

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10
第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM_{2.5}垂直分布及输送 肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)

肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析 常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)

聊城市冬季 PM_{2.5}中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析 衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)

沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM_{2.5}和 PM₁₀排放因子及碳组分源谱 赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)

城市生活垃圾露天焚烧排放 PM_{2.5}中重金属污染特征及其暴露健康风险 程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)

某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估 王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)

南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制 邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)

广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性 李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)

郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)

基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数 梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)

北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)

民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响 卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)

利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性 王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)

镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能 魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)

长江源区大气降水化学特征及离子来源 汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)

连续极端降雨对东江流域水质影响分析 车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)

基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例 黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)

金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征 刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)

太湖不同介质电导率时空变化特征 王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)

大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析 施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)

基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析 李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)

草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价 张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)

太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律 祁闻, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)

淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系 杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)

岩溶区不同土地利用地下水碳同位素地球化学特征及生态意义 任坤, 潘晓东, 曾浩, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)

岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应 杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)

巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析 唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)

δ-MnO₂/沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮 马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)

不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果 熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)

不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化 刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)

启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水 吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)

聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析 孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)

典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素 冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)

5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)

Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用 卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)

滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)

贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价 唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)

渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术 李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)

不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)

小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运 王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)

微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响 廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)

药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制 肖亮亮, 丁园 (4668)

磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征 张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)

生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征 黄福义, 周曙屹聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)

有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响 邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)

灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响 周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)

柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应 游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)

增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响 张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)

O₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟 徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)

2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征 潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)

《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)

Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用

卜帅宾¹, 孟昭福^{1,2*}, Sambath Yek¹, 张梦飞¹, 王腾¹, 任爽¹, 张凌恺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)

摘要: 两性表面修饰可以同时提高黏土矿物对有机物、重金属的吸附性能, 研究两性修饰土对多种重金属共存条件下的吸附及交互作用对于其应用具有实际意义. 采用红外光谱(FTIR)对膨润土(CK)和 150BS-12 修饰土(150BS-12)吸附金属离子前后进行表征, 通过批处理法研究不同比例 BS-12 修饰膨润土对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在单一及 Cu-Pb 复合体系中的平衡吸附特征和差异, 并探讨金属离子在修饰土样上的交互作用机制. 结果表明, 供试土样在单一及复合体系中对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附量均呈 150BS-12 > 100BS-12 > 50BS-12 > CK 的顺序, 吸附均符合 Freundlich 和 Langmuir 模型; BS-12 修饰更有利于 Cu²⁺ 的吸附, 但 Pb²⁺ 在 BS-12 修饰土样上的吸附量及选择性系数均大于 Cu²⁺; Cu-Pb 复合体系中, 两种金属离子存在相互拮抗的作用, BS-12 修饰在减弱 Pb²⁺ 对 Cu²⁺ 的拮抗作用的同时增强了 Cu²⁺ 对 Pb²⁺ 的拮抗作用, 但 Pb²⁺ 对 Cu²⁺ 的拮抗作用仍大于 Cu²⁺ 对 Pb²⁺ 的拮抗作用; 温度升高、pH 升高和离子强度降低均能增加对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附, 但其对两种金属离子的影响程度不同, 也导致对金属离子间的交互作用产生影响.

关键词: 两性修饰; 吸附; 交互作用; 铜; 铅

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4611-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201904093

Adsorption and Interaction of Cu²⁺ and Pb²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites

BU Shuai-bin¹, MENG Zhao-fu^{1,2*}, Sambath Yek¹, ZHANG Meng-fei¹, WANG Teng¹, REN Shuang¹, ZHANG Ling-kai¹

(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)

Abstract: Amphoteric modification can simultaneously improve the adsorption of organic pollutants and heavy metals on clay minerals. Study of the adsorption and interaction of multiple heavy metals on amphoteric modified soils is therefore of practical significance. Here, bentonite- (CK) and 150BS-12-modified bentonites (150BS-12) were characterized both before and after metal ion adsorption using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The equilibrium adsorption characteristics and differences of Cu²⁺ and Pb²⁺ in single and binary systems were studied by batch methods. The interaction mechanism of the metals on modified bentonites is also discussed. The results showed that the adsorption capacity of Cu²⁺ and Pb²⁺ in single and binary systems was ranked, in descending order, as 150BS-12 > 100BS-12 > 50BS-12 > CK, and that the adsorption isotherm could be described by the Langmuir and Freundlich equations. Although the modification of BS-12 was more beneficial for the adsorption of Cu²⁺, the adsorption capacity and selectivity coefficient of Pb²⁺ on BS-12-modified bentonites were larger than for Cu²⁺. Cu²⁺ and Pb²⁺ had a mutually antagonistic effect on each other; modification with BS-12 enhanced the effect of Cu²⁺ on Pb²⁺ and weakened the effect of Pb²⁺ on Cu²⁺, which was always stronger than the effect of Cu²⁺ on Pb²⁺. Increases in temperature and pH, and a reduction in ionic strength, can increase the adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺; however, the influence of these factors varied between the two metals, which also affected the interaction between the metals.

Key words: amphoteric modification; adsorption; interaction; copper; lead

重金属复合污染是土壤及水环境污染的主要形式之一^[1,2], 共存的不同重金属离子之间具有相互作用, 从而表现出与单一离子不同的吸附特性^[3,4]. 因此, 研究重金属复合污染对于保护环境和人体健康具有重要意义.

共存重金属离子之间交互作用的研究已有较多报道, 共存的竞争性离子是影响吸附的重要因子, 黏土矿物对多种重金属离子共存时的吸附具有选择性, 这与重金属离子本身的性质(电荷、离子半径)和矿物种类有关^[5], 当多种金属阳离子共存时它们

将竞争矿物表面的吸附点位, 导致吸附量下降. 同时温度、pH 和背景离子等环境因素也不同程度的影响着多重金属离子共同吸附时的竞争效应^[6-8].

利用表面活性剂改性黏土使其成为有机黏土矿物, 增强其对污染物的吸附固定能力的研究已有报

收稿日期: 2019-04-10; 修订日期: 2019-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271244); 陕西省社会发展攻关项目(2013K13-01-05)

作者简介: 卜帅宾(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染修复, E-mail: 15591092116@163.com

* 通信作者, E-mail: zfmeng1996@263.net

道,两性修饰土具有对重金属和有机物良好的同时吸附能力^[9]。两性表面修饰剂 BS-12 修饰壤土后对镉离子、苯酚的吸附分别能达到未修饰土样的 1.3~1.8 倍和 4.0~8.3 倍^[10],而采用两性复配修饰能够进一步增强对污染物的吸附^[11]。李婷^[12]的研究发现,两性修饰剂的碳链长度在一定程度上影响修饰土对金属离子的吸附,对 Cd(II) 的吸附量在高修饰比例下与两性修饰剂的碳链长度呈正相关。对于有机物和重金属的同时吸附, Ma 等^[13]的实验结果表明,苯酚和 Cu²⁺ 对彼此在阳离子和两性修饰土上的吸附不产生影响。而张斌^[14]的研究得出苯酚的存在对 Cd(II) 在两性修饰土上的吸附有一定的阻碍作用。当前的研究主要针对单一重金属或有机污染物,由于两性修饰改变了黏土矿物的表面特征,使黏土矿物表面的亲水负电荷表面转变为疏水、正电荷和负电荷共存表面,进而也改变对有机、重金属污染物的吸附机制^[15,16],这种吸附机制的变化对于多种重金属复合污染体系中,不同重金属之间的吸附及其交互作用有何影响,相关研究目前还未见报道。

本文以批处理法研究了 BS-12 两性修饰膨润土在单一及 Cu-Pb 复合体系中对 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附特征和差异,同时考察了温度、修饰比例、pH、离子强度对重金属吸附的影响,并探讨了两性修饰膨润土中 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 吸附的相互作用机制,以期两性修饰黏土矿物的应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

供试黏土矿物采用钠基膨润土(购自河南信阳同创膨润土公司),经水洗提纯、干燥、研磨、过 60 目筛后备用。

两性修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,缩写为 BS,AR,天津兴光助剂厂)。

重金属污染物 Cu²⁺ 和 Pb²⁺,分别以 Cu(NO₃)₂·3H₂O(AR,天津市大茂化学试剂厂)和 Pb(NO₃)₂(AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)配制。

1.2 修饰土样的制备及表征

采用湿法^[17]制备 BS-12 两性修饰膨润土,于 60℃ 下烘干、研磨、过 60 目筛备用。表面修饰剂的用量通过以下公式计算:

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

式中, W 为称取表面修饰剂的质量, g; m 为土样质量, g; CEC 为修饰土样的阳离子交换量, mmol·kg⁻¹; M 为相应表面修饰剂的摩尔质量, g·mol⁻¹; R 为表面修饰剂的修饰比例; b 为修饰剂

产品的含量(质量分数)。

采用 Nicolet5DX 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对 CK 和 150BS-12 吸附单一 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 前后的有机官能团进行鉴定。

1.3 实验设计

BS-12 修饰比例按膨润土 CEC 设 50%、100% 和 150% 3 个比例(分别以 50BS-12、100BS-12 和 150BS-12 表示),以未修饰原土(CK)为对照。以下实验每个实验处理均设置 3 个重复。

单一 Cu²⁺、Pb²⁺ 溶液浓度均设为 5、10、20、50、100、200、300、400 和 500 mg·L⁻¹ 这 9 个浓度梯度, Cu-Pb 复合溶液的浓度设为 (5+5)、(10+10)、(20+20)、(50+50)、(100+100)、(200+200)、(300+300)、(400+400) 和 (500+500) mg·L⁻¹ 这 9 个浓度梯度,此时实验温度设为 20℃, pH 值设为 5,以 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液作为背景离子强度。

温度对吸附的影响,供试土样选用 150BS-12,以 CK 为对照,单一 Cu²⁺、Pb²⁺ 以及 Cu-Pb 复合溶液的浓度分别为 500 mg·L⁻¹ 和 (500+500) mg·L⁻¹,实验温度设 20℃ 和 40℃,此时溶液初始 pH 值设为 5,背景离子强度为 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液。

pH 对吸附的影响,供试土样选用 150BS-12,以 CK 为对照,单一 Cu²⁺、Pb²⁺ 以及 Cu-Pb 复合溶液的浓度分别为 500 mg·L⁻¹ 和 (500+500) mg·L⁻¹,溶液初始 pH 值均设为 2、3、4 和 5,温度为 30℃,背景离子强度为 0.1 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液。

背景离子强度对吸附的影响,供试土样选用 150BS-12,以 CK 为对照,背景离子强度设为 0.001、0.01、0.1 和 0.5 mol·L⁻¹ KNO₃ 溶液,温度为 30℃,单一 Cu²⁺、Pb²⁺ 以及 Cu-Pb 复合溶液的浓度分别为 500 mg·L⁻¹ 和 (500+500) mg·L⁻¹, pH 值均设为 5。

1.4 实验方法

平衡吸附实验以批处理法(Batch)进行。分别称取 0.2000 g 供试土样于 9 只 50 mL 具塞塑料离心管中,并用移液管分别加入 20.00 mL 上述不同浓度梯度的 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 溶液,恒温振荡 24 h, 4800 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液,测定重金属离子浓度,差减法确定供试土样中 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附量。

Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的测定采用 HITACHIZ-5000 型原子吸收分光光度计,以火焰法测定, Zeeman 效应校正背景吸收,以上测定均插入标准溶液进行分析质量控制。

1.5 数据处理

Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的平衡吸附量按式(2)计算:

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} V \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中, c_0 为溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为溶液的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为加入溶液的体积 (mL); m 为土样的质量 (g); Q_e 为 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在土样上的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线的拟合采用 Langmuir 和 Freundlich 模型.

Langmuir 等温吸附方程为:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

式中, Q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为最大吸附容量, K_L 为吸附平衡常数, 可以衡量吸附亲和力的大小;

Freundlich 等温吸附方程为:

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

式中, K_F 为与吸附容量有关的参数; $1/n$ 代表吸附强度, 表示吸附剂对吸附质束缚力的强弱.

模型拟合及绘图均采用 Origin 9 软件.

2 结果与分析

2.1 BS-12 修饰土样的表征

有研究表明, 膨润土经 BS-12 修饰后其结构及表面特性发生变化^[18]. 电镜显示 BS-12 修饰土相对 CK 其层间空隙明显增大且其表面结构由

平坦规整变为卷曲松散, 凹凸不平. 且随 BS-12 修饰比例的增加, BS-12 修饰膨润土的有机碳含量增加, CEC 下降, 层间距不断增大, 比表面积的减小, 证实 BS-12 通过插层的方式进入到膨润土层间.

图 1 为 CK 及 150BS-12 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 前后的红外光谱图. 从中可知, 与 CK 相比, 150BS-12 在 2924 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2-$ 的反对称和对称振动吸收峰^[19], 说明长碳链的 BS-12 修饰到膨润土上. 1030 cm^{-1} 和 518 cm^{-1} 对应膨润土中 Si—O 伸缩振动和 Al—O—Si 弯曲振动吸收峰^[20], CK 和 150BS-12 吸附金属离子前后此处吸附峰的位置无明显变化, 说明 BS-12 的修饰和金属离子的吸附并没有改变膨润土的层状硅酸盐结构. 而 CK 和 150BS-12 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 后, 均在 1384 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 这可能是由于金属离子与膨润土上硅(铝)羟基以及 BS-12 的羧基基团发生反应生成了新的化学键所致.

2.2 BS-12 修饰比例对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响

温度为 20°C 时, BS-12 修饰膨润土对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线见图 2. 从中可知, 各供试土样对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线均随着平衡浓度的增大而增加, 且吸附等温线呈 L 型, 在实验浓度范围内 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量均未达到最大值.

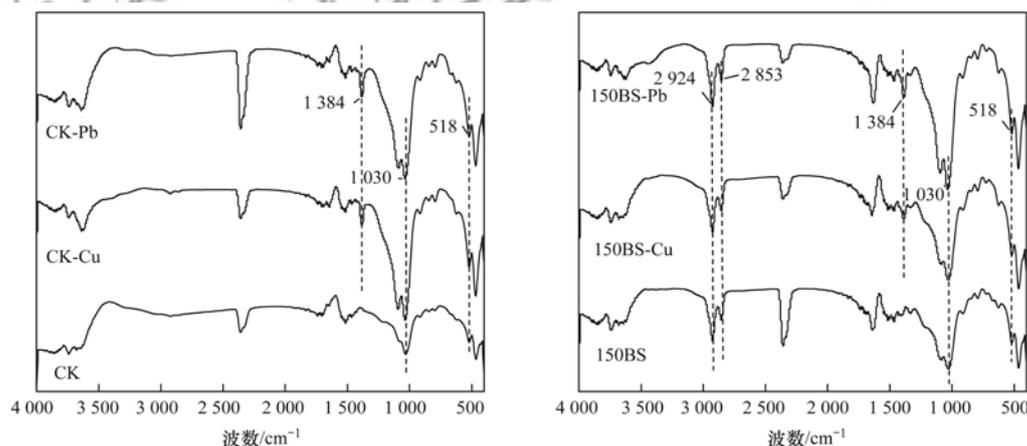


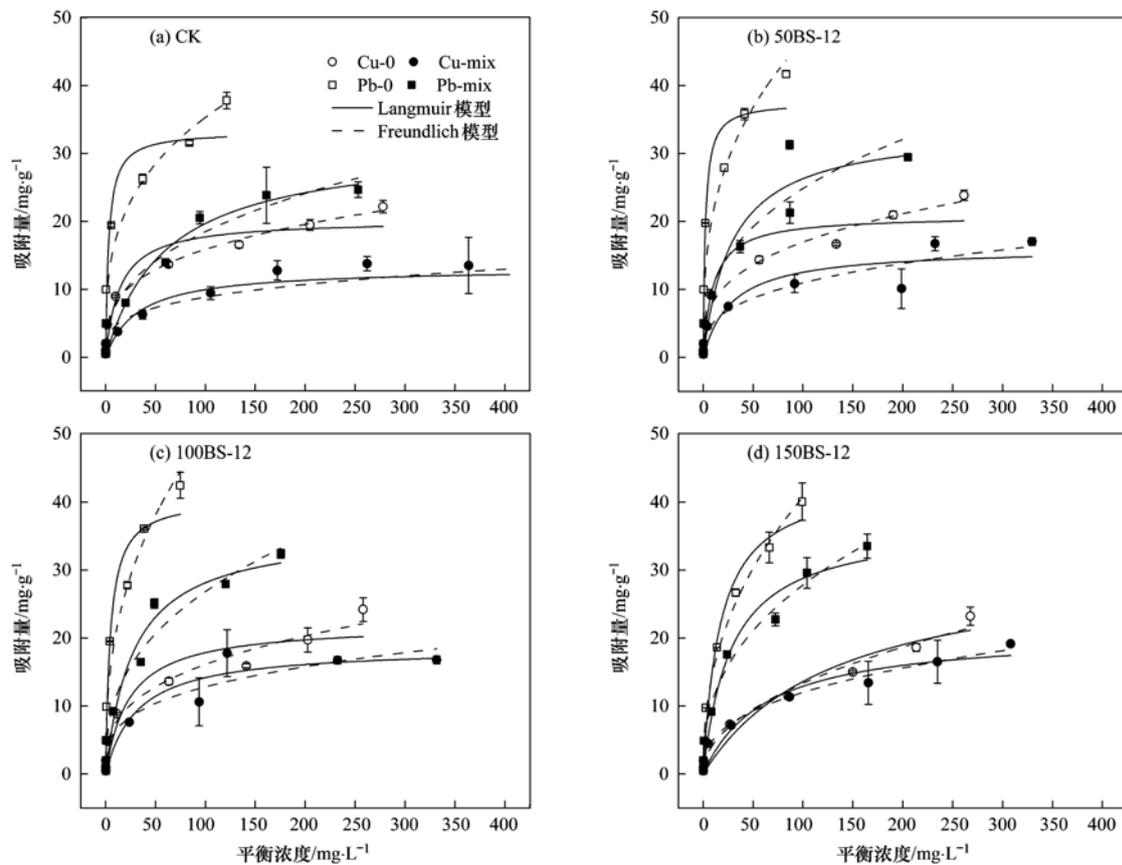
图 1 CK 和 150BS-12 吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 前后的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of CK and 150BS-12 before and after adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+}

单一体系中各修饰土样对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的 Langmuir 模型最大吸附量 Q_{\max} 值较 CK 均有提高, 并随修饰比例的增加呈 $150\text{BS}-12 > 100\text{BS}-12 > 50\text{BS}-12 > \text{CK}$ 的大小顺序, 显示出不同修饰比例的 BS-12 修饰膨润土对于不同的单一金属离子吸附的影响具有一致性, 这和笔者前期 BS-12 修饰膨润土吸附 Cd^{2+} ^[22] 的顺序一致. BS-12 修饰膨润土对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量 Q_{\max} 值较 CK 分别提高

$2.9\% \sim 56.3\%$ 和 $13.1\% \sim 31.8\%$, 总体上 BS-12 修饰对 Cu^{2+} 的吸附更具有促进作用. 但比较 BS-12 修饰膨润土对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附, 表 1 显示 4 种供试土样对 Pb^{2+} 的 Q_{\max} 值是 Cu^{2+} 的 $1.39 \sim 1.84$ 倍, 说明 BS-12 修饰膨润土对 Pb^{2+} 的绝对吸附量高于 Cu^{2+} .

Cu-Pb 复合体系中, 各修饰土样对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附与单一处理具有一致性, 同样显示最大



Cu-0、Pb-0 表示单组分体系中金属离子的吸附量；Cu-mix、Pb-mix 表示复合体系中的吸附量，下同

图 2 BS-12 修饰土对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of Cu^{2+} and Pb^{2+} on BS-12-modified bentonite

表 1 20℃时不同修饰土样对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附等温线的拟合参数¹⁾

Table 1 Fitting parameters for Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption isotherms on different modified bentonites (20℃)

供试土样	重金属体系	等温吸附模型					
		Langmuir			Freundlich		
		$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g})^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L})^{-n}$	$1/n$	R^2
CK	Cu-0	20.23	0.07	0.936 6 **	3.99	0.30	0.993 0 **
	Cu-mix	13.14	0.03	0.889 3 **	2.50	0.27	0.853 3 **
	Pb-0	33.23	0.33	0.952 0 **	8.46	0.31	0.941 2 **
	Pb-mix	31.45	0.02	0.955 6 **	3.16	0.38	0.968 1 **
50BS-12	Cu-0	20.82	0.10	0.928 6 **	3.94	0.32	0.978 1 **
	Cu-mix	16.06	0.04	0.863 6 **	2.36	0.33	0.925 0 **
	Pb-mix	33.91	0.03	0.925 8 **	4.53	0.37	0.922 9 **
100BS-12	Cu-0	22.04	0.04	0.896 9 **	3.48	0.33	0.972 1 **
	Cu-mix	18.64	0.03	0.891 3 **	3.19	0.30	0.921 7 **
	Pb-mix	36.00	0.04	0.962 7 **	4.69	0.38	0.973 0 **
150BS-12	Cu-0	31.61	0.01	0.940 6 **	1.43	0.48	0.982 8 **
	Cu-mix	20.97	0.02	0.929 9 **	2.13	0.38	0.987 4 **
	Pb-mix	36.91	0.04	0.966 4 **	4.42	0.40	0.989 6 **

1) * * 表示在 $P=0.01$ 水平上相关显著；Cu-0、Pb-0 表示单组分体系中金属离子的吸附量；Cu-mix、Pb-mix 表示复合体系中的吸附量

吸附量均表现为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ，最大吸附量 Q_{\max} 值随 BS-12 修饰比例增加而增加，且 BS-12 修饰更有利于 Cu^{2+} 的吸附的规律。

2.3 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在 BS-12 修饰土上的交互作用及选择系数

图 2 显示，相比单一吸附，4 种修饰土样对 Cu^{2+}

Pb 复合体系中两种金属离子的吸附量均有所下降, 表现为 $Q_{\text{Cu-0}} > Q_{\text{Cu-mix}}$ 和 $Q_{\text{Pb-0}} > Q_{\text{Pb-mix}}$ 的顺序, 说明 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 共存时具有相互拮抗的作用。

以复合体系相比单一体系某种金属离子饱和吸附量下降的比例定量表示金属离子间的相互拮抗作用^[23]. 吸附量下降的比例 ΔY 使用以下公式计算:

$$\Delta Y = \frac{Q_{\text{max}}^0 - Q_{\text{max}}^{\text{mix}}}{Q_{\text{max}}^0} \times 100\% \quad (5)$$

两种金属离子在 4 种供试土样上的 ΔY 见图 3. 4 种土样对 Cu^{2+} 吸附的 ΔY 均显著大于 Pb^{2+} , 说明 Cu-Pb 共存体系中, Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用强于 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用, Pb^{2+} 具有较强的吸附竞争性, 与 2.2 节所得的结果一致。

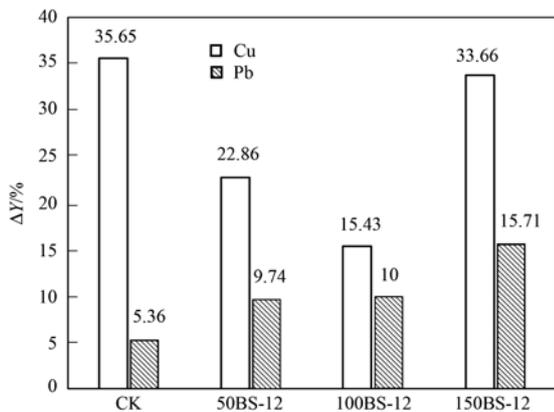


图 3 Cu-Pb 复合体系中金属离子间的交互作用

Fig. 3 Interaction between metal ions in Cu-Pb mixed system

相同金属离子下比较 4 种土样的 ΔY , 经 BS-12 修饰后, Cu^{2+} 的 ΔY 小于 CK, 而 Pb^{2+} 的 ΔY 则大于 CK, 说明 BS-12 修饰在减弱 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用的同时也增强了 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用, 与 2.2 节中 BS-12 修饰更有利于 Cu^{2+} 的吸附相呼应。

定义复合体系中某种金属离子的最大吸附量占两种金属离子最大吸附总量的比例为该金属离子的选择性系数, 定量表示两种金属离子在 4 种土样上的竞争效应与选择性顺序. 选择系数可以根据下式计算:

$$S_i = \frac{Q_i^{\text{mix}}}{Q_i^{\text{mix}} + Q_j^{\text{mix}}} \times 100\% \quad (6)$$

图 4 显示 4 种供试土样对复合体系中两种金属离子的选择系数 S_i . 从中可知, Pb^{2+} 的选择系数显著大于 Cu^{2+} , CK 及 BS-12 修饰土规律一致, 说明两性修饰膨润土对 Pb^{2+} 的吸附具有偏好性; 但 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 在 4 种土样上的选择系数分别为: 150BS-12 (32.4%) > 100BS-12 (31.4%) > 50BS-12 (29.9%) > CK (29.5%), CK (70.5%) > 50BS-12 (70.1%) > 100BS-12 (68.6%) > 150BS-12 (67.6%). 说明随着修饰比例的增加, BS-12 修饰

对 Cu^{2+} 在复合体系中的竞争有所促进, 但对 Pb^{2+} 的竞争有所抑制。

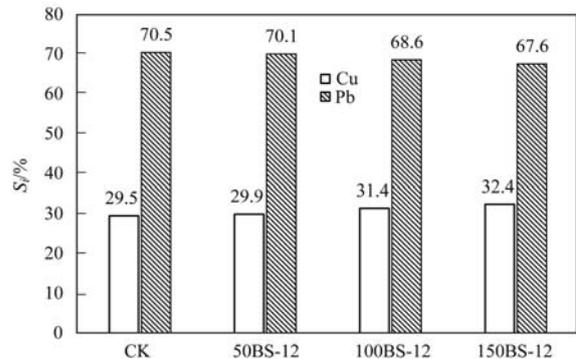


图 4 复合体系中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的选择系数

Fig. 4 Selection coefficient of Cu^{2+} and Pb^{2+} in mixed system

2.4 温度对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响

温度对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附影响见图 5. 从中可知, 单一体系中, 两种金属离子的吸附量均随着温度的升高而上升. 以 40°C 与 20°C 时金属离子吸附量的比值 Q_{40}/Q_{20} 考察其温度效应, CK 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附温度效应比值分别为: 1.06 和 1.16, 而 150BS-12 则分别为: 1.05 和 1.09. 总体看来, 两种土样对两种金属离子的温度效应值较接近 1 且呈现微弱的增温正效应。

Cu-Pb 复合体系中, Cu^{2+} 的吸附量随温度升高而上升, CK 及 150BS-12 对 Cu^{2+} 的 Q_{40}/Q_{20} 值分别为: 1.39 和 1.08, 与单一体系中规律一致; 但 Pb^{2+} 的吸附量则随温度的升高而下降, 其 Q_{40}/Q_{20} 值分别为: 0.88 和 0.93. 说明温度升高, 更有利于 Cu^{2+} 的吸附, 也意味着 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附具有不同的机制. 单一和复合体系中, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在 150BS-12 上的 Q_{40}/Q_{20} 均比 CK 接近于 1, 进一步证实了有机修饰对于重金属离子的吸附具有“感温钝化”效应^[24].

进一步比较 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的 Q^{mix}/Q^0 值随温度的变化, Cu^{2+} 的 Q^{mix}/Q^0 值随温度升高而增大, 而 Pb^{2+} 的 Q^{mix}/Q^0 值则随着温度的升高而减小, 说明温度升高, Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用增强, 而 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用减弱, 温度升高更有利于 Cu^{2+} 的吸附。

2.5 pH 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响

图 6 为 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量以及 Q^{mix}/Q^0 值随 pH 变化的趋势. 两种金属离子的吸附量均随着 pH 的升高而增加. 单一体系中, pH 由 2 增至 5, Cu^{2+} 在 CK 和 150BS-12 上的吸附量分别增加 84.01% 和 62.13%, 而 Pb^{2+} 则为 65.44% 和 42.76%. Cu^{2+} 的吸附量随 pH 升高而增加的比例均大于 Pb^{2+} , 说明 pH 升高更有利于 Cu^{2+} 的吸附. Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在两种土样

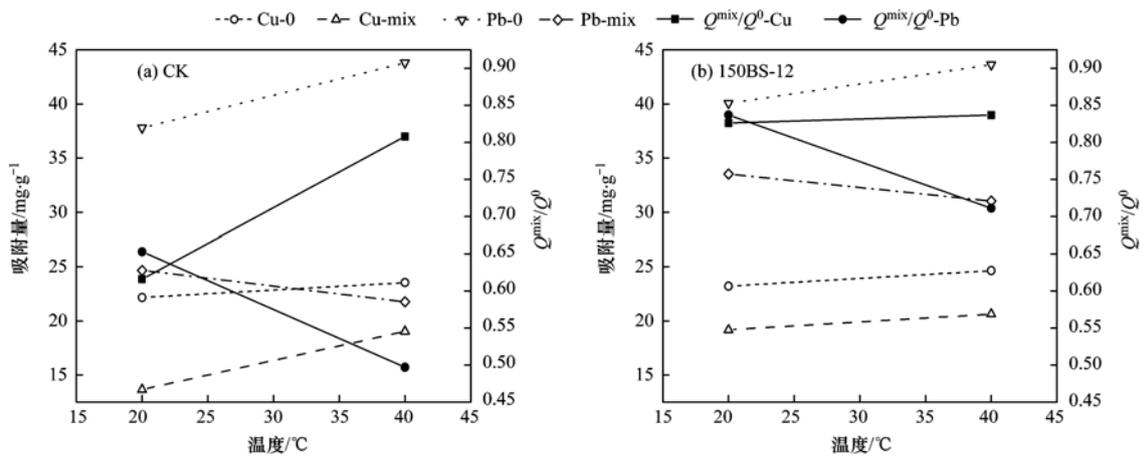


图 5 不同温度下 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量及 Q^{mix}/Q^0 值

Fig. 5 Adsorption capacity and Q^{mix}/Q^0 values for Cu^{2+} and Pb^{2+} at different temperatures

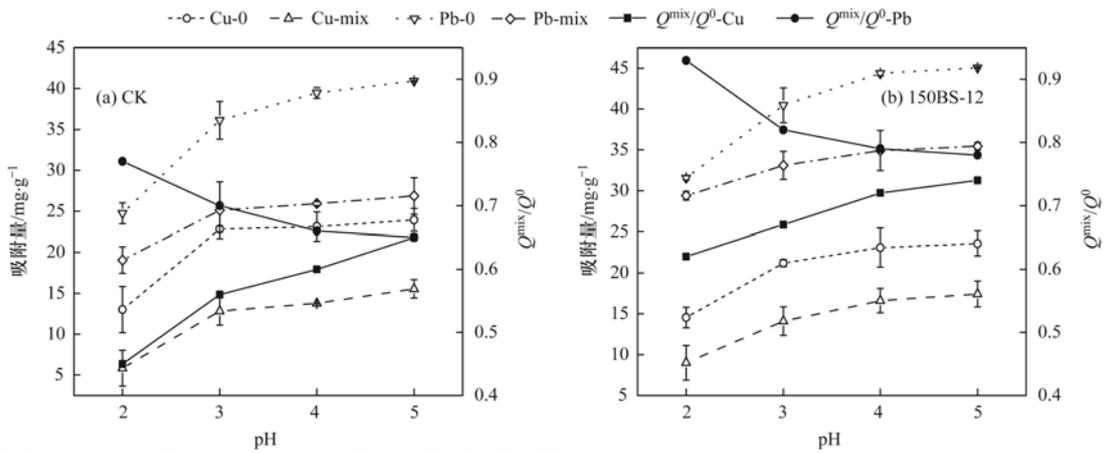


图 6 不同 pH 值下 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量及 Q^{mix}/Q^0 值

Fig. 6 Adsorption capacity and Q^{mix}/Q^0 values for Cu^{2+} and Pb^{2+} at different pH values

上的吸附量随 pH 而增加的比例均为:CK > 150BS-12, 说明 150BS-12 修饰减弱了金属离子的吸附量随 pH 升高而增加的比例. 复合体系中, 随 pH 增加 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在 CK 和 150BS-12 上的吸附量增加的规律与单一吸附时一致.

随着 pH 的升高, CK 及 150BS-12 对 Cu^{2+} 的

Q^{mix}/Q^0 值均升高, 而 Pb^{2+} 的 Q^{mix}/Q^0 值则均下降, 说明随 pH 升高 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用增强, 而 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用减弱, pH 升高更有利于 Cu^{2+} 的吸附.

2.6 离子强度对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附的影响

离子强度对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响见图 7, 结果表

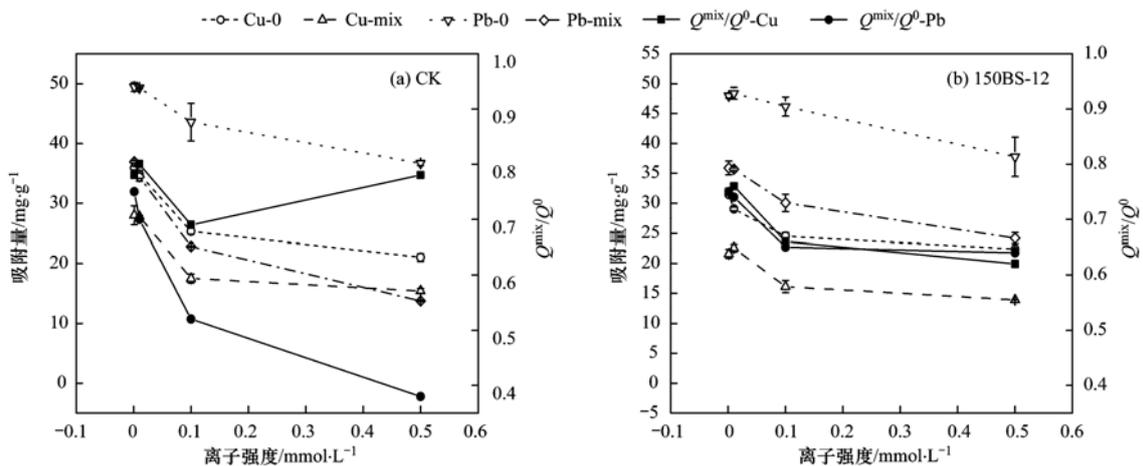


图 7 不同离子强度下 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量及 Q^{mix}/Q^0 值

Fig. 7 Adsorption capacity and Q^{mix}/Q^0 values for Cu^{2+} and Pb^{2+} at different ionic strengths

明随着离子强度的增加, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量均有所降低, 复合体系中 Cu^{2+} 在 CK 和 150BS-12 上的吸附量下降的比例分别为 44.99% 和 38.41%, 而 Pb^{2+} 则为 62.73% 和 32.62%, 下降的比例均呈现 CK > 150BS-12 的顺序, 说明 150BS-12 修饰减弱了 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量下降的比例. Cu-Pb 复合后, CK 对 Pb^{2+} 的吸附量随离子强度增加而下降的比例显著大于 Cu^{2+} , 说明两种金属离子共存时, 离子强度增加对 Pb^{2+} 的吸附影响更明显.

比较两种金属离子的 Q^{mix}/Q^0 值随离子强度变化的趋势, CK 对 Cu^{2+} 的 Q^{mix}/Q^0 值随离子强度变化不明显, 而 Pb^{2+} 则呈明显地下降趋势, 说明离子强度对 Pb^{2+} 在 CK 上吸附的影响更大. 而 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在 150BS-12 上随离子强度的变化趋势相对较小, 且 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 相对接近, 说明 150BS-12 修饰减弱了离子强度对金属离子交互作用的影响.

3 讨论

膨润土对单一及复合体系中 Pb^{2+} 的吸附量均显著大于 Cu^{2+} , 这是由两种金属离子本身的性质、膨润土表面特性以及其对金属离子的吸附形式决定的. 膨润土可以通过静电引力、离子交换和表面络合吸附金属阳离子^[25]. 对于静电引力吸附, 离子的电荷越高, 离子半径越小, 则正、负电荷间吸引力越强^[26]. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 同为二价阳离子, 其电荷数相同, 但金属离子在水溶液中通常以水合金属离子的形式存在, 而 Pb^{2+} (0.401 nm) 的水合离子半径小于 Cu^{2+} (0.419 nm), 因此负电荷吸附点位对 Pb^{2+} 的吸附亲和力更强.

膨润土经 BS-12 修饰后对两种金属离子的吸附量均有提高, 均呈现 150BS-12 > 100BS-12 > 50BS-12 > CK 的大小顺序, 且单一及复合体系中规律一致. 有研究表明^[10], 随着修饰比例的增加, 以疏水键合形式修饰到膨润土表面的 BS-12, 其疏水碳链形成的有机相会覆盖一部分负电荷吸附点位, 同时疏水碳链会对亲水性阳离子产生斥力, 这一点和有机碳、CEC、比表面的变化趋势相吻合. 但另一方面, BS-12 亲水端所带正、负电荷向外伸展, 其所带羧基负电荷与膨润土上未被覆盖的负电荷继续以静电引力的形式吸附金属离子, 同时金属离子可能与 BS-12 上所带胺基及羧基共同反应生成稳定的五元环络合物^[9], 所以 BS-12 修饰对两种金属离子的吸附较 CK 均有不同程度的提高. BS-12 修饰对 Cu^{2+} 的吸附量提升效果较 Pb^{2+} 更为显著, 且复合体系中随 BS-12 修饰比例的增加, Cu^{2+} 的竞争效应有所增强而 Pb^{2+} 的竞争效应有所减弱, 以上结

果均表明 BS-12 修饰更有利于 Cu^{2+} 的吸附. 这与 BS-12 对膨润土的修饰机制及两种金属离子的吸附形式有关. 吸附温度效应显示, 单一体系中两种金属单一的吸附量均随着温度的升高而增加, 呈增温正效应, 说明二者的吸附是吸热过程, 均表现出化学吸附的特征. 但 Cu-Pb 复合后, Cu^{2+} 的吸附继续呈现增温正效应且增温正效应增强, 而 Pb^{2+} 的吸附温度效应则由增温正效应转变为增温负效应. 以上结果说明温度升高对 Cu^{2+} 的影响更大, 即 Cu^{2+} 的吸附以化学吸附为主, 这与许多文献报道的 Cu^{2+} 容易与羟基、羧基等官能团发生络合吸附相一致^[27], 也和红外研究结果相一致, 而 Pb^{2+} 的吸附则主要为静电引力吸附. 由于 BS-12 修饰主要是通过形成五元环络合物从而增强膨润土对金属离子的化学吸附, 所以导致其对 Cu^{2+} 的吸附增强作用较 Pb^{2+} 更为显著. 但 BS-12 修饰土对 Pb^{2+} 的吸附量仍显著大于 Cu^{2+} , 且 Pb^{2+} 在复合条件下的选择系数及竞争效应也大于 Cu^{2+} , 说明静电引力依然是 Pb^{2+} 与 Cu^{2+} 吸附的主要因素, 但 BS-12 的两性修饰具有增强 Cu^{2+} 化学吸附的作用.

BS-12 修饰膨润土表面的吸附点位是一定的, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 共存会竞争修饰土表面的吸附点位, 因此两种金属离子的吸附量较单一吸附时均有所下降, 表现为相互拮抗的作用, 且随着金属离子初始浓度的增加, 金属离子间的拮抗作用增强. 复合体系中 Cu^{2+} 的吸附量较单一吸附时下降的趋势显著大于 Pb^{2+} , 说明水合离子半径较小的 Pb^{2+} 在静电引力为主要机制的吸附中显然具有更强的竞争性, 这一点在 CK 和修饰土中具有共性. BS-12 修饰更有利于 Cu^{2+} 的吸附, 因此 BS-12 修饰能够减弱 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用, 同时增强 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用.

背景溶液中的 K^+ 主要通过参与竞争修饰土表面的电性吸附点位而减弱对金属阳离子的吸附^[28]. Cu-Pb 复合后, Pb^{2+} 在 CK 上吸附量随离子强度增加而下降的比例大于 Cu^{2+} , 说明 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 共存时, K^+ 对 Pb^{2+} 的竞争作用更强, 也反映出 Pb^{2+} 更倾向于以静电引力作用吸附到膨润土表面, 而 Cu^{2+} 更倾向于静电和络合共同的吸附. 同时两种土样之间比较, 两种金属离子的吸附量随离子强度的增加而下降的比例均呈 CK > 150BS-12 的顺序, 这显然是膨润土经 BS-12 修饰后, 其表面的负电荷吸附点位减少而 BS-12 所带羧基、以及羧基、胺基的五元环络合吸附作用增强的结果, 因此导致 K^+ 竞争负电荷吸附点位的作用减弱.

pH 升高对金属离子吸附的影响主要由于溶液

中 H^+ 浓度降低、对负电荷吸附点位的竞争作用减弱以及 pH 升高也促进了金属离子的水解, 水解生成的羟基金属离子相比自由离子更易被吸附, 因此供试土样对单一及复合溶液中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量均随 pH 的升高而增加。但 Cu^{2+} 随 pH 增大而增加的幅度大于 Pb^{2+} , 这是由于 2 种金属离子的水解常数为 $K_{Cu}(10^{-7}) > K_{Pb}(10^{-11})$ ^[29], 水解常数越大, 水解能力越强, 所以 Cu^{2+} 比 Pb^{2+} 易于生成金属羟基离子, 这也导致随 pH 升高, Cu^{2+} 的竞争效应增强。

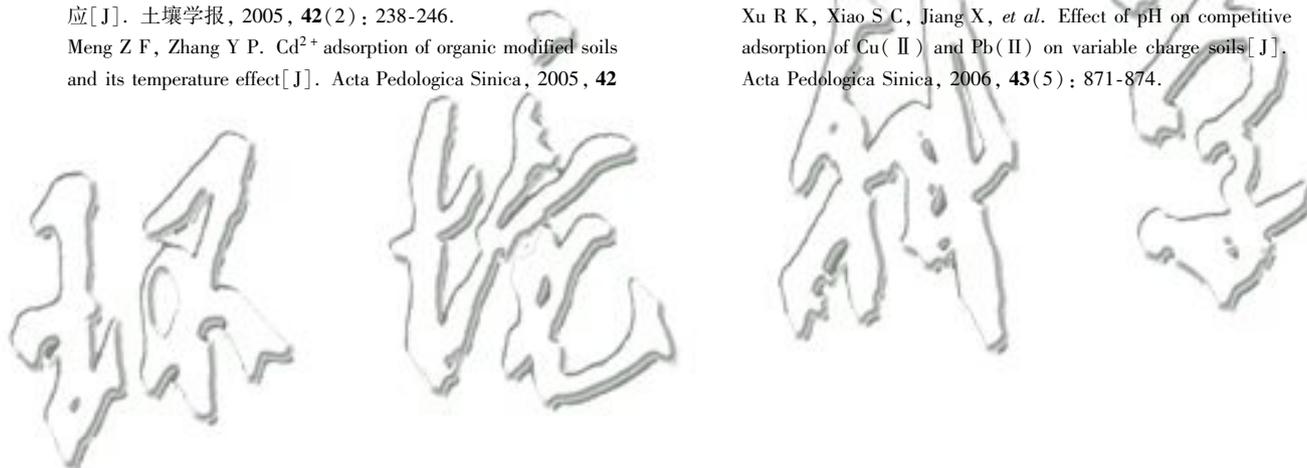
4 结论

BS-12 两性修饰土对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附等温线符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 供试土样对单一及复合溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最大吸附量均呈 150BS-12 > 100BS-12 > 50BS-12 > CK 的顺序, BS-12 修饰对 Cu^{2+} 吸附的影响比 Pb^{2+} 更显著, 但其对 Pb^{2+} 的吸附量仍大于 Cu^{2+} ; 复合体系中, 共存阳离子 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 具有相互拮抗的作用, BS-12 修饰导致 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用增强而 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用减弱, 但 Pb^{2+} 对 Cu^{2+} 的拮抗作用仍大于 Cu^{2+} 对 Pb^{2+} 的拮抗作用; 温度、pH 升高以及离子强度降低均能增加 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附, 但其对两种金属的影响程度不同, 也导致对金属离子间的交互作用产生影响。

参考文献:

- [1] 串丽敏, 赵同科, 郑怀国, 等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(120): 213-222. Chuan L M, Zhao T K, Zheng H G, *et al.* Research advances in remediation of heavy metal contaminated soils[J]. Environmental Science & Technology, **2014**, **37**(120): 213-222.
- [2] Anna B, Kleopas M, Constantine S, *et al.* Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **73**(9): 5435-5444.
- [3] Du H H, Chen W L, Cai P, *et al.* Competitive adsorption of Pb and Cd on bacteria-montmorillonite composite[J]. Environmental Pollution, 2016, **218**: 168-175.
- [4] Sheikhsosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals[J]. Geoderma, 2013, **192**: 249-253.
- [5] Liu X F, Hicher P, Muresan B, *et al.* Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions[J]. Applied Clay Science, 2016, **119**: 365-374.
- [6] 孟昭福, 满楠, 邓晶, 等. 几种土壤在单一 Zn 及 Cd Cu 共存条件下对 Zn 的吸附[J]. 土壤通报, 2012, **43**(2): 379-385. Meng Z F, Man N, Deng J, *et al.* Adsorption of Zn in different soils with single Zn or Zn in combination with Cd and Cu[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2012, **43**(2): 379-385.
- [7] He S R, Li Y T, Weng L P, *et al.* Competitive adsorption of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Ni^{2+} onto Fe^{3+} -modified argillaceous limestone: influence of pH, ionic strength and natural organic matters[J]. Science of the Total Environment, 2018, **637-638**: 69-78.
- [8] Wang T, Liu W, Xiong L, *et al.* Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **215-216**: 366-374.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 等. SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd^{2+} 的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2596-2603. Wang J T, Meng Z F, Yang Y T, *et al.* Effect of SDS on the adsorption of Cd^{2+} onto amphoteric modified bentonites [J]. Environmental Science, 2014, **35**(7): 2596-2603.
- [12] 李婷. 两性修饰膨润土对苯酚和 Cd(II) 的平衡吸附特征[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012. 5-10. Li T. Equilibrium adsorption characteristics of amphoteric modified bentonites to Cd(II) and phenol [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012. 5-10.
- [13] 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.
- [14] 张斌. 两性修饰膨润土对苯酚、 Cd^{2+} 复合污染吸附动力学研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012. 52-55. Zhang B. Studies on the adsorption kinetics of phenol and Cd^{2+} in amphoteric modified bentonites [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012. 52-55.
- [15] 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.
- [16] Li W B, Liu Z, Meng Z F, *et al.* Composite modification mechanism of cationic modifier to amphoteric modified kaolin and its effects on surface characteristics[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, **13**(11): 2639-2648.
- [17] 谢婷, 李文斌, 孟昭福, 等. BS-12 + DTAB 复配修饰膨润土吸附 Cr(VI) 和 Cd^{2+} 的研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(9): 1778-1786. Xie T, Li W B, Meng Z F, *et al.* Studies on Cr(VI) and Cd^{2+} adsorption onto bentonite modified by a BS-12 + DTAB complex [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(9): 1778-1786.
- [18] 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. 50-54. Li W B. Modification mechanism of amphiphilic-cationic and amphiphilic-anionic modified clay and its adsorption to phenanthrene and Cr(VI) [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016. 50-54.
- [19] 任爽, 孟昭福, 王腾, 等. 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[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 187-194. Ren S, Meng Z F, Wang T, *et al.* Comparison of amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified magnetic bentonites: characterization and sorption capacity of Phenol [J].

- Environmental Science, 2018, **39**(1): 187-194.
- [20] Zhu K C, Jia H Z, Wang F, *et al.* Efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by modified montmorillonite/carbon composite: equilibrium, kinetics, and thermodynamics [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, **62**(1): 333-340.
- [21] Arfaoui S, Frini-Srasra N, Srasra E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays[J]. Desalination, 2008, **222**(1-3): 474-481.
- [22] 孟昭福, 李婷, 杨淑英, 等. BS-12 两性修饰膨润土对 Cd(II) 的吸附[A]. 见: 农业环境与生态安全——第五届全国农业环境科学学术研讨会论文集[C]. 南京: 农业部环境保护科研监测所, 中国农业生态环境保护协会, 2013. 150-157.
- [23] 刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 等. Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 254-262.
- Liu J J, Liang D L, Wu X L, *et al.* Effect of Cr(VI) anions on the Cu(II) adsorption behavior of two kinds of clay minerals in single and binary solution[J]. Environmental Science, 2014, **35**(1): 254-262.
- [24] 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.
- Meng Z F, Zhang Y P. Cd^{2+} adsorption of organic modified soils and its temperature effect[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, **42**(2): 238-246.
- [25] 张雪萍. 膨润土的改性及其对部分重金属离子的吸附研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014. 25-32.
- Zhang X P. Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solution by modified bentonite [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014. 25-32.
- [26] 刘晶晶. Pb(II)、Cu(II)、Cd(II) 在黄土上竞争吸附及解吸特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014. 88-90.
- Liu J J. Competitive adsorption and desorption behavior of loess soil towards Pb(II), Cu(II) and Cd(II) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. 88-90.
- [27] Li Y R, Bai P, Yan Y, *et al.* Removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solution by synthetic clinoptilolite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, **273**: 203-211.
- [28] 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.
- [29] 徐仁扣, 肖双成, 蒋新, 等. pH 对 Cu(II) 和 Pb(II) 在可变电荷土壤表面竞争吸附的影响[J]. 土壤学报, 2006, **43**(5): 871-874.
- Xu R K, Xiao S C, Jiang X, *et al.* Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II) and Pb(II) on variable charge soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, **43**(5): 871-874.



CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PVA Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	Ji Xiao-qing, Qi Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul-Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)