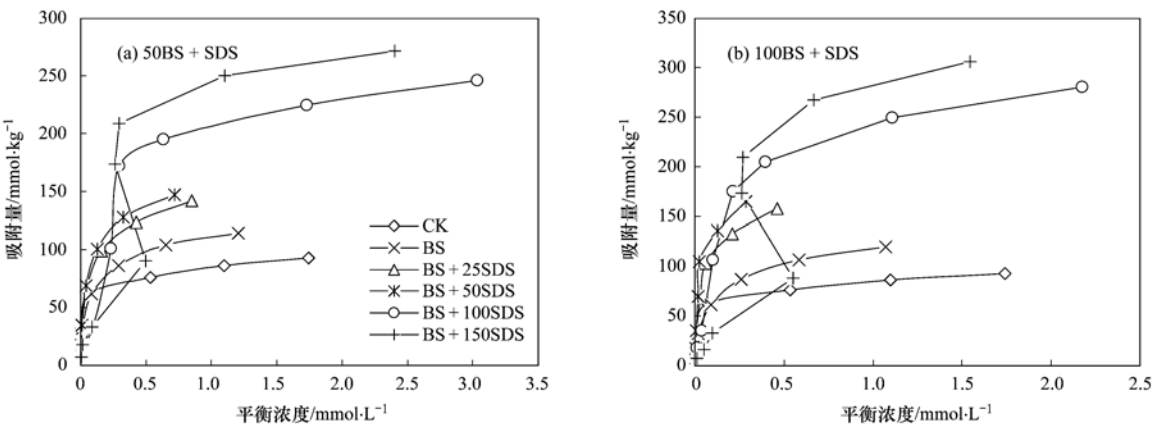


图 1 修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of Cd^{2+} on modified bentonites

且当 BS 修饰比例一定时,各 BS + SDS 复配修饰土吸附 Cd^{2+} 的 q_m 均随 SDS 复配修饰比例的增大而增加,说明 SDS 修饰比例增大对两性修饰土吸附 Cd^{2+} 具有促进作用,且当 SDS 复配修饰比例 $\geq 100\%$ 时,表现出对高浓度 Cd^{2+} 溶液具有更强的吸附效果。

表 1 不同修饰比例膨润土对 Cd^{2+} 吸附的
Langmuir 拟合参数 (30℃)

Table 1 Langmuir isotherm parameters of Cd^{2+}
adsorption on modified bentonites at 30℃

土样	$r^1)$	$q_m/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
CK	0.984 5 **	85.42	60 014.71
50BS	0.990 8 **	111.15	19 386.81
50BS + 25SDS	0.989 3 **	139.72	21 616.03
50BS + 50SDS	0.993 9 **	149.47	20 820.90
50BS + 100SDS	0.982 2 **	273.75	3 311.99
50BS + 150SDS	0.916 3 **	297.52	3 303.98
100BS	0.992 3 **	121.70	13 111.53
100BS + 25SDS	0.995 5 **	162.27	28 797.70
100BS + 50SDS	0.994 1 **	169.30	51 245.41
100BS + 100SDS	0.997 5 **	300.24	5 524.35
100BS + 150SDS	0.889 3 **	377.28	2 223.77

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

本研究结果与刘源辉等^[18]研究的 BS-12 单一和 BS-12 + SDS 复配修饰壤土对 Cd^{2+} 的吸附结果一致。与其结果比较发现,膨润土原土 (CK) 最大吸附量 q_m 是壤土原土的 3.23 倍,BS + 25/50SDS 两性复配修饰膨润土最大吸附量 q_m 是相应两性复配修饰壤土的 4.62 ~ 4.87 倍,远高于壤土基质,说明本研究以膨润土作为基质进行复配修饰所制得的修饰土对溶液中 Cd^{2+} 具有较强的吸附性能,主要归因于膨润土 CEC (1 003.32 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 比壤土 CEC (280.90 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 高的缘故,且因 BS、SDS 与膨

润土结合能力较壤土更强,修饰膨润土 Cd^{2+} 吸附量的提高幅度较修饰壤土更明显。

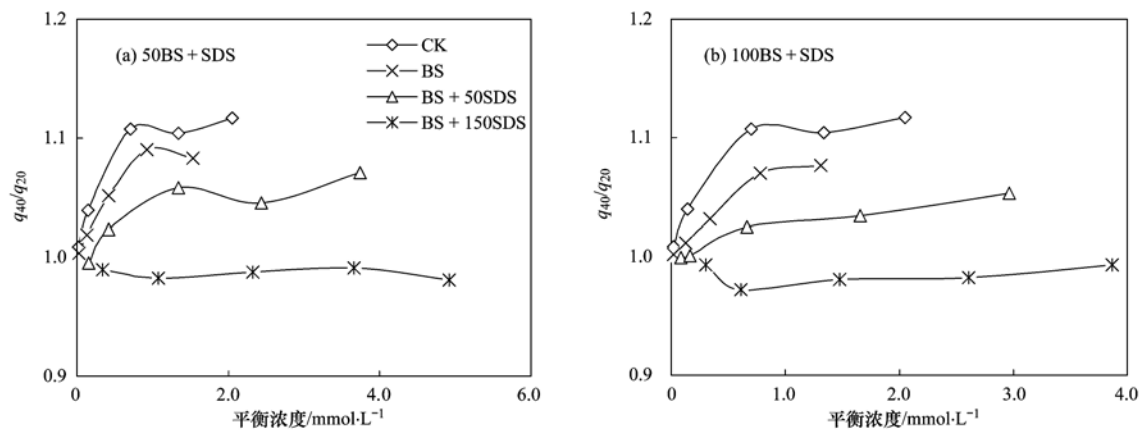
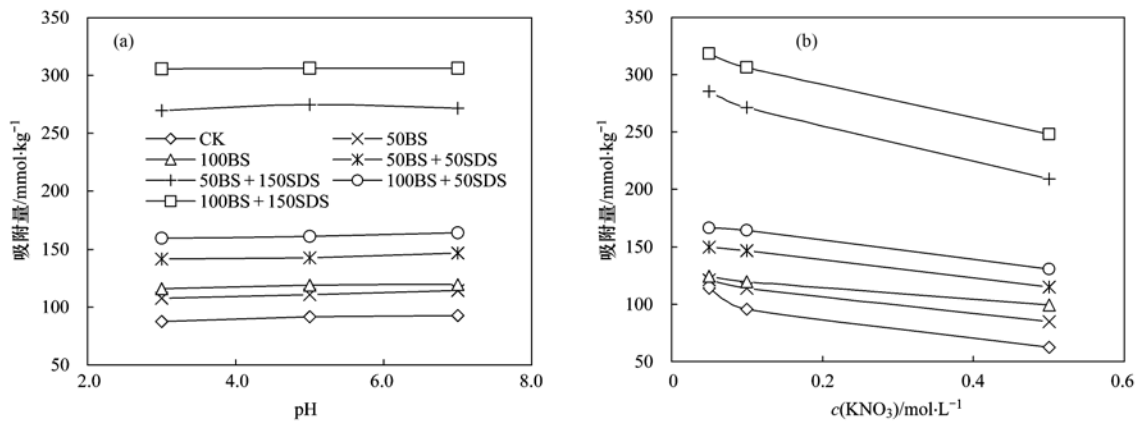
2.1.2 不同温度下 SDS 对修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响

选取 20℃、40℃ 吸附等温线上平衡浓度较大时的平衡吸附量进行比较,差异较明显,更能反映出温度对吸附的影响。相同平衡浓度不同温度下各土样对 Cd^{2+} 吸附量的比值 (q_{40}/q_{20}) 与平衡浓度的关系见图 2,根据 q_{40}/q_{20} 比值^[17]考察其温度效应。

由图 2 可以看出,BS + 150SDS 复配修饰土的 Cd^{2+} 吸附温度效应比值小于 1.0,呈现增温负效应;BS + 50SDS 复配修饰土与 CK 和 BS 两性修饰土的 Cd^{2+} 吸附温度效应比值均大于 1.0,呈现增温正效应。温度效应曲线呈现 CK > BS > BS + 50SDS > BS + 150SDS 的高低顺序,表明膨润土经 BS 两性修饰以及与 SDS 复配修饰后, Cd^{2+} 吸附的温度效应由 CK 土样较强的增温正效应逐渐向 BS + 150SDS 复配修饰土的增温负效应转变,说明随着修饰土表面 SDS 量的增加,修饰土对 Cd^{2+} 的吸附由吸热过程转向放热过程,即温度增加,复配修饰土中 SDS 比例的增加对修饰土吸附 Cd^{2+} 起抑制作用。

2.1.3 不同 pH 和离子强度下 SDS 对修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响

图 3(a) 表明,在 pH 3.00 ~ 7.00 范围内,随溶液 pH 值升高,各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附量略有增加,但增加幅度较小,总体上 pH 对各土样吸附 Cd^{2+} 影响不大。其主要归因于膨润土较强的碱性 (pH 9.48),且 BS 两性修饰膨润土和 BS + SDS 复配修饰膨润土的 pH 值与膨润土原土的 pH 值接近,均表现出对实验 Cd^{2+} 溶液具有较强的缓冲能力,即不同 pH Cd^{2+} 溶液与各土样混合后悬液 pH 变化不大(经

图2 修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附的温度效应Fig. 2 Temperature effects of Cd^{2+} adsorption on modified bentonites图3 不同 pH 和离子强度下 SDS 对修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响Fig. 3 Effects of SDS on Cd^{2+} adsorption on modified bentonites at different pH and ionic strengths

测定 pH 值在 7.00 ~ 7.30 之间), 导致各供试土样在不同 pH 的 Cd^{2+} 溶液中对 Cd^{2+} 的吸附量差异不大. 但从图 3(a) 可以看出, 在相同 pH 条件下, 随着 SDS 修饰比例的增加, 各修饰土对 Cd^{2+} 的吸附量高低顺序与图 1 所得结论一致.

图 3(b) 表明, 支持电解质 KNO_3 浓度在 0.05 ~ 0.50 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (不同离子强度) 范围内, 各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附量均随 KNO_3 浓度增大 (离子强度增大) 而减小, 这与 Chen 等^[23] 研究的 GMZ 膨润土对 Cd^{2+} 吸附量随 KNO_3 浓度增大而减小结果一致. 通过分析离子强度对各土样吸附 Cd^{2+} 的影响程度, 发现 CK 土样对 Cd^{2+} 吸附量减小 45%, 50BS 和 100BS 修饰土的吸附量分别减小 30% 和 20%, BS + SDS 复配修饰土的吸附量减小 21% ~ 27%, 说明土样经 BS 和 SDS 修饰后, 能够降低离子强度的影响, SDS 复配修饰可以钝化共存离子对土样吸附 Cd^{2+} 的影响.

2.2 修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的热力学特征

以 Langmuir 模型的拟合参数 b 值 (选取 20℃ 和 40℃) 按 1.4.3 节所列公式计算出各供试土样对 Cd^{2+} 吸附的表观热力学参数, 结果列于表 2. 从中可以看出, 各供试土样对 Cd^{2+} 吸附的表观自由能变均呈现 $\Delta G < 0$ 的结果, 说明各供试土样对 Cd^{2+} 的吸附过程是自发的. 除 BS + 150SDS 复配修饰土对 Cd^{2+} 的吸附呈现放热、熵增 ($\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$) 过程外, 其余土样对 Cd^{2+} 的吸附表观焓变 $\Delta H > 0$, 表观熵变 $\Delta S > 0$, 呈现吸热、熵增过程. 由公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可知, CK 土、BS 两性修饰土及 SDS 复配修饰比例 < 100% BS + SDS 复配修饰土对 Cd^{2+} 吸附的自发性主要取决于熵增, 即供试土样吸附 Cd^{2+} 是熵增控制的自发性过程; 而 SDS 复配修饰比例 $\geq 100\%$ BS + SDS 复配修饰土吸附 Cd^{2+} 的自发性由焓减和熵增共同决定.

表 2 修饰膨润土对 Cd²⁺ 吸附的 Langmuir 拟合参数及热力学参数

Table 2 Langmuir and thermodynamic parameters of Cd²⁺ adsorption on modified bentonites

t/℃	土样	Langmuir 模型拟合参数			热力学参数		
		$r^1)$	q_m /mmol·kg ⁻¹	b /L·mol ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹
20	CK	0.987 7 **	97.18	24 697.31	-24.64	13.73	130.96
	50BS	0.990 1 **	124.02	11 452.38	-22.77	2.51	86.25
	50BS + 50SDS	0.983 6 **	149.34	10 560.34	-22.57	1.56	82.36
	50BS + 150SDS	0.873 5 **	368.87	1 820.40	-18.29	-11.68	22.54
	100BS	0.990 8 **	138.62	8 978.70	-22.17	-0.50	73.98
	100BS + 50SDS	0.983 6 **	168.44	17082.75	-23.74	1.61	86.53
	100BS + 150SDS	0.925 3 **	444.07	1815.33	-18.28	-4.67	46.47
40	CK	0.987 6 **	108.96	35 406.51	-27.26	13.73	130.96
	50BS	0.991 7 **	138.70	12 230.18	-24.49	2.51	86.25
	50BS + 50SDS	0.997 3 **	170.67	11 002.49	-24.22	1.56	82.36
	50BS + 150SDS	0.927 6 **	344.74	1 339.98	-18.74	-11.68	22.54
	100BS	0.993 3 **	154.57	8 862.36	-23.65	-0.50	73.98
	100BS + 50SDS	0.994 7 **	187.03	17 820.58	-25.47	1.61	86.53
	100BS + 150SDS	0.939 7 **	433.15	1 606.24	-19.21	-4.67	46.47

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

从表 2 还可以看出,从 CK 到 BS 修饰再到 BS + SDS 复配修饰, $-\Delta G$ 、 ΔS 值均逐渐减小, ΔH 由正值逐渐减小直到 BS + 150SDS 复配修饰土变为负值,说明 BS 及其与 SDS 复配修饰土样后,土样吸附 Cd²⁺ 由吸热过程逐渐向放热过程转变,意味着吸附机制发生了较大的变化。

随温度升高,除 BS + 150SDS 复配修饰土,其余各供试土样对 Cd²⁺ 的最大吸附量 q_m 、吸附强度 b 、吸附过程的 $-\Delta G$ 值均增大,且对 Cd²⁺ 吸附的表现焓变 ΔH 均为正值,表明增温有利于 Cd²⁺ 吸附过程的进行,即供试土样对 Cd²⁺ 吸附呈现增温效应,这一结论与前述温度效应相互印证。

3 讨论

膨润土因具有高 CEC、高比表面积以及表面负电荷的多孔结构^[24],对阳离子型重金属离子具有良好的吸附能力,其吸附作用主要为膨润土表面负电荷的电性吸附和扩散层离子的交换吸附^[23]。两性表面修饰剂 BS-12 具有同时荷正电荷和负电荷的亲水基团和 12C 的疏水碳链,且实验中 BS-12 水溶液 pH 值为 3.73(小于 BS-12 等电点 5.1~6.1),其可通过正电荷端以电性引力与膨润土表面负电荷相结合,长碳链和负电荷端向外伸展^[5],也可通过疏水键合作用与已经结合在基质表面的 BS-12 结合,正电荷端和负电荷端向外伸展^[18],BS 修饰土向外伸展的负电荷端通过静电引力吸附溶液中的 Cd²⁺,另外 BS-12 分子也可构成五元环络合吸附 Cd²⁺^[5]。

根据修饰剂与膨润土的结合机制可知,BS 两性修饰膨润土后,修饰土表面吸附点位增多,从而增强了膨润土对 Cd²⁺ 的吸附能力,因此两性修饰土的最大吸附量 q_m 随 BS 修饰比例增大而增加;另外,随 BS 修饰比例增大,主要吸附点位开始由膨润土表面的吸附点位向 BS 分子上的吸附点位转变,但由于 BS-12 疏水碳链增加了膨润土表面的有机碳(TOC)含量,BS 两性修饰土表面的疏水性增强,对亲水性 Cd²⁺ 吸附的亲合力反而下降,故 BS 两性修饰土对 Cd²⁺ 吸附强度 b 值小于 CK 土样。

采用阴离子修饰剂 SDS 对 BS 两性修饰土进行复配修饰,100% 复配修饰比例是修饰机制发生变化的分界点。当 SDS 复配修饰比例 < 100% 时,SDS 一方面通过负电荷端与 BS-12 向外伸展的正电荷端以电性引力相结合,另一方面通过长碳链以疏水键形式与 BS-12 长碳链结合,其负电荷端也向外伸展^[18],由此增加了两性修饰土表面的负电吸附点位^[25],这种静电引力的吸附形式进一步增强了土样对 Cd²⁺ 的吸附能力,因此复配修饰土的最大吸附量 q_m 随 SDS 复配修饰比例增大而增加,均大于 BS 两性修饰土,而土样表面疏水层厚度的增加,导致修饰土对亲水性 Cd²⁺ 吸附亲和力进一步下降,因此使得其吸附强度 b 值均小于 BS 两性修饰土。

当 SDS 复配修饰比例 ≥ 100% 时,SDS 通过负电荷端与 BS-12 向外伸展的正电荷端结合点位达饱和后,且因修饰土表面已形成的有机相对 SDS 形成很强的吸附^[12],多余的 SDS 主要通过长碳链与 BS-12

长碳链形成的有机相以疏水键形式结合,负电吸附点位进一步增加,因此土样中 SDS 分子和 BS-12 分子上负电吸附点位对 Cd^{2+} 的吸附作用逐渐增强并占据主导作用,在修饰土表面修饰层外基本上为亲水性较强的强酸型磷酸基负电基团,使得 BS + SDS 修饰土表面疏水性减弱,亲水性 Cd^{2+} 进入土样表面修饰层内部被吸附的阻力变小,特别是在较高的 Cd^{2+} 初始浓度下, Cd^{2+} 在质量作用定律作用下易于突破复配修饰土表面疏水层的阻力而被吸附,因此 BS + 100SDS、BS + 150SDS 复配修饰土在高于一定平衡浓度时 Cd^{2+} 吸附等温线出现拐点,吸附量急剧上升,表现出对高浓度 Cd^{2+} 具有更强的吸附效果。

关于溶液 pH 和离子强度对土样吸附重金属离子的影响,已有研究表明离子强度对吸附影响较大说明吸附主要为离子交换^[26],而表面络合作用易受 pH 的影响^[27]。本研究结果为 pH 对吸附影响不大,而离子强度影响较明显,即说明各修饰膨润土对 Cd^{2+} 吸附的主要机制为离子交换吸附。离子强度主要通过以下途径影响土样对重金属离子的吸附:①支持电解质的 K^+ 与 Cd^{2+} 发生竞争吸附^[23];②支持电解质会压缩双电层^[28]即扩散层,使土样吸附表面发生变化。在上述机制的综合作用下,离子强度的增加导致土样对 Cd^{2+} 的吸附被抑制。但膨润土经 BS 两性修饰及 BS + SDS 复配修饰后,由于土样中 TOC 含量增大,疏水性增强,修饰土对与 Cd^{2+} 竞争其表面吸附点位的亲水性较强的 K^+ 的吸附作用减弱,因此 SDS 复配修饰两性修饰土后,降低了离子强度的影响,钝化了共存离子对土样吸附 Cd^{2+} 的影响。

4 结论

(1) SDS 复配修饰可显著增强两性修饰膨润土对 Cd^{2+} 的吸附能力, Cd^{2+} 平衡吸附量呈现 BS + 150SDS > BS + 100SDS > BS + 50SDS > BS + 25SDS > BS > CK 的高低顺序, Langmuir 方程适合描述修饰膨润土对 Cd^{2+} 的吸附。

(2) SDS 复配修饰 BS 两性修饰膨润土后,修饰土对 Cd^{2+} 吸附的温度效应由 CK 和 BS 两性修饰土的增温正效应向 BS + 150SDS 复配修饰土的增温负效应转变, pH 对 SDS 复配修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响不大,离子强度的增大减弱了修饰土对 Cd^{2+} 的吸附,而 BS 和 SDS 修饰可减弱离子强度对修饰土吸附 Cd^{2+} 的影响。

(3) 热力学参数结果表明,修饰膨润土对 Cd^{2+}

的吸附是熵增控制的自发性过程;当 SDS 复配修饰比例 < 100% 时, CK、BS 两性修饰土及 BS + SDS 复配修饰土对 Cd^{2+} 的吸附均为吸热过程;当 SDS 复配修饰比例 $\geq 100\%$ 时, BS + SDS 复配修饰土对 Cd^{2+} 的吸附转变为放热过程。

(4) 两性修饰剂 BS 和阴离子修饰剂 SDS 通过电性引力和疏水键结合形式对膨润土进行修饰,增加了膨润土表面的负电荷量,因此修饰土主要通过表面负电荷的静电作用和离子交换吸附机制对 Cd^{2+} 进行吸附。

参考文献:

- [1] Oyanedel-Craver V A, Fuller M, Smith J A. Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **309**(2): 485-492.
- [2] 樊广萍, 仓龙, 徐慧, 等. 重金属-有机复合污染土壤的电动强化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(6): 1098-1104.
- [3] Fonseca B, Pazos M, Figueiredo H, *et al.* Desorption kinetics of phenanthrene and lead from historically contaminated soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **167**(1): 84-90.
- [4] Jović-Jovičić N P, Milutinović-Nikolić A D, Žunić M J, *et al.* Synergic adsorption of Pb^{2+} and reactive dye-RB5 on two series of organomodified bentonites [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2013, **150**: 1-11.
- [5] Meng Z F, Zhang Y P, Wang G D. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. Pedosphere, 2007, **17**(2): 235-245.
- [6] 任春华. 两性表面活性剂——甜菜碱[J]. 表面活性剂工业, 1996, **3**(1): 1-6.
- [7] Meng Z F, Zhang Y P, Zhang Z Q. Simultaneous adsorption of phenol and cadmium on amphoteric modified soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2-3): 492-498.
- [8] 秦普学, 孟昭福, 郑萍英, 等. 长链两性修饰土对 Cd^{2+} 的吸附动力学[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(6): 1105-1110.
- [9] 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.
- [10] 孙洪良, 朱利中. 十六烷基三甲基季铵盐-乙硫醇铵盐复合改性膨润土吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(5): 1037-1042.
- [11] Zhu L Z, Chen B L. Sorption behavior of *p*-nitrophenol on the interface between anion-cation organobentonite and water[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(14): 2997-3002.
- [12] 赵振, 许中坚, 邱喜阳, 等. 阴-阳离子有机膨润土制备及其对铅离子的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, **6**(12): 4405-4411.

- [13] 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.
- [14] 葛渊数, 朱利中. 阳-非离子有机膨润土对水中硝基苯的吸附作用[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(2): 192-195.
- [15] 王通, 朱润良, 葛飞, 等. CTMAB/CPAM 复合改性膨润土吸附水中苯酚和硝基苯[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 385-389.
- [16] 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 & Technology, 2011, **64**(1): 286-292.
- [17] 白俊风, 孟昭福, 刘源辉, 等. 两性-阳离子复配修饰壤土对苯酚的吸附[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(10): 1389-1394.
- [18] 刘源辉, 孟昭福, 白俊风, 等. Cd^{2+} 在两性-阴离子复配修饰壤土上的吸附-解吸行为 [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(10): 2011-2016.
- [19] Maftoun M, Rassooli F, Ali Nejad Z, *et al.* Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, **35**(9-10): 1271-1282.
- [20] 孟昭福, 张一平. 有机修饰改性土对镉离子的吸附及温度效应[J]. 土壤学报, 2005, **42**(2): 238-246.
- [21] Zhang L, Song F B. Sorption and desorption characteristics of cadmium by four different soils in Northeast China[J]. Chinese Geographical Science, 2005, **15**(4): 343-347.
- [22] 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.
- [23] Chen Y G, Ye W M, Yang X M, *et al.* Effect of contact time, pH, and ionic strength on $\text{Cd}(\text{II})$ adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China [J]. Environmental Earth Sciences, 2011, **64**(2): 329-336.
- [24] Lacin O, Bayrak B, Korkut O, *et al.* Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **292**(2): 330-335.
- [25] 周建兵, 吴平霄, 朱能武, 等. 十二烷基磺酸钠(SDS)改性蒙脱石对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附研究 [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(1): 88-96.
- [26] Wang X K, Liu X P. Effect of pH and concentration on the diffusion of radiocesium in compacted bentonite-a capillary experimental study[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2004, **61**(6): 1413-1418.
- [27] Zhao D L, Feng S J, Chen C L, *et al.* Adsorption of thorium (IV) on MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength and temperature[J]. Applied Clay Science, 2008, **41**(1-2): 17-23.
- [28] Wang S W, Hu J, Li J X, *et al.* Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ onto GMZ bentonite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **167**(1): 44-51.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i>	(2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i>	(2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i>	(2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i>	(2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i>	(2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i>	(2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i>	(2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i>	(2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i>	(2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i>	(2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i>	(2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen	(2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i>	(2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i>	(2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i>	(2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i>	(2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i>	(2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i>	(2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan	(2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i>	(2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i>	(2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i>	(2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i>	(2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i>	(2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i>	(2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming	(2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i>	(2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i>	(2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaxing	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i>	(2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i>	(2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i>	(2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang	(2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i>	(2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i>	(2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-hui, <i>et al.</i>	(2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu	(2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i>	(2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i>	(2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i>	(2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i>	(2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan	(2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i>	(2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i>	(2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke	(2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun	(2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i>	(2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i>	(2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i>	(2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i>	(2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i>	(2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su	(2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-rui, HOU Yan-lin	(2834)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 15, 2014

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行