

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 排放测量 ..... 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)

黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 ..... 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 ..... 苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)

南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析 ..... 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 ..... 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)

2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系 ..... 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)

机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成 ..... 袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)

DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响 ..... 楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 ..... 李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)

三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 ..... 江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征 ..... 王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)

高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 ..... 孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)

不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应 ..... 季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)

丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估 ..... 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)

滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价 ..... 王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险 ..... 阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)

鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应 ..... 刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)

周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响 ..... 贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)

溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响 ..... 王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)

微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响 ..... 李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)

城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响 ..... 唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究 ..... 孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)

巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II) ..... 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)

改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 ..... 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)

UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性 ..... 任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究 ..... 王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性 ..... 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响 ..... 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)

单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 ..... 马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)

钛盐混凝剂调理对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制 ..... 王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)

城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律 ..... 孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)

低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析 ..... 信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化 ..... 王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)

基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响 ..... 吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)

1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性 ..... 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)

长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征 ..... 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)

有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响 ..... 张名蒙, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)

生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响 ..... 张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)

多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 ..... 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)

苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征 ..... 陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)

河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 ..... 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)

杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价 ..... 龚丹丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)

土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 ..... 田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响 ..... 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)

应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响 ..... 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽烽, 孙国新, 崔岩山 (2353)

不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系 ..... 辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)

芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响 ..... 潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚闾, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化 ..... 徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)

苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素 ..... 许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合物的制备及可见光催化降解 MO ..... 张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)

海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价 ..... 耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)

《环境科学》征订启事(2130) 《环境科学》征稿简则(2251) 信息(2178,2344)

## 巯基改性海泡石吸附水中的Hg(II)

谢婧如<sup>1</sup>, 陈本寿<sup>2</sup>, 张进忠<sup>1, 3\*</sup>, 刘江<sup>1</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 重庆化工职业学院, 重庆 400020; 3. 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716)

**摘要:** 为发展高效低廉的重金属废水处理技术、促进海泡石资源化利用, 利用巯基乙酸改性天然海泡石, 并对改性材料进行扫描电镜、X-射线衍射、比表面、Zeta 电位和红外光谱分析; 采用静态吸附实验, 研究了改性海泡石对水中Hg(II)的吸附动力学和热力学特征. 结果表明, 通过有机改性向海泡石中引入了巯基, 改性海泡石的表面变得更加光滑, 空隙增多, 且带有更多的负电荷, 有利于提高其对Hg(II)的吸附能力. 改性海泡石吸附水中Hg(II)的最佳pH为6, 30℃时可在60 min内达到吸附平衡, 吸附过程符合假二级动力学方程, 初始吸附速率常数为 $0.063 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ; 吸附热力学特征可以用Langmuir等温吸附模型很好地描述, 改性海泡石对Hg(II)的最大吸附量为 $3.256 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 该吸附过程为自发进行的吸热过程, 是物理吸附和化学吸附共同作用的结果, 但以物理吸附为主.

**关键词:** 海泡石; 巯基改性; 汞; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2187-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.023

## Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite

XIE Jing-ru<sup>1</sup>, CHEN Ben-shou<sup>2</sup>, ZHANG Jin-zhong<sup>1, 3\*</sup>, LIU Jiang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Chemical Engineering Vocational College, Chongqing 400020, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** In order to develop highly efficient and low-cost treatment technique for heavy metal wastewater and promote the resource utilization of sepiolite, natural sepiolite was modified by using thioglycolic acid and characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface, Zeta potential and infrared spectrum (IR) analysis, and the adsorption kinetic and thermodynamic characteristics of the modified sepiolite to Hg(II) in water were studied by static adsorption experiments. The results showed that sulfhydryl groups were grafted onto sepiolite, and the surface of the modified sepiolite became smoother with more gaps and negative charges to improve the adsorption ability for Hg(II). The optimal pH for Hg(II) adsorption on the modified sepiolite was 6, and the adsorption process reached equilibrium in 60 min at 30°C. This process could be described by the pseudo second-order kinetic equation, and the initial adsorption rate constant was  $0.063 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ . The adsorption thermodynamic characteristics could be well described by Langmuir isothermal adsorption model, and the maximum adsorption capacity was  $3.256 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . The investigation revealed that the adsorption process was a spontaneous endothermic process, resulting in physical adsorption and chemical adsorption, which was dominated by physical adsorption.

**Key words:** sepiolite; sulfhydryl modification; mercury; adsorption thermodynamics; adsorption kinetics

汞是全球污染物, 在环境中具有持久性、高富集性、强毒性和远距离传输等特性, 对生态环境和人体健康都构成了严重威胁<sup>[1, 2]</sup>, 一直受到人们的广泛关注. 氯碱、农药、电子、制药、油漆、制浆造纸和有机合成等工业是环境中汞污染的主要来源<sup>[3]</sup>, 2009 ~ 2012 年我国年均排放工业废水约 231.12 亿 t, 其中Hg(II)年均排放量达到 1.185 t<sup>[4]</sup>. 目前, 废水中Hg(II)的去除方法主要有化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法和反渗透法<sup>[5, 6]</sup>, 这些方法存在操作繁琐、处理成本高、周期长或容易造成二次污染等问题, 限制了它们的实际应用. 吸附法具有操作简便、高效低廉、环境友好和吸附材料可重复利用等特点, 是目前研究较多、应用前景

良好的治理技术. 但是, 环境修复中常用的天然矿物材料(如膨润土、蒙脱石和海泡石等)的吸附性能大多不高, 如何对吸附剂进行改性, 提高其吸附性能, 并开展应用研究还有待进一步探索.

海泡石是一种纯天然、含水的富镁硅酸盐层状黏土矿物, 具有巨大的比表面积和良好的离子交换能力, 其活性吸附中心和孔隙度使其内部产生很大的负压, 作为吸附材料已经用于水相中染料、抗生素、氮、磷、铜和铅等污染物的去除研究<sup>[7-11]</sup>. 但

收稿日期: 2015-09-23; 修订日期: 2016-01-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA101405)

作者简介: 谢婧如(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制化学, E-mail: 229446722@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

是,天然海泡石表面呈弱酸性、通道小,实际比表面积难以达到理论值( $800 \sim 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),一般采用酸活化、热处理和表面有机改性等方法来提高其吸附性能<sup>[12~14]</sup>. 利用化学试剂与海泡石表面的 Lewis 酸等活性中心或活性基团发生反应的有机改性,是目前研究较多的方法<sup>[15]</sup>. 研究发现,通过共价结合和静电结合,含硫基团可与重金属离子形成稳定的配合物,达到特异性吸附的目的<sup>[16]</sup>. 目前已有研究利用  $\gamma$ -巯丙基三甲氧基硅烷改性矿物材料,并用于吸附  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  等重金属离子<sup>[17, 18]</sup>,取得了较好的吸附效果,但是该方法使用的改性试剂昂贵、改性条件苛刻,探索简单低廉的改性方法显得尤为重要. 为此,本研究利用巯基乙酸改性海泡石,提高其对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附性能,揭示改性海泡石对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附特征和吸附机制,以期为重金属废水污染控制、水环境保护和促进海泡石的资源化利用提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

海泡石原矿粉:购自湖南浏阳光大海泡石厂,粒度为 180 目,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量分别为 55.42%、14.96%、5.83%、3.69% 和 2.98%.

巯基乙酸、二甲基甲酰胺和  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  均为分析纯,购自成都科龙化学试剂公司;  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为分析纯,天津市光复精细化工研究所.

含  $\text{Hg}(\text{II})$  的模拟废水:准确称取 1.354 g  $\text{HgCl}_2$  (分析纯,成都科龙化学试剂公司),用去离子水完全溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶,定容,混匀,配制成质量浓度为  $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Hg}(\text{II})$  贮备溶液. 临用前取  $\text{Hg}(\text{II})$  贮备液,用去离子水稀释,配制成不同质量浓度的  $\text{Hg}(\text{II})$  工作溶液.

### 1.2 主要仪器

冷原子荧光测汞仪: F732-V 型,检测限为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,上海现科仪器有限公司; 真空干燥箱: DZF-6020 型,上海一恒科学仪器有限公司; 恒温振荡培养箱: ZHWY-211B,上海智城分析仪器制造有限公司; 扫描电子显微镜(SEM): JSM-6510 型,日本电子光学实验室有限公司; X-射线衍射分析仪(XRD): XD-3 型,北京普析通用仪器有限责任公司; 比表面分析仪: Quadasorb SI 型,美国康塔仪器有限公司; Zeta 电位分析仪: 美国 Brookhaven 仪器有限公司; 傅立叶红外光谱仪: Tensor 27 型,德国

Bruker 光谱仪器公司.

### 1.3 巯基改性海泡石的制备与表征

#### 1.3.1 巯基改性海泡石的制备

将海泡石原矿粉在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 2 h,过 200 目筛,取筛下物备用,记做 SEP.

参照文献[19]的方法改性海泡石,具体操作为:称取 5 g SEP 于含有 12.5 mL 二甲基甲酰胺的烧瓶中,混匀,加入 25 mL 巯基乙酸和 0.125 g  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,充分搅拌混匀,密封,在  $120^\circ\text{C}$  下反应 3 h;在反应液中加入含有 30 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的 95% 乙醇溶液 125 mL,继续反应 1 h;用去离子水洗涤反应产物至 pH 恒定,于  $40^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h,快速研磨,过 200 目筛备用,记做 TMSEP.

#### 1.3.2 巯基改性海泡石的表征

采用 SEM 观察吸附材料的表面形貌; XRD 鉴别材料的晶型结构变化, X-射线管选用铜靶,  $K_{\alpha 1}$  射线波长为 0.15406 nm,管压为 36 kV,管流为 20 mA,扫描范围  $2\theta$  角为  $5^\circ \sim 72^\circ$ ,步长为  $0.02^\circ$ ; 比表面分析测定材料的比表面和孔径分布; Zeta 电位分析仪测定材料的 Zeta 电位;采用 KBr 压片法,红外光谱分析改性前后材料的基团变化,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描波数范围为  $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ; 间接碘量法测定海泡石中的巯基含量:在改性海泡石中加入过量的  $\text{I}_2$  标准溶液,以氧化引入的巯基基团,避光静置 5 min,再用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液返滴定剩余的  $\text{I}_2$ ,根据  $\text{I}_2$  消耗量获得改性海泡石中的巯基含量.

### 1.4 吸附实验

#### 1.4.1 改性海泡石吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响因素

采取单因素实验,分别考察吸附液初始 pH、温度和吸附剂用量对吸附量的影响. 取 25 mL 质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Hg}(\text{II})$  溶液于离心管中,加入改性海泡石,  $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  恒温振荡 4 h,  $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心分离 5 min,过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜,测定滤液中  $\text{Hg}(\text{II})$  的浓度,计算吸附量. 其中,用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节吸附液初始 pH 为 4~8,控制温度范围为  $15 \sim 35^\circ\text{C}$ ,吸附剂用量为  $1 \sim 20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 每个处理做 3 次重复,同时做空白对照实验,下同.

#### 1.4.2 吸附动力学实验

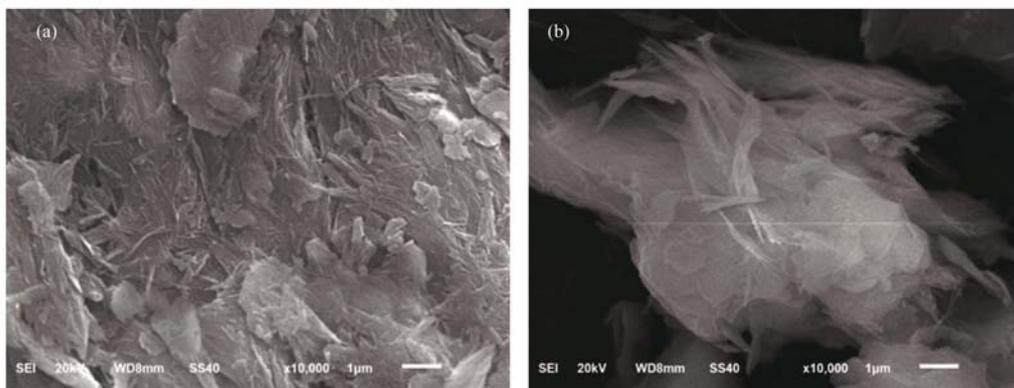
取 25 mL 质量浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Hg}(\text{II})$  溶液于离心管中,调节吸附液初始 pH 为 6,改性海泡石用量为  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在  $30^\circ\text{C}$ 、 $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  分别振荡 5、10、15、20、30、60、90、120、180、240、360、480、720 和 1 440 min,  $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心分离 5 min,过

0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, 测定滤液中Hg(II)的浓度, 计算吸附量.

#### 1.4.3 吸附热力学实验

分别取 25 mL 质量浓度为 1、5、10、20、40、50、60、80、100、140、180、220 和 250  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 Hg(II) 溶液于离心管中, 调节吸附液初始 pH 为 6, 改性海泡石用量为 15  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、220  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  振荡 8 h, 4 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心分离 5 min, 过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, 测定滤液中Hg(II)的浓度, 计算吸附量.

控制温度分别为 15、20、25、30 和 35 $^{\circ}\text{C}$ , 其它实验条件同上, 测定滤液中Hg(II)的浓度, 计算 Hg(II) 的吸附分配常数和吸附热力学常数.



(a) SEP; (b) TMSEP

图 1 海泡石改性前后的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of sepiolite before and after modification

SEP 和 TMSEP 的 XRD 图如图 2 所示. 从中可以看出, 与 SEP 比较, TMSEP 的特征峰位没有发生明显变化, 表明改性处理没有改变海泡石的基本结构. 2 种材料均在  $2\theta$  值约为 7.3 $^{\circ}$  时出现特征衍射峰, 但改性后该衍射峰强度稍有减弱, 可能是海泡石层间由共价键连接, 表面改性减少了海泡石纤维的聚合<sup>[20]</sup>; TMSEP 中石英衍射峰 ( $2\theta$  值约为 26.7 $^{\circ}$ ) 的强度明显增加, 可能是在改性过程中部分  $\text{CaCO}_3$  杂质溶解,  $\text{Mg}^{2+}$  部分溶出,  $\text{SiO}_2$  含量相对增加, 杂质含量显著减少, 海泡石纯度得以提高. 根据  $2\theta$  值约为 7.3 $^{\circ}$  时的特征衍射峰, 由布拉格方程获得改性后海泡石层间距由原来的 1.203 nm 增大至 1.213 nm, 表明巯基乙酸对海泡石表面进行了修饰, 使得层间距和空隙略有增大, 从而增加了吸附位点, 有利于增强其吸附性能, 但未见海泡石晶体结构改变, 这与 SEM 的表征结果一致, 说明巯基改性主要发生在海泡石表面, 或者部分取代了海泡石中的沸石水<sup>[21]</sup>. 采用间接碘量法, 测得 TMSEP 中巯基含

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附材料的表征

SEP 和 TMSEP 的扫描电镜图如图 1 所示. 从中可以看出, SEP 呈纤维束状、毛发状和片状的集合体, 且相互叠加、聚结, 孔隙少, 结构紧密, 表面粗糙, 覆盖了较多片状杂质, 影响了它对 Hg(II) 的吸附能力<sup>[9]</sup>; 改性获得的 TMSEP 表面变得相对光滑, 杂质减少, 间隙清洁、通畅, 纤维束状更加明显, 结构更加疏松, 空隙增多, 在改善海泡石表面的同时能够保持其晶型结构 (见下文分析), 从而有利于 Hg(II) 的吸附.

量为 0.084%, 在 SEP 中未测出巯基, 说明通过改性在海泡石中引入了巯基.

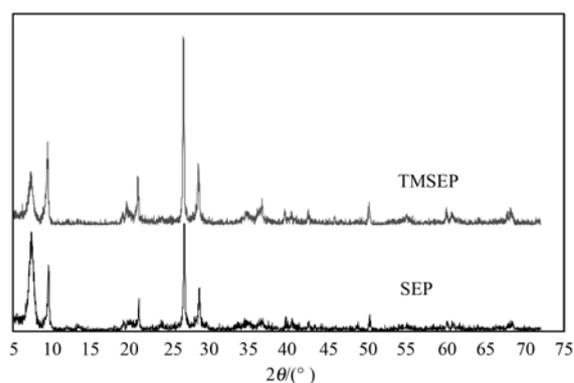


图 2 海泡石改性前后的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffractograms of sepiolite before and after modification

采用比表面分析, 获得改性前后海泡石的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布 (图 3). 从  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线可以看出, 2 种材料都呈现典型的 IV 型等温线, 中间段出现 H4 型回滞环, 为典型的介孔结构固体物质. 由孔径分布图可以看出, 2 种材料均具有

较宽的孔径分布范围,但孔径分布不均匀,大多集中在 2 nm 附近. 采用 BET 计算公式,获得 SEP 和 TMSEP 的比表面积分别为  $141.631 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $72.491 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; BJH 计算获得 SEP 和 TMSEP 的平均孔径分别为 1.906 nm 和 1.908 nm,孔容分别为

$0.170 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.143 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . 结果表明, TMSEP 的孔径略有增加,而比表面积和孔容显著下降,其原因可能是改性引入的巯基堵塞了海泡石的一些结构孔道. 从下文的吸附实验结果看出, TMSEP 的孔径增加有利于增强它对  $\text{Hg}(\text{II})$  的吸附能力.

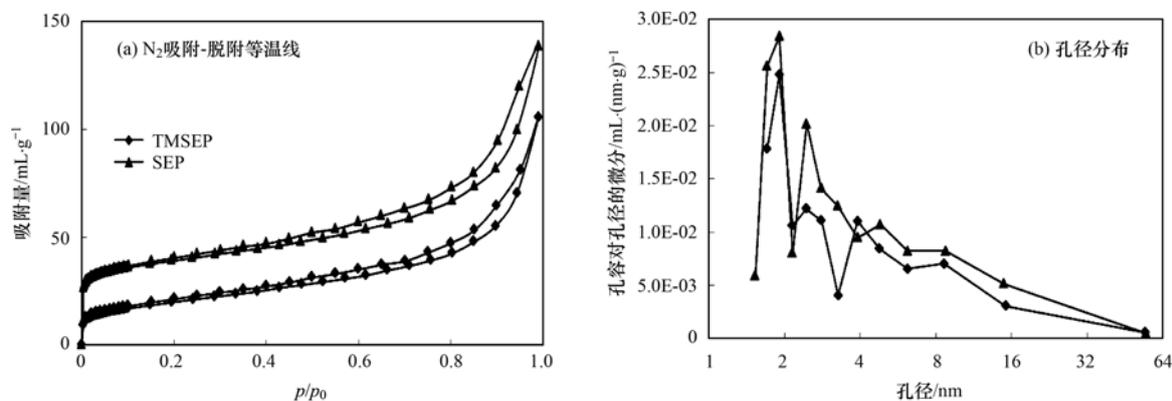


图 3 海泡石改性前后  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 3  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of sepiolite before and after modification

海泡石的 Zeta 电位随 pH 的变化如图 4 所示. 从中可以看出, 当 pH 在 2.94 ~ 9.64 时, SEP 和 TMSEP 表面均带负电性. 与 SEP 比较, TMSEP 表面带有更多的负电荷, 更容易通过静电作用吸附溶液中带正电荷的  $\text{Hg}(\text{II})$  离子, 从而增强其吸附能力.

SEP 和 TMSEP 的红外光谱图如图 5 所示. 从中可以看出, 与 SEP 比较, TMSEP 在  $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  附近有一强吸收峰, 属于羟基伸缩振动峰, 吸收峰强度增加可能是改性过程中还引入了羟基基团, 与 Chai 等<sup>[19]</sup> 的研究结果一致; 在  $2500 \sim 2600 \text{ cm}^{-1}$  附近没有出现明显的巯基伸缩振动峰, 这是因为巯基的红外吸收非常微弱<sup>[22]</sup>, 尽管秦庆东<sup>[18]</sup> 制

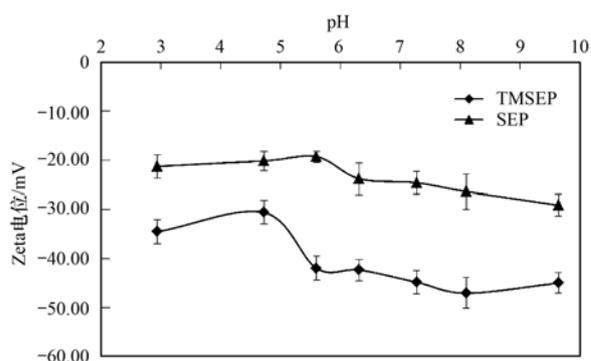


图 4 海泡石的 Zeta 电位随 pH 的变化

Fig. 4 Variations of Zeta potential of sepiolite before and after modification at different pH

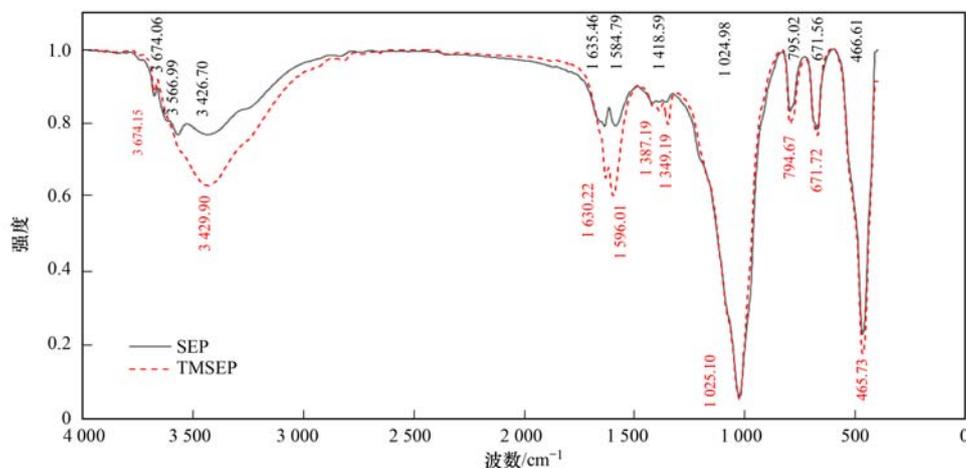


图 5 海泡石改性前后的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of sepiolite before and after modification

备的巯基化硅介孔材料含硫量高达 4.04%, 但在此波段也没有发现巯基的伸缩振动峰, 认为大部分巯基嫁接在硅介孔材料(MCM-41)孔道内, 导致红外光谱的灵敏度下降, 本研究的比表面分析结果也发现这个原因。

## 2.2 改性海泡石吸附Hg(II)的影响因素

考察了吸附液初始 pH、温度和吸附剂用量对 Hg(II) 吸附量的影响。研究发现, 在吸附液初始 pH 为 4~8 时, 随着 pH 的升高, SEP 和 TMSEP 对 Hg(II) 的吸附量均呈现先升高后下降的趋势, 在 pH 为 7 和 6 时获得的最大吸附量分别为  $1.518 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $2.482 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这是因为吸附液的初始 pH 会影响 Hg(II) 的存在形态和吸附材料的表面电荷, 进而影响材料对 Hg(II) 的亲和能力<sup>[23]</sup>。当 pH 较低时, 吸附液中质子的竞争吸附会降低材料对 Hg(II) 的吸附能力; 随着 pH 的升高, Hg 的羟基配合物浓度逐渐增大, Hg(OH)<sup>+</sup> 和 Hg(OH)<sub>2</sub> 与巯基形成—S—HgOH 型配合物<sup>[24]</sup>, 吸附量随之增大; 随着 pH 的继续升高, 部分 Hg(II) 会形成 Hg(OH)<sub>2</sub> 沉淀, 产生“假吸附”现象, 对吸附过程不利。从 Zeta 电位的结果来看, 在 pH 为 6 附近 TMSEP 表面比 SEP 带有更多的负电荷, 有利于吸附过程的进行。因此, 本研究控制吸附液的初始 pH 为 6。

当吸附温度为 15~35℃ 时, 随着温度的升高, 2 种材料对 Hg(II) 的吸附量均呈现略微上升的趋势; 当温度高于 30℃ 时, TMSEP 对 Hg(II) 的吸附量趋于稳定, 说明海泡石吸附 Hg(II) 为吸热过程。一定程度升高温度, 能够增大活化分子的数量和吸附剂颗粒的动能, 进而增大吸附剂与重金属离子的碰撞频率, 有利于吸附过程的进行<sup>[25]</sup>。李青竹<sup>[26]</sup> 发现, 温度升高有利于巯基改性麦糟吸附 Hg(II), 与本研究的结果一致。因此, 本研究控制吸附温度为 30℃。

当吸附剂用量为 1~20 g·L<sup>-1</sup> 时, 随着吸附剂用量的增加, 2 种材料对 Hg(II) 的吸附量均逐渐减少, 最后趋于平缓。当吸附剂用量从 1 g·L<sup>-1</sup> 增加至 10 g·L<sup>-1</sup> 时, Hg(II) 的吸附量下降最为显著; 继续增大吸附剂用量, 吸附量趋于平缓。这是因为在吸附剂用量较低时, 其表面的吸附位点被 Hg(II) 迅速占据, 有利于吸附过程的进行, 尽管吸附量较大, 但是 Hg(II) 的去除率较低, 达不到去除处理的效果; 在吸附剂用量较高时, 吸附作用达到饱和, 再增加吸附剂反而造成吸附量下降, 还会增加处理成本, 加大吸附剂后续处理的难度。研究发现, 当 TMSEP 用量为 15 g·L<sup>-1</sup> 时, 获得 Hg(II) 的最大去除率为 93.67%。

## 2.3 改性海泡石吸附Hg(II)的动力学特征

图 6 为改性前后海泡石吸附 Hg(II) 的动力学曲线。从中可以看出, 随着吸附时间的增加, 吸附量表现为快速增加、慢速增加直至达到恒定的变化趋势; SEP 和 TMSEP 吸附 Hg(II) 的平衡时间分别为 120 min 和 60 min, 对应的吸附量分别为  $0.139 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.280 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , Hg(II) 的去除率分别为 52.33% 和 93.67%, 说明巯基改性提高了海泡石对 Hg(II) 的吸附能力, 吸附平衡时间明显缩短。利用吸附动力学模型拟合实验数据, 获得如表 1 所示的结果。

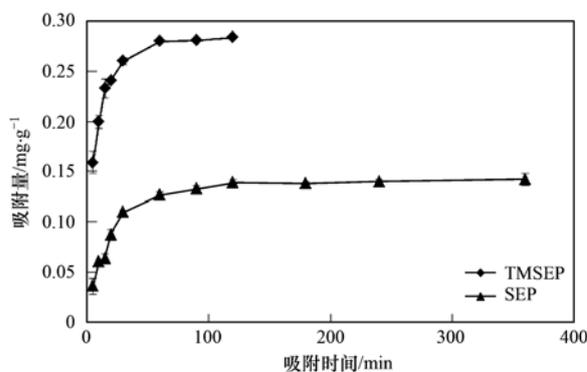


图 6 吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetic curves

从数学意义上来看, 4 个动力学方程均可以描述 2 种材料吸附 Hg(II) 的动力学过程, 其中假二级动力学方程的拟合效果最好, 化学吸附应该是整个吸附过程的速率控制步骤<sup>[27]</sup>。比较由准一级动力学方程和假二级动力学方程获得的理论吸附量, SEP 分别为  $0.104 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.159 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , TMSEP 分别为  $0.141 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $0.302 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 发现假二级动力学方程获得的理论吸附量与实验结果非常接近, 说明假二级动力学方程能够准确描述 2 种材料吸附 Hg(II) 的动力学过程, 吸附过程包括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等过程<sup>[28]</sup>。根据假二级动力学方程, TMSEP 对 Hg(II) 的初始吸附速率常数显著大于 SEP, 可能是大量的 Hg(II) 迁移到 TMSEP 表面, 与分布在 TMSEP 表面的巯基基团发生配位反应, 从而提高了吸附速率。根据假二级动力学方程的初始吸附速率常数, 可以计算出 TMSEP 吸附 Hg(II) 的速率常数 ( $h/Q_e^2$ ) 为  $0.691 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ , 远大于改性沸石吸附 Hg(II) 的速率常数 [ $0.0066 \text{ g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ]<sup>[29]</sup>。

## 2.4 改性海泡石吸附Hg(II)的热力学特征

图 7 为改性前后海泡石对 Hg(II) 的吸附等温线。

从中可以看出,2种材料对Hg(II)的吸附量均随其平衡浓度的增加而增加,随后上升趋势变缓,直至达到吸附饱和.当平衡浓度小于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TMSEP对Hg(II)的吸附等温线陡度较大,说明TMSEP对Hg(II)有较强的吸附能力;当平衡浓度大于 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,

吸附逐渐趋于饱和,在 $160\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到 $2.94\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .对于SEP,在Hg(II)的平衡浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 就达到吸附饱和,此时的吸附量为 $0.93\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .用Langmuir和Freundlich等温吸附模型拟合实验数据,获得如表2所示的结果.

表1 海泡石吸附Hg(II)的动力学特性<sup>1)</sup>

Table 1 Adsorption kinetic characteristics of sepiolite to Hg(II)

动力学方程	SEP			TMSEP		
	吸附动力学常数		$R^2$	吸附动力学常数		$R^2$
准一级动力学方程 $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$	$Q_e = 0.104$	$k_1 = 0.029$	0.980	$Q_e = 0.141$	$k_1 = 0.054$	0.987
假二级动力学方程 $t/Q_t = (1/h) + (t/Q_e)$	$Q_e = 0.159$	$h = 0.009$	0.996	$Q_e = 0.302$	$h = 0.063$	0.999
修正的Elovich方程 $Q_t = a + b \ln t$	$a = -0.018$	$b = 0.034$	0.967	$a = 0.087$	$b = 0.050$	0.963
双常数方程 $\ln Q_t = \ln a + k_2 \ln t$	$a = 0.022$	$k_2 = 0.414$	0.922	$a = 0.117$	$k_2 = 0.230$	0.930

1)  $t$ 为吸附时间(min);  $Q_e$ 为平衡吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k_1$ 为一级动力学速率常数( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$ 为吸附速率常数 [ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ ];  $h$ 为初始吸附速率常数 [ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ ];  $a$ 、 $b$ 为模型参数

表2 海泡石对Hg(II)的等温吸附参数<sup>1)</sup>

Table 2 Isothermal adsorption parameters of sepiolite to Hg(II)

吸附材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$1/Q = 1/Q_{\max} + A/Q_{\max} c$			$Q = Kc^{1/n}$		
	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$A/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$R^2$	$1/n$	$K/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$
SEP	0.744	7.045	0.991	0.534	0.088	0.945
TMSEP	3.256	4.021	0.994	0.441	0.393	0.914

1)  $Q$ 为吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $Q_{\max}$ 为最大吸附量;  $c$ 为平衡浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $A$ 为与吸附能有关的常数;  $1/n$ (无量纲)和 $K$ 均为与反应键能有关的经验常数

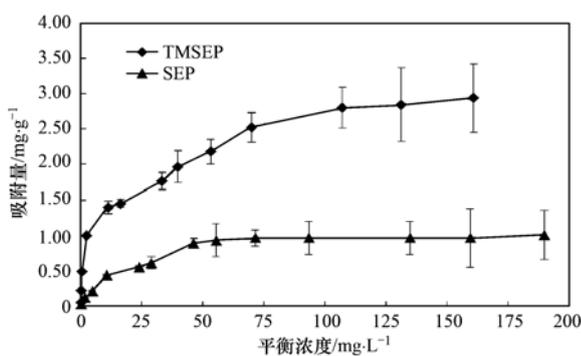


图7 吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms

从表2可以看出,Langmuir和Freundlich等温吸附模型均可以描述海泡石对Hg(II)的吸附过程,以Langmuir模型的拟合效果更好,2种材料均以表面或均匀孔隙为主要吸附位点,对Hg(II)表现为单分子层吸附<sup>[30]</sup>,并获得SEP和TMSEP对Hg(II)的最大吸附量分别为 $0.744\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.256\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,说明巯基改性显著提高了海泡石对Hg(II)的吸附能力.分离因子 $R$ 可以用于分析吸附过程的难易程

度, $R$ 值越小,吸附过程越容易进行,当Hg(II)的初始浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,计算获得SEP和TMSEP吸附Hg(II)的 $R$ 值分别为0.105和0.063,其余浓度的 $R$ 值均在 $0\sim 1$ 之间,均是TMSEP的 $R$ 值小于SEP,说明TMSEP对Hg(II)的吸附强度更大.比较不同吸附剂对Hg(II)的最大吸附量,发现巯基改性海泡石的吸附能力强于改性膨润土( $0.101\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[31]</sup>、巯基化蛭石( $0.286\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[22]</sup>和改性沸石( $3.07\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>.

## 2.5 改性海泡石对Hg(II)的吸附机制分析

考察温度对海泡石吸附Hg(II)的影响,可以获得吸附分配系数和吸附热力学常数,其中:

$$K_D = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

式中, $K_D$ 为吸附分配常数;  $C_s$ 和 $C_w$ 分别为吸附达平衡时吸附质在固相和液相中的含量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $\Delta H$ 为吸附过程的焓变( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $\Delta G$ 为吉布斯自

由能变( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $\Delta S$  为熵变 [ $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ];  $R$  为理想气体常数 [ $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ];  $T$  为热力学温度(K). 将  $\Delta G$  对  $T$  做线性回归, 由式(3)的斜率和截距可分别获得  $\Delta S$  和  $\Delta H$ , 结果见表 3.

表 3 海泡石对Hg( II )的吸附分配系数和吸附热力学常数

Table 3 Adsorption partition coefficients and adsorption thermodynamic constants of sepiolite to Hg( II )

T/K	SEP				TMSEP			
	$K_D$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$K_D$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
288	57.56	-9.71			750.72	-15.86		
293	60.75	-10.01			837.44	-16.40		
298	66.41	-10.40	8.02	61.6	892.24	-16.84	10.80	92.7
303	69.86	-10.70			978.53	-17.36		
308	70.50	-10.90			1001.99	-17.70		

由表 3 可以看出, 2 种材料吸附Hg( II )的  $\Delta G$  均小于 0, 表明吸附过程均为自发进行的热力学过程.  $K_D$  均随着温度的升高而增大, 说明升温有利于吸附过程的进行. 此外, TMSEP 的  $K_D$  明显大于 SEP, 反映出Hg( II )从水相向 TMSEP 表面迁移的能力更强, 有利于Hg( II )吸附在 TMSEP 表面, 加之 TMSEP 吸附Hg( II )的速率常数比 SEP 大得多, 说明巯基改性有利于海泡石去除水相中的Hg( II ).  $\Delta S$  可以反映固-液界面的混乱程度,  $\Delta S > 0$  表明吸附过程增加了固-液界面间分子运动的混乱程度, 反映出吸附材料对Hg( II )有较强的亲和力, Hg( II )能更好地吸附材料表面. 一般认为, 物理吸附的  $\Delta H$  在  $0 \sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  之间, 化学吸附为  $40 \sim 418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [32].  $\Delta H$  均为正值, 说明 2 种材料吸附Hg( II )均为吸热过程, 进一步说明升温有利于Hg( II )的吸附, 且 2 种材料吸附Hg( II )的  $\Delta H$  值均小于  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明物理吸附为主要的吸附形式, Zeta 电位的测定结果印证了 2 种材料对Hg( II )的静电吸附作用. 另一方面, 间接碘量法的测定结果说明改性过程引入了与Hg( II )有强亲和力的巯基基团, 巯基与Hg( II )之间的配位作用驱动的吸附过程属于化学吸附, 由假二级动力学方程获得Hg( II )在 TMSEP 上的吸附速率常数远大于 SEP, 也说明存在化学吸附过程. 因此, 巯基改性海泡石对Hg( II )的吸附过程应该是物理吸附和化学吸附共同作用的结果, 但以物理吸附为主.

### 3 结论

(1) 通过有机改性向海泡石中引入了巯基基团, 改性后海泡石的形貌结构、孔径分布和 Zeta 电位变化均有利于提高材料对Hg( II )的吸附能力.

(2) 海泡石吸附Hg( II )的动力学过程符合假二级动力学方程, 改性后海泡石的吸附平衡时间明显缩短, 初始吸附速率常数显著增大.

(3) Langmuir 等温吸附模型可以很好地描述海泡石对Hg( II )的吸附过程, 改性后海泡石对Hg( II )的吸附量显著提高, 最大吸附量达到  $3.256 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

(4) 巯基改性海泡石吸附Hg( II )是自发进行的吸热过程, 为物理吸附和化学吸附共同作用的结果, 但以物理吸附为主.

#### 参考文献:

- [1] 裴祖楠, 方宇翹, 姚振淮, 等. 城市河流底泥中汞形态转化规律的研究[J]. 环境科学学报, 1988, 8(4): 403-410.
- [2] 方浩斌, 蔡定建, 罗序燕. 汞污染及其治理技术[J]. 应用化工, 2013, 42(10): 1916-1919.
- [3] Sharma A, Sharma A, Arya R K. Removal of mercury ( II ) from aqueous solution; a review of recent work [J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(9): 1310-1320.
- [4] 环境保护部. 2009~2012 年全国环境统计公报[R]. 北京: 环境保护部, 2012-2013.
- [5] Dujardin M C, Cazé C, Vroman I. Ion-exchange resins bearing thiol groups to remove mercury. : Part 1: synthesis and use of polymers prepared from thioester supported resin [J]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 43(1-2): 123-132.
- [6] Jana S, Saikia A, Purkait M K, et al. Chitosan based ceramic ultrafiltration membrane: preparation, characterization and application to remove Hg( II ) and As ( III ) using polymer enhanced ultrafiltration [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 209-219.
- [7] Duman O, Tunç S, Polat T G. Adsorptive removal of triarylmethane dye ( Basic Red 9 ) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 210: 176-184.
- [8] Ding H, Bian G R. Adsorption of metronidazole in aqueous solution by Fe-modified sepiolite [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(6): 1620-1628.
- [9] 代娟, 刘洋, 熊佰炼, 等. 复合改性海泡石同步处理废水中的氮磷[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 1732-1738
- [10] Dönmez M, Camcı S, Akbal F, et al. Adsorption of copper from aqueous solution onto natural sepiolite: equilibrium, kinetics, thermodynamics, and regeneration studies [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 54(10): 2868-2882.

- [11] 郑易安, 谢云涛, 王爱勤. 壳聚糖-*g*-聚丙烯酸/海泡石复合物对  $Pb^{2+}$  的去除性能研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2575-2579.
- [12] 谢治民, 陈镇, 刘伟光, 等. 铁改性海泡石的研制及稳定性研究[J]. 化工矿物与加工, 2009, **38**(5): 8-11.
- [13] Sanchez-Martin M J, Rodriguez-Cruz M S, Andrades M S, *et al.* Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides; influence of clay type and pesticide hydrophobicity[J]. Applied Clay Science, 2006, **31**(3-4): 216-228.
- [14] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 酸和热处理对海泡石结构及吸附  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  性能的影响[J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1560-1567.
- [15] García N, Guzmán J, Benito E, *et al.* Surface modification of sepiolite in aqueous gels by using methoxysilanes and its impact on the nanofiber dispersion ability [J]. Langmuir, 2011, **27**(7): 3952-3959.
- [16] Yamauchi Y, Suzuki N, Sato K, *et al.* Active mercury (II) ion removal: stoichiometrically controlled thiol-functionalized mesoporous silica by a mass production spray dry system [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2009, **82**(8): 1039-1043.
- [17] Liang X F, Xu Y M, Sun G H, *et al.* Preparation and characterization of mercapto functionalized sepiolite and their application for sorption of lead and cadmium [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **174**(1): 436-444.
- [18] 秦庆东. 功能化介孔材料 MCM-41 选择性吸附水中污染物的性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [19] Chai L Y, Li Q Z, Zhu Y H, *et al.* Synthesis of thiol-functionalized spent grain as a novel adsorbent for divalent metal ions[J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(15): 6269-6272.
- [20] Chen H X, Zheng M S, Sun H Y, *et al.* Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering; A, 2007, **445-446**: 725-730.
- [21] Marjanović V, Lazarević S, Janković-Častvan I, *et al.* Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **166**(1): 198-206.
- [22] Tran L, Wu P X, Zhu Y J, *et al.* Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **445**: 348-356.
- [23] Das S K, Das A R, Guha A K. A study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(24): 8281-8287.
- [24] Pan S D, Shen H Y, Xu Q H, *et al.* Surface mercapto engineered magnetic  $Fe_3O_4$  nanoadsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **365**(1): 204-212.
- [25] Argun M E, Dursun S, Ozdemir C, *et al.* Heavy metal adsorption by modified oak sawdust; thermodynamics and kinetics [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **141**(1): 77-85.
- [26] 李青竹. 改性麦糟吸附剂处理重金属废水的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [27] 周强, 段钰峰, 冒咏秋, 等. 活性炭汞吸附动力学及吸附机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, **33**(29): 10-17.
- [28] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**(1): 18-25.
- [29] 黄慧, 郝硕硕, 朱家亮, 等. 天然和 CPB 改性沸石对  $Hg^{2+}$  的吸附特征[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(2): 579-584.
- [30] Liang X F, Xu Y M, Wang L, *et al.* Sorption of  $Pb^{2+}$  on mercapto functionalized sepiolite [J]. Chemosphere, 2013, **90**(2): 548-555.
- [31] 邓书平, 牟淑杰. 改性膨润土吸附处理含 Hg(II) 废水的实验研究[J]. 矿冶, 2009, **18**(2): 98-100, 108.
- [32] 李克斌, 张涛, 魏红, 等. 壳聚糖吸附酸性大红及  $Cu^{2+}$  对吸附的增强作用[J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2586-2591.

## CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> Emissions from Stationary Sources .....	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer .....	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang .....	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing .....	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan .....	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014 .....	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust .....	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus .....	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation .....	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters .....	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas .....	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan .....	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities .....	Ji Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir .....	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System .....	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi .....	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake .....	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure .....	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i> .....	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria .....	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River .....	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling .....	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite .....	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar .....	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater .....	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag .....	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite .....	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water .....	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor .....	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floes .....	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System .....	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition .....	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH) .....	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology .....	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency .....	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments .....	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils .....	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation .....	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope .....	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu .....	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang .....	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou .....	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu <sup>2+</sup> -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter .....	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism .....	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model .....	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar .....	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i> .....	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition .....	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu .....	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange .....	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province .....	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行