

刘 伟, 李文斌, 孟昭福, 等. BS-12+CTMAB 复配修饰黄棕壤对菲的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 725–731.

LIU Wei, LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, et al. Adsorption of phenanthrene on amphoteric-cationic modified yellow-brown soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4): 725–731.

BS-12+CTMAB 复配修饰黄棕壤对菲的吸附

刘 伟^{1,2}, 李文斌³, 孟昭福^{1,4*}, 杭朝曦¹, 王 腾¹, 胡啸龙¹, 任 爽¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.新疆工程学院化学与环境工程系, 乌鲁木齐 830091; 3.西华师范大学环境科学与工程学院, 四川 南充 637009; 4.农业部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘 要:为了探究两性阳离子复配修饰黄棕壤对菲的吸附效应及影响机制,基于两性修饰剂十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和阳离子型表面修饰剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)复配修饰膨润土吸附苯酚的最佳修饰比例,分别以蒙脱石含量为43%和6%的2种黄棕壤制备了2个系列的BS-12+CTMAB复配修饰土样。通过批处理法研究了两性复配修饰黄棕壤对菲的吸附特征,分析了温度、pH值和离子强度对复配修饰黄棕壤吸附菲的影响,并探讨了复配修饰黄棕壤对菲的吸附机理。结果表明,随着总修饰比例的增大,2种复配修饰黄棕壤对菲的吸附能力均逐渐增强, Henry模型适合描述2种复配修饰黄棕壤对菲的吸附;2种修饰黄棕壤对菲吸附量均随温度、pH值的升高而降低,在低浓度范围内,随离子强度的增大而升高;2种复配修饰黄棕壤对菲的吸附均以分配吸附为主,总体上修饰黄棕壤对菲和苯酚的吸附具有相似的机制。土样阳离子交换量(CEC)和修饰比例是两性复配修饰黄棕壤吸附菲的决定因素。

关键词:两性复配修饰;黄棕壤;苯酚;菲;吸附能力

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2018)04-0725-07 **doi:**10.11654/jaes.2017-1474

Adsorption of phenanthrene on amphoteric-cationic modified yellow-brown soil

LIU Wei^{1,2}, LI Wen-bin³, MENG Zhao-fu^{1,4*}, HANG Zhao-xi¹, WANG Teng¹, HU Xiao-long¹, REN Shuang¹

(1.Department of Natural Resource and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Department of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumqi 830091, China; 3.College of Environmental Science and Engineering, China West Normal University, Nanchong 637009, China; 4.Key Laboratory of Plant Nutrition and Agri-Environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Yangling 712100, China)

Abstract: Two series of amphoteric-cationic modified yellow-brown soils, containing 43% and 6% montmorillonite, were used to explore the adsorption effect and mechanism of phenanthrene on co-modified yellow-brown soils. The experiment was based on the best modification ratio of adsorption of phenol on montmorillonite modified by an amphoteric modifier of dodecyl dimethyl betaine (BS-12) and a cationic modifier of hexadecyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB). The adsorption properties of phenanthrene at different temperature, pH, and ionic strength were analyzed. The related adsorption mechanism was also explored. Results showed that adsorption of phenanthrene on co-modified yellow-brown soils increased as the total modification ratios increased. The Henry model successfully described the adsorption of phenanthrene. Adsorption of phenanthrene on modified yellow-brown soils decreased as temperature and pH increased, but increased as ionic strength increased at low concentration ranges. Distribution played a leading role in the adsorption of phenanthrene on co-modified yellow-brown soils. In general, the mechanism of phenanthrene adsorption on modified yellow-brown soils was similar to that of phenol. Overall, cation exchange capacity (CEC) and modification ratios were the most important factors influencing the adsorption of phenanthrene on co-modified yellow-brown soils.

Keywords: combined modification; yellow-brown soil; phenol; phenanthrene; adsorption capacity

收稿日期: 2017-09-29 录用日期: 2017-12-04

作者简介: 刘 伟(1983—),男,陕西富平人,博士研究生,从事土壤污染修复研究。E-mail: lwjnp@163.com

*通信作者: 孟昭福 E-mail: zfmeng1996@263.net

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

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41271244); The Key Research-Development program of Shaanxi Province(2017SF-385)

随着社会生产力及人民生活水平的提高,我国土壤有机污染日益严峻。有研究利用单一阳离子^[1-2]或混合型表面活性剂^[3-5]修饰土壤或黏土矿物,利用其长碳链所具有的疏水性以达到增强吸附非离子型有机污染物的目的,继而提高土壤或黏土矿物对有机污染物的吸附能力。

Meng 等^[6]发现两性表面修饰剂具有同时吸附有机和重金属污染物的能力。白俊风等^[7]、崔晓波等^[8]分别研究了两性-阳离子和两性-非离子复配修饰土壤和黏土对有机、重金属污染物的吸附,结果表明复配修饰可以提高两性修饰土有机碳含量,有利于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。李文斌等^[9]研究表明,膨润土经两性-阳离子复配修饰后,对菲的吸附能力随阳离子修饰比例的增加而增加,吸附量随离子强度的增大无显著变化。

当前两性复配修饰研究主要以黏土矿物为主,为了探明两性复配修饰黏土矿物的结果能否应用于土壤,其规律是否和黏土矿物具有一致性,本课题组前期将两性复配修饰膨润土^[10]吸附苯酚的最佳修饰方式应用于黄棕壤^[11],和复配修饰膨润土^[10]作对比,研究两性复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附机制和吸附效应,结果表明,与复配修饰膨润土相同,两性复配修饰增强了黄棕壤对苯酚的吸附能力,吸附量随温度、pH 值的升高而降低,随离子强度的增大而升高,且复配修饰黄棕壤对苯酚主要以分配吸附形式为主。菲是多环芳烃类物质,与苯酚相同,对土壤和农作物危害较大,但与苯酚的疏水性差异也较大,吸附机制也有所差异。那么将两性复配修饰膨润土吸附苯酚的最佳修饰方式应用于黄棕壤是否为吸附菲的最佳修饰方式?以及两性复配修饰黄棕壤对菲的吸附机制是否与苯酚相同?且在相同的修饰比例条件下,菲的吸附能力是否与苯酚相同?这些问题在两性复配修饰对于不同性质有机污染物吸附的应用中具有实际意义,但目前尚

未见到报道。

在前期两性-阳离子复配修饰膨润土吸附苯酚的最佳修饰比例^[10]和复配修饰黄棕壤吸附苯酚的优化修饰比例^[11]基础上,选取蒙脱石含量不同的 2 种黄棕壤制备两性-阳离子复配修饰黄棕壤,研究了复配修饰黄棕壤对菲的吸附特征,并通过修饰比例的调整验证了黏土矿物最佳修饰比例对于黄棕壤的适用性,同时对比温度、pH、离子强度对吸附的影响,目的在于为两性复配修饰土的研究和实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 供试土样与试剂

供试土样为基岩风化母质的黄棕壤,采自陕西安康市石泉县境内,其中 1 号土样(1#)采于两河镇吴家梁,2 号土样(2#)采于饶峰镇饶峰关,海拔均在 900~1500 m 之间,采样深度为 0~40 cm。2 种土样均风干,去除可见有机物,过 1 mm 尼龙筛,备用。供试土样基本理化性质见表 1。

供试修饰剂:两性修饰剂采用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,简称 BS,分析纯,天津兴光助剂厂生产),阳离子型修饰剂采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,简称 CT,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产)。

有机污染物采用菲(纯度 95%,Aladdin Chemistry Co. Ltd)配制。

1.1.2 CT 对 BS 的复配修饰

2 种黄棕壤两性复配修饰比例换算见文献[11],1 号黄棕壤优化修饰比例为 215BS+215CT(215%CEC 的 BS 和 215%CEC 的 CT),2 号黄棕壤优化修饰比例为 33BS+33CT(33%CEC 的 BS 和 33%CEC 的 CT),并按 20%范围对复配修饰后的 CT 比例进行上下调整,以验证黏土矿物最佳修饰比例应用于土壤的适用性。

表 1 土样基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil used

土样 Soil	pH 值	有机质 OM/g·kg ⁻¹	物理性黏粒 Clay<0.01 mm/g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC/mmol·kg ⁻¹	主要黏土矿物质量分数 Clay content/%		
					蒙脱石	伊利石	石英
1#	5.05	11.50	370.00	201.08	43	8	15
2#	5.46	9.30	345.40	184.70	6	15	61

注:pH 值测定采用玻璃电极法;有机质测定采用重铬酸钾容量法;物理性黏粒测定采用激光粒度分析法;阳离子交换量测定采用乙酸铵-凯氏定氮法;黏土矿物质量分数测定采用 X 射线衍射法。

Note:pH analyzed by glass electrode;OM determined by volumetric method of potassium dichromate;Clay tested by laser method;CEC measured by ammonium acetate-kjeldahl method;Clay content measured by X-ray.

BS修饰黄棕壤和BS+CT复配修饰黄棕壤均采用湿法制备^[12]。

1.2 实验设计与方法

1.2.1 实验设计

等温吸附采用批量平衡法进行,菲浓度设0、1、2、5、10、15、20、25、30 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 9个质量浓度,含0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KNO_3 作为背景离子,每个处理设3个重复。

(1) 优化修饰比例的验证

1号黄棕壤优化修饰比例为215BS+215CT,调整比例为215BS+172CT和215BS+257CT;2号黄棕壤优化修饰比例为33BS+33CT,调整比例为33BS+26CT和33BS+39CT。

(2) 吸附影响因素

选取2种黄棕壤原土(CK1、CK2)和215BS、33BS、215CT、33CT、215BS+215CT、33BS+33CT修饰土样为供试土样。

实验条件主要考虑温度、pH和离子强度。温度影响设20、30℃和40℃(起始溶液pH值为7,离子强度为0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);以 KNO_3 为背景离子,离子强度设0.05、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (温度为30℃,起始溶液pH值为7);pH值设为4、7和10(温度为30℃,离子强度为0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

1.2.2 实验方法

采用批处理法,准确称量0.3000 g供试土样于9只50 mL玻璃离心管中,加入20.00 mL上述不同浓度的菲(25%二甲基亚砷溶液),盖紧盖子,并使用封口胶密封,防止菲挥发。避光恒温振荡2 h(动力学实验2 h达到吸附平衡),4800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心15 min,测定上清液中菲的质量浓度,以差减法确定各供试土样对菲的平衡吸附量。

菲采用SP-2100型UV-VIS分光光度计测定,准确移取一定量上清液于10 mL比色管中定容,于251 nm(全波长扫描证明该波长下脱附的BS对菲测定的影响可忽略)下测定^[9],计算菲的平衡浓度和吸附量。

1.3 数据处理

1.3.1 吸附等温线的拟合

吸附等温线采用Henry模型^[13]拟合,表达式为:

$$S=kc$$

式中: S 为吸附平衡时土样吸附菲的量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; c 为平衡时土样上清液中菲的浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; k 为表征吸附质在吸附剂与溶剂中分配的比例,在一定程度上可以表示吸附质在吸附剂表面的结合能力。模型拟合采用CurveExpert 1.4拟合软件。

1.3.2 标化分配系数(k_{TOC})的求取

标化分配系数具体定义^[14]:

$$k_{\text{TOC}}=k/f_{\text{TOC}}$$

式中: k_{TOC} 为用有机碳含量标化过的分配系数; k 为Henry模型对吸附等温线拟合的分配系数; f_{TOC} 为供试土样的有机碳含量,%。

2 结果与讨论

2.1 两性-阳离子复配修饰黄棕壤对菲的吸附

2.1.1 复配修饰黄棕壤对菲的吸附特征

利用Henry模型拟合菲的吸附等温线,见表2。结果表明, Henry模型符合菲在黄棕壤各供试土样上的吸附,与Henry模型适于描述黄棕壤各供试土样对苯酚^[11]吸附相同。由图1、图2看出,30℃时,2种黄棕壤对菲的吸附等温线整体表现为线性吸附特征。

由图1吸附等温线可知,1号黄棕壤对菲的吸附表现为215BS+215CT>215CT>215BS>CK1;2号黄棕壤对菲的吸附表现为33BS+33CT>33CT>33BS>CK2。

由表2 Henry方程参数 k 值可见,215BS+215CT、33BS+33CT复配修饰黄棕壤对菲的吸附效果分别是其相应CK的9.18倍和4.52倍,是BS修饰黄棕壤的

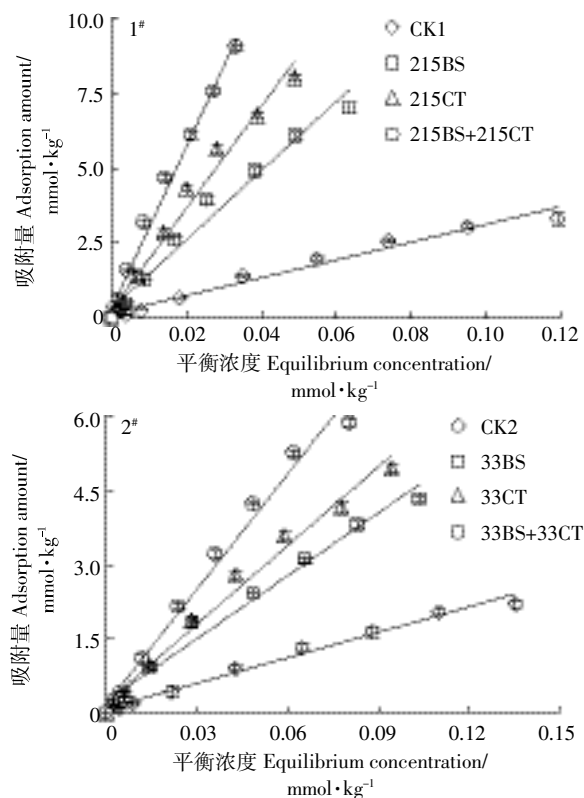


图1 黄棕壤对菲的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of phenanthrene on original and modified soils

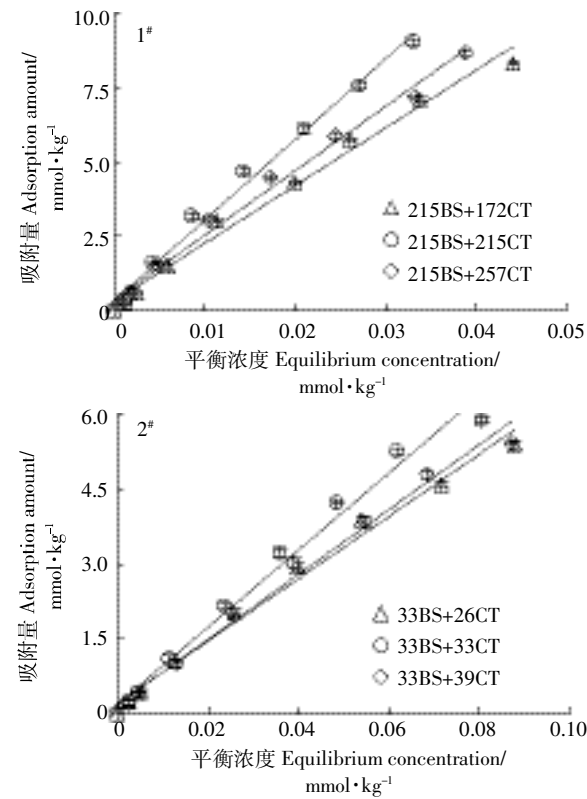


图 2 黄棕壤复配修饰比例调整后对菲的吸附等温线
Figure 2 Adsorption isotherms of phenanthrene after proportion adjustment

表 2 菲吸附模型拟合结果(30 ℃)

Table 2 Results of fitting model of phenanthrene adsorption(30 ℃)

土样 Soils	处理 Treatments	<i>r</i>	<i>k</i>
1 [#]	CK1	0.986 0**	29.64
	215BS	0.988 0**	114.9
	215CT	0.990 9**	169.9
	215BS+172CT	0.993 9**	194.7
	215BS+215CT	0.995 8**	271.9
	215BS+257CT	0.994 8**	217.3
2 [#]	CK2	0.993 1**	17.06
	33BS	0.991 7**	42.37
	33CT	0.992 9**	53.07
	33BS+26CT	0.994 2**	62.34
	33BS+33CT	0.992 3**	77.16
	33BS+39CT	0.994 0**	65.12

注:**表示在 $P<0.01$ 水平显著相关,当自由度 $f=7$,显著性水平 $P=0.01$ 时, $r=0.798$ 。

Note:**Indicates that the correlation coefficient is significant at $P<0.01$ level($r=0.798$ when the degree of freedom $f=7$ and the level of significance $P=0.01$).

2.37 倍和 1.82 倍,是 CT 修饰黄棕壤的 1.60 倍和 1.45 倍。表明 2 种黄棕壤经单一 BS、CT 修饰后对菲的吸附量均比未修饰原土增加,而在 BS 基础上的 CT

复配修饰后对菲的吸附能力均高于单一 BS、CT 修饰黄棕壤和原土,与黄棕壤吸附苯酚具有一致性^[11]。且 1 号黄棕壤各供试土样吸附系数 k 均大于 2 号黄棕壤相对应各供试土样,表明其对菲的吸附能力均大于 2 号黄棕壤。

与课题组前期黄棕壤吸附苯酚研究结果比较^[11],1 号黄棕壤 BS、CT 修饰土和 BS+CT 复配修饰土对菲的吸附能力分别是对苯酚吸附能力的 7.82、8.29 倍和 5.96 倍;2 号黄棕壤 BS、CT 修饰土和 BS+CT 复配修饰土对菲的吸附能力分别是对苯酚吸附能力的 7.85、6.57 倍和 5.50 倍。显然 2 种黄棕壤单一 BS、CT 修饰及 BS+CT 复配修饰对菲的吸附能力均大于苯酚,证实两性及其阳离子复配修饰更适用于对疏水性强的有机污染物的吸附。

2.1.2 黄棕壤优化复配修饰比例的验证

黄棕壤复配修饰比例调整后对菲的平衡吸附量如图 2 所示,1 号黄棕壤表现为 215BS+215CT>215BS+257CT>215BS+172CT;2 号黄棕壤表现为 33BS+33CT>33BS+39CT>33BS+26CT。

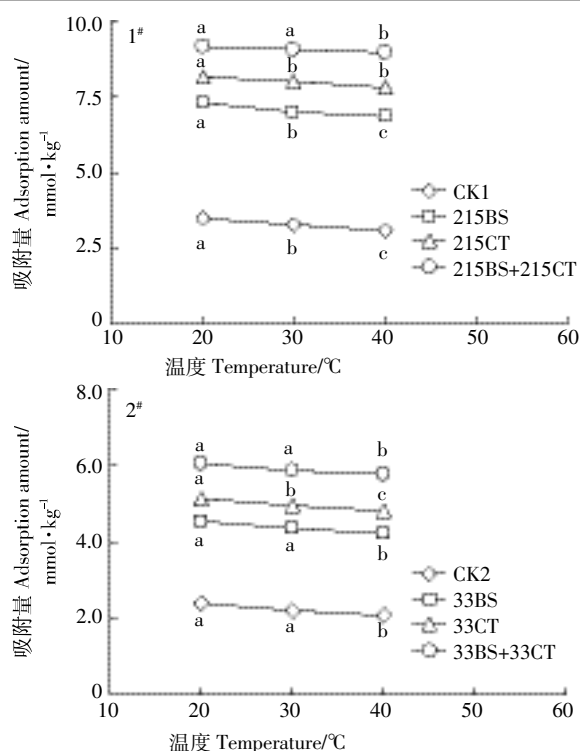
215BS+215CT 复配修饰黄棕壤对菲的吸附效果分别是 215BS+172CT、215BS+257CT 复配修饰黄棕壤的 1.40 倍和 1.25 倍;33BS+33CT 复配修饰黄棕壤对菲的吸附效果分别是 33BS+26CT、33BS+39CT 复配修饰黄棕壤的 1.24 倍和 1.18 倍。

可见前期研究^[10]的膨润土对苯酚吸附的最佳修饰比例换算的 2 种复配修饰比例,应用在 2 种不同蒙脱石含量的黄棕壤中,除了对苯酚的吸附效果^[11]最好外,同样表现为对菲的吸附效果最好,证实了黏土矿物研究结果应用于土壤对不同疏水性质有机污染物吸附的可行性和一致性。

2.2 单因素对菲吸附特征的影响

2.2.1 温度对菲吸附的影响

图 3 为在 20~40 ℃范围内供试土样对菲吸附的温度效应。2 种黄棕壤各供试土样对菲的吸附量均随温度的升高而降低,CK、BS、CT 修饰和 BS+CT 复配修饰 1 号黄棕壤吸附量分别减少了 11.22%、6.12%、4.37%和 2.53%,且 CK、BS 修饰土在不同温度处理下均差异显著,CT 修饰土在 20 ℃时和其余处理呈显著差异,BS+CT 修饰土在 40 ℃时和其余处理呈显著差异;CK、BS、CT 修饰和 BS+CT 复配修饰 2 号黄棕壤吸附量分别减少了 13.13%、6.83%、6.73%和 4.98%,且 CT 修饰土在不同温度处理下呈显著差异,CK、BS 修饰和 BS+CT 复配修饰土均在 40 ℃时和其余处理



不同小写字母表示处理间差异达 0.05 水平。下同

Different lowercase letters mean significant difference ($P < 0.05$) among different treatments. The same below

图 3 温度对菲吸附的影响

Figure 3 Effect of temperature on phenanthrene adsorption

呈显著差异。

黄棕壤具有极性表面,对于非极性菲的吸附主要是通过有机质的分配和表面的范德华力^[15]。本课题组研究温度对苯酚吸附的影响表明,对于弱极性苯酚的吸附主要是通过苯酚上的-OH 与黏粒矿物上的 O 形成氢键进行化学吸附^[16],因此随着温度升高,菲的吸附量降低,而苯酚的吸附量增加,体现了温度对二者吸附影响的差异。

修饰后的黄棕壤表面形成有机相(疏水性增强),疏水性的菲分子和苯酚相同,更容易通过分配这一物理作用被吸附在黄棕壤修饰土表面^[9]。温度升高导致菲在水中饱和和溶解度增加,在固相上的吸附减小,因此黄棕壤修饰土对菲的吸附与苯酚相同,吸附量均随温度升高而降低,总体上显示增温负效应现象,且同样表现出“感温钝化”现象^[17]。

2.2.2 pH 值对菲吸附的影响

由图 4 可看出,在 pH 值 4.00~7.00,2 种黄棕壤各供试土样均在不同 pH 值下呈显著差异。各供试土样对菲的吸附量,对于 CK、BS、CT 修饰和 BS+CT 复配修饰,1 号黄棕壤分别减少了 24.23%、12.70%、

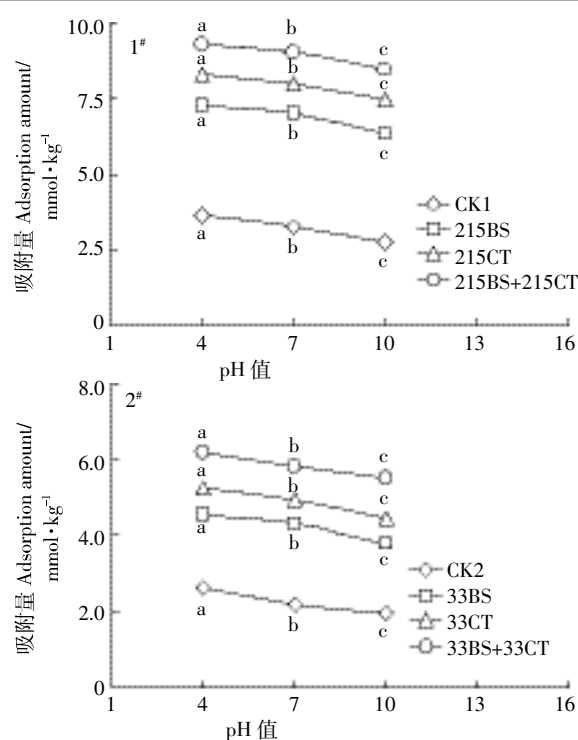


图 4 pH 对菲吸附的影响

Figure 4 Effect of pH on phenanthrene adsorption

10.38%和 8.93%;2 号黄棕壤分别减少了 26.61%、17.25%、15.09%和 10.56%,可见 2 种黄棕壤各供试土样对菲的吸附量均随着 pH 值的升高而降低,与黄棕壤吸附苯酚的结果^[11]相同。

pH 值不会影响菲的分子形态,但会影响土壤表面状态。王劲文等^[18]研究结果表明,在酸性条件下,菲在蒙脱土上的吸附远大于碱性条件下,归因于酸化使得蒙脱土层间 SiO_2 的片层结构变得疏松,层间距离增加,有机物更容易进入其片层结构中,使吸附效果得到一定强化^[19]。本研究所用 2 种黄棕壤均含一定量的蒙脱石,因此在酸性条件下黄棕壤对菲具有较强的吸附能力。

黄棕壤对苯酚吸附时,pH 值升高使修饰土样表面 BS-12 的 COO^- 基团电离程度增大,苯酚的离子化程度也会随之增强, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 含量的升高以及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 和 COO^- 之间的相互排斥均使黄棕壤对苯酚的吸附能力降低。可见 pH 值通过改变土壤表面状态以及苯酚的分子形态^[21]来影响土样对苯酚的分配吸附能力,体现了 pH 值对苯酚和菲吸附影响的差异性。

2.2.3 离子强度对菲吸附的影响

在 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 浓度范围(图 5),随离子强度增大,2 种黄棕壤各供试土样对菲的吸附量逐渐增加,且各供试土样均在 KNO_3 浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

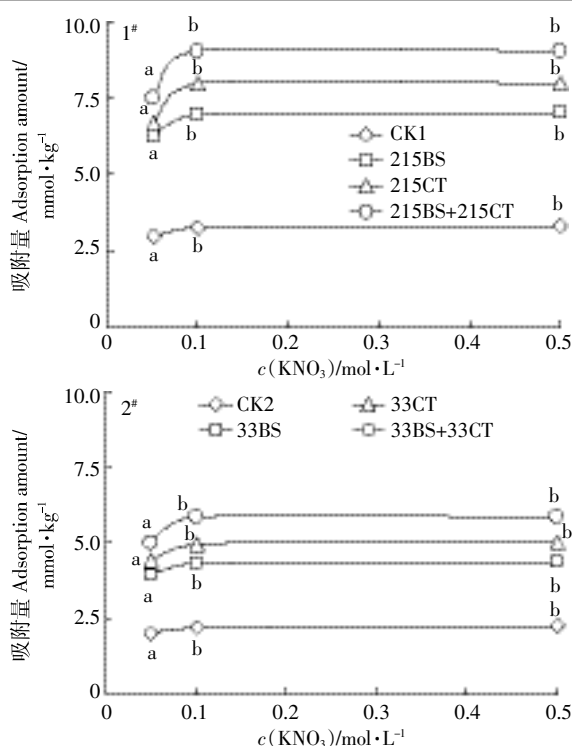


图5 离子强度对菲吸附的影响

Figure 5 Effect of ionic strength on phenanthrene adsorption

时和其余处理呈显著差异。对于 CK、BS、CT 修饰土和 BS+CT 复配修饰土,与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 时菲的吸附量相比, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 时 1 号黄棕壤分别增加了 9.63%、12.04%、19.64% 和 20.24%,2 号黄棕壤分别增加了 8.94%、10.14%、11.14% 和 17.08%。由于供试土样表面均存在土壤层间和 BS、CT 亲水基团所带的正负电荷,对于疏水性菲的吸附有一定阻碍作用,而溶液中低浓度背景离子的加入对正负电荷的电性具有中和作用,在很大程度上促进了菲与土样表面有机相的结合^[9],且 KNO_3 的盐析作用降低了菲的水溶解度^[20],二者均增强了供试土样对菲的吸附。

随着 KNO_3 浓度的进一步升高,盐析作用及电性中和作用均减弱,菲的吸附量变化不大,因此在 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 浓度范围内,供试土样对菲吸附量均随 KNO_3 浓度增大而变化不大,这与黄棕壤吸附苯酚的研究结果^[11]具有一致性。

2.3 黄棕壤吸附菲的机理探讨

Henry 模型拟合的线性等温线表明,2 种修饰黄棕壤吸附菲主要是以分配作用为基础进行的。对于 BS、CT 修饰和 BS+CT 复配修饰,1 号黄棕壤吸附菲的 k_{TOC} 值分别为 1.78×10^3 、 1.86×10^3 和 1.97×10^3 ,2 号黄棕壤的 k_{TOC} 值分别为 1.67×10^3 、 1.71×10^3 、 1.84×10^3 , k_{TOC} 值越大,说明单位土样 TOC 吸附菲的能力越强,

且 2 种黄棕壤吸附菲的 k_{TOC} 值变化规律和苯酚相同。Chiou 等^[21]认为吸附质的辛醇/水比越高,分配作用就越明显。苯酚的 $\lg K_{\text{ow}}$ (K_{ow} 为正辛醇/水分配系数)为 1.46^[22]、菲的 $\lg K_{\text{ow}}$ 为 4.47^[23],由此可知,和苯酚相比,修饰黄棕壤对菲的分配作用较强。因此在相同的修饰比例下,2 种黄棕壤各供试土样对菲的吸附能力均大于苯酚。

由 TOC 含量^[11]和对菲的分配系数 k 值的相关系数 r 均达显著性水平(1 号黄棕壤 $r=0.9998$, $P<0.01$; 2 号黄棕壤 $r=0.9991$, $P<0.05$)可知,2 种黄棕壤 TOC 含量和对菲的分配系数 k 值的相关性均较好。由供试土样对菲的吸附等温线(图 1)及 Henry 模型中分配系数 k (表 2)可知,2 种黄棕壤经 BS、CT 修饰和 BS+CT 复配修饰后,菲在固相上的吸附量显著增加,即黄棕壤对菲的吸附能力明显增强。正是由于随着总修饰比例的增大,修饰土样 TOC 含量增加^[11],修饰剂的烷基碳链形成的有机相增多,使菲更好地通过分配作用的形式“溶解”在其中^[24],也证实了菲的吸附同苯酚相同,主要取决于修饰土样的 TOC 含量,TOC 含量越高,分配吸附的能力越强。

两性复配修饰土的 TOC 取决于两个因素,一是土样的 CEC,二是两性复配的修饰比例,显然在相同修饰比例下,决定不同修饰土样 TOC 增加量的参数是 CEC,而修饰比例则是决定同一土样表面疏水性强弱的主要因素,因此,土样 CEC 和修饰比例是决定土样吸附有机污染物的决定因素,1 号修饰黄棕壤对菲的吸附能力高于 2 号修饰黄棕壤也证实了该结论。

3 结论

(1)在 BS+CT 复配修饰膨润土吸附苯酚最佳修饰比例基础上制得的两性复配修饰黄棕壤,与吸附苯酚相同,依然具有最佳的菲的吸附能力,30 °C 时吸附量呈 $215\text{BS}+215\text{CT}>215\text{CT}>215\text{BS}>\text{CK1}$ 和 $33\text{BS}+33\text{CT}>33\text{CT}>33\text{BS}>\text{CK2}$ 顺序;Henry 模型适合描述 2 种两性复配修饰黄棕壤对菲的吸附。

(2)两性复配修饰黄棕壤对菲的吸附呈现增温负效应,以物理吸附为主;pH 值升高不利于菲吸附;离子强度在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,可促进修饰黄棕壤对菲的吸附,与两性复配修饰黄棕壤对苯酚的吸附规律相同。

(3)2 种复配修饰黄棕壤对菲的吸附均以分配吸附为主,与对苯酚的吸附方式相同。土样 CEC 和修饰比例是土样吸附菲的决定因素。修饰比例相同时,土

样对菲的吸附能力大于苯酚。

参考文献:

- [1] Khenifi A, Zohra B, Kahina B, et al. Removal of 2, 4-DCP from waste-water by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(3): 345-354.
- [2] Yang S F, Gao M L, Luo Z X. Adsorption of 2-naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 39-50.
- [3] Zhu L Z, Shu Y H, Sheng X Y, et al. Studies on the synergistic sorption and its mechanism of anion-cation organobentonites[J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(5): 408-411.
- [4] Li L, Zhu L Z. Effect of soil components on the surfactant-enhanced soil sorption of PAHs[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(2): 161-168.
- [5] Huang R H, Zheng D S, Yang B C, et al. Preparation and characterization of CTAB-HACC bentonite and its ability to adsorb phenol from aqueous solution[J]. *Water Science & Technology*, 2011, 64(1): 286-292.
- [6] 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.
- [7] 白俊凤, 孟昭福, 刘源辉, 等. 两性-阳离子复配修饰壤土对苯酚的吸附[J]. 中国环境科学, 2010, 30(10): 1389-1394.
BAI Jun-feng, MENG Zhao-fu, LIU Yuan-hui, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified Lou soil[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(10): 1389-1394.
- [8] 崔晓波, 孟昭福, 杨亚莉, 等. 苯酚在 BS-Tw80 复配修饰膨润土和高岭土上吸附的比较[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(10): 1905-1913.
CUI Xiao-bo, MENG Zhao-fu, YANG Ya-li, et al. Comparison of phenol adsorption on bentonite and kaolinite co-modified by BS-12 and Tween-80[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10): 1905-1913.
- [9] 李文斌, 杨淑英, 孟昭福, 等. DTAM 对两性膨润土的复配修饰机制和吸附菲的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(9): 1722-1729.
LI Wen-bin, YANG Shu-ying, MENG Zhao-fu, et al. Secondary modification mechanisms of BS-12 modified bentonite with DTAB and phenanthrene adsorption by combinedly modified bentonite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(9): 1722-1729.
- [10] 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 Bin, MENG Zhao-fu, WANG Jian-tao, et al. Adsorption of phenol on amphoteric-cationic modified bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(6): 1131-1138.
- [11] 刘伟, 孟昭福, 任爽, 等. BS+CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用[J]. 环境科学, 2017, 38(7): 3036-3044.
LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, et al. Application of amphoteric-cationic combined modification on phenol adsorption of yellow brown soil[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7): 3036-3044.
- [12] 王泽民, 周凤岐, 马小凡, 等. 膨润土的提纯及应用研究[J]. 非金属矿, 1999, 22(3): 19-20.
WANG Ze-min, ZHOU Feng-qi, MA Xiao-fan, et al. The purification and application of bentonite[J]. *Non-Metallic Mines*, 1999, 22(3): 19-20.
- [13] 梁重山, 党志, 刘从强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 329-335.
LIANG Chong-shan, DANG Zhi, LIU Cong-qiang, et al. Studies on sorption-desorption equilibria and hysteresis of phenanthrene by soil and sediment[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 329-335.
- [14] 李婷, 孟昭福, 张斌, 等. 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 Ting, MENG Zhao-fu, ZHANG Bin, et al. Adsorption of amphoteric modified bentonites to phenol and its thermodynamics[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1632-1638.
- [15] 万卷敏, 刘霞, 张文娟, 等. 不同条件下菲和萘在壤土上的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(10): 1991-1997.
WAN Juan-min, LIU Xia, ZHANG Wen-juan, et al. Adsorption characteristics of phenanthrene and naphthalene on Lou soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 1991-1997.
- [16] 李学恒. 土壤化学及实验指导[M]. 北京: 中国农业出版社, 1995.
LI Xue-heng. Soil chemistry and experiment instruction[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1995.
- [17] 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 Shuang, MENG Zhao-fu, LIU Wei, et al. Characterization and adsorption performance of phenol on amphoteric modified magnetic bentonites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(1): 108-115.
- [18] 王劲文, 刘文, 巩莹, 等. 菲与吡啶在沉积物及粘土矿物上的吸附行为[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 185-190.
WANG Jin-wen, LIU Wen, GONG Ying, et al. Sorption of phenanthrene and pyridine on sediment and clay minerals[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(2): 185-190.
- [19] 刘云, 董元华, 马毅杰. 坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 351-358.
LIU Yun, DONG Yuan-hua, MA Yi-jie. Acid activation mechanism of palygorskite clay and its related factors[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2007, 26(4): 351-358.
- [20] Means J C. Influence of salinity upon sediment water partitioning of aromatic hydrocarbons[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 51(1): 3216.
- [21] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(2): 264-269.
- [22] Lin G S, Yu J G. QSAR analysis of soil sorption coefficients for polar organic chemicals: Substituted anilines and phenols[J]. *Water Research*, 2005, 39(10): 2048-2055.
- [23] Su Y H, Zhu Y G, Sheng G, et al. Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: Silica and alumina[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 6949-6954.
- [24] 朱利中, 陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为[J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 119-123.
ZHU Li-zhong, CHEN Bao-liang. Partition behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and organobentonites[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(2): 119-123.