

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O₃ 浓度变化 王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)

南京北郊黑碳气溶胶的来源解析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何镓祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)

电镀厂周边大气 PM₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价 赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)

广西玉林市大气 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析 黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)

青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)

大气环境分区管理: 以广东省为例 杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)

基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例 温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁潇蕾, 苗松 (57)

基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 模拟 王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)

程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策 陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)

陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)

天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价 张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)

西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响 王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)

以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)

黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险 姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)

淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征 周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)

磷酸盐对铁锰复合氧化物膜去除地表水中氨氮的影响 卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)

K₂S₂O₈ 强化 g-C₃N₄ 薄膜光电催化降解 Cu(CN)₂ 并同步回收 Cu 党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)

以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B 蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)

氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)

铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)

水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)

阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响 任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)

典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征 赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)

水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响 许雯佳, 戚小英 (202)

环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性 戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)

AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟 曹特特, 王林, 李咏梅 (219)

磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)

碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)

容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响 吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)

DNBF-O₃-GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物 钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)

交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)

纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响 周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)

高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用 韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)

浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析 刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)

去除城市生活污水中有机络合态金属强化其厌氧生物制气 卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)

污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价 王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)

初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH₄ 和 N₂O 通量日变化特征 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)

3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响 武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)

有机替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N₂O 排放的影响 侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)

拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³C-CO₂ 脉冲标记 陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)

陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征 兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)

不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君, 王向前, 刘扬 (348)

秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响 徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)

县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估 李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)

基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测 曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)

沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)

磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)

控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响 封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)

典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异 李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)

松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征 张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)

硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响 代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)

长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响 王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)

海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较 张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈焯, 付璐璐, 王勋功 (438)

鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系 袁丽娟, 廖且根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)

畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征 张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)

烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响 章骅, 于思源, 邵立明, 何晶晶 (467)

《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响

任爽¹, 孟昭福^{1,2*}, 王腾¹, 张洋¹, 田凯¹, 刘伟^{1,3}, 闫东旭¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 杨凌 712100; 3. 新疆工程学院化学与环境工程系, 乌鲁木齐 830091)

摘要: 以膨润土(BT)为基质, 采用共沉淀法制备负载 Fe_3O_4 的磁性膨润土(MBT), 在两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰(BS-MBT)的基础上, 以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)/阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)为复配修饰剂, 通过湿法分别制备 2 种两性复配修饰磁性膨润土(BS-CT-MBT/BS-SDS-MBT), 采用扫描电镜、X-射线衍射、热重、红外光谱对样品进行表征, 测定磁性、比表面积和孔容等性质, 通过批处理实验法对比两性复配修饰磁性膨润土对苯酚的吸附. 结果表明, 两性复配修饰膨润土具有良好的磁分离性能. 与 BS-MBT 相比, BS-CT-MBT 的 C、N 质量分数增大, 复配修饰剂质量分数增加, 孔容和比表面积减小, BS-SDS-MBT 的 C、N 质量分数减小, 复配修饰剂质量分数减少, 孔容减小, 比表面积增大. 在 pH 6.0 的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中各修饰剂的解吸率低于 9%. 各土样对苯酚的等温吸附数据符合 Henry 模型, 以分配吸附为主, 吸附量顺序为 BS-CT-MBT > BS-MBT > BS-SDS-MBT > BT > MBT, 修饰剂质量分数是影响苯酚吸附的决定性因素, CTMAB 提升土样吸附苯酚能力的效果高于 SDS.

关键词: 磁性; 膨润土; 表面活性剂; 表面特征; 苯酚; 吸附

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0187-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706227

Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol

REN Shuang¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, WANG Teng¹, ZHANG Yang¹, TIAN Kai¹, LIU Wei^{1,3}, YAN Dong-xu¹

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

Abstract: Magnetic bentonite is modified by an amphoteric surfactant (dodecyl dimethyl betaine, BS-12), then modified by a cationic surfactant (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, CTMAB) and anionic surfactant (Sodium lauryl sulfonate, SDS). Amphoteric-cationic modified magnetic bentonite (BS-CT-MBT) and amphoteric-anionic modified magnetic bentonite (BS-SDS-MBT) are obtained. Structural identification of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyses (TG), Fourier transform infrared spectra (FTIR), and vibrating sample magnetometer (VSM). The carbon-nitrogen content, specific surface area, and pore volume were also evaluated. Batch isotherm studies were conducted to evaluate the sorption of phenol. The results show that BS-CT-MBT and BS-SDS-MBT can be separated by magnetic separation. The carbon content-nitrogen content and content of surfactants of the BS-CT-MBT increase, while surface area and pore volume decrease compared to those of BS-MBT. Compared with BS-MBT, the carbon-nitrogen content, content of surfactants, and pore volume of BS-SDS-MBT are decreasing and surface area is increasing. The desorption rate of the surfactants is less than 9% at pH 6.0 and in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution. The Henry equation is the optimal description for the phenol sorption isotherms, implying a partitioning sorption process. The amount of phenol sorption follows the order: BS-CT-MBT > BS-MBT > BS-SDS-MBT > BT > MBT, which significantly correlates with the variation of the content of surfactant. Amphoteric magnetic bentonites modified by CTMAB have better absorption performance for phenol than those modified by SDS.

Key words: magnetic; bentonite; surfactant; characterization; phenol; sorption

水体有机污染严重威胁人体健康^[1], 吸附法去除水中有机污染的方法具有效率高、操作简便且成本低的特点^[2-4]. 常用的吸附剂有活性炭^[5]、生物材料^[6]和黏土矿物^[7]等, 从吸附剂成本的角度来看, 储量丰富价格低廉的黏土矿物吸附剂更具应用前景. 膨润土是自然界储量丰富的典型 2:1 型黏土

矿物, 因具有较大的比表面积和较高的阳离子交换

收稿日期: 2017-06-22; 修订日期: 2017-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271244); 陕西省重点研发计划项目(2017SF-385)

作者简介: 任爽(1990~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境污染修复, E-mail: rrsfly@163.com

* 通信作者, E-mail: zfmeng1996@263.net

量,常被用于吸附水体中的污染物^[8,9]。但膨润土颗粒在水中具有较高的分散性,不易于固液分离。近年来有学者指出,将具有磁性的铁氧化物颗粒引入膨润土等黏土矿物中,可通过外加磁场实现固液有效分离^[10-12]。但这些磁性黏土矿物对疏水有机污染物的吸附量仍然较低,采用有机修饰的方法提高磁性黏土矿物对疏水有机污染物的吸附量是一个有效途径。

有研究表明,利用阳离子表面活性剂^[13]、阴离子表面活性剂^[14]和两性表面活性剂^[15]对黏土矿物修饰均可以提高对有机物的吸附能力。两性表面活性剂对黏土矿物进行修饰后能达到对疏水性的有机物和亲水性的重金属离子的良好同时吸附能力^[15,16],这为修复水体有机、重金属复合污染提供了有效途径。但同时研究发现单一两性表面活性剂修饰黏土矿物对有机物吸附与阳离子修饰黏土矿物比较还存在一定差距,因此通过两性复配修饰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能力,已有的两性表面活性剂与其他类型复配修饰的黏土矿物在有机物的吸附方面的研究已经取得了比单一更好的结果^[17]。经修饰后的黏土矿物的比表面积^[18]、有机碳^[19]等特征均发生了改变,这些表面特征的差异性影响对污染物的吸附能力。目前对两性表面活性剂与其他类型表面活性剂复配修饰黏土矿物的表面特征研究已有研究报告,而对不同类型的两性复配修饰磁性膨润土的组成和表面特征以及对有机物的吸附能力对比研究目前尚未见到报道。

本文以膨润土为基质,通过共沉淀法制备了磁性膨润土,在两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)修饰磁性膨润土的基础上,分别以两种不同电荷特征的复配修饰剂,阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)对其进行复配修饰,对比表面特征并通过批处理法对比其对苯酚的等温吸附特征,目的在于探明不同类型两性复配修饰磁性膨润土的表面特征及对苯酚的吸附能力,旨在为推进有机修饰磁性膨润土在处理有机废水的实际应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

膨润土购自河南信阳,蒙脱石质量分数 88.6%,阳离子交换量(CEC)为 1 003.32

mmol·kg⁻¹。

两性修饰剂:十二烷基二甲基甜菜碱[BS-12, C₁₂H₂₅N(CH₃)₂CH₂COO,质量分数 30%],分析纯,购自天津兴光助剂厂;阳离子复配修饰剂:十六烷基三甲基溴化铵[CTMAB, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr],化学纯,购自阿拉丁试剂有限公司;阴离子复配修饰剂:十二烷基磺酸钠(SDS, C₁₂H₂₅SO₃Na)化学纯,购自阿拉丁试剂有限公司。

FeCl₂·4H₂O、FeCl₃·6H₂O、NaOH、苯酚为分析纯,购自天津天力化学试剂有限公司。

1.2 两性修饰磁性膨润土的制备及表征

以膨润土(BT)为基质,采用共沉淀法制备磁性膨润土(MBT),测定阳离子交换量(CEC),并按 100% CEC 采用湿法制备两性修饰磁性膨润土^[20],记为 BS-MBT。再分别按 100% CEC 称取 CTMAB 或 SDS,加入 BS-MBT 于 40℃ 搅拌 3 h 后,用磁铁分离出磁性物质,去离子水洗涤产物 3 次,60℃ 烘干,以玛瑙研钵研磨成粉末状,过 φ 0.25 mm 土壤筛后备用,两性-阳离子、两性-阴离子复配修饰磁性膨润土分别记为 BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT。

采用 HITACHI S4800 扫描电镜(SEM)观察样品表面形貌;Lakeshore 665 振动样品磁强计(VSM)测定磁力曲线;日本理学 D/max 2200 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)测定晶体结构;Elementar Vario Macro 元素分析仪进行 C、N 含量分析;岛津 DTG-60A 差热热重同步分析仪进行热分解研究;Nicolet 5DX 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)进行样品有机官能团鉴定;V-Sorb 2800P 比表面积分析仪测定比表面积和孔容。

1.3 苯酚吸附及修饰剂稳定性

本研究以 BT、MBT、BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 为供试土样,采用批量平衡法进行吸附实验。苯酚质量浓度设为 0、5、10、20、50、100、200、300、400 和 500 mg·L⁻¹ 共 10 个梯度,pH 6.0,温度 30℃,背景溶液 0.1 mol·L⁻¹ NaCl。

实验分别准确称取 0.400 0 g 的供试土样于塑料离心管中,加入 40 mL 预先调节好 pH 和离子强度的不同浓度的苯酚溶液,振荡 12 h 后,外加磁场使固液分离,上清液过 0.45 μm 滤膜,取苯酚初始质量浓度为 0 mg·L⁻¹ 的样品,测定中上清液中各修饰剂浓度,其他各样品测定上清液中苯酚浓度。

上清液中 BS-12 采用金橙 II 分光光度法^[21]测定,CTMAB 采用两相滴定法^[22]测定,SDS 采用亚甲基蓝分光光度法^[23]测定(测定前经离子交换树脂分

离). 苯酚浓度采用 Mapada UV-3200 紫外分光光度计测定,以差减法[式(1)]计算对苯酚的吸附量. 实验平行进行 2 次.

1.4 数据处理

供试土样对苯酚的平衡吸附量按式(1)计算.

$$q = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

式中, c_0 为苯酚初始浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), c_e 为苯酚平衡浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(mL), m 为土样质量(g), q 为土样对苯酚的平衡吸附量($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

根据吸附等温线的变化趋势选择 Henry 等温式^[24]进行拟合,如式(2).

$$q = Kc_e \quad (2)$$

式中, q 和 c_e 定义同上, K 为苯酚在供试土样与溶液中的分配系数,即吸附质与固相吸附剂表面的结合能力.

运用 SPSS 软件,采用 Pearson 相关系数法分析分配系数 K 值与碳质量分数、氮质量分数、修饰剂失重率、比表面积、孔容、饱和磁化强度等特征参数之间的相关关系.

2 结果与讨论

2.1 土样的表面特征分析

2.1.1 SEM

4 种土样的 SEM 照片如图 1 所示,MBT 片层结构疏松且棱角分明,膨润土的层状表面上负载了粒径约为 25 ~ 50 nm 的 Fe_3O_4 颗粒;经过两性和复配修饰后的 BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 的外观形貌与 MBT 相比膨润土片层结构边缘棱角模糊,这与膨润土片层表面包覆有机碳链有关^[18]; BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 与 BS-MBT 之间差异不大.

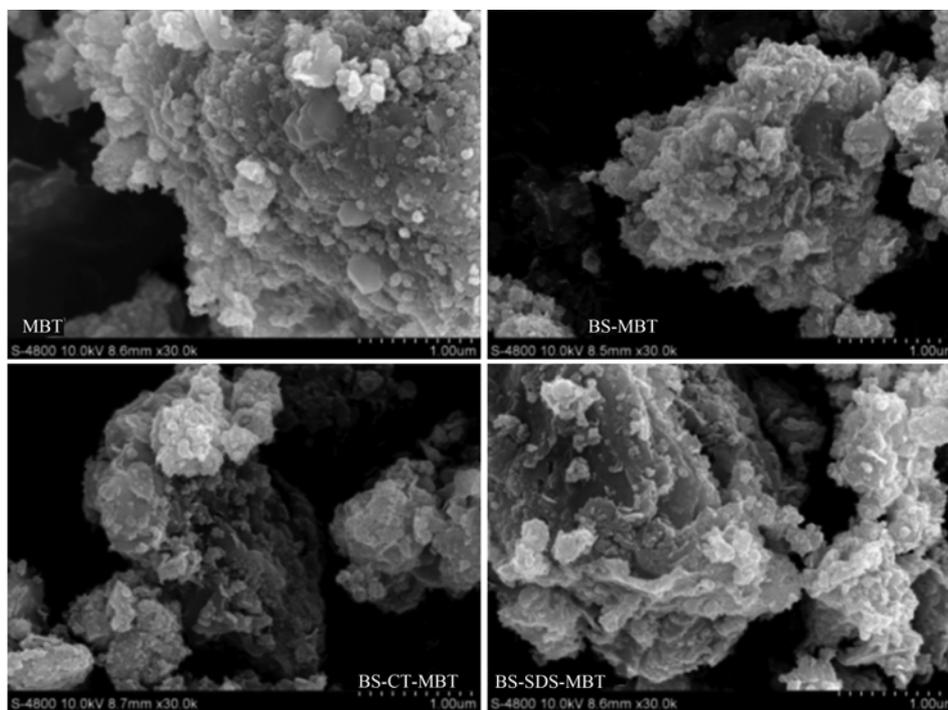


图 1 磁性膨润土及两性、两性-复配磁性膨润土的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT and BS-SDS-MBT

2.1.2 VSM

4 种土样的磁滞曲线结果见图 2, 4 种土样的磁滞回线均无磁滞环,具有超顺磁性,MBT 的饱和磁化强度为 $36.40 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,经两性修饰后磁性略有降低,BS-MBT 的饱和磁化强度为 $33.48 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 的饱和磁化强度与 BS-MBT 相比又分别下降了 18.3% 和 3.6%,但依然能通过外加磁场实现分离回收^[25].

2.1.3 XRD

各土样的 XRD 图谱如图 3 所示,引入 Fe_3O_4

后,膨润土所占比例较低,MBT 中的膨润土的衍射峰变弱, d_{001} 晶面衍射峰消失,而出现较强的 Fe_3O_4 衍射峰 (2θ 为 30.38° 、 35.64° 、 43.24° 、 57.30° 、 62.80°),证明引起饱和磁化强度变化的物质为具有良好的尖晶石结构的 Fe_3O_4 颗粒^[26]; BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 的衍射峰位和 MBT 基本一致,经 BS-12 和 CTMAB/SDS 复配修饰后土样的晶型结构未发生明显改变.

2.1.4 C、N 元素质量分数

表 1 为供试土样的 C、N 元素质量分数和碳氮

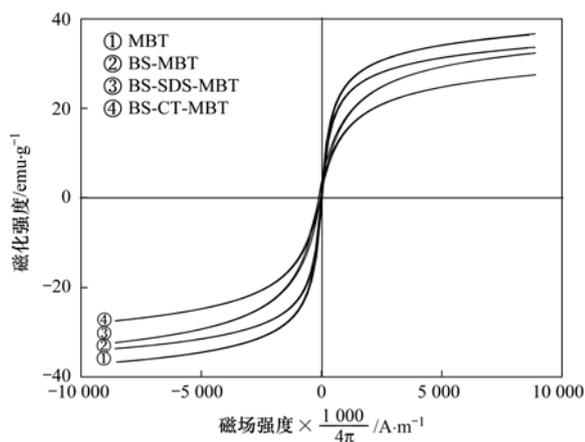


图2 磁性膨润土及两性、两性复配修饰土的磁滞曲线

Fig. 2 Hysteresis loops of MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT and BS-SDS-MBT

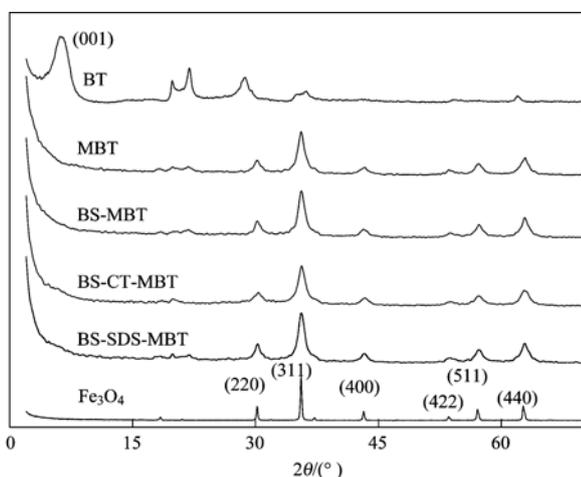


图3 各土样的X射线衍射图谱

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of BT, MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT and BS-SDS-MBT

表1 土样的碳质量分数、氮质量分数及各修饰剂质量分数

Table 1 Carbon content, nitrogen content, and surfactant content of BT, MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT and BS-SDS-MBT

土样	碳质量分数 /%	氮质量分数 /%	碳氮比	BS-12 质量分数 /%	CTMAB(SDS) 质量分数/%
BT	0.09	0.08	1.16	—	—
MBT	0.04	0.07	0.57	—	—
BS-MBT	8.03	0.58	13.84	11.34	—
BS-CT-MBT	13.94	0.89	15.69	4.18	17.5
BS-SDS-MBT	5.81	0.28	21.01	5.43	3.72

2.1.5 修饰剂稳定性

根据实验测得在 pH 6.0, 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中修饰剂的解吸量与经 C、N 质量分数计算得到的各修饰剂的实际质量分数, 计算出 BS-MBT 中 BS-12 解吸率为 6.08%, BS-CT-MBT 中 BS-12 和 CTMAB 的解吸率分别为 2.49% 和 2.07%, BS-SDS-MBT 中 BS-12 和 SDS 的解吸率分别为 1.71% 和 8.64%。总体上, 各复配修饰剂解吸率不高, 均小于

9%。从中可知, MBT 中的 C 和 N 元素质量分数与原始 BT 相比有所降低, 是由于磁性物质 Fe₃O₄ 本身不含 C 和 N 元素所致; BS-MBT 的 C 和 N 元素质量分数与 MBT 相比增加, BS-MBT 的碳氮比 (13.84) 与 BS-12 本身的碳氮比 (13.71) 基本吻合, 根据 C 质量分数算出 BS-12 在 BS-MBT 中质量分数为 11.34%。与 BS-MBT 相比, BS-CT-MBT 的 C、N 元素质量分数增大, 碳氮比 (15.69) 居于 BS-12 和 CTMAB (16.29) 之间, 根据 C、N 质量分数计算出 BS-12 和 CTMAB 在 BS-CT-MBT 中质量分数分别为 4.18% 和 17.56%, CTMAB 进一步修饰到磁性膨润土上; 而 BS-SDS-MBT 的 C、N 元素质量分数与 BS-MBT 相比均有所减小, 碳氮比由 BS-MBT 的 13.84 增大到 21.01, 计算得到 BS-12 和 SDS 在 BS-SDS-MBT 中质量分数分别为 5.43% 和 3.72%, 由于 SDS 不含 N 元素, 碳氮比增大说明 SDS 修饰到土样上, 但 C、N 元素质量分数下降证实 SDS 复配修饰对已经修饰到磁性土上的 BS-12 产生了洗脱作用。主要是由于 BS-12 在磁性膨润土上的修饰一方面通过阳离子交换作用修饰在磁性膨润土上, 另一方面与已经修饰的 BS-12 通过疏水键结合, 带有正负电荷的亲水端朝外^[15]。SDS 复配修饰过程中, 与已经修饰在磁性膨润土上的 BS-12 通过疏水碳链的结合, 同时也和磁性膨润土表面以及膨润土上修饰的 BS-12 亲水端的正电荷结合, 而 SDS 分子中带负电的强酸型磺酸基与 BS-12 所带负电荷间具有排斥作用, 使 BS-12 与土样表面的结合能力降低, 造成一定量 BS-12 的洗脱^[27]。

9%。

2.1.6 热重

热重分析结果见图 4, 随测试温度的升高, 土样存在 3 个失重台阶^[28], 第一个失重台阶发生在 30 ~ 200°C, 主要是吸附水和层间水散失^[29]; 第二个失重台阶在 200 ~ 500°C 之间, 主要是修饰剂分解^[30]; 第三个失重台阶在 500 ~ 800°C 区域内, 此时膨润土结构基本解离。

30 ~ 200℃时, BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 的失重率(4.76%、4.58% 和 3.48%) 与 MBT (11.91%) 和 BT (11.32%) 相比有所减小, BS 和 CTMAB/SDS 复配修饰剂使磁性膨润土表面的疏水性增强, 疏水作用促使吸附水和层间水减小。

200 ~ 500℃时, BT 和 MBT 的失重台阶不明显, BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 的失重率呈现出 BS-CT-MBT(18.87%) > BS-MBT(11.90%) > BS-SDS-MBT(10.41%) 的规律, 这主要由 BS-12 和 CTMAB/SDS 氧化烧失所致, CTMAB 与 BS-12 复配修饰增加了土样上的修饰剂所占比例, 而 SDS 与 BS-12 复配修饰后, 土样上的修饰剂质量分数降低, 这与通过 C、N 质量分数变化的规律相一致。200 ~ 300℃的失重台阶为物理吸附在表面的修饰剂烧失, 300 ~ 500℃为插入层间的修饰剂烧失^[31], BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 均出现多级失重台阶, 说明两性性和复配修饰剂不仅修饰到磁性膨润土外表面, 也通过插层修饰到磁性膨润土的层间^[32]。

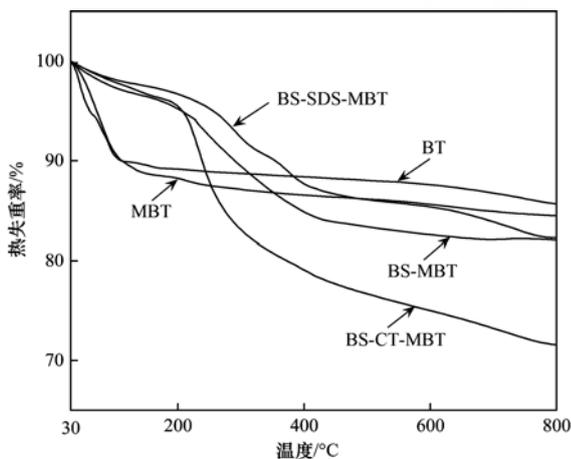


图4 各土样的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of BT, MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT and BS-SDS-MBT

2.1.7 FTIR

各土样 FTIR 分析结果见图 5, 与 BT 相比, MBT、BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 在 572 cm^{-1} 出现 Fe_3O_4 的 $\text{Fe}-\text{O}$ 伸缩振动特征峰, Fe_3O_4 成功负载到膨润土上^[33]; 与 MBT 相比, BS-MBT 在 2924 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2-$ 的反对称和对称伸缩振动吸收峰, 在 1464 cm^{-1} 出现了一 CH_2- 剪式振动峰^[34], 说明长碳链的分子 BS-12 修饰到磁性膨润土上。

CTMAB 在 2918 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 出现窄的一 CH_2- 反对称和对称伸缩吸收峰, BS-CT-MBT 中

$-\text{CH}_2-$ 吸收峰出现在 2921 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} , 相对于 CTMAB 向高波数移动, 相对于 BS-MBT 向低波数发生位移, 说明 BS-CT-MBT 上修饰剂密度增大, 碳链排列变得相对有序^[35]。CTMAB 的甲基与相邻碳链的相互作用在 1488、1473 和 1463 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2-$ 剪式振动峰^[30], 而 BS-CT-MBT 仅在 1469 cm^{-1} 出现一个振动峰, 这是由于 BS 和 CT 复配修饰后, 修饰剂质量分数增大使得碳链间由液态转化为近固态^[35], 剪式振动频率减小。SDS 的一 CH_2- 反对称和对称伸缩吸收峰分别出现在 2919 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} , BS-SDS-MBT 的一 CH_2- 吸收峰分别出现在 2925 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} , 相对 SDS 和 BS-MBT 均向高波数方向移动, 说明 BS-SDS-MBT 的修饰剂变得无序且密度较低^[30]。SDS 在 1468 cm^{-1} 处出现的剪式振动峰, 在复配修饰土上不明显, 可能是由于碳链质量分数降低相互作用小所致。

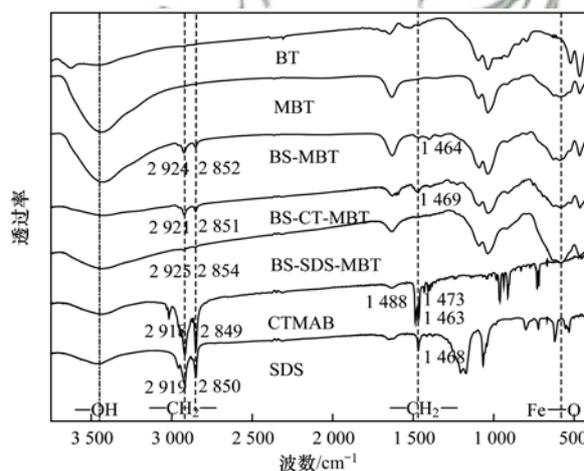


图5 各土样的 FTIR 图谱

Fig. 5 FTIR spectra of BT, MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT, BS-SDS-MBT, CTMAB and SDS

2.1.8 孔容和比表面积

各土样的孔容和比表面积见表 2, Fe_3O_4 的引入改善了膨润土的孔隙结构, 且增大了膨润土的比表面积^[36]。BS-MBT 与 MBT 相比, 孔容和比表面积均减小, 表明 BS-12 通过插层占据了磁性膨润土层间。在 BS-12 修饰基础上, CTMAB 复配修饰使得孔容和比表面积进一步减小, 但 SDS 复配修饰后孔容略有减小, 而比表面积有所增大, 显示出 2 种不同复配修饰剂的不同效应。显然 CTMAB 在 BS-12 修饰的基础上进一步修饰在磁性膨润土层间和外表面^[32, 37], 而 SDS 复配修饰后, 表面修饰的 BS-12 被洗脱表现出土样比表面积增大, 孔容减小则说明 SDS 可能通过插层修饰到土样层间。

表 2 土样的孔容和比表面积

Table 2 Pore volume and specific surface area of BT, MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT, and BS-SDS-MBT

土样	孔容 $\times 10^{-3}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
BT	11.78	50.61
MBT	12.26	63.62
BS-MBT	10.49	45.87
BS-CT-MBT	8.19	32.92
BS-SDS-MBT	10.07	50.08

2.2 对苯酚的吸附实验

各土样在 30℃ 条件下对苯酚的吸附等温线见图 6, 对吸附等温线数据采用 Langmuir 模型、Freundlich 模型、BET 模型和 Henry 模型拟合后, 最佳吸附模型 Henry 模型拟合的相关系数 r 均达到极显著水平 ($P < 0.01$), 拟合结果见表 3.

由图 6 可知各土样对苯酚的吸附量随平衡浓度的增大而增大, 呈现直线型吸附等温线特征, 在实验浓度范围内各土样对苯酚的吸附均未达到吸附饱和程度, 吸附等温线呈现上升趋势. BT 对苯酚的吸附量略高于 MBT. 与 MBT 相比, 经过两性修饰和两性复配修饰后, 均显著提高其对苯酚的吸附能力. 对比表 3 分配系数 K 值发现, BS-CT-MBT 增大至 BS-MBT 的 2.52 倍, 而 BS-SDS-MBT 则降至 BS-MBT 的 36.7%. 说明 BS-CT-MBT 对苯酚的吸附能力与 BS-MBT 相比得到大幅提高, 而 BS-SDS-MBT 对苯酚的吸附能力则不及 BS-MBT. 将 3 种修饰土样的分配系数 K 除以碳质量分数, 即得有机碳标准化后的吸附系数 K_{oc} , K_{oc} 越大吸附能力越强^[38]. BS-MBT、BS-CT-MBT 和 BS-SDS-MBT 的 K_{oc} 分别为 338.23、491.61、171.43 (表 3), 对苯酚的吸附呈现 BS-CT-MBT > BS-MBT > BS-SDS-MBT 的高低顺序, 与图 6 中修饰土样对苯酚的吸附等温线的高低顺序一致.

表 3 苯酚吸附的等温线模型参数 Henry 模型拟合结果¹⁾

Table 3 Results of phenol sorption isotherm models fitting

土样	K	R	K_{oc}
BT	4.55	0.9418**	—
MBT	3.49	0.9727**	—
BS-MBT	27.16	0.9963**	338.23
BS-CT-MBT	68.53	0.9981**	491.61
BS-SDS-MBT	9.96	0.9991**	171.43

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

2.3 不同复配修饰剂对磁性膨润土的修饰机制及对苯酚吸附的影响

为了探讨供试土样对苯酚的吸附量与表面特征之间的相关性, 以苯酚吸附的分配系数 K 与各土样

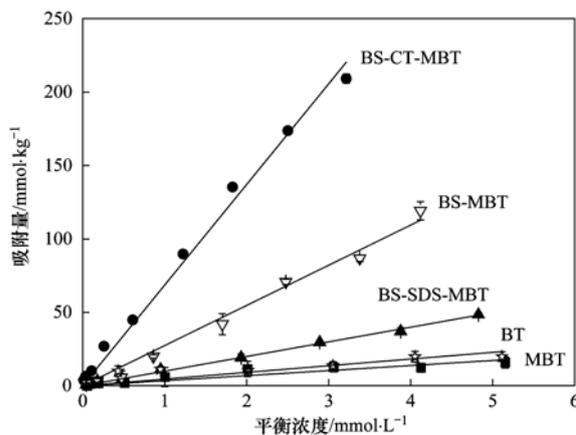


图 6 土样对苯酚的吸附等温线

Fig. 6 Isotherms of phenol sorption on BT, MBT, BS-MBT, BS-CT-MBT, and BS-SDS-MBT

各表面特征参数之间进行 Pearson 相关性检验, 结果见表 4. 从中可见, 分配系数 K 与碳、氮质量分数和修饰剂失重率之间均呈正显著相关, 与孔容和比表面积均呈负显著相关, 与饱和磁化强度无显著相关关系. 这一关系显然和两性及其复配修饰直接相关, 修饰剂在磁性膨润土上形成有机相增加了碳质量分数, 由于分子中含有 N 元素, 因此 BS-12 和 CTMAB 的修饰也同步增加了氮的质量分数, 进而热重失重率也相应增加, 同时修饰剂的修饰占据了 MBT 表面及其层间, 因此引起了比表面和孔容的下降, 因此这 5 个参数之间是具有内部的相关性, 表 4 显示碳、氮质量分数和修饰剂失重率三者之间相互均呈正显著相关, 且与比表面和孔容呈显著负相关证实了这一结果, 因此分配系数 K 与该 5 项表面特征参数之间的相关性实际上具有一致性, 均证实土样上的修饰剂质量分数 (也即碳的质量分数) 是影响苯酚吸附的决定性因素, 与比表面和孔容直接相关的表面吸附不是对苯酚吸附的主要机制. 长碳链的修饰剂在磁性膨润土上形成有机相, 使土样疏水性增强, 苯酚主要以分配作用的形式吸附在修饰后的磁性膨润土上, 这与笔者前期对膨润土的研究结果和吸附机制完全一致^[17], 起决定作用的依然是有机修饰剂所形成的有机相的分配吸附机制.

上述结果同时显示, 阴阳离子复配是具有差异的, CTMAB 复配修饰促使土样碳质量分数升高, 而阴离子型表面修饰剂 SDS, 由于 SDS 能将层间 BS-12 洗脱, 因此造成土样有机碳质量分数下降, 导致了阴阳离子复配两性修饰磁性膨润土对苯酚的分配吸附作用的差异. 可见 CTMAB 与 BS-12 二者能够共同促进了疏水性有机污染物苯酚的分配吸附作

表 4 分配系数 K 与土样基本特征间的相关性分析¹⁾
Table 4 Correlation analysis between K and characterization

项目	1	2	3	4	5	6
1 分配系数 K	1					
2 碳质量分数	0.935 *	1				
3 氮质量分数	0.960 **	0.983 **	1			
4 修饰剂失重率	0.893 *	0.992 **	0.958 *	1		
5 孔容	-0.901 *	-0.968 **	-0.917 *	-0.964 **	1	
6 比表面积	-0.894 *	-0.899 *	-0.899 *	-0.853	0.917 *	1
7 饱和磁化强度	0.177	0.334	0.293	0.420	-0.219	0.110

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$

用,而对于增强苯酚吸附而言,SDS 不是理想的复配修饰剂.

3 结论

(1)两性复配修饰土具有良好的磁分离性能. 与 BS-MBT 相比,BS-CT-MBT 的 C、N 质量分数增大,复配修饰剂失重率增大,孔容和比表面积减小; BS-SDS-MBT 的 C、N 质量分数减小,复配修饰剂失重率减小,孔容减小而比表面积增大. 在 pH 6.0 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中各修饰剂的解吸率低于 9%.

(2)各土样对苯酚的吸附量顺序为 BS-CT-MBT > BS-MBT > BS-SDS-MBT > BT > MBT,各土样对苯酚的等温吸附符合 Henry 模型,以分配吸附为主,分配系数 K 与土样的碳氮及吸附剂质量分数呈正显著相关,与孔容和比表面积呈负显著相关,与饱和磁化强度无关. 证实土样上的修饰剂质量分数的多少是影响苯酚吸附的决定性因素.

(3)CTMAB 复配修饰增加了土样碳质量分数,而 SDS 则具有对 BS-12 的洗脱作用,阳离子复配修饰剂有利于促进两性修饰磁性膨润土对有机污染物的吸附.

参考文献:

- [1] Park Y, Ayoko G A, Kurdi R, *et al.* Adsorption of phenolic compounds by organoclays: implications for the removal of organic pollutants from aqueous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **406**: 196-208.
- [2] Elemen S, Kumbasar E P A, Yapar S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, **95**(1): 102-111.
- [3] Huang L, Zhou Y, Guo X Q, *et al.* Simultaneous removal of 2, 4-dichlorophenol and Pb (II) from aqueous solution using organoclays: isotherm, kinetics and mechanism[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **22**: 280-287.
- [4] Younker J M, Walsh M E. Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**: 562-569.
- [5] Rajput S, Pittman Jr C U, Mohan D. Magnetic magnetite

(Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **468**: 334-346.

- [6] Kilic M, Apaydin-Varol E, Pütün A E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189**(1-2): 397-403.
- [7] Nguyen V N, Nguyen T D C, Dao T P, *et al.* Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, **19**(2): 640-644.
- [8] Anirudhan T S, Ramachandran M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, **95**: 215-225.
- [9] El-Dib F I, Tawfik F M, Eshaq G, *et al.* Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized Bentonite and Bentonite based organoclays [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **86**: 750-755.
- [10] 王维清, 冯启明, 董发勤, 等. 磁性膨润土的制备及其性能研究[J]. *硅酸盐学报*, 2010, **38**(4): 684-688.
- Wang W Q, Feng Q M, Dong F Q, *et al.* Preparation and properties of magnetic bentonite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38**(4): 684-688.
- [11] Chen J, Yan L G, Yu H Q, *et al.* Efficient removal of phosphate by facile prepared magnetic diatomite and illite clay from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **287**: 162-172.
- [12] Liu H C, Chen W, Liu C, *et al.* Magnetic mesoporous clay adsorbent: preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **194**: 72-78.
- [13] Zhang L, Zhang B, Wu T, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **484**: 118-129.
- [14] 苏玉红, 朱利中. 苯酚、苯在水/阴离子有机膨润土界面的环境行为研究[J]. *上海环境科学*, 2001, **20**(1): 19-21.
- Su Y H, Zhu L Z. Study on sorption behaviours of phenol and benzene to anion organobentonites[J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2001, **20**(1): 19-21.
- [15] 李婷, 孟昭福, 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚的吸附及热力学特征[J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1632-1638.

- Li T, Meng Z F, Zhang B. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(5): 1632-1638.
- [16] 孟昭福, 李婷, 杨淑英, 等. BS-18 两性修饰膨润土对 Cd(II) 的吸附[J]. *土壤学报*, 2013, **50**(6): 1236-1240.
Meng Z F, Li T, Yang S Y, *et al.* Cd(II) adsorption of BS-18 modified bentonite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, **50**(6): 1236-1240.
- [17] 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.
- [18] 蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 等. HDTMA 改性蒙脱土对土壤 Cr(VI) 的吸附稳定化研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1039-1047.
Jiang T T, Yu K, Luo Q S, *et al.* Adsorptive stabilization of soil Cr(VI) using HDTMA modified montmorillonite [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1039-1047.
- [19] 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.
Wang T, Zhu R L, Ge F, *et al.* Sorption of phenol and nitrobenzene in water by CTMAB/CPAM organobentonites [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(2): 385-389.
- [20] 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.
- [21] 孙伟, 俞斌. 长链烷基硫酸酯甜菜碱的微量分析[J]. *南京工业大学学报*, 2004, **26**(2): 88-91.
Sun W, Yu B. Microanalysis of sulfobetaine [J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2004, **26**(2): 88-91.
- [22] 杨亚提, 孟昭福, 赵敏. 土对十六烷基三甲基溴化铵的吸附研究[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2007, **35**(2): 149-152, 159.
Yang Y T, Meng Z F, Zhao M. Studies on the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) in old manured loessal soil [J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2007, **35**(2): 149-152, 159.
- [23] GB 7494-1987, 水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲基蓝光度法[S].
GB 7494-1987, Water quality-Determination of anionic surfactants-Methylene blue spectrophotometric method[S].
- [24] Guo J Z, Chen S W, Liu L, *et al.* Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **382**(1): 61-66.
- [25] Zhang S X, Zhao X L, Niu H Y, *et al.* Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 560-566.
- [26] Lou Z C, Zhou Z W, Zhang W, *et al.* Magnetized bentonite by Fe₃O₄, nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, **49**: 199-205.
- [27] 李文斌. 两性-阴(阳)离子复配修饰黏土的修饰机制及其对菲、Cr(VI) 的吸附[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016. 124-125.
Li W B. Modification mechanism of amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified clays and its adsorption to phenanthrene and Cr(VI) [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016. 124-125.
- [28] Liang H N, Long Z, Yang S H, *et al.* Organic modification of bentonite and its effect on rheological properties of paper coating [J]. *Applied Clay Science*, 2015, **104**: 106-109.
- [29] Martín-Alfonso J E, Valencia C, Franco J M. Composition-property relationship of gel-like dispersions based on organobentonite, recycled polypropylene and mineral oil for lubricant purposes[J]. *Applied Clay Science*, 2014, **87**: 265-271.
- [30] Ma L Y, Chen Q Z, Zhu J X, *et al.* Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 880-888.
- [31] 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.
- [32] Parolo M E, Pettinari G R, Musso T B, *et al.* Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance [J]. *Applied Surface Science*, 2014, **320**: 356-363.
- [33] Chen K, Wang G H, Li W B, *et al.* Application of response surface methodology for optimization of Orange II removal by heterogeneous Fenton-like process using Fe₃O₄, nanoparticles [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, **25**(11): 1455-1460.
- [34] Zhu J X, Zhang P, Qing Y H, *et al.* Novel intercalation mechanism of zwitterionic surfactant modified montmorillonites [J]. *Applied Clay Science*, 2017, **141**: 265-271.
- [35] Ma Y H, Zhu J X, He H P, *et al.* Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, **76**(2): 122-129.
- [36] 万栋, 王光华, 李文兵, 等. 不同改性膨润土负载纳米磁性 Fe₃O₄ 的制备及表征[J]. *工业安全与环保*, 2014, **40**(9): 27-29, 50.
Wan D, Wang G H, Li W B, *et al.* Preparation and characterization of supported Fe₃O₄ nanoparticles with different modified bentonite [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2014, **40**(9): 27-29, 50.
- [37] Zhu L Z, Tian S L, Zhu J X, *et al.* Silylated pillared clay (SPILC): a novel bentonite-based inorgano-organo composite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **315**(1): 191-199.
- [38] 李云桂, 陈宝梁. 苹果角质层的组分特征及其对甲萘酚的吸附作用[J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(11): 1881-1886.
Li Y G, Chen B L. Structural characteristics of apple cuticular fractions and sorption of 1-naphthol [J]. *Acta Scientiarum Circumstantiae*, 2007, **27**(11): 1881-1886.

CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i>	(1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i>	(9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i>	(18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i>	(27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i>	(49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i>	(57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i>	(68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i>	(77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i>	(89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i>	(109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i>	(117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i>	(123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i>	(130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i>	(137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₂ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i>	(145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i>	(152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i>	(161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i>	(170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i>	(179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i>	(187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i>	(195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i>	(202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i>	(212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i>	(219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i>	(232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i>	(239)
Combined Process of DNBf-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i>	(247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i>	(256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i>	(269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i>	(276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i>	(284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i>	(292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i>	(300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i>	(310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i>	(321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i>	(331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i>	(339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i>	(348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i>	(355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i>	(363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i>	(371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i>	(389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i>	(399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i>	(406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i>	(415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i>	(438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i>	(450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i>	(460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i>	(467)