

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

**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

|                                                                                  |                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析 .....                                                    | 陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)                    |
| 中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单 .....                                                       | 刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)                   |
| 基于长时间序列的北京 PM <sub>2.5</sub> 浓度日变化及气象条件影响分析 .....                                | 苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)                      |
| 2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征 .....                                                   |                                        |
| 程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)                       |                                        |
| 抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析 .....                                               |                                        |
| 周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)                                               |                                        |
| 成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征 .....                                                      | 蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)         |
| 嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析 .....                                               |                                        |
| 沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翥 (2871)                                               |                                        |
| 泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析 .....                                                      | 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)         |
| 城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例 .....                                               | 李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)                      |
| 桂林市酸雨变化特征及来源分析 .....                                                             | 郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)              |
| 农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH <sub>3</sub> 和N <sub>2</sub> O)减排效果比较:以夏玉米季为例 .....          | 范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)                   |
| 青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> 和N <sub>2</sub> O通量的观测 ..... | 吴建国,周巧富 (2914)                         |
| 三峡库区香溪河秋末至中冬CO <sub>2</sub> 和CH <sub>4</sub> 分压特征分析 .....                        | 张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)        |
| 气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析 .....                                                     | 张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)                  |
| 三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例 .....                                        |                                        |
| 吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)                                                        |                                        |
| 入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例 .....                                             | 项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)            |
| 库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例 .....                                                | 王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)           |
| 农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析 .....                                                       | 李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)               |
| 农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究 .....                                                    | 李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)                  |
| 三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨 .....                                          |                                        |
| 柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)                                                    |                                        |
| 重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究 .....                                                     | 刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)        |
| 深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究 .....                                                  | 崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)                   |
| 柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价 .....                                                 | 卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)              |
| 北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析 .....                                                  | 陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)                 |
| 昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义 .....                                                   | 王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)           |
| 甯醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示 .....                                                         | 廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)              |
| 漳沱河冲洪积扇地下水中酚酸酯的污染现状与分布特征 .....                                                   | 昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,肖晋翠 (3041)               |
| 雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析 .....                                                     | 张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)           |
| Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制 .....                                                    | 张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)          |
| Ce <sup>3+</sup> 与Cu <sup>2+</sup> 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究 .....                    | 张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)            |
| Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究 .....                                                      | 丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073) |
| 石墨烯-TiO <sub>2</sub> 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解 .....                                  | 徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)                      |
| 单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制 .....                                                      | 阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)     |
| 硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性 .....                                                         | 马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)          |
| 膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能 .....                                                 | 刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)            |
| ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水 .....                                               | 吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)           |
| 活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探 .....                                                     | 李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)                |
| 低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动 .....                                                  | 顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)        |
| 超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能 .....                                                        | 马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)        |
| 活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响 .....                                                   | 何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)       |
| 山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估 .....                                                 |                                        |
| 王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)                                                |                                        |
| 电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征 .....                                                     | 赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)                  |
| 我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究 .....                                                | 冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)               |
| 流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征 .....                                                       | 李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)    |
| 聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 的吸附特性 .....                | 朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)                |
| 新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价 .....                                                      | 王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)                  |
| 纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附 .....                                                      | 朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)               |
| 鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性 .....                                            |                                        |
| 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)                                                 |                                        |
| 不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响 .....                                                  | 景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)         |
| 中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究 .....                                                        | 王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)         |
| 贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响 .....                                                  | 林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)            |
| 不同氨水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响 .....                                               | 吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)                    |
| 《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)                           |                                        |

# 纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附

朱倩, 李正魁\*, 张一品, 韩华杨, 王浩

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

**摘要:** 以 *N*-羟甲基丙烯酰胺 (HMAm) 和 2-丙烯酸羟乙酯 (HEA) 为共聚单体, 采用<sup>60</sup>Co-γ 射线低温辐照法, 制备了具酰胺基和羟基的新型聚合物水凝胶 p(HMAm/HEA), 运用原位沉淀法制备了纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA), 用于对重金属离子 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的去除. 应用 SEM、TEM、FTIR 等方法对水凝胶进行表征, 表征结果证明 p(HMAm/HEA) 是 HMAm 和 HEA 的共聚产物, 且纳米水合氧化锰 (HMO) 成功负载. 探讨了溶液初始 pH 值、反应温度、重金属初始浓度、反应时间、竞争性 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 浓度等因素对纳米复合水凝胶吸附过程的影响, 研究表明 HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附过程不受温度的影响; 吸附量随着溶液初始 pH 的升高而增加; 吸附过程属于 Langmuir 单分子层吸附; 吸附动力学过程符合准二级动力学吸附; 高浓度的 Ca<sup>2+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 对吸附过程影响不大. XPS 图谱进一步证明吸附机制是重金属离子与羟基间的离子交换作用. 采用 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液为脱附剂, 经过 4 次吸附-脱附循环再生后, 纳米复合水凝胶重复利用性好.

**关键词:** 水合氧化锰; 纳米复合水凝胶; 重金属离子; 吸附机制

中图分类号: X131; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3192-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.08.047

## Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions

ZHU Qian, LI Zheng-kui\*, ZHANG Yi-pin, HAN Hua-yang, WANG Hao

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** An acylamino and hydroxyl functionalized hydrogel [p(HMAm/HEA)] was newly prepared by the <sup>60</sup>Co-γ-induced polymerization of *N*-hydroxymethyl acrylamide (HMAm) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA). Then the copolymer p(HMAm/HEA) hydrogel was utilized for *in situ* nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) loading to prepare nanocomposite hydrogel HMO-p(HMAm/HEA) for Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> removal. The nanocomposite hydrogel was characterized by SEM, TEM and FTIR, showing that p(HMAm/HEA) hydrogel was indeed a copolymer of HMAm and HEA monomers, and the loading of HMO nanoparticles onto p(HMAm/HEA) was successful. Various influencing parameters on heavy metal ions removal by HMO-p(HMAm/HEA), such as initial pH, temperature, initial heavy metal concentration, contact time and competing Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>, were estimated. The results showed that the adsorption process was temperature-independent, pH-sensitive, Langmuir monolayer adsorption and followed a pseudo-second-order rate equation. The presence of high concentrations of competing Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> had no significant effect on the adsorption process. The XPS spectra analyses further indicated that Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> were adsorbed via the ion exchange of —OH groups. Moreover, HMO-p(HMAm/HEA) could be regenerated by 0.05 mol·L<sup>-1</sup> of HCl, and obtained excellent repeated use.

**Key words:** hydrous manganese dioxide; nanocomposite hydrogel; heavy metal ions; adsorption mechanism

重金属污染是一个全球性的环境问题, 对人类健康和生态系统造成严重威胁, 解决重金属污染问题已迫在眉睫<sup>[1]</sup>. 重金属废水的处理方法主要有化学沉淀法<sup>[2]</sup>、离子交换法<sup>[3]</sup>、膜分离法<sup>[4]</sup>、吸附法<sup>[5]</sup>等. 吸附法以其高效、经济、简便、选择性好等优点而越来越受到国内外研究者的重视<sup>[6]</sup>.

水凝胶是一种经适度交联具有三维网络结构和亲水性但本身不溶于水的新型功能高分子聚合物<sup>[7]</sup>. 近年来, 水凝胶在环境水处理领域的研究愈来愈多, 被广泛用于吸附去除废水中有机污染物<sup>[8, 9]</sup>、无机污染物<sup>[10, 11]</sup>以及重金属离子<sup>[7, 12]</sup>. 水凝胶去除重金属, 主要基于水凝胶中含有功能性官能团, 如羟基(—OH)、酰胺基(—CONH)、羧基(—COOH)、磺酸基(—SO<sub>3</sub>H)等<sup>[12~14]</sup>.

水合氧化锰(HMO)表面具有丰富的羟基, 由于其对重金属有显著的吸附能力和选择性而被广泛研究<sup>[15]</sup>. 但是, 由于水合氧化锰多为纳米级的微小颗粒, 机械强度低、抗冲击能力差, 且分离困难, 故不能直接用于重金属离子的去除<sup>[16]</sup>. 目前主要的解决措施是将水合氧化锰负载在具有固定形态的多孔材料上制备复合吸附剂. 在负载锰氧化物的复合材料研究方面, 国内外都有相关报道, 常选用的载体有天然材料、活性炭和合成聚合物等<sup>[17~19]</sup>. 近年来,

收稿日期: 2015-12-30; 修订日期: 2016-03-14

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2013ZX07101-014)

作者简介: 朱倩(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染去除技术, E-mail: zhuqian9018@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhukuili@nju.edu.cn

合成聚合物相比于其他材料,作为水合氧化锰的载体更为理想,主要是由于合成聚合物的孔径可控、理化性质稳定、良好的机械性能、可再生性能等<sup>[20]</sup>。水凝胶作为一种合成聚合物,因其独特的三维网络结构、吸水保水、良好的生物相容性、制备过程简单和便于负载等性质而备受关注<sup>[7]</sup>。因此,将纳米水合氧化锰负载到水凝胶上用于对重金属离子的吸附去除具有一定的创新性。

本实验以 *N*-羟甲基丙烯酰胺(HMAm)、2-丙烯酸羟乙酯(HEA)为共聚单体,在低温条件下,采用<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线辐射共聚,合成新型水凝胶 p(HMAm/HEA),原位沉淀负载纳米水合氧化锰(HMO),制备纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA),并研究了纳米复合水凝胶对水中 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附行为和吸附机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

*N*-羟甲基丙烯酰胺(HMAm)、2-丙烯酸羟乙酯(HEA)购自美国 Sigma-Aldrich 公司,分析纯;硝酸铅[Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、硝酸铜[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、硝酸钙[Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、硝酸钠[NaNO<sub>3</sub>],分析纯,购自西陇化工有限公司;硝酸(HNO<sub>3</sub>),盐酸(HCl),化学纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司。

### 1.2 p(HMAm/HEA) 水凝胶的制备

将去离子水 140 mL、HMAm 5.85 g、HEA 54.55 mL(HMAm/HEA = 1:9,摩尔比)置于 250 mL 棕色具塞试剂瓶中,混合均匀后向混合溶液中充入氮气,以保证无氧状态;将试剂瓶置于保温桶中,并向桶内加入适量的干冰、乙醇,维持 -78℃ 温度,采用<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线辐照聚合 24 h,吸收剂量为 20 kGy,辐照后形成 p(HMAm/HEA) 水凝胶。将制备好的聚合物水凝胶切成 0.5 cm × 0.5 cm × 0.5 cm 的方块,用蒸馏水清洗干净后,于 45℃ 条件下烘干备用。

### 1.3 纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA) 的制备

①将 0.57 g 的 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 溶解在 50 mL 的去离子水,取 2 g 制备好的 p(HMAm/HEA) 水凝胶加入上述 Mn<sup>2+</sup> 溶液中,置于恒温振荡器中振荡 24 h (25℃, 160 r·min<sup>-1</sup>),通过 p(HMAm/HEA) 的吸附作用将 Mn<sup>2+</sup> 吸附于 p(HMAm/HEA) 上;②滤出上述溶液中的水凝胶,室温下晾干,然后置于 50 mL 浓度为 0.046 mol·L<sup>-1</sup> 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液中振荡 24 h。用 KMnO<sub>4</sub> 溶液作为氧化剂将吸附于 p(HMAm/HEA) 的 Mn<sup>2+</sup> 氧化成水合二氧化锰,水凝胶变为深棕色,

表明 HMO 生成;③将氧化反应后的复合水凝胶过滤,洗净,45℃ 烘干,即得到纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA)。

### 1.4 纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA) 的表征与分析方法

水凝胶的表面形貌和结构采用扫描电镜 SEM (日本 Hitachi 公司 S-3400 N II) 和透射电镜 TEM (日本 JEOL 公司 JEM-200CX) 分析;水凝胶的比表面积采用比表面积测定仪(美国 Quantachrome 公司 NOVA3000e)进行测定;水凝胶的基团研究采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) (美国 Nicolet 公司 Nexus 870) 分析;元素分析采用 X 射线电子能谱仪 (日本 Ulvac-Phi 公司 PHI-5000);吸附前后溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 浓度采用原子吸收光谱仪 (日本 Hitachi 公司 Z-8100) 测定。

### 1.5 纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA) 吸附实验

#### 1.5.1 负载前后 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 吸附性能对比研究

准确称取 0.05 g 负载前后 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 水凝胶分别加入到 50 mL 初始浓度为 1 mmol·L<sup>-1</sup> 的 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 溶液中,25℃ 下振荡反应 24 h,分别取出反应后的上层溶液,用火焰原子吸收仪测定吸附前后溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 浓度,计算 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量,计算公式如下:

$$Q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中,  $c_0$ 、 $c_e$  分别为吸附前后重金属离子浓度 (mmol·L<sup>-1</sup>);  $V$  为溶液体积 (L);  $m$  为水凝胶的质量 (g);  $Q$  为吸附量 (mmol·g<sup>-1</sup>)

所有吸附实验中,每个实验设置 3 个平行样,用火焰原子吸收测定其浓度,并计算吸附量,3 个平行样测定值的相对误差控制在 5% 以内,最终的吸附量取平均值。

#### 1.5.2 pH 值和温度对吸附性能的影响

准确称取 0.05 g 纳米复合水凝胶分别加入到 50 mL 不同 pH 值 (1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0) 的 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 溶液 (初始浓度 1 mmol·L<sup>-1</sup>) 中,25℃ 下振荡反应 24 h,分别取出反应后的上层溶液,测定重金属离子浓度和计算吸附量。

实验采用单一变量法,温度的影响研究范围为 15 ~ 40℃。测定重金属离子浓度和计算吸附量。

### 1.5.3 吸附等温线实验

准确称取 0.05 g 纳米复合水凝胶分别加入到 50 mL 不同初始浓度 ( $0.25 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,  $25^\circ\text{C}$  下振荡反应 24 h, 分别取出反应后的上层溶液, 测定重金属离子浓度和计算吸附量。

### 1.5.4 吸附动力学实验

准确称取 0.05 g 纳米复合水凝胶分别加入到 50 mL 初始浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,  $25^\circ\text{C}$  下振荡反应, 在不同时间 ( $0.5 \sim 24 \text{ h}$ ) 取出反应后的上层溶液, 测定重金属离子浓度和计算吸附量。

### 1.5.5 钠、钙离子竞争性实验

准确称取 0.05 g 纳米复合水凝胶分别加入到 50 mL 初始浓度为  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中, 同时分别加入一定量的竞争离子  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Na}^{+}$  使其与重金属离子的摩尔比为  $0 \sim 150$ ,  $25^\circ\text{C}$  下振荡反应 24 h, 取出反应后的上层溶液, 测定  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度和计算吸附量。

### 1.6 纳米复合水凝胶 HMO-p(HMAm/HEA) 脱附再生实验

准确称取 0.05 g 纳米复合水凝胶分别加入到 50 mL 初始浓度为  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,  $25^\circ\text{C}$  下振荡反应 24 h. 吸附完成后, 取出反应后的纳米复合水凝胶并在  $45^\circ\text{C}$  下烘干. 将烘干得到的干凝胶加入到 50 mL 浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液中进行脱附再生,  $25^\circ\text{C}$  下振荡反应 24 h, 取出反应后的纳米复合水凝胶, 用超纯水清洗数次, 在  $45^\circ\text{C}$  下烘干, 备用. 将脱附再生后的纳米复合水凝胶重复用于对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的去除. 重复上述吸附-脱附过程若干次, 分别计算每次脱附再生后水凝胶对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量。

## 2 结果与讨论

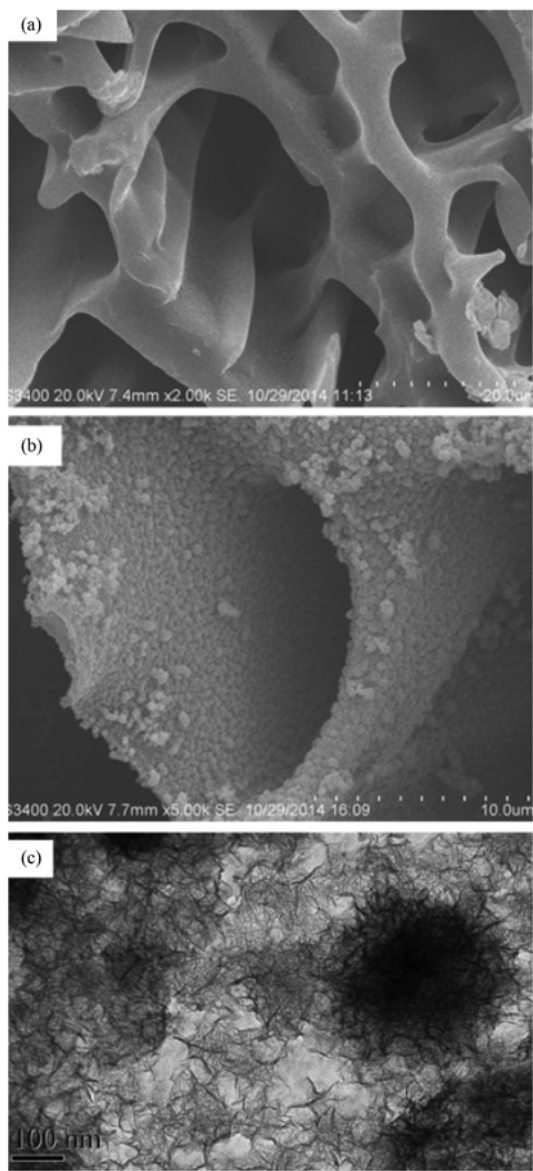
### 2.1 HMO-p(HMAm/HEA) 的 SEM、TEM 和比表面积分析

负载前后的水凝胶的 SEM 分别如图 1(a)、1(b) 所示, 负载后的 HMO-p(HMAm/HEA) 水凝胶的 TEM 如图 1(c) 所示. 由图 1(a) 可以看出, p(HMAm/HEA) 具有多孔结构, 表面及内部分布着各种大小的孔道. 通过图 1(b) 可知, 负载 HMO 后, 水凝胶表面粗糙度明显提高, 水凝胶的聚合网络结构中密布了 HMO 颗粒, 表明 HMO 已经成功负载在水凝胶的三维网络中. 由图 1(c) 可以看出, HMO

粒子是以纳米级针状或球状颗粒分散在 p(HMAm/HEA) 孔道内 (HMO 有轻微团聚), 这将有利于吸附目标污染物, 因为纳米尺寸效应会大大提升金属氧化物的吸附活性<sup>[20]</sup>. 采用比表面积测定仪测得的 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 的 BET 比表面积值分别为  $10.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $15.71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明负载后的纳米复合水凝胶的比表面积有一定程度的增大, 这可能是因为纳米水合氧化锰本身具有较大的比表面积, 从而增大了纳米复合水凝胶的比表面积. 并且, p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 的 BET 比表面积值分别大于天然砂以及锰氧化物与天然砂复合材料的 BET 比表面积值 ( $8.51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $11.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>, 进一步证明了水凝胶独特的三维网络结构使得聚合物中有大量的孔, 进而使得水凝胶的比表面积值相对较高, 更有利于吸附过程的进行, 说明将水凝胶用于对重金属离子的吸附去除具有一定的创新性和应用价值。

### 2.2 HMO-p(HMAm/HEA) 的 FTIR 分析

红外光谱表达了化合物中原子与原子之间的化合键的振动信息, 用于表征化合物上的官能团. 图 2 为 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 红外谱图, 可以看出, 谱图中  $3400 \text{ cm}^{-1}$  主要对应于水凝胶中 HEA 上的  $-\text{OH}$  振动峰以及 HMAm 中  $\text{N}-\text{H}$  振动峰<sup>[21]</sup>;  $1726 \text{ cm}^{-1}$  处代表着 HEA 和 HMAm 单体中的  $\text{C}=\text{O}$  键伸缩振动峰;  $2948 \text{ cm}^{-1}$  和  $2896 \text{ cm}^{-1}$  对应于 p(HMAm/HEA) 水凝胶中  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动;  $1178$ 、 $1072$  和  $899 \text{ cm}^{-1}$  代表着 p(HMAm/HEA) 水凝胶中  $\text{C}-\text{O}$  键的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>;  $1674 \text{ cm}^{-1}$  和  $1539 \text{ cm}^{-1}$  分别代表 HMAm 中酰胺 I 带和酰胺 II 带<sup>[7]</sup>, 是 HMAm 的特征峰区, 因此, 2-丙烯酸羟乙酯 (HEA) 和 *N*-羟甲基丙烯酰胺 (HMAm) 已成功聚合成为一种新型的共聚物水凝胶, 且表面含有酰胺基和羟基. 对比 p(HMAm/HEA) 谱图, 负载 HMO 后的纳米复合水凝胶的红外谱图在  $1616 \text{ cm}^{-1}$  附近出现了一个新的峰, 这是  $\text{Mn}-\text{OH}$  振动引起<sup>[22]</sup>;  $503 \text{ cm}^{-1}$  和  $626 \text{ cm}^{-1}$  两处的吸收峰为  $\text{Mn}-\text{O}$  键的特征伸缩振动峰, 证实了  $\text{MnO}_2$  晶胞的存在<sup>[19]</sup>, 这些特征峰的出现表明水凝胶原位负载纳米水合氧化锰是成功的. 对比 p(HMAm/HEA) 谱图, 负载后的 HMO-p(HMAm/HEA) 的红外谱图中  $1539 \text{ cm}^{-1}$  (酰胺 II 带) 和  $3394 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$  伸缩振动) 处对应的键能明显减弱, 其原因可能是负载 HMO 过程中,  $\text{N}-\text{H}$  和  $\text{O}-\text{H}$  参与反应。



(a)p(HMAm/HEA) (扫描); (b)HMO-p(HMAm/HEA) (扫描); (c)HMO-p(HMAm/HEA) (透射)

图1 水凝胶的扫描及透射电镜图

Fig. 1 SEM and TEM images of hydrogels

2.3 负载前后 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 吸附性能对比研究

表1所示为负载前后水凝胶对重金属离子的吸附量对比。从中可知,与未负载水凝胶p(HMAm/HEA)相比,负载后的纳米复合水凝胶HMO-p(HMAm/HEA)对Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的吸附量有了较大的提高;HMO-p(HMAm/HEA)对Pb<sup>2+</sup>的吸附量增加了约900%,对Cu<sup>2+</sup>的吸附量增加了约1300%。这是由于存在于纳米复合水凝胶聚合网络中的纳米水合氧化锰颗粒的小尺寸效应引起的,使得水凝胶的比表面积增大,表面活性增强,从而引起对重金属离子的吸附量增

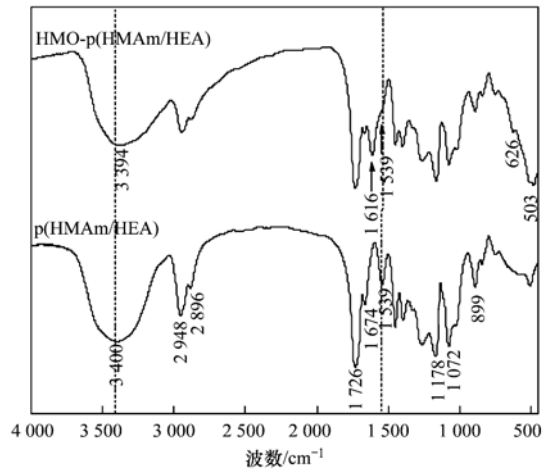


图2 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of p(HMAm/HEA) and HMO-p(HMAm/HEA)

加<sup>[12]</sup>。考虑到纳米级的无机水合氧化锰粒子由于机械性能低、抗冲击能力差等原因无法直接用于对重金属离子的去除,故将纳米水合氧化锰负载到水凝胶上以提高对重金属离子的吸附性能具有重大的意义。

表1 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量对比

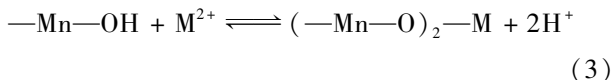
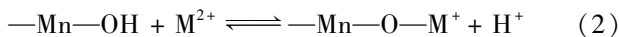
| Table 1 Comparison of adsorption capacity of p(HMAm/HEA) and HMO-p(HMAm/HEA) for Pb <sup>2+</sup> and Cu <sup>2+</sup> |                                                      |                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 重金属离子                                                                                                                  | p(HMAm/HEA)<br>吸附量/mm <sup>ol</sup> ·g <sup>-1</sup> | HMO-p(HMAm/HEA)<br>吸附量/mm <sup>ol</sup> ·g <sup>-1</sup> |
| Pb <sup>2+</sup>                                                                                                       | 0.048                                                | 0.484                                                    |
| Cu <sup>2+</sup>                                                                                                       | 0.040                                                | 0.570                                                    |

2.4 pH 值和温度对吸附性能的影响

考虑到重金属离子的水解和沉淀作用,故选取的pH值实验范围为1.0~5.0。图3(a)为不同pH条件下HMO-p(HMAm/HEA)水凝胶对Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的吸附效果。从中可知,水凝胶对2种重金属离子的吸附量均随着溶液初始pH值的增加而增加直至趋于平衡。因此,纳米复合水凝胶对Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>吸附最佳pH值均是5.0,而这一pH值与实验所配制的重金属溶液的初始pH值相接近,故为了使实验精确且简洁,在接下来的吸附实验研究中,所使用的重金属溶液的pH值不进行调节,即为配制的重金属溶液的初始pH值。

上述趋势可能是因为:一方面,随着pH值的增加,H<sup>+</sup>和重金属离子间对吸附剂表面的吸附位点的竞争作用减弱<sup>[23]</sup>;另一方面,纳米水合氧化锰(HMO)吸附重金属离子M<sup>2+</sup>(M<sup>2+</sup>代表Pb<sup>2+</sup>或

$\text{Cu}^{2+}$ ) 的反应机制可以用如下反应式表示<sup>[18]</sup>:



上述两种反应均为典型的离子交换过程. 从方程式(2)和(3)可以看出, 较高的 pH 条件有利于对重金属的吸附, 这与图 3(a) 中的结果是一致的.

图 3(b) 为不同温度条件下 HMO-p(HMAm/HEA) 水凝胶对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果. 从中可知, 在 15 ~ 40℃ 的范围内, 水凝胶对其吸附量随着温度的升高基本不变, 故对其吸附行为的探索可以在常温下进行.

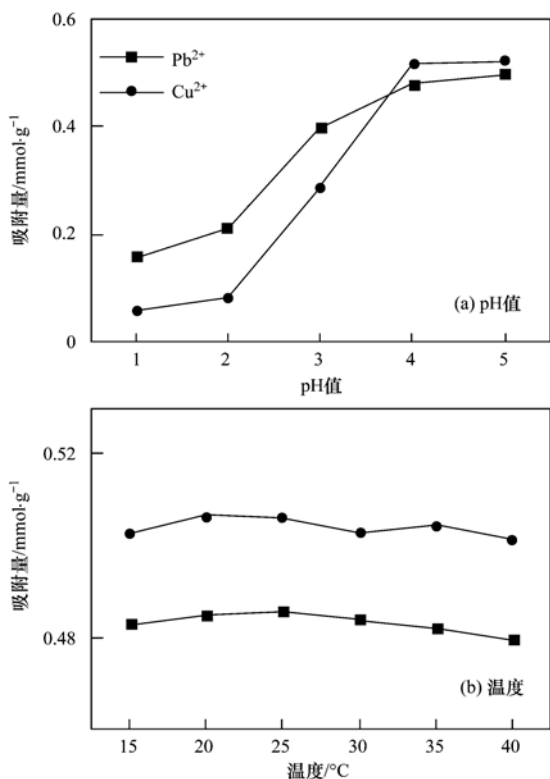


图 3 初始溶液 pH 值和温度对 HMO-p(HMAm/HEA) 吸附性能的影响

Fig. 3 Effects of initial pH values and temperature on the adsorption capacities of HMO-p(HMAm/HEA)

## 2.5 HMO-p(HMAm/HEA) 对 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附等温线研究

HMO-p(HMAm/HEA) 水凝胶对不同浓度  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线如图 4 所示. 从中可知, 随着平衡浓度不断增加, 吸附量的上升趋势明显, 直至吸附量达到平衡. 对曲线的吸附量及平衡浓度进行 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合<sup>[24]</sup>.

Langmuir 等温吸附方程:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} c_e + \frac{1}{K_L Q_{\max}} \quad (4)$$

Freundlich 等温吸附方程:

$$\lg Q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_F \quad (5)$$

式中,  $c_e$ 、 $Q_e$  分别是重金属溶液的平衡浓度和平衡吸附量的实验值;  $Q_{\max}$ 、 $K_L$  为 Langmuir 方程常数;  $n$ 、 $K_F$  为 Freundlich 方程常数. 上述系数均可由拟合结果算出, 拟合结果见表 2.

从表 2 可知, Langmuir 方程拟合得到的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  最大吸附量分别为  $0.972 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $0.859 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且直线的相关性系数的平方大于 0.995, 远大于用 Freundlich 方程拟合的相关性系数, 表明 HMO-p(HMAm/HEA) 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温过程更符合 Langmuir 方程, 吸附过程为单分子层吸附<sup>[25]</sup>.

为了说明本研究中 HMO-p(HMAm/HEA) 的创新性和应用价值, 将 HMO-p(HMAm/HEA) 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附效果与一些已报道的锰氧化物复合吸附剂进行对比. 通过对比可知, HMO-p(HMAm/HEA) 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附容量优于锰氧化物与活性炭复合材料的吸附量 ( $\text{Pb}^{2+}$ :  $0.030 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ :  $0.040 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[26]</sup>; 优于锰氧化物与天然砂复合材料的吸附量 ( $\text{Pb}^{2+}$ :  $0.014 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ :  $0.007 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[17]</sup>, 可见 HMO-p(HMAm/HEA) 在去除水中  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  方面具有一定的应用前景.

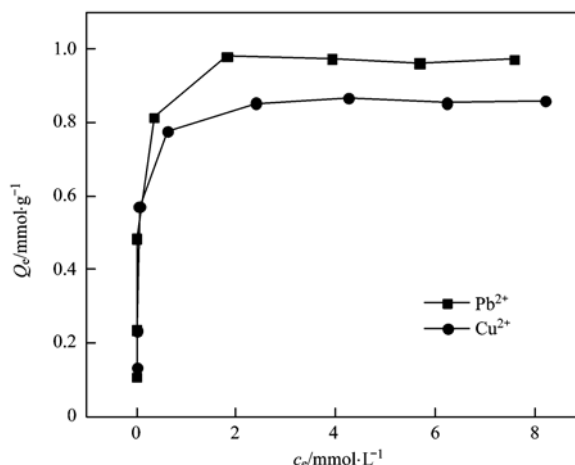


图 4 HMO-p(HMAm/HEA) 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温线  
Fig. 4 Adsorption isotherms of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on HMO-p(HMAm/HEA)

## 2.6 HMO-p(HMAm/HEA) 对 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附动力学研究

吸附时间对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效果的影响如图 5 所示, 在预吸附阶段 (0 ~ 2 h), HMO-p(HMAm/

表 2 HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附等温式拟合结果

| 重金属离子            | Langmuir 模型           |                       |       | Freundlich 模型 |                                                       |       |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-------|---------------|-------------------------------------------------------|-------|
|                  | $Q_{\max}$            | $K_L$                 | $R^2$ | $n$           | $K_F$                                                 | $R^2$ |
|                  | /mmol·g <sup>-1</sup> | /L·mmol <sup>-1</sup> |       |               | /mmol <sup>1-n</sup> ·L <sup>n</sup> ·g <sup>-1</sup> |       |
| Pb <sup>2+</sup> | 0.972                 | 54.734                | 0.999 | 4.98          | 0.769                                                 | 0.729 |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.859                 | 48.832                | 0.999 | 5.66          | 0.696                                                 | 0.881 |

HEA) 水凝胶对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量迅速增加, 而后(2~10 h)逐渐减慢, 最终在 10 h 达到吸附平衡. 对 2 种重金属离子的吸附动力学结果进行准一级动力学和准二级动力学模型拟合. 准一级动力学、准二级动力学方程表达式分别为<sup>[27]</sup>:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \tag{6}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{7}$$

式中,  $Q_e$ 、 $Q_t$  分别为吸附平衡和  $t$  时的吸附量 (mmol·g<sup>-1</sup>);  $t$  为吸附时间 (h);  $K_1$ 、 $K_2$  分别为准一级、准二级吸附速率常数. 拟合结果见表 3. 从中可知, HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的准一级动力学模型的相关系数的平方小于准二级吸附动力学模型, 并且由准二级动力学模型计算出的吸附量值  $Q_{e,c}$  与实验值  $Q_{e,e}$  较为接近. 因此, HMO-

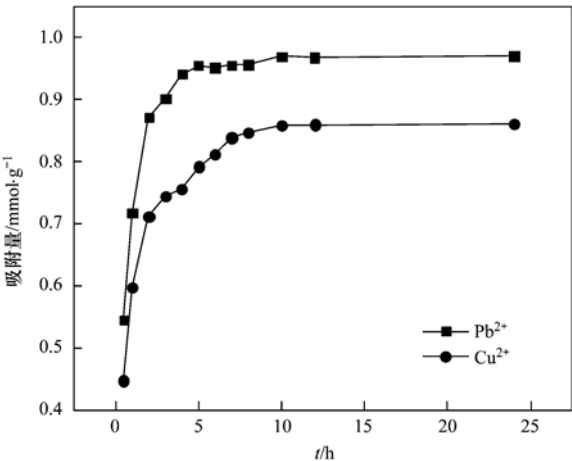


图 5 HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on HMO-p(HMAm/HEA)

表 3 HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学模型拟合结果

| 重金属离子            | $Q_{e,e}$<br>/mmol·g <sup>-1</sup> | 准一级动力学方程               |                                    |       | 准二级动力学方程                           |                                    |       |
|------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|-------|
|                  |                                    | $K_1$ /h <sup>-1</sup> | $Q_{e,c}$<br>/mmol·g <sup>-1</sup> | $R^2$ | $K_2$<br>/g·(mmol·h) <sup>-1</sup> | $Q_{e,c}$<br>/mmol·g <sup>-1</sup> | $R^2$ |
|                  |                                    |                        |                                    |       |                                    |                                    |       |
| Pb <sup>2+</sup> | 0.969                              | 0.356                  | 0.175                              | 0.881 | 3.999                              | 0.985                              | 0.999 |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.859                              | 0.379                  | 0.317                              | 0.905 | 2.365                              | 0.863                              | 0.999 |

p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附行为符合准二级动力学模型, 吸附速率被化学吸附所控制<sup>[28]</sup>.

2.7 钠、钙离子竞争性研究

Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 对 M<sup>2+</sup> 吸附效果的影响如图 6 所示. 从中可知, 随着竞争离子 Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 加入比例的升高, HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的吸附量均有所下降, 最后趋于平衡. 实验中, Na<sup>+</sup> 的存在对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 吸附量降低最大分别为 14.42% 和 14.31%; Ca<sup>2+</sup> 的存在对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 吸附量降低最大分别为 19.64% 和 18.54%, 表明竞争性 Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 浓度增加 150 倍, 所引起的 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 吸附能力下降均低于 20%.

为了更好地阐述吸附材料对重金属离子的选择性, 分配系数 ( $K_d$ ) 常被用来直接比较各种吸附材料对重金属离子的吸附能力.  $K_d$  的计算公式如下<sup>[22]</sup>:

$$K_d = \frac{Q_e}{c_e} \tag{8}$$

式中,  $K_d$  为分配系数, L·g<sup>-1</sup>;  $Q_e$  和  $c_e$  分别为平衡时的吸附容量 (mmol·g<sup>-1</sup>) 和重金属溶液浓度 (mmol·L<sup>-1</sup>). 同时, p(HMAm/HEA) 的分配系数  $K_d$  值也计算出来用于比较. p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 的分配系数计算结果见表 4 和表 5. 从中可知, 在竞争离子 Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 存在的条件下, HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的分配系数均高于 p(HMAm/HEA), 表明当竞争离子 Na<sup>+</sup> 或 Ca<sup>2+</sup> 存在时, HMO-p(HMAm/HEA) 对 Pb<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的选择性高于 p(HMAm/HEA), HMO-p(HMAm/HEA) 的抗钙离子和钠离子的干扰能力较强, 这是由于负载的纳米水合氧化锰粒子对重金属离子的选择性吸附是通过特定的内层吸附作用

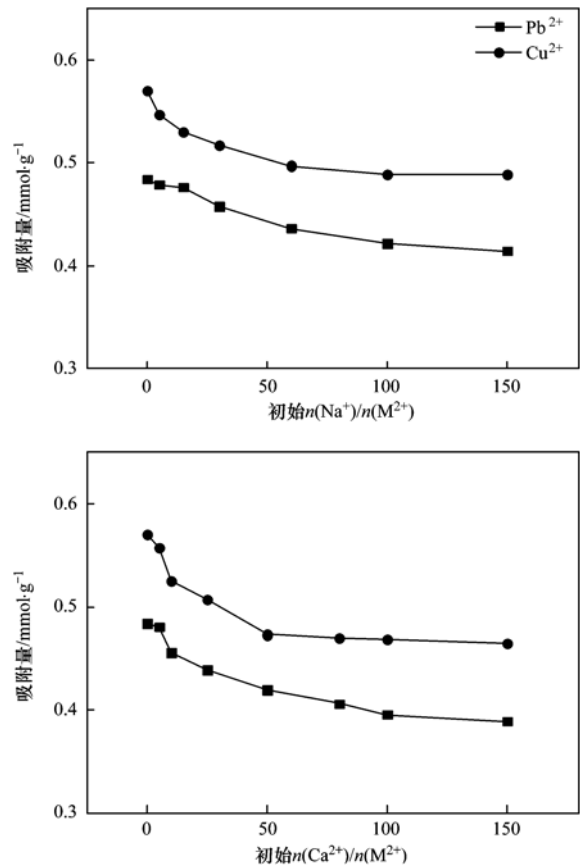


图6 共存Na<sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>对HMO-p(HMAm/HEA)吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of competing Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on the adsorption capacities of HMO-p(HMAm/HEA)

表4 HMO-p(HMAm/HEA)和p(HMAm/HEA)在不同的Na<sup>+</sup>/M<sup>2+</sup>摩尔比下吸附Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的分配系数

Table 4 The  $K_d$  values of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> adsorbed by HMO-p(HMAm/HEA) and p(HMAm/HEA) in the presence of competing Na<sup>+</sup> at different levels

| 重金属离子            | 吸附剂             | 不同初始Na <sup>+</sup> /M <sup>2+</sup> 摩尔比下的 $K_d$ 值 |      |      |      |      |      |
|------------------|-----------------|----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                  |                 | 5                                                  | 15   | 30   | 60   | 100  | 150  |
| Pb <sup>2+</sup> | HMO-p(HMAm/HEA) | 10.78                                              | 9.52 | 5.63 | 3.37 | 3.29 | 3.26 |
|                  | p(HMAm/HEA)     | 0.06                                               | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| Cu <sup>2+</sup> | HMO-p(HMAm/HEA) | 9.61                                               | 6.08 | 4.16 | 3.14 | 3.13 | 3.08 |
|                  | p(HMAm/HEA)     | 0.05                                               | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |

表5 HMO-p(HMAm/HEA)和p(HMAm/HEA)在不同的Ca<sup>2+</sup>/M<sup>2+</sup>摩尔比下吸附Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的分配系数

Table 5 The  $K_d$  values of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> adsorbed by HMO-p(HMAm/HEA) and p(HMAm/HEA) in the presence of competing Ca<sup>2+</sup> at different levels

| 重金属离子            | 吸附剂             | 不同初始Ca <sup>2+</sup> /M <sup>2+</sup> 摩尔比下的 $K_d$ 值 |      |      |      |      |      |      |
|------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                  |                 | 5                                                   | 10   | 25   | 50   | 80   | 100  | 150  |
| Pb <sup>2+</sup> | HMO-p(HMAm/HEA) | 7.00                                                | 5.51 | 4.68 | 3.22 | 3.02 | 2.89 | 2.82 |
|                  | p(HMAm/HEA)     | 0.04                                                | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Cu <sup>2+</sup> | HMO-p(HMAm/HEA) | 5.47                                                | 5.08 | 4.16 | 3.14 | 2.89 | 2.63 | 2.45 |
|                  | p(HMAm/HEA)     | 0.04                                                | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |

HMO-p(HMAm/HEA) 经过多次吸附-脱附循环之后对Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的吸附效果。从中可知,HMO-

进行的<sup>[18]</sup>。

2.8 HMO-p(HMAm/HEA)对Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的吸附机制研究

为进一步了解HMO-p(HMAm/HEA)水凝胶对Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>吸附机制,分别对纳米复合水凝胶吸附Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>前后进行了电子能谱分析(XPS),并用XPSPeak V4.1对得到的谱图进行分峰处理。吸附前后水凝胶中O元素的高分辨XPS结果如图7所示。从中可知,HMO-p(HMAm/HEA)在529.6 eV和531.8 eV处存在2个峰,对应于水凝胶中的所有含O基团,包括O=C—O、—CO—NH和—OH<sup>[29]</sup>。水凝胶吸附重金属离子后,O-XPS图中未出现新的峰形,说明O原子与Pb<sup>2+</sup>或Cu<sup>2+</sup>之间不存在共用电子,即不存在螯合作用。然而,水凝胶吸附金属离子后,两峰的面积比Ⅱ/Ⅰ均有所下降,这可能是由于—OH和Pb<sup>2+</sup>或Cu<sup>2+</sup>之间的离子交换作用导致的<sup>[7]</sup>:在离子交换过程中,—OH的数目降低,从而引起了两峰面积比的变化。综上所述,HMO-p(HMAm/HEA)水凝胶对重金属离子的吸附机制为—OH和重金属间的离子交换作用,这与pH实验所证明的离子交换机制是一致的。

2.9 纳米复合水凝胶HMO-p(HMAm/HEA)脱附再生实验

对于吸附剂而言,除了要考察其是否具有高效的吸附性能外,能否循环使用也很重要。图8为

p(HMAm/HEA)对重金属离子的吸附量随着吸附-脱附循环次数的增多而略有下降,但是经过4次吸

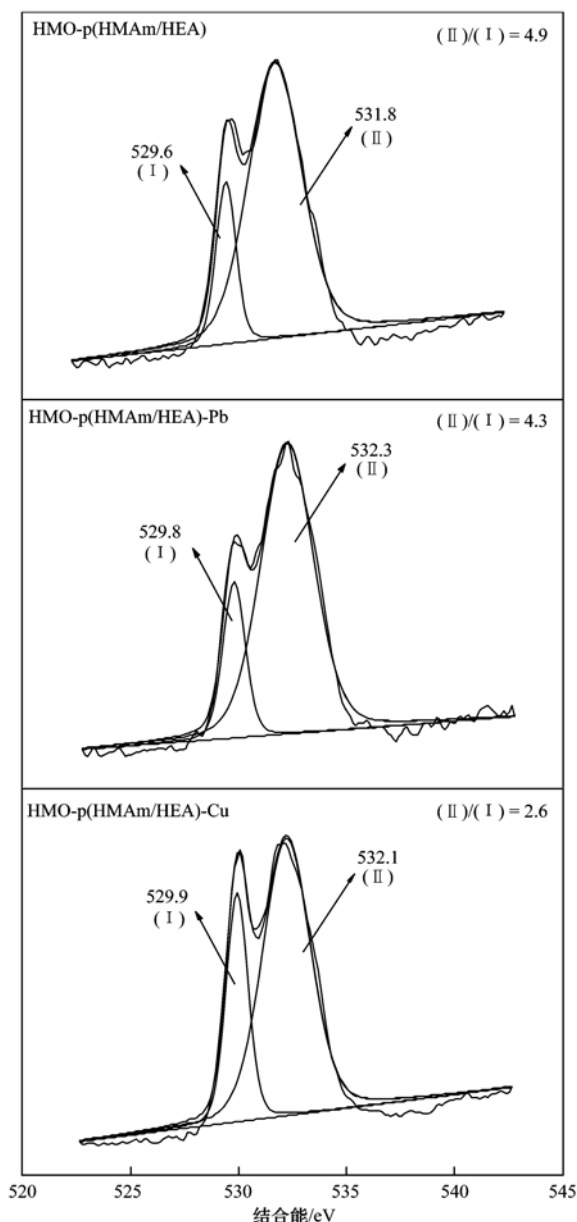


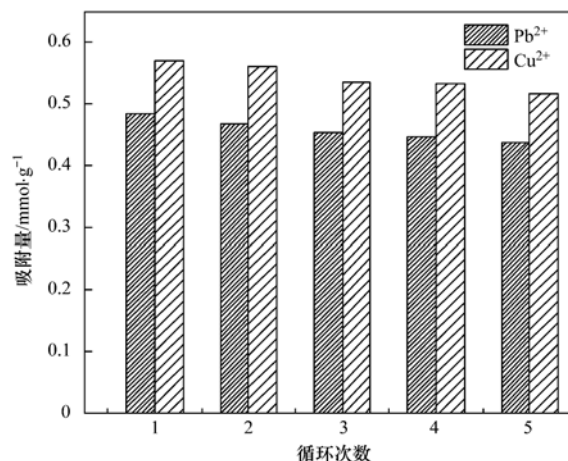
图7 HMO-p(HMAm/HEA) 吸附重金属前后的 O1s 的 XPS 高分辨率谱图

Fig. 7 High-resolution XPS spectra of O1s of HMO-p(HMAm/HEA) before and after heavy metal adsorption

附-脱附循环再生后, 纳米复合水凝胶对重金属的吸附量仍然保持在相对较高的水平, 为初始吸附量的 90% 以上, 可见本研究所制备的纳米复合水凝胶在去除水环境中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  方面具有实际应用价值。

### 3 结论

(1) 采用低温辐射技术, 以 *N*-羟甲基丙烯酰胺和 2-丙烯酸羟乙酯为共聚单体, 在  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  射线的辐照下, 成功制备了一种具酰胺基和羟基的新型聚合



解吸剂:  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液

图8 HMO-p(HMAm/HEA) 水凝胶对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的再生吸附

Fig. 8 Repeated adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions by HMO-p(HMAm/HEA) hydrogel

物水凝胶, 采用原位沉淀法负载纳米水合氧化锰, 制备得到纳米复合水凝胶。

(2) FTIR 分析表明, HMAm 和 HEA 已成功聚合形成共聚物水凝胶 p(HMAm/HEA), 且水凝胶表面含有酰胺基和羟基; 纳米水合氧化锰成功负载, 且含羟基官能团。

(3) 对比负载前后 p(HMAm/HEA) 和 HMO-p(HMAm/HEA) 对重金属离子的吸附效果, 负载后吸附量有所增加。

(4) 随 pH 值的升高, 水凝胶的吸附量逐渐增加; 水凝胶的吸附过程不受温度的影响。吸附等温过程符合 Langmuir 单分子层吸附, 吸附动力学过程较好地遵循准二级动力学模型。

(5) 对比 p(HMAm/HEA), HMO-p(HMAm/HEA) 对钙离子和钠离子具有较强的抗干扰能力。

(6) XPS 分析证实, HMO-p(HMAm/HEA) 水凝胶的吸附机制为羟基与重金属离子之间的离子交换作用。

(7) 脱附再生实验表明, 经过 4 次吸附-脱附循环再生后, HMO-p(HMAm/HEA) 对重金属的吸附量仍可达到初始吸附量的 90%, 重复利用性能好。

#### 参考文献:

- [1] 吴宁梅, 李正魁. 改性水凝胶的制备及其对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  吸附性能研究[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2263-2270.
- [2] Gupta V K, Ali I, Saleh T A, et al. Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview [J]. RSC Advances, 2012, 2(16): 6380-6388.
- [3] Shah B, Chudasama U. Synthesis and characterization of a novel hybrid material as amphoteric ion exchanger for simultaneous

- removal of cations and anions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 138-148.
- [4] Schwarze M, Groß M, Moritz M, *et al.* Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) of metal cations with oleylethoxycarboxylate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **478**: 140-147.
- [5] 陈灿, 王建龙. 重金属离子的生物吸附容量与离子性质之间的关系[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1732-1737.
- [6] Hena S. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 474-479.
- [7] Wu N M, Li Z K. Synthesis and characterization of poly(HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **215-216**: 894-902.
- [8] El-Hamshary H, El-Sigeny S, Abou Taleb M F, *et al.* Removal of phenolic compounds using (2-hydroxyethyl methacrylate/acrylamidopyridine) hydrogel prepared by gamma radiation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **57**(2): 329-337.
- [9] Pan G F, Kurumada K I, Yamada Y. Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in water[J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2008, **39**(4): 361-366.
- [10] Zheng Y A, Wang A Q. Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(1-3): 671-677.
- [11] Kofinas P, Kioussis D R. Reactive phosphorus removal from aquaculture and poultry productions systems using polymeric hydrogels[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(2): 423-427.
- [12] Hua R, Li Z K. Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **249**: 189-200.
- [13] Ozay O, Ekici S, Baran Y, *et al.* Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels[J]. *Water Research*, 2009, **43**(17): 4403-4411.
- [14] Yan W L, Bai R B. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads[J]. *Water Research*, 2005, **39**(4): 688-698.
- [15] Wan S L, Ma M H, Lv L, *et al.* Selective capture of thallium (I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **239**: 200-206.
- [16] Hua M, Zhang S J, Pan B C, *et al.* Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211-212**: 317-331.
- [17] Tiwari D, Laldanwngliana C, Choi C H, *et al.* Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(3): 958-966.
- [18] Su Q, Pan B C, Pan B J, *et al.* Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) for enhanced lead removal from waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(21): 5471-5477.
- [19] Jamshidi Gohari R, Lau W J, Matsuura T, *et al.* Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by novel PES/HMO ultrafiltration mixed matrix membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **120**: 59-68.
- [20] Zhao X, Lv L, Pan B C, *et al.* Polymer-supported nanocomposites for environmental application: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **170**(2-3): 381-394.
- [21] Dragan E S, Apopei Loghin D F, Cocarta A I. Efficient sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by composite chelating sorbents based on potato starch-graft-polyamidoxime embedded in chitosan beads [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(19): 16577-16592.
- [22] Su Q, Pan B C, Wan S L, *et al.* Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **349**(2): 607-612.
- [23] Hawari A, Khraisheh M, Al-Ghouthi M A. Characteristics of olive mill solid residue and its application in remediation of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution; mechanistic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **251**: 329-336.
- [24] Liu J S, Wang X H, Xu T W, *et al.* Novel negatively charged hybrids. 1. copolymers: preparation and adsorption properties [J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **66**(1): 135-142.
- [25] Xia Y X, Meng L Y, Jiang Y J, *et al.* Facile preparation of  $\text{MnO}_2$  functionalized baker's yeast composites and their adsorption mechanism for Cadmium [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**: 927-935.
- [26] Lalmunsiam, Lee S M, Tiwari D. Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper(II) and lead(II) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 128-137.
- [27] Gupta V K, Rastogi A. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra species*: kinetics and equilibrium studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1): 407-414.
- [28] Allen S J, Gan Q, Matthews R, *et al.* Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **286**(1): 101-109.
- [29] Deng S B, Bai R B, Chen J P. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal[J]. *Langmuir*, 2003, **19**(12): 5058-5064.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                       |                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China .....                                                                                                              | CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)                |
| Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China .....                                                                             | LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)           |
| Diurnal Variation of PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date .....                                            | MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)                       |
| Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015 .....                                                                                                  | CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)     |
| Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang .....                                                                   | ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)                 |
| Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain .....                                                                    | JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)                |
| Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City .....                        | SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)              |
| Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City .....                                                                                             | ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)        |
| Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case .....                                                                    | LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)                         |
| Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin .....                                                                                                             | GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)                 |
| Assessment of Gaseous Nitrogen (NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation .....       | FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)              |
| Soil CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons ..... | WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)                                      |
| Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir .....                                                               | ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)          |
| Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir .....                                                                                                    | ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)            |
| Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed .....                    | WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)             |
| Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai .....                                                                                        | XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)            |
| Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River .....                                              | WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)           |
| Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream .....                                                                   | LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)          |
| Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch .....                                                                                | LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)          |
| Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....                                            | CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)      |
| Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area .....                                                                       | LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)            |
| Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region .....                                                                               | CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)                 |
| Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China .....                        | WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)         |
| Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River .....                                                                            | CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)     |
| Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland .....                                                                    | WANG Qi-dong, SONG Jin-ning, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)        |
| Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers .....                                                                                       | LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)              |
| Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan .....                                                             | CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)              |
| Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season .....                                                                               | ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)          |
| Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands .....                                     | ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)        |
| Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce <sup>3+</sup> and Cu <sup>2+</sup> Ions .....                                                         | ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)       |
| Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor .....                                                                                                             | DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073) |
| Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol .....                                                | XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)                               |
| Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO <sub>2</sub> in Aqueous Solution .....                                                      | YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)              |
| Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine .....                                                                     | MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)                   |
| Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater .....                                                                           | LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)               |
| Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor .....                                                                 | WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)          |
| Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment .....                                                                     | LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)              |
| Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia .....                                               | GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)                   |
| Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition .....                                                                                        | MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)                   |
| Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid .....                                                                            | HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)         |
| Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province .....                                                                 | WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)             |
| Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics .....                                                                    | ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)           |
| Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties .....                                                                            | FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)                |
| Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method .....                                                                                                      | LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)                       |
| Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions .....                | ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)              |
| Preparation and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges .....                                                               | WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)          |
| Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions .....                                                                                                    | ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)            |
| Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid .....                                                     | ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)     |
| Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization .....                                                        | JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)        |
| Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA .....                                                                                              | WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)      |
| Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance .....                                                              | LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)               |
| Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils .....                                                | LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)              |

# 《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8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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   | 中国国际图书贸易集团有限公司<br>(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