

甘氨酸- β -环糊精对土壤中铅的增溶、解吸行为研究

罗 姣, 王光辉*, 于 荣

(东华理工大学土木与环境工程学院, 江西 抚州 344000)

摘要:为改善 β -环糊精(β -CD)的水溶性及对重金属的配位能力,将 β -环糊精和甘氨酸在碱性条件下用环氧氯丙烷连接起来,合成水溶性极好并能跟重金属形成配位作用的甘氨酸- β -环糊精(GCD),研究了 GCD 对铅的增溶、解吸行为,考察了 pH、离子强度、有机质和甘氨酸- β -环糊精初始浓度对铅的解吸影响。结果表明,GCD 对碳酸铅的增溶效果显著,当其浓度为 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水溶液中铅离子浓度可接近 $7\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。GCD 对铅解吸能力随着土壤中有机质含量的增加而降低,pH 值的升高、离子强度的增加和 GCD 初始浓度增加有利于铅的解吸。GCD 对铅污染土壤的解吸符合准二级动力学模式,该静态解吸研究可以为铅污染土壤的修复提供基础信息。

关键词:铅;甘氨酸- β -环糊精;增溶;解吸

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)04-0684-06

Enhanced Solubilization and Desorption Behavior of Lead in Soil with Glycine- β -cyclodextrin

LUO Jiao, WANG Guang-hui*, YU Rong

(College of Civil and Environmental Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: Glycine- β -cyclodextrin(GCD) with high water solubility and coordination ability for heavy metal was synthesized by the reaction of β -cyclodextrin with glycine under basic condition with epichlorohydrin used as the cross-linking agent. The effects of obtained GCD on enhanced solubilization and desorption behavior of lead in soil was studied, the influence factors of lead desorption, such as pH, ionic strength, organic matter content and initial concentration of GCD, were also investigated and described in details. The results showed that GCD had obvious solubilization for lead carbonate, when the concentration of GCD reached $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the aqueous lead concentration was about $7\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A high organic matter content in soil resulted in a lower desorption efficiency of GCD for lead in soil, and the desorption efficiency of lead increased with increasing pH, ionic strength and initial concentration of GCD. The data of lead desorption in soil were well fitted by the pseudo-second-order rate equation. This static desorption research provided some fundamental information for the remediation of lead contaminated soil.

Keywords: lead; glycine- β -cyclodextrin; enhanced solubilization; desorption

土壤是人类赖以生息的最重要的自然资源之一,但随着工业、城市污染的加剧和农用化学物质种类、数量的增加,土壤重金属污染日益严重,污染程度在加剧,面积在逐年扩大。据统计,我国受重金属污染的农田约 $2.5\times 10^7\text{ hm}^2$, 每年被重金属污染的粮食多达 $1.2\times 10^7\text{ t}^{[1]}$ 。土壤污染方面所涉及的重金属主要是指生物毒性显著的 Hg、Cd、Pb、Cr、As, 还包括具有毒性的 Zn、Cu、Co、Ni、Sn、V 等^[2]。目前国内外常用物理、化学

等传统的方法控制和治理已被污染的土壤^[3],虽然能有效减少重金属对环境的影响,但是也存在一些缺点,如工程量大、只适合小面积严重污染土壤的处理、可能会破坏土壤的生物活性、易带来二次污染、处理费用高等^[4]。 β -环糊精(Cyclodextrin,简称 CD)是一种没有还原性的环式低聚糖,由于它能与尺寸相匹配的疏水性有机分子形成主客体包结物,可被有效用于促进疏水性有机污染物的溶解,同时环糊精本身无毒且具生物降解性,属于一种环境友好材料,近年来其在环境领域中的应用已经引起了广泛的关注^[5]。但 β -环糊精仅对一些疏水性有机污染物有增溶作用,而且它在水中的溶解度较低($18.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$),一定程度上限制了 β -环糊精的广泛应用^[6]。因此,研究者们正在努力尝试用不同方法对 β -环糊精进行改性,增强它的水

收稿日期:2010-10-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40861017);江西省自然科学基金资助项目(2007GZH04477);江西省教育厅资助项目(GJJ09261)

作者简介:罗 姣(1985—),女,贵州遵义人,硕士研究生,主要从事土壤修复技术的研究。E-mail:woshi_luojiao@126.com

* 通讯作者:王光辉 E-mail:wgh68611@163.com

溶性,同时改善对重金属的配位能力,达到拓宽其应用范围的目的。Kranti 等利用改性羟丙基- β -环糊精,同时实现强化电动修复去除土壤中的有机物和重金属^[7]。本文合成了一种新的水溶性极好的(20℃时在水中溶解度 $>100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)甘氨酸- β -环糊精,其同时具备对有机物的包结能力和对重金属的配位作用,笔者着重研究了它对铅的增溶作用及铅污染土壤的解吸行为。

1 材料与方法

1.1 药品与仪器

β -环糊精(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),氢氧化钾(分析纯,核工业实验化工厂),环氧氯丙烷(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),甘氨酸(分析纯,上海晶纯试剂有限公司),硝酸铅(分析纯,上海晶纯试剂有限公司),碳酸铅(分析纯,上海晶纯试剂有限公司)。

美国 Perkin-Elmer1700FT 红外光谱仪,北京瑞利 WFX-120 型原子吸收分光光度计,上海安亭科学仪器厂 TDL-40B 离心机,江苏荣华 SHZ-82A 恒温振荡仪。

1.2 实验方法

1.2.1 甘氨酸- β -环糊精的合成

仿文献[8]的方法合成 GCD,步骤如下:

250 mL 锥形瓶中加入 8.1 g 的 β -CD,70 mL 的蒸馏水,6.7 g 的氢氧化钾,搅拌至 β -CD 完全溶解,在水浴锅中加热至 50℃,加入 7.5 g 甘氨酸,滴加 10.2 g 环氧氯丙烷,于 600℃反应 1 h,冷却至室温,用硫酸调节 pH 值至 5.5 左右,加入 150 mL 无水乙醇,静置过滤,在水浴锅中将滤液中的乙醇蒸出,并浓缩至 30 mL,加入足量的无水甲醇(约为 300 mL),静置过夜,过滤,真空干燥,得到的 8.56 g 白色固体即为 GCD,所得样品进行红外表征。

1.2.2 铅的增溶实验

在 150 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 浓度为 5、10、15、20、25、30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 GCD 溶液,然后加入少量过量的碳酸铅,在 25℃和 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,振荡 24 h 后,在 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度下离心 30 min;取上层清液消解处理后用原子吸收分光光度法进行铅浓度的测定。

1.2.3 土壤中铅的吸附实验

(1)吸附动力学实验:称取一系列 0.1 g 的土置于 150 mL 的锥形瓶中,各加入 20 mL 铅浓度为 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验溶液,于 25℃下恒温振荡,按不同的时间间隔取

样,以 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min,分离上清液,消解处理后用原子吸收分光光度计测定上清液中铅的浓度。

(2)吸附等温线实验:称取一系列 0.1 g 的土置于 150 mL 的锥形瓶中,加入 20 mL 铅浓度分别为 50、60、70、80、90、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验溶液,于 25℃下恒温振荡,根据上述吸附动力学实验,吸附时间选择 30 min,4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min,取上层清液消解处理后用原子吸收分光光度法进行铅浓度的测定。

1.2.4 土壤中铅的解吸实验

1.2.4.1 土壤及污染土样的制备

实验所用的土壤采自抚州市郊,土壤经室温风干后,剔除碎石、植物根、叶等杂物,磨碎过 2 mm 筛,其主要理化性质为:沙粒(0.02~2 mm)含量 32.6%、粉粒(0.002~0.02 mm)含量 23.8%、粘粒($<0.002\text{ mm}$)含量 43.6%;有机质含量为 4.91%;CEC 为 17.49 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;含水率 20.19%;pH 值 5.53(水土比 5:1)。

通过铅的吸附实验,可以求出铅在土壤中的最大吸附量为 17 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,按最大吸附量配制污染土样,将 500 mL 铅浓度为 6.8 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铅水溶液同 200 g 土壤混合均匀,污染土壤风干后,再过 2 mm 筛,稳定 1 周后待用。

1.2.4.2 铅的解吸

称取一系列 0.1 g 的制备土置于 150 mL 的锥形瓶中,分别加入 20 mL 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ GCD 溶液,于 25℃下恒温振荡,按不同的时间间隔取样,以 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min,取上清液消解处理后用原子吸收分光光度计测定铅浓度。按以下步骤研究 pH、离子强度、有机质、GCD 初始浓度对铅的解吸影响。

(1)pH 对铅的解吸影响:称取一系列 0.1 g 的制备土置于 150 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 值为 2、4、6、8、10、12 的 GCD 溶液,同时用去离子水作为对照组实验,于 25℃下按解吸平衡时间恒温振荡 60 min,4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 30 min,取上清液消解处理后用原子吸收分光光度计测定铅浓度。

(2)离子强度对铅的解吸影响:称取一系列 0.1 g 的制备土置于 150 mL 的锥形瓶中,分别加入 20 mL 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 GCD 溶液(分别加入浓度为 0、50、100、150、200、250 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钾溶液作为背景电解质),于 25℃下恒温振荡 60 min,同上测定铅浓度。

(3)有机质含量对铅的解吸影响:取一系列 10 g 的制备土分别加入腐植酸(质量分数为 1%、2%、3%、4%、5%、6%)磨匀稳定后备用,分别取 0.1 g 上述土样置于 150 mL 的锥形瓶中,加入 20 mL 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ GCD 溶

液,于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡 60 min,同上测定铅浓度。

(4)GCD 初始浓度对铅的解吸影响:称取一系列 0.1 g 的制备土置于 150 mL 的锥形瓶中,分别加入 20 mL 浓度为 2、4、8、15、20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 GCD 溶液,于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡 60 min,同上测定铅浓度。

2 结果与讨论

2.1 GCD 的红外光谱分析

GCD 的红外光谱如图 1 所示,波数在 946 cm^{-1} 的峰是 β -CD 的 α -(1,4)糖苷键的骨架振动,857 cm^{-1} 的峰是 β -CD 吡喃葡萄糖的 C-1 基团振动,1 028 cm^{-1} 和 1 159 cm^{-1} 处分别出现 C-C/C-O 键耦合振动峰和 C-O-C 键伸缩振动峰,为 β -CD 的特征峰,3 386 cm^{-1} 为 β -CD 上的 O-H 伸缩振动,1 417 cm^{-1} 为 O-H 弯曲振动。氨基乙酸分子中羧基的伸缩振动峰位于 1 408 cm^{-1} 和 1 608 cm^{-1} ,而面内剪式变角振动带位于 683 cm^{-1} ,而面外和面内摇摆振动带则分别出现在 609 cm^{-1} 和 501 cm^{-1} ,而氨基吸收峰位于 3 160 cm^{-1} 和 1 503 cm^{-1} 。

对比 β -CD 和 GCD 的红外谱图,可知 β -CD 和 GCD 红外光谱相似,在 GCD 中出现了 857、946、1 028 cm^{-1} 和 1 159 cm^{-1} 等 β -CD 的特征吸收峰^[9],由此表明,改性 GCD 保留了 β -CD 分子的空腔结构。另外,GCD 在 3 500~3 100 cm^{-1} 范围的吸收峰明显左移变宽,这是由于环氧基开环与氨基乙酸中氨基加成产生新键-NH-,并与羟基产生重叠吸收峰的结果,在 GCD 中同时也出现了 1 408 cm^{-1} 羧基的特征吸收峰。

2.2 GCD 和 Pb^{2+} 之间配位作用的紫外光谱表征及 GCD 对碳酸铅的增溶作用

改性 β -环糊精和 Pb^{2+} 之间的配位作用通过紫外光谱表征研究,结果如图 2。由图可知,GCD 和 Pb^{2+} 单

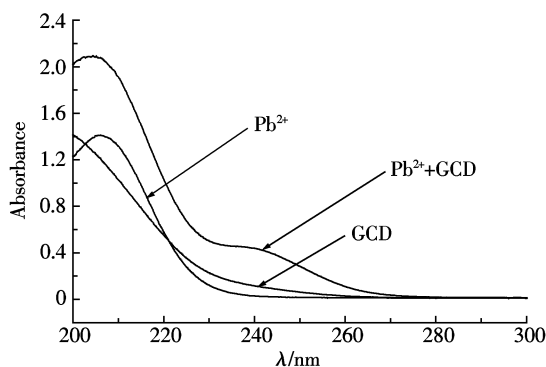


图 2 GCD、 Pb^{2+} 和 Pb^{2+} -GCD 的吸收光谱

Figure 2 Absorbance spectra of GCD, Pb^{2+} and Pb^{2+} -GCD

独存在时,于 240 nm 处的紫外吸收较弱,而当 GCD 和 Pb^{2+} 溶液混合后,紫外吸收明显增加,而且在 240 nm 处其混合物的紫外吸收光谱图中有一明显的肩峰出现,进而可以说明 Pb^{2+} 和 GCD 分子结构中的氨基和羧基之间发生了明显的配位作用。

GCD 对碳酸铅的增溶如图 3 所示。碳酸铅在溶液中的表观溶解度随 GCD 浓度的增大而增大,当

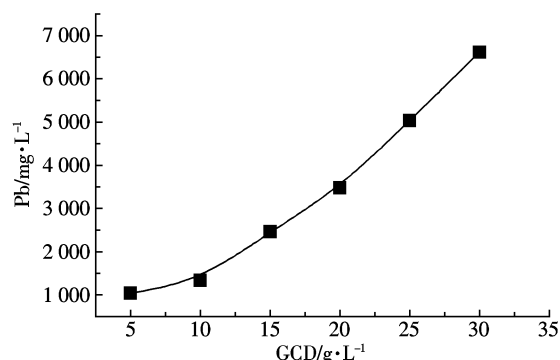


图 3 GCD 对碳酸铅的增溶

Figure 3 Enhanced lead carbonate solubility as a function of GCD concentration

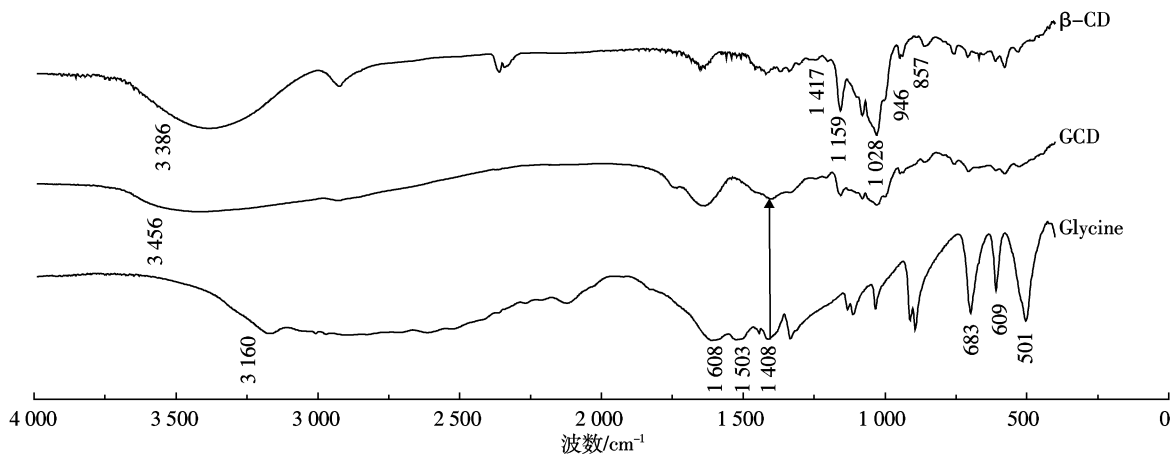


图 1 GCD 的红外光谱

Figure 1 IR spectra of GCD

GCD 浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铅在水中的溶解量超过了 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随着 GCD 浓度增加到 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,铅在水溶液中的溶解量可以接近 $7\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,这种现象归因于 GCD 分子上的氨基和羧基与 Pb^{2+} 的配位作用。

2.3 土壤中铅的吸附-解吸

2.3.1 铅的吸附

铅在土壤中的吸附平衡结果如图 4 所示。由图可知,土壤对铅的吸附在前 10 min 内吸附量较大,时间延长至 30 min 后吸附增长量明显减少,表明吸附平衡基本在 30 min 内达到,故本实验以 30 min 做为吸附平衡时间。吸附等温线如图 5 所示,土壤对铅的吸附等温线分别以 Langmuir 和 Freundlich 等温方程进行线性拟合,两者的线性拟合方程分别为:

$$C_e/Q_e = 1/Q_{\max} K_L + C_e/Q_{\max} \quad (1)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (2)$$

式中: C_e 为吸附平衡浓度; Q_e 为平衡吸附量; K_L 为 Langmuir 吸附常数; $Q_{\max}$ 为最大吸附量; K_F 为 Freundlich 吸附常数; n 为量度吸附强度的常数。

线性拟合结果见表 1。由表可知,Langmuir 等温方程更适合用于描述铅在土壤中的吸附行为,其最大吸附量($Q_{\max}$)为 $17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (后期污染土壤配样依据)。

2.3.2 铅的解吸

铅的解吸实验结果如图 6 所示。由图可知,添加 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ GCD,解吸时间为 60 min 时,铅的解吸达到平衡,采用准一级动力学方程和准二级动力学方程来对不同时间的解吸量进行拟合,寻求最优方程,以模型线性化的相关性系数 R 大小来判断模型优劣^[10]。

准一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (4)$$

式中: Q_e 、 Q_t 分别为解吸平衡时和 t 时刻 GCD 对铅的

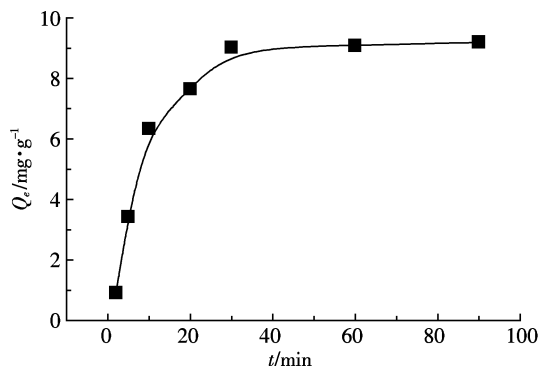


图 4 铅的吸附平衡

Figure 4 Adsorption equilibrium of lead

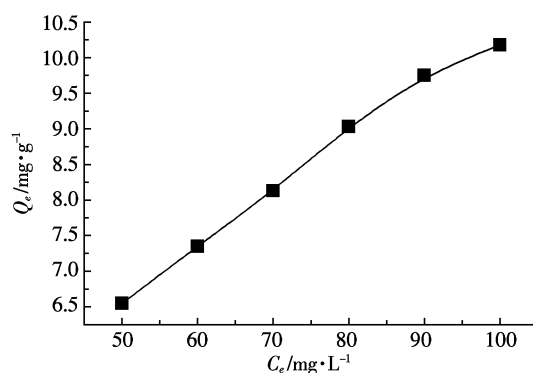


图 5 铅的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherm of lead

表 1 吸附等温线线性拟合

Table 1 Fit Linear of adsorption isotherm

等温方程	参数	拟合结果
Langmuir 模型	最大吸附量 $Q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	17
	吸附常数 $K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.026 8
	线性相关系数 R	0.997 61
Freundlich 模型	Freundlich 模型	1.31
	吸附常数 $K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	1.968 7
	量度吸附强度常数 n	0.996 46

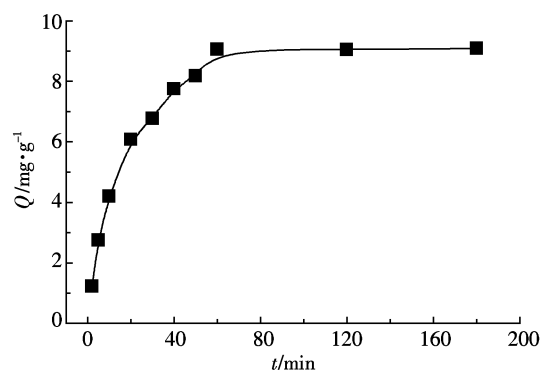


图 6 GCD 对土壤中铅的解吸动力学

Figure 6 Desorption kinetics of lead from contaminated soil with GCD

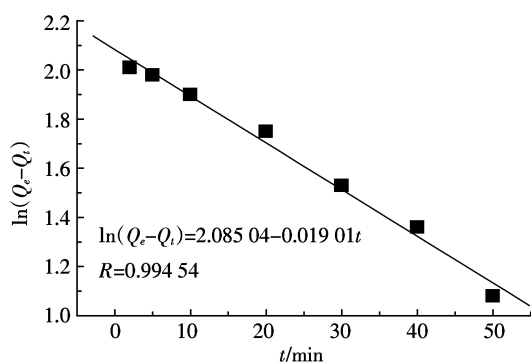
解吸量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为反应时间, min ; k_1 为准一级动力学解吸速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学解吸速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

根据方程(3)和方程(4),分别绘制 $\ln(Q_e - Q_t) - t$ 曲线和 $t/Q_t - t$ 曲线,见图 7。动力学方程拟合结果表明,GCD 对铅的解吸更符合准二级动力学模型,准二级动力学解吸速率常数为 $0.005\,7 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.4 解吸影响因素

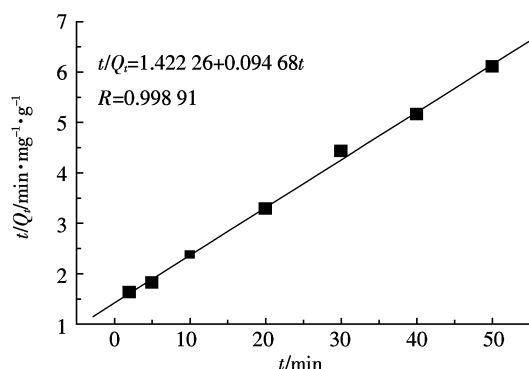
2.4.1 pH 对解吸的影响

pH 对铅的解吸影响如图 8 所示。由图可知,用去



(a) 准一级解吸动力学方程

(a) Pseudo-first-order kinetic equation



(b) 准二级解吸动力学方程

(b) Pseudo-second-order kinetic equation

图 7 铅的解吸动力学方程

Figure 7 Desorption kinetic equation of lead

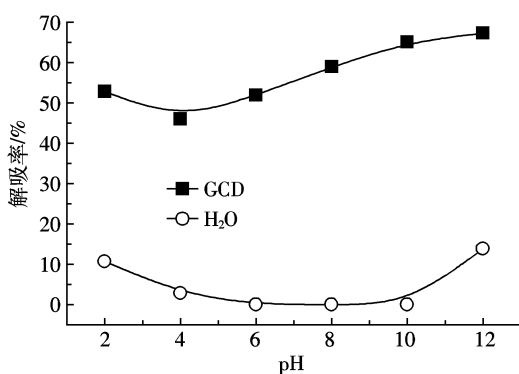


图 8 pH 值对解吸的影响

Figure 8 Effect of pH on desorption

离子水作为解吸剂时,它对铅的解吸能力远远小于 GCD,而且只有当溶液处于强酸或者强碱性条件下时才有极少量金属解吸出来,这是因为铅是一种两性金属,它在强酸或者强碱性条件下能更好地溶解到水中从而解吸下来。当加入 GCD 时,它对铅的解吸率可以达到 50% 以上,GCD 对铅的解吸能力基本上随着 pH 值的升高而升高,这是因为 GCD 分子中的氨基在酸性条件下跟氢离子结合对 Pb^{2+} 有排斥作用,而 GCD

分子中的羧基在碱性条件下由于氢离子跟氢氧根离子结合导致羧基带负电从而对 Pb^{2+} 有更好的配位作用,使得铅能更好地解吸下来^[11]。

2.4.2 离子强度对解吸的影响

离子强度对铅解吸的影响如图 9 所示。由图可知,GCD 对铅解吸能力随着离子强度的增加而增加,这是因为钾离子本身会与金属离子竞争土壤表面的吸附位点^[12],同时硝酸钾电解产生的硝酸根离子跟吸附位点上的铅能生成可溶盐从而溶解到溶液中,此外,离子强度的增加还会增强 GCD 上官能团的配位作用从而增大其解吸能力。

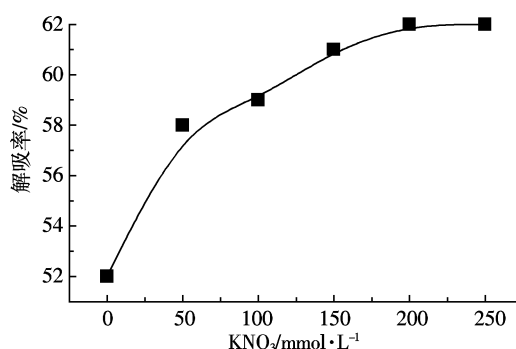


图 9 离子强度对解吸的影响

Figure 9 Effect of ionic strength on desorption

2.4.3 有机质含量对解吸的影响

有机质含量对铅解吸的影响如图 10 所示。由图可知,随着土壤中有机质含量逐渐升高,GCD 对铅的解吸率逐渐降低,这是由于有机质本身具有较多的含氧官能团如羧基、酚基、羟基等,这些官能团的存在使得重金属与有机质之间有很强的亲和性从而形成配位作用^[13]。由于土壤中有机质含量的增加,有机质对土壤中重金属竞争配位作用的增强,导致 GCD 对重金属铅解吸量的减少。

2.4.4 初始浓度对铅解吸的影响

GCD 初始浓度对铅解吸的影响如图 11 所示。由图可知,GCD 对铅解吸率随着其初始浓度的增加而增加,这主要是由于 GCD 对铅的增溶能力是随其浓度的增加而增大。当 GCD 浓度越高时,与之配位的金属离子就越多,使得原来吸附在土壤表面的铅,通过在固-液之间的再次分配作用,而逐渐转移到液相中,从而提高了对土壤中铅的解吸能力。

3 结论

(1) 红外光谱结果表明,GCD 在保留原内腔结构的同时还增加了氨基、羧基等基团,这些亲水性基团

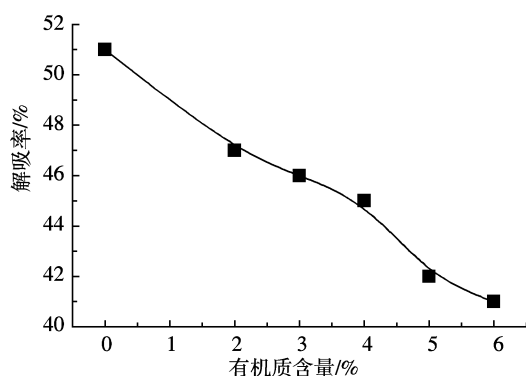


图10 有机质含量对解吸的影响

Figure 10 Effect of organic matter on desorption

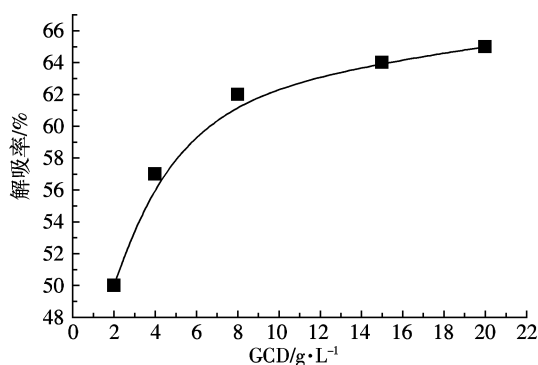


图11 初始浓度对解吸的影响

Figure 11 Effect of initial concentration of GCD on desorption

不仅提高了 GCD 在水中的溶解性,同时还使得 GCD 能与重金属铅形成配位作用。

(2)GCD 和 Pb^{2+} 之间配位作用的紫外光谱表征以及 GCD 对铅的增溶结果表明,重金属离子(Pb^{2+})和 GCD 结构中的氨基和羧基之间发生了配位作用;GCD 对不溶盐碳酸铅的增溶效果显著,随着 GCD 的初始浓度增加,其对铅的增溶能力进一步增加,当其浓度达到 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水溶液中的铅离子的浓度可以接近 $7\ 000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)Langmuir 等温方程更适合用于描述铅在土壤中的吸附行为,GCD 对铅污染土壤的解吸符合准二级动力学模式,GCD 对土壤中铅的解吸率随 pH 值的升高而增加,随离子强度的增加和 GCD 初始浓度增加而升高,随土壤中有机质含量的增加而降低。

参考文献:

[1] 房妮. 重金属污染土壤植物修复研究进展[J]. 河北农业科学, 2008, 12(7):100-101, 109.
FANG Ni. Progress of phytoremediation on polluted soil by heavy metal

[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2008, 12(7):100-101, 109.
[2] 王艳杰, 傅桦. 近 10 年来土壤重金属污染植物修复研究[J]. 首都师范大学学报, 2005, 25(12):141-148.
WANG Yan-jie, FU Hua. The study on phytoremediation in soil heavy metal contamination in the past 10 years[J]. *Journal of Capital Normal University*, 2005, 25(12):141-148.
[3] 王海慧, 邹恒福, 罗瑛, 等. 土壤重金属污染及植物修复技术[J]. 中国农学通报, 2009, 25(11):210-214.
WANG Hai-hui, ZHOU Heng-fu, LUO Ying, et al. Soil contaminated by heavy metals and its phytoremediation technology[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2009, 25(11):210-214.
[4] 闫兴凤, 李高平, 王建党, 等. 土壤重金属污染及其治理技术[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(1):52-54.
YAN Xing-feng, LI Gao-ping, WANG Jian-dang, et al. Soil contaminated by heavy metals and its treatment technology[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2007, 24(1):52-54.
[5] Wang G H, Zhou Y M, Wang X G, et al. Simultaneous removal of phenanthrene and lead from artificially contaminated soils with glycine-cyclodextrin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184:690-695.
[6] 袁超, 金征宇, 王晨光. 改性环糊精及其应用[J]. 粮食与油脂, 2006(5):38-40.
YUAN Chao, JIN Zheng-yu, WANG Chen-guang. Modified cyclodextrin and its application[J]. *Cereals & Oils*, 2006(5):38-40.
[7] Kranti M, Krishna R R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin[J]. *Chemosphere*, 2006, 63:1022-1031.
[8] 戴荣继, 张姝, 李方, 等. 含有氨基和羧基的 β -环糊精衍生物合成及性能测试[J]. 北京理工大学学报, 1998, 18(2):159-164.
DAI Rong-ji, ZHANG Shu, LI Fang, et al. Synthesis and characterization of β -Cyclodextrin derivatives containing amino groups and carboxyl groups[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1998, 18(2):159-164.
[9] Zhao D, Zhao L, Zhu C S, et al. Synthesis and properties of waterinsoluble β -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid with PEG-400 as modifier[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78:125-130.
[10] Kutahyalı C, Eral M. Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 40(2):109-114.
[11] Lin Z, Puls R W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(7):753-759.
[12] 董长勋, 潘根兴, 陆建虎, 等. 黄泥土微团聚体颗粒组对 Cu^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5):988-992.
DONG Chang-xun, PAN Gen-xing, LU Jian-hu, et al. Adsorption and desorption of Cu^{2+} by bulk samples and size fractions of micro-Aggregates of a paddy soil (Huangnitu) from Tai Lake region[J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(5):988-992.
[13] Xu D, Wang X K, Chen C L, et al. Influence of soil humic acid and fulvic acid on sorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite[J]. *Radiochim Acta*, 2006, 94:429-434.