

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

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

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

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

北京市夏季不同O₃和PM_{2.5}污染状况研究 王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪(807)

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

上海典型持续性PM_{2.5}重度污染的数值模拟 常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰(825)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的吸附稳定化研究

蒋婷婷^{1,2}, 喻恺^{2*}, 罗启仕^{1,2}, 吉敏², 林匡飞¹

(1. 华东理工大学资源与环境科学学院, 上海 200237; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 以钠基蒙脱土为原料, 十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMA) 为改性剂, 制备了系列有机蒙脱土改性材料, 并将其用于 Cr(VI) 污染土壤的稳定化处理研究. 红外光谱、X 射线粉末衍射、扫描电镜、氮气吸附脱附、阳离子交换量以及电动电位等表征结果表明, 随着 HDTMA 投加量的增加, 蒙脱土层间距从 1.25 nm 增加到 2.13 nm, 表面粗糙度下降, 比表面积从 38.91 m²·g⁻¹ 降低到 0.42 m²·g⁻¹, 可交换的阳离子数量从 62 cmol·kg⁻¹ 降低到 9.9 cmol·kg⁻¹, 且表面电位由 -29.1 mV 升高到 5.59 mV. 毒性浸出实验结果表明, 材料的有效性 with 土壤初始 Cr(VI) 浓度、蒙脱土的投加量、养护时间以及 HDTMA 的改性量均有关. 随着 HDTMA 改性量的增加, 有机改性蒙脱土对 Cr(VI) 的物理吸附作用下降而对污染物的静电作用增强, 静电吸附作用是改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的稳定化效果增强的主要原因.

关键词: 有机蒙脱土; 土壤; 铬; 吸附; 稳定化

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1039-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.03.032

Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite

JIANG Ting-ting^{1,2}, YU Kai^{2*}, LUO Qi-shi^{1,2}, JI Min², LIN Kuang-fei¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: A series of organo-montmorillonites were prepared using Na-montmorillonite and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA). The organo-montmorillonites were then investigated for the remediation of Cr(VI) contaminated soils. FT-IR, XRD, SEM and N₂-BET, CEC, Zeta potential measurement were conducted to understand the structural changes of montmorillonites as different amounts of HDTMAs were added as modifier. The characterization results indicated that the clay interlayer spacing distance increased from 1.25 nm to 2.13 nm, the clay surface roughness decreased, the clay surface area reduced from 38.91 m²·g⁻¹ to 0.42 m²·g⁻¹, the clay exchangeable cation amount reduced from 62 cmol·kg⁻¹ to 9.9 cmol·kg⁻¹ and the clay surface charge changed from -29.1 mV to 5.59 mV as the dosage of HDTMA in montmorillonite was increased. The TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) was used to evaluate the leachate toxicity of Cr(VI). The effects of the initial soil Cr(VI) concentration, montmorillonites dosage, reaction time and HDTMA modification amount were investigated, respectively. The results revealed that modification of montmorillonites would manifest an attenuated physical adsorptive effect and an enhanced electrostatic adsorptive effect on Cr(VI), suggesting electrostatic effect was the major force that resulted in improved Cr(VI) adsorption onto HDTMA modified montmorillonites.

Key words: organo-montmorillonite; soil; chromium; adsorption; stabilization

迅速的工业化和城镇化使得中国面临严峻的土壤污染问题^[1,2]. 2005 年 4 月到 2013 年 12 月, 环境保护部会同国土资源部开展了全国污染土壤调查, 调查结果显示, 无机污染物(无机重金属污染)超标点位占全部污染点位的 82%, 其中重金属铬污染的点位超标率占 1.1%^[3]. 重金属铬毒性高且具有生物富集性、长期滞留性和致畸致癌性, 对人类健康危害极大^[4]. 土壤中的铬以三价和六价两种价态存在, 其中三价铬稳定性较高、毒性较小, 而六价铬易迁移、毒性强, 所以降低土壤中六价铬的迁移性和毒性具有重要的环境意义. 土壤中 Cr(VI) 污染的处理技术较多^[6,7], 固化稳定化是修复重金属污染土壤的常见方法之一, 它能降低重金属在土壤环境中的生物有效性和可迁移性, 从而减少重金属对动植

物的毒性, 且该技术在实际应用中还具有修复成本低、工期短、应用方便等优点^[8,9]. 在众多的重金属稳定化材料中, 蒙脱土类矿物材料因良好的吸附性、稳定性、低廉价格和环境友好等特点在土壤稳定化修复中得到广泛应用与研究^[10-12]. 何宏平等^[13]比较了高岭石、伊利石、蒙脱土这 3 种矿物对重金属的吸附效果, 结果表明蒙脱土优于伊利石和高岭石. Gupta 等^[14]研究了改性后的高岭土和蒙脱土对水中 As、Cd、Cr 等重金属吸附, 发现蒙脱土比高岭土

收稿日期: 2015-07-17; 修订日期: 2015-10-20

基金项目: 上海市科委重点支撑项目(13231202505, 13231203601); 上海市环保科研项目(沪环科 2013-04); 上海市科委重大项目(14231200501)

作者简介: 蒋婷婷(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染土壤修复技术, E-mail: 1170206547@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: yuk@saes.sh.cn

以及改性后的高岭土吸附效果都要好。

蒙脱土矿物结构中的高价元素如 Si 和 Al 会被低价的元素替代而使整个黏土胶体带上负电, 所以其表面和层间会吸附一些如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等平衡阳离子。通过离子交换作用置换这些金属阳离子可以对蒙脱土进行人工改性^[15], 例如, 应用有机阳离子对蒙脱土进行改性能够增强其对重金属的吸附作用^[16]。Erdemoğlu 等^[17] 研究发现 3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基改性后的蒙脱土对初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附率高达 95%。Tuzen 等^[18] 研究了黏土矿物对多种重金属离子的吸附作用, 发现改性后的蒙脱土对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附率都高达 95%。Wang 等^[11] 研究表明四甲基氯化铵和 HDTMA 改性后的钙基蒙脱土层间距增大, 对酸性染料的吸附性能得到显著提升, 且 HDTMA 的改性效果优于四甲基溴化铵的改性效果。He 等^[19] 研究表明随着 HDTMA 改性量的增加, 蒙脱土的层间距增大, 比表面积减小, 且有机分子在蒙脱土层间的排列由无序变为有序。Krishna 等^[20] 发现经过 HDTMA 改性后蒙脱土吸附重金属的吸附能降低了, 且吸附曲线可以用 Langmuir 方程拟合。但是, 上述研究多为液相反应, 有机改性后的蒙脱土应用于土壤重金属稳定化的研究目前报道较少, 其在土壤修复方面的潜力还有待挖掘。

本研究制备了不同 HDTMA 改性的蒙脱土, 并

表 1 土壤样品的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil samples

性质	空隙比	沙土/%	细沙土/%	黏土/%	湿度/%
测试值	1.4	14	64	22	12
性质	pH	硫酸盐/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	有机碳/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	氯/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
测试值	7.6	41.2	1.26	5.43	80.5

模拟 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染土样的制备: 将一定量的土壤原样与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 标液混合, 自然风干研磨后, 按照 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度, 制得初始 $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度分别为 200、400、600、800、1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的模拟 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染土样。

1.2 制备 HDTMA 改性蒙脱土

称取一定量的天然蒙脱土分散于去离子水中, 浸泡 12 h, 低速离心 6 min 后去除底部粒径大于 $2 \mu\text{m}$ 的固体颗粒, 保留上层悬浊液。将上层悬浊液再次离心 15 min ($5\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 后去除上清液, 将底部的蒙脱土置于干净培养皿中放置于烘箱中烘干 (50°C), 研磨后制得提纯的蒙脱土。将上述提纯后

采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、Zeta 电位 (Zeta-potential)、扫描电镜 (SEM) 以及氮气吸脱附 (N_2 -BET) 等分析手段对改性材料进行表征。以实验室配制的含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 土壤模拟实际污染土壤研究 HDTMA 改性蒙脱土对土壤中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的稳定化效果与机制, 并对反应主要影响因子进行甄别。

1 材料与方法

1.1 实验材料

天然蒙脱土购于中国内蒙, 主要成分为蒙脱石 ($> 90\%$), 其阳离子交换容量 (CEC) 为 $62 \text{ mmol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 比表面积为 $63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。主要化学成分的质量分数为: 61.54% SiO_2 、19.88% Al_2O_3 、2.08% Fe_2O_3 、3.96% MgO 、2.8% CaO 、0.02% Na_2O 和 0.32% K_2O 。

HDTMA ($> 99\%$) 购于上海凌峰化学试剂公司; 氯化钠 (NaCl)、冰乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$)、硝酸银 (AgNO_3)、铬酸钾 (K_2CrO_4) 均为分析纯试剂, 购于国药集团。实验用水为去离子水。

将土壤样品 (一般不少于 500 g) 混匀后, 用四分法缩分至 100 g。缩分后的土样经自然风干后, 除去土样中石子和动植物残体等异物。研压后通过 2 mm 尼龙筛 (除去 2 mm 以上的沙砾) 获得均匀分散的土壤原样。测试土壤理化性质如表 1 所示。

的蒙脱土浸没于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液中, 在搅拌的情况下进行离子交换反应, 18 h 后离心分离出固体颗粒, 重复上述过程 3 次。用蒸馏水多次洗涤以去除蒙脱土表面的氯离子 (用硝酸银溶液检测滤液判断蒙脱土表面的氯离子是否洗净), 最后在 60°C 下烘干研磨, 获得钠基蒙脱土。分别按蒙脱土 CEC 的 50%、75%、100%、125%、150%、175% 和 200% 称取 HDTMA 溶于水 (浓度不超过其临界胶束浓度) 配成溶液, 然后分别加入一定量的钠基蒙脱土, 振荡混匀 18 h, 经过离心、水洗、烘干、研磨后, 制得不同的 HDTMA 改性蒙脱土, 分别标记为: H0.5、H0.75、H1.0、H1.25、H1.5、H1.75、H2.0。

1.3 表征 HDTMA 改性蒙脱土

FT-IR (Thermo Electron corporation Nicolet 380 型) 谱图采集范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 探测器为 DTGS 探测器, 测试温度为室温 ($\sim 25^\circ\text{C}$), 相对湿度为 $35\% \sim 45\%$. 采用 XRD (日本理学 D/MAX2500) 对样品进行物相分析; 测试条件如下: 辐射源为铜靶, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA ; 2θ 扫描范围 $1^\circ \sim 30^\circ$, 扫描速度 $(2\theta) 2^\circ/\text{step}$, DS/SS 可变狭缝; 样品测试温度为室温 ($\sim 25^\circ\text{C}$), 相对湿度在 $50\% \sim 60\%$ 之间. 采用 SEM (日立 S-4800) 观察蒙脱土的微观表面形貌; 样品在粉末状态下涂在导电胶上, 经过喷金处理后, 放于样品台 (五轴马达驱动) 进行扫描. 采用 Zeta 电位分析仪 (英国马尔文 Nano-ZS) 测定蒙脱土的表面电性与电位; 预先将一定量的样品材料于 5 mL 离心管中, 加入 3 mL 蒸馏水后, 超声分散 10 min , 测量的粒度范围在 $0.3 \sim 10000 \text{ nm}$ 之间. 采用氯化铵-乙酸铵交换法检测蒙脱土改性前后表面可交换的阳离子的数量. 采用比表面孔径测定仪 (Surface Area and Porosimetry System, N_2 -BET, Micromeritics ASAP2010N 型) 对样品进行分析.

1.4 毒性浸出实验

采用美国环境保护署指定的重金属释放效应评价方法 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 评估改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的稳定化效果. 实验过程: 在 2 g 模拟污染土壤中加入一定量的蒙脱土, 混合均匀后, 加入 0.48 mL 蒸馏水, 再次混合均匀. 在相对湿度为 25% 、温度为 20°C 、无光照的条件下养护一定时间. 参照标准方法, 用 $\text{pH} = 2.88$ 的醋酸溶液作为浸提剂, 按照固液比 (质量体积比) 为 $1:20$ 的条件浸提 18 h . 离心获得的上清液用 Analytik Jena AG 公司的 novAA400 型原子吸收光谱仪 (AAS) 检测其中的 Cr(VI) 浓度. 所有实验设置 3 个平行样.

2 结果与讨论

2.1 HDTMA 改性蒙脱土表征

图 1 为未改性蒙脱土 (H0) 和 H0.5、H1.0、H2.0 的红外光谱. 从中可以发现 4 个蒙脱土样品在指纹区的谱形相似, 蒙脱土的基本结构变化不大^[3]. 相比 H0, 所有有机改性后的蒙脱土样品谱图中出现了 3 处新峰: 1474 、 2928 和 2850 cm^{-1} , 第一个峰对应为 CH_3 的反对称变形振动峰, 后两个对应为 CH_2 的反对称及对称伸缩振动峰, 说明 HDTMA

已成功负载在蒙脱土上^[21]. 另外 H0.5、H1.0 和 H2.0 样品的谱图中上述 3 个峰的峰强度逐渐增强, 说明随着改性反应中的 HDTMA 改性量增加, 改性蒙脱土中 HDTMA 的实际负载量也在逐渐增加.

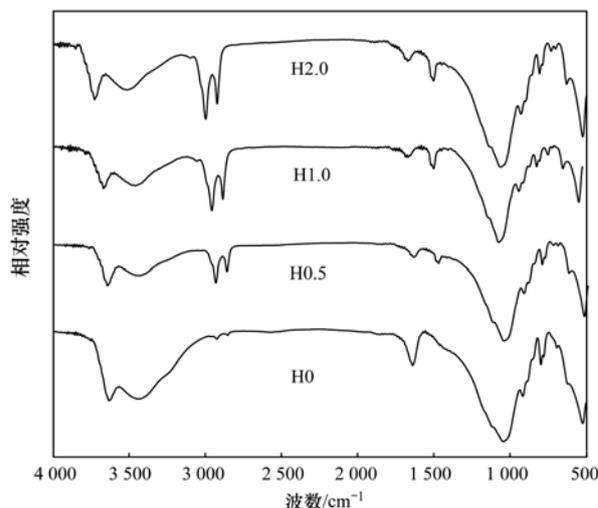


图 1 不同 HDTMA 改性蒙脱土样品的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of differently modified HDTMA-montmorillonites

图 2 为不同 HDTMA 改性蒙脱土的 XRD 图谱 (样品的层间距已在图中标出). 从中可以看出, 随着 HDTMA 改性量的增加, HDTMA 改性后的蒙脱土层间距不断增大, 从最初的 1.25 nm 增加到 2.13 nm , 说明 HDTMA 分子进入了黏土层间, 导致层间距逐渐增加. 蒙脱土每个硅铝单层的厚度为 0.99 nm , 而 H0.5 的层间距为 1.50 nm , 两者之差为 0.51 nm , 这与单个 HDTMA 长链分子的厚度 0.51 nm 相同^[11], 可推测 H0.5 中 HDTMA 是以单层平铺的方式进入层间堆叠的. 当 HDTMA 的改性量为蒙脱土 CEC 的 100% 时 (H1), 层间距变为 2.01 nm , 同理计算可得, 层间实际宽度为 1.02 nm , 正好与两个 HDTMA 分子的厚度相同, 表明此时 HDTMA 可能是以双分子层的形式堆叠在蒙脱土的层间的. 当 HDTMA 的投加量再进一步增加时层间距略有增大, 这可能是因为: ①一部分 HDTMA 分子是通过憎水作用吸附到黏土上, 并没有吸附到黏土层间的离子交换位, 从而不会对黏土层间域造成影响^[22]; ②HDTMA 分子在蒙脱土层间可能形成了一种“伪 3 层”的结构, 即两层分子层部分重叠成 3 层, 其余部分不变^[23]. 因此, 当 HDTMA 投加量较小时, HDTMA 分子以“平躺”的方式进入层间, 随着 HDTMA 投加量的增加, 层间有机分子呈多分子层结构排布, 增大了蒙脱土的层间距.

图 3 为不同 HDTMA 改性蒙脱土扫描电镜照

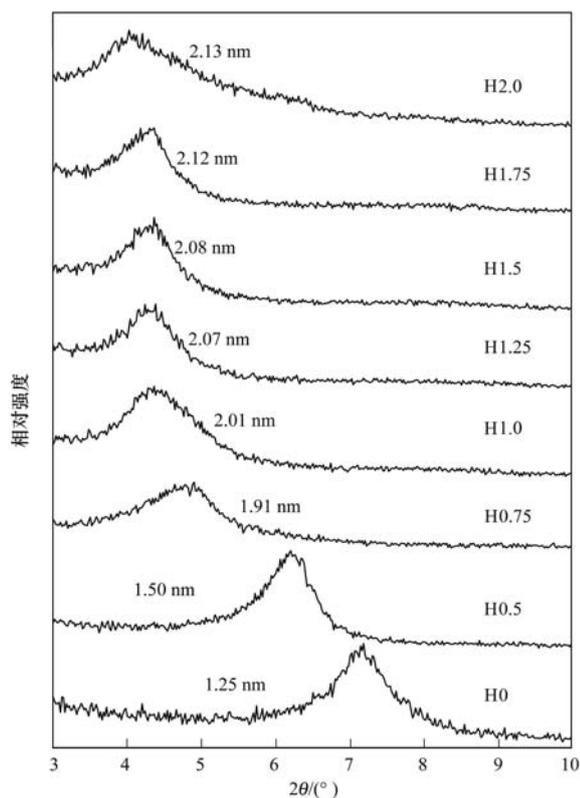


图2 不同 HDTMA 改性蒙脱土样品的 X 射线衍射图

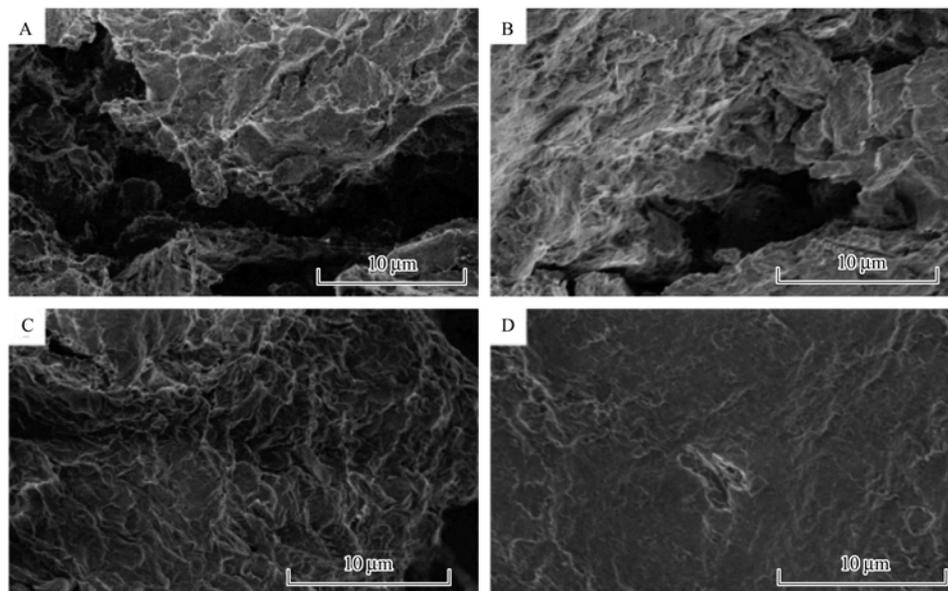
Fig. 2 XRD patterns of differently modified HDTMA-montmorillonites

片. 随着 HDTMA 投加量的逐渐变大, 蒙脱土颗粒表面由初始的凹凸不平逐渐变为平整且光滑, 蒙脱土片状结构清晰度减弱(图 3). 初始没有改性的蒙脱土(H0)的表面呈现层状结构, 当 HDTMA 投加量

增加至黏土两倍 CEC 时(H2)时, 其片状结构变得较不明显.

这可能是因为 HDTMA 进入到蒙脱土层间, 使层间距均匀且充分增大, 导致表面粗糙度降低^[24], 且蒙脱土片层外表面的有机长链包覆变多, 导致颗粒边缘较模糊. 另外, 也可能是因为随着 HDTMA 改性量的增加, 黏土颗粒之间的范德华力也相应增加, 使颗粒之间同向连接也更为紧密, 团聚作用更加明显.

HDTMA 改性蒙脱土样品的比表面积及孔径分析结果如表 2 所示. 随着 HDTMA 投加量的增加, 改性蒙脱土的比表面积不断下降, 孔径不断上升. 这可能是由于 HDTMA 进入蒙脱土层间, 占据了蒙脱土的吸附位点, 随着 HDTMA 投加量的增加, 逐渐在层间形成了“伪 3 层”的结构, 导致蒙脱土层间孔道被 HDTMA 挤占, 氮气扩散进入层间域的难度加大, 最终实验测得的蒙脱土比表面积不断下降. 同时, 由于黏土颗粒之间可能发生团聚(图 3D), 随着团聚现象的加强而导致黏土整体比表面积下降. 另一方面, 由上面 XRD 的结果可知, 随着 HDTMA 投加量的增加, 其层间距也逐渐增大. 改性蒙脱土平均孔径的增大可能是由于改性黏土中的有机段嵌入片层间将其片层撑开的结果. 除此之外, 不同黏土单元外表面负载的有机长链也能相互交错连接, 形成新的三维开孔, 从而增加改性蒙脱土的平均孔径^[25].



A. H0; B. H0.5; C. H1.0; D. H2.0

图3 不同 HDTMA 含量的蒙脱土的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of montmorillonites with different HDTMA contents

表 2 不同 HDTMA 改性蒙脱土样品的比表面积及孔径¹⁾

Table 2 Specific surface area and pore size of differently modified HDTMA-montmorillonite

蒙脱土种类	H0	H0.5	H0.75	H1.0
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	38.91	14.43	2.55	1.57
孔径/nm	6.20	11.86	11.97	15.50
蒙脱土种类	H1.25	H1.5	H1.75	H2.0
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1.02	0.64	0.42	/
孔径/nm	16.45	24.01	/	/

1)“/”表示测不出

图 4 显示了不同改性蒙脱土的 CEC 值与 Zeta 电位随 HDTMA 改性量的变化。未改性的蒙脱土 (H0) 的 CEC 为 $62 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随着 HDTMA 改性量的增加, 改性蒙脱土的 CEC 值逐渐减小, 当 HDTMA 改性量增加至初始蒙脱土 CEC 的两倍时 (H2), 其 CEC 测量值已下降为 $9.9 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于 HDTMA 与蒙脱土的相互作用要强于初始的层间金属阳离子, 所以在测量黏土 CEC 值时, HDTMA 相对更难被别的阳离子交换出来^[10]。改性蒙脱土 CEC 值的下降说明表面可交换的金属阳离子被 HDTMA 取代而逐渐变少, 与 FTIR 的分析结果一致。Zeta 电位表征结果表明, 初始没有改性的蒙脱土的电位为 -29.1 mV , 当加入少量的 HDTMA 改性后蒙脱土 (H0.5) 的 Zeta 电位提高到 -15.3 mV , 继续增加 HDTMA 改性量为 H1.0 后, 其 Zeta 电位值开始由负变正, 最后 H2.0 的 Zeta 电位升至 5.59 mV 。这可能是因为随着 HDTMA 投加量的增加, 有机分子开始不以阳离子交换位为唯一吸附中心, 而可以通过其他如范德华力, 离子-偶极作用等方式吸附在黏土表面, 且这部分 HDTMA 分子多以离子态存在于黏土表层, 从而改变黏土颗粒表面电位^[22]。CEC 与 Zeta 的分析结果表明, 随着蒙脱土中 HDTMA 改性量的增加,

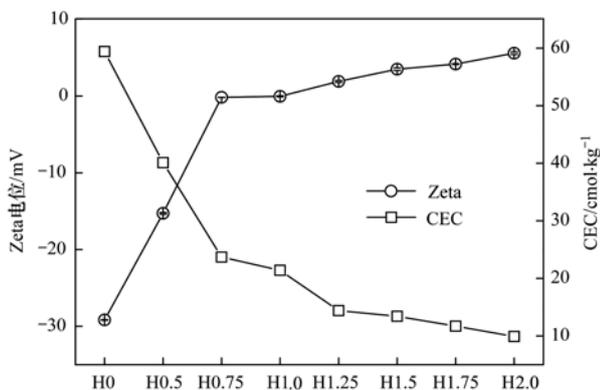


图 4 不同 HDTMA 改性蒙脱土样品的 Zeta 电位和 CEC 值

Fig. 4 Zeta potentials and CEC values of differently modified HDTMA-montmorillonites

负载在蒙脱土上的有机改性分子也在逐渐增多, 导致蒙脱土表面可交换的无机阳离子数不断减少, 且表面所带的负电荷量降低, 最终由带负电变成了带正电。

2.2 HDTMA 改性蒙脱土的稳定化效果评估

为了便于对比不同 HDTMA 改性材料对 Cr(VI) 浓度的模拟污染土壤的稳定化能力, 定义改性材料对土壤 Cr(VI) 的稳定化有效性 $E(\%)$:

$$\text{有效性 } E = (c_0 - c_n) / c_0 \quad (1)$$

式中, c_0 为未加改性蒙脱土的模拟土壤 Cr(VI) 浸出浓度 (即空白浸出浓度), $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_n 为加入改性蒙脱土后模拟土壤的 Cr(VI) 浸出浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。比如, 2 g 初始浓度为 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的模拟 Cr(VI) 污染土样的 Cr(VI) 浸出浓度为 $29.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (c_0), 在加入 H0 并养护 7 d 后, Cr(VI) 浸出浓度为 $28.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (c_n), 则该反应条件下 H0 对土壤 Cr(VI) 的稳定化有效性 $E(\%) = 3.5\%$ 。若加入改性蒙脱土后, 模拟土壤的 Cr(VI) 浸出浓度 (c_n) 低于检测限, 记 $c_n = 0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 则改性材料对土壤 Cr(VI) 的稳定化有效性 $E(\%) = 100\%$ 。

2.2.1 HDTMA 改性量和土壤初始 Cr(VI) 浓度的影响

研究 H0、H0.5、H0.75、H1.0、H1.25、H1.5、H1.75 和 H2.0 对土壤初始 Cr(VI) 浓度分别为 200 、 400 、 600 、 800 和 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的模拟污染土壤的稳定化效果 (土壤样品质量为 2 g , 蒙脱土的质量为 0.2 g , 养护时间为 7 d)。如图 5 所示, H0.5、H0.75、H1.0、H1.25、H1.5、H1.75 和 H2.0 的有效性都高于 H0 的有效性, 即不同 HDTMA 改性蒙脱土对 Cr(VI) 污染土壤的稳定化效果都要优于未改性的蒙脱土。对于初始 Cr(VI) 浓度相同的土壤, 随着蒙脱土 HDTMA 改性量的增加, HDTMA 改性蒙脱土材料对土壤 Cr(VI) 的有效性呈上升趋势。当初始 Cr(VI) 浓度为 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的土壤与未改性蒙脱土 (H0) 养护 7 d 后, 材料有效性为 3.5% , 而在相同的反应条件下投加 H0.5、H0.75、H1.0、H1.25、H1.5、H1.75 和 H2.0 后, 材料有效性分别提高为 7.9% 、 26.7% 、 36.3% 、 75.7% 、 89.5% 、 93.7% 和 99.7% 。值得注意的是当 HDTMA 改性量大于 100% 蒙脱土 CEC 时, 改性材料对 Cr(VI) 的稳定化效果得到大幅提升。例如, 当蒙脱土 HDTMA 改性量由 75% CEC 提高为 100% CEC 后, 改性蒙脱土对 Cr(VI) 的有效性提高了 35.9% (从 $E_{\text{H0.75}} = 26.7\%$ 升高为 $E_{\text{H1.0}} = 36.3\%$), 而当蒙脱土 HDTMA 改性量

由 100% CEC 提高为 125% CEC 后,改性蒙脱土对 Cr(VI) 的有效性则提高了 108.7% (从 $E_{H1.0} = 36.3\%$ 升高为 $E_{H1.25} = 75.7\%$)。本实验中其他浓度的含 Cr(VI) 土壤反应也都存在上述现象。这可能与改性蒙脱土的 Zeta 电位有关。当 HDTMA 改性量在 0% ~ 100% 蒙脱土初始 CEC 的范围内时,虽然随着 HDTMA 改性量的增大改性蒙脱土的表面负电量逐渐减小,但黏土依然带有负电。当 HDTMA 改性量超过 100% 时,如 H1.25,其 Zeta 电位开始由负变正(图 4),能够大幅提高改性蒙脱土对 Cr(VI) 的静电吸附。

随着初始土壤 Cr(VI) 浓度的增加,HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的有效性呈下降趋势。例如:初始 Cr(VI) 浓度分别为 200、400、600、800 和 1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的模拟污染土壤与 H1.0 养护 7 d 后,其有效性依次下降为 90.9%、54.2%、36.3%、32.4% 和 21.1%。这说明实验条件下改性蒙脱土对 Cr(VI) 的稳定化吸附效果有限,但是对于初始 Cr(VI) 浓度小于 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土壤,改性蒙脱土都能获得理想的稳定化效果。

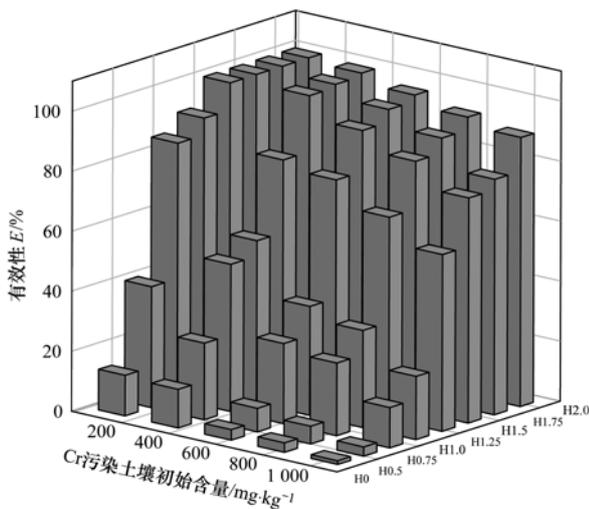


图 5 不同 HDTMA 改性材料有效性随蒙脱土 HDTMA 改性量和土壤初始 Cr(VI) 的变化

Fig. 5 Material effectiveness of HDTMA-montmorillonites as functions of different HDTMA dosage and various initial soil Cr(VI) concentrations

2.2.2 HDTMA 改性蒙脱土投加量影响

图 6 显示了 HDTMA 改性蒙脱土的不同投加量对污染土壤 Cr(VI) 有效性的影响。实验土样重量为 2 g,初始 Cr(VI) 浓度为 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在养护 7 d 以后 HDTMA 改性蒙脱土材料对土壤 Cr(VI) 的有效性都随着 HDTMA 改性蒙脱土投加量的增加而增加。对于不同 HDTMA 改性量改性的蒙脱土其趋势一

致。以 H1.25 为例,当改性蒙脱土的投加量为 0.05 g 时,材料有效性为 28.06%;当改性蒙脱土的质量分别增加为 0.1、0.2、0.4 和 1.0 g 时,在其他条件都不变的情况下,材料的有效性分别增加为 42.30%、78.96%、87.36% 和 95.30%。另外,对于低改性量的蒙脱土来说(如 H0.5 和 H0.75,活性较差),当投加量超过 0.6 g 之后,继续增加其投加量材料有效性变化较小;而对于改性量较高的蒙脱土来说(如 H1.5,稳定化活性较好),随着投加量的增加,材料有效性在不断增加,很快便稳定在 95.03% 左右。这说明在一定养护时间内,改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的吸附量是有限的,改性蒙脱土的最终稳定化效果并不一直随改性蒙脱土投加量的增加而线性提高,可以推测如果提高土壤 Cr(VI) 初始浓度,H1.5 也可能会出现类似 H0.5 和 H0.75 的情况。

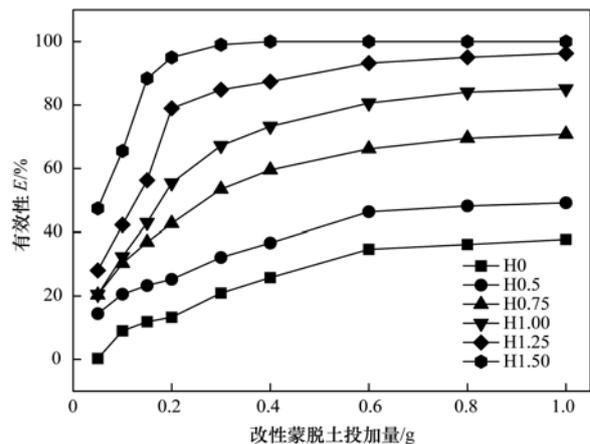


图 6 不同 HDTMA 改性材料有效性随改性材料投加量的变化
Fig. 6 Material effectiveness of HDTMA-montmorillonites as function of different dosage of HDTMA

2.2.3 养护时间影响

用 0.2 g 改性蒙脱土与 2 g 初始 Cr(VI) 浓度为 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染土样研究了不同养护时间对 HDTMA 改性材料有效性的影响。如图 7 所示,实验所选用的 5 种改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的稳定化效率都随着养护时间的增加而增加,且 HDTMA 改性蒙脱土材料对土壤中 Cr(VI) 污染的有效性随养护时间的增加呈近乎线性上升。以 H1.25 为例,添加 HDTMA 改性蒙脱土并养护 1 d 后,其对 Cr(VI) 的有效性为 53.3%,经过 7 d 的养护之后材料有效性增加为 78.4%,养护 22 d 之后有效性增加为 90.1%。图 7 中 5 种不同 HDTMA 改性量的蒙脱土材料对 Cr(VI) 的有效性随时间变化趋势表现为 5 条近似平行的趋势线,再次证明了如前所述的改性

蒙脱土的稳定化效果随蒙脱土 HDTMA 改性量的增加而提升,此外还表明改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的稳定化作用主要是由吸附造成,且在本实验条件内吸附量尚未达到饱和,随时间的延长而增加^[26].

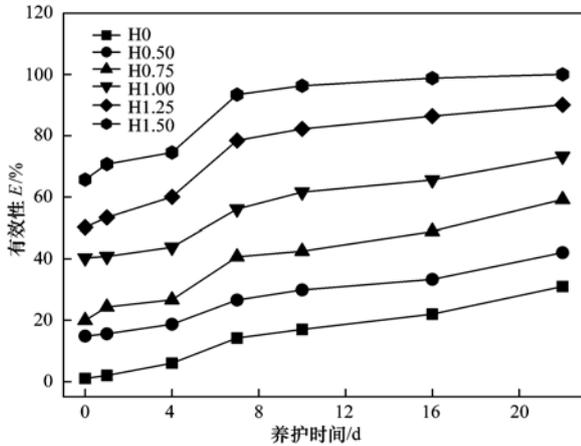


图7 不同 HDTMA 改性材料有效性随养护时间的变化
Fig. 7 Material effectiveness of HDTMA-montmorillonites as function of different incubation time

2.3 HDTMA 改性蒙脱土作用机制

一般认为黏土类矿物材料对重金属的吸附作用主要包括交换性吸附和非交换性吸附作用两种^[27]. 交换吸附属于静电作用,一般情况下它主要决定于黏土所带的电荷量^[28],电荷量则主要取决于晶体结构中不等价离子的类质同象置换与表面负载物质的特性. 由于在蒙脱土晶体结构中广泛存在着不等价

离子间的类质同象置换,使其带有一定量的表面净负电荷,这部分负电荷会通过静电作用吸附重金属阳离子. 另外,改性黏土表面负载物质所带电荷也会通过静电作用吸附重金属离子. 两者的共同作用就是通常所称的交换吸附^[29]. 非交换性吸附作用一般是指物理吸附作用,是以分子间作用力为基础的吸附作用,物理吸附与吸附剂表面的有效吸附面积有关^[30].

如图 8 所示,初始未改性的蒙脱土层间饱和的均为钠离子,随着 HDTMA 改性量的增加,钠离子逐渐被 HDTMA 取代. 由于 HDTMA 是一种长链的有机分子,当其在层间附着量逐渐增加时,它会以“平躺”、“双层”以及“伪 3 层”的方式填充在层间,导致蒙脱土层间距从初始的 1.25 nm 增加为 2.13 nm (图 2). 但是,随着 HDTMA 改性量的增加,在制备过程中改性蒙脱土之间可能形成较强的相互作用力(主要可能包括憎水性作用力和范德华力),进而导致改性黏土颗粒更容易团聚,减少其有效表面积^[31];而且,由于 HDTMA 在层间的致密填充也可能占据蒙脱土层间域的大量有效面积^[24];所以即便蒙脱土层间距有所增加,但最终改性蒙脱土的表面面积由最初的 $38.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减少为 $0.42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 另一方面,随着 HDTMA 改性量从初始蒙脱土 CEC 的 0% 增加至 125% 时,改性蒙脱土的表面 Zeta 电位由 -29.1 mV 变为 5.9 mV ,而且 Zeta 电位由负变正刚

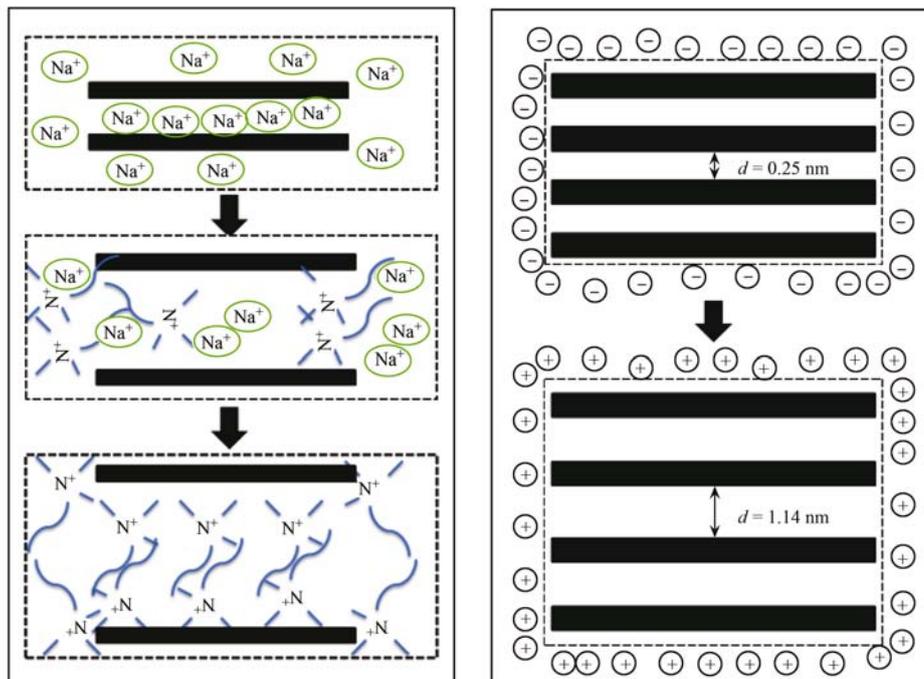


图8 HDTMA 改性蒙脱土结构性质变化示意

Fig. 8 Schematic of HDTMA-montmorillonites structural changes

好发生在 HDTMA 改性量从 100% 增加为 125% 初始蒙脱土 CEC 时(图 4)。这可能是因为随着 HDTMA 投加量的提高,一部分的 HDTMA 会通过范德华力和疏水作用开始以“尾-尾”的方式吸附在改性蒙脱土上。这部分“尾-尾”结合的 HDTMA 分子的 N 基团暴露在黏土外表面,最终导致改性蒙脱土的表面带正电^[22]。

综上,随着 HDTMA 改性量的增加;改性蒙脱土的比表面积下降,可供 Cr(VI) 吸附的有效位点减少,减弱了单纯的物理吸附作用;改性蒙脱土的表面电性由负变正,对阴离子型的 Cr(VI) 而言,静电吸附却得到增强。实验结果表明随着 HDTMA 改性量的增加改性蒙脱土的稳定化效果逐渐提升(图 5),这说明改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的稳定化效果主要来自于 HDTMA 改性后大幅提升的交换性吸附作用。

3 结论

(1)随着 HDTMA 改性量从初始黏土 CEC 的 0% 增加至 200%,改性蒙脱土层间距由 1.25 nm 增加至 2.13 nm,蒙脱土片状结构清晰度减弱,比表面积由 $38.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小为 $0.42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,ZETA 电位由 -29.1 mV 变为 5.9 mV ,CEC 由 $62 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减小为 $9.9 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2)当土壤初始污染浓度减小、改性蒙脱土投加量增加、养护时间延长以及改性蒙脱土 HDTMA 改性量增加时,改性蒙脱土材料对土壤 Cr(VI) 的有效性随之增大,土壤中 Cr(VI) 稳定化程度变强。

(3)随着 HDTMA 改性量的增加,改性蒙脱土对 Cr(VI) 的非交换吸附作用减弱,交换吸附作用增强,稳定化效果主要来自于大幅提升的交换性吸附作用。

参考文献:

- [1] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. *Environment Science & Technology*, 2015, **49**(2): 750-759.
- [2] 张小敏,张秀英,钟大洋,等. 中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 692-703.
- [3] 国土资源部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J]. *资源与人居环境*, 2014, (4): 26-27.
- [4] 王旌,罗启仕,张长波,等. 铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(10): 4036-4041.
- [5] 柳云龙,章立佳,韩晓非,等. 上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 599-605.
- [6] Dogan N M, Kantar C, Gulcan S, *et al.* Chromium (VI) bioremoval by *Pseudomonas* bacteria: role of microbial exudates for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination [J]. *Environment Science & Technology*, 2011, **45**(6): 2278-2285.
- [7] Zhang H K, Lu H, Wang J, *et al.* Cr(VI) reduction and Cr(III) immobilization by *Acinetobacter* sp. HK-1 with the assistance of a novel quinone/graphene oxide composite [J]. *Environment Science & Technology*, 2014, **48**(21): 12876-12885.
- [8] 赵述华,陈志良,张太平,等. 稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1548-1554.
- [9] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(1): 215-225.
- [10] 杨柳燕,府秋琴,蒋丽娟,等. HDTMA 改性蒙脱土的稳定性[J]. *环境科学*, 2002, **23**(2): 87-91.
- [11] Wang C C, Juang L C, Lee C K, *et al.* Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, **280**(1): 27-35.
- [12] Jacobs J D, Koerner H, Heinz H, *et al.* Dynamics of alkyl ammonium intercalants within organically modified montmorillonite: dielectric relaxation and ionic conductivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(41): 20143-20157.
- [13] 何宏平,郭九皋,朱建喜,等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, **20**(4): 573-578.
- [14] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(19): 6698-6723.
- [15] Lothenbach B, Furrer G, Schulin R. Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds [J]. *Environment Science & Technology*, 1997, **31**(5): 1452-1462.
- [16] Abou-El-Sherbini K S, Hassanien M M. Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 654-661.
- [17] Erdemoğlu M, Erdemoğlu S, Saytlkan F, *et al.* Organofunctional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property [J]. *Applied Clay Science*, 2004, **27**(1-2): 41-52.
- [18] Tuzen M, Melek E, Soylak M. Celtek clay as sorbent for separation-preconcentration of metal ions from environmental samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 597-603.
- [19] He H P, Frost R L, Bostrom T, *et al.* Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading [J]. *Applied Clay Science*, 2006, **31**(3-4): 262-271.

- [20] Krishna B S, Murty D S R, Prakash J B S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate[J]. *Applied Clay Science*, 2001, **20**(1-2): 65-71.
- [21] Andini S, Cioffi R, Montagnaro F, *et al.* Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2006, **31**(1-2): 126-133.
- [22] 曹西华, 宋秀贤, 俞志明, 等. 有机改性粘土去除赤潮生物的模式研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(8): 1522-1530.
- [23] De Paiva L B, Morales A R, Díaz V F R. Organoclays: properties, preparation and applications [J]. *Applied Clay Science*, 2008, **42**(1-2): 8-24.
- [24] He H P, Duchet J, Galy J, *et al.* Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **288**(1): 171-176.
- [25] 张增志, 杜红梅, 杨春卫, 等. 柱撑蒙脱土的真空脱氢炭化及孔结构变化研究[J]. *材料工程*, 2014, (11): 79-84.
- [26] 郑雅芹, 王毅力, 卢佳, 等. 粘土颗粒吸附直接染料的分形特征[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(4): 634-646.
- [27] Abollino O, Aceto M, Malandrino M, *et al.* Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. effect of pH and organic substances[J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1619-1627.
- [28] 王慎阳, 饶伟, 王代长, 等. 蒙脱土、高岭土和针铁矿对 DNA 吸附与解吸特征[J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1736-1743.
- [29] Gupta S S, Bhattacharyya K G. Adsorption of metal ions by clays and inorganic solids[J]. *RCS Advance*, 2014, **4**(54): 28537-28586.
- [30] Barbier F, Duc G, Petit-Ramel M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite: water interface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, **166**(1-3): 153-159.
- [31] He H P, Ray F L, Zhu J X. Infrared study of HDTMA + intercalated montmorillonite [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, **60**(12): 2853-2859.

CONTENTS

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

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 15, 2016

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行