

EPS 有机质对土壤重金属的吸附效果及机理研究

葛亚男^{1,2}, 张弛^{1*}, 张聪政¹, 黄伟^{1,2}

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600;

2. 太原理工大学环保产业创新研究院, 山西 晋中 030600)

摘要:为了研究污泥胞外聚合物(EPS)对土壤重金属铜、镉、锌的吸附效果及机理,采用热提法从不同 pH 的污泥中提取 EPS,淋洗含重金属的土壤。结果表明,在 pH 为 5 时,EPS 对土壤中铜、镉、锌的吸附效果最好,去除率分别达 63.00%、54.92%、34.86%;在污泥调理过程中,EPS 有机质主要为蛋白质和多糖,且总 EPS、有机碳的浓度及蛋白质/多糖的比值均呈下降趋势;在实验开始的 0~2 h,EPS 对土壤重金属的吸附符合一级反应动力学。三维荧光和傅里叶红外光谱测定表明,吸附过程中蛋白质起主要作用,其中起主要作用的化学基团有胺基、酰胺基、羟基、C=O 基以及羧基、C—O—C 基等。

关键词:EPS;有机质;重金属;吸附;pH

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0112-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.023

Study on adsorption effect and mechanism of EPS organic matter to soil heavy metals

GE Ya-nan^{1,2}, ZHANG Chi^{1*}, ZHANG Cong-zheng¹, HUANG Wei^{1,2}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2.Innovation Institute of Environmental Industry, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract:To study the adsorption effect and mechanism of sludge extracellular polymeric substances (EPS) on heavy metals such as copper, cadmium, and zinc in the soil, EPS is extracted from the sludge with different pH values through thermal extraction method and used to leach the soil containing heavy metals. The results show that EPS presents the best adsorption effect on copper, cadmium and zinc in the soil when the pH is 5, and the removal rates reach 63%, 54.92%, and 34.86%, respectively. During the sludge conditioning process, main organic matters in EPS are protein and polysaccharides, and the concentrations of total EPS and organic carbon, as well as the ratio of protein/polysaccharide show a downward trend. In the first 0-2 h of the experiment, the adsorption of heavy metals in the soil by EPS accords with the first-order reaction kinetics. The measurement by three-dimensional fluorescence and Fourier infrared spectroscopy shows that protein has played a major role in the adsorption process, among which the main contributing chemical groups include amine, amide, hydroxyl, C=O, carboxyl and C—O—C groups, etc.

Key words:EPS; organic matter; heavy metals; adsorption; pH

重金属是一种难通过自然环境降解的物质^[1],由于土壤本身自我净化重金属的能力极其有限,重金属一旦进入土壤就会长期存在,不仅对周围的生态环境造成威胁,而且可以通过食物链或生物圈等途径直接或间接威胁人类的生命,使人类的生存发展存在极大的安全隐患^[2]。因此,重金属污染治理迫在眉睫,EPS 作为新型的生物吸附剂,对重金属离子吸附具有独特的优势,利用 EPS 治理重金属污染土壤已成为生态环境治理中的一个热点课题^[3]。

EPS 是指细菌在一定环境条件下分泌于细胞体外的高分子有机物,主要成分包括蛋白质、多聚糖、核酸和脂类等,这种组成使其可以通过带负电的配

位基团同金属离子相互作用而吸附重金属^[4-5]。目前,已经证明 EPS 对污水中的重金属离子有较好的吸附作用,但是使用 EPS 吸附土壤重金属的研究很少。笔者通过振荡浸提的静态实验并通过纯的金属标液研究其机理,该研究结果为 EPS 治理土壤重金属污染在生态环境治理中提供理论支持。

1 材料与试剂

1.1 重金属污染土壤的制备

空白土壤为山西省晋中市某地区表层的黄土质黏土,去除根茎、树叶,将土层铺薄,自然风干后研磨过 100 目筛。土壤性质:pH=7.47[m(土):V(水)=

收稿日期:2020-10-07;修回日期:2021-07-07

基金项目:山西省重点研发计划(社会发展领域)项目(201803D31039)

作者简介:葛亚男(1994-),女,硕士研究生,研究方向为重金属污染土壤修复,614343161@qq.com;张弛(1973-),男,博士,副教授,研究方向为固体废物处理与处置,通讯联系人,1447544046@qq.com。

1 g:2.5 mL],有机质质量分数为 8.78 g/kg,含水率为 1.47%。向 1 kg 空白土壤中分别添加 50 mL 0.2 g/L 的 CdCl_2 、100 mL 2 g/L 的 CuSO_4 和 200 mL 1.5 g/L 的 ZnSO_4 溶液,搅拌均匀后自然风干,研磨过筛后保存备用。

1.2 仪器与试剂

SHA-C 水浴恒温振荡器;FE20 实验室 pH 计;FA1004N 电子天平;101 型电热鼓风干燥箱;90-1 水浴锅;TSA-986 原子吸收分光光度计;XT-9900 型智能微波消解仪;日本岛津 TOC 测定仪。

氯化镉 (CdCl_2)、硫酸铜 (CuSO_4)、硫酸锌 (ZnSO_4)、硝酸 (HNO_3)、氢氟酸 (HF)、硫酸 (H_2SO_4)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、牛血清白蛋白、葱酮、福林酚等,均为市售分析纯。

2 实验方法

2.1 EPS 的提取

所用污泥取自山西省某污水处理厂的回流池,现场采集后立即运送回实验室,静置 24 h,倒去上清液,然后在新鲜污泥中接种 10% 的污泥菌液和适量底物,开始振荡。在污泥调理过程中,分别在不同 pH 条件下取出污泥,每次取 3 个平行样,静置 30 min 后弃去上清液;加蒸馏水并混合,静置 30 min 后再次弃去上清液,如此对活性污泥清洗 3 次后,污泥备用^[6]。采用热提法提取 EPS,对提取后的 EPS 用截留分子质量为 14 400 Da 的透析袋去除小分子物质,将透析后的 EPS 于 4℃ 保存备用。

2.2 EPS 淋洗土壤

取 1 g 土样于锥形瓶中,添加 50 mL 的 EPS 液体,165 r/min 振荡 12 h 后以 4 000 r/min 离心 20 min。将离心完的上清液倒掉,下部土样取出在蒸发皿中自然风干,经研磨可得到 EPS 淋洗后的土样。

2.3 EPS 吸附重金属离子

分别取 3×40 mL 透析完毕的 EPS 溶液装入透析袋中,两端用透析夹夹紧,将透析袋放入 500 mL 20 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的溶液中,120 r/min 振荡 6 h,将透析袋中已经吸附了重金属的 EPS 液体取出,冻干保存待测。

2.4 测定方法

以葡萄糖为标准物质,用葱酮比色法测定多糖含量^[7];以牛血清蛋白为标准物质,用 Lowry 法测定其蛋白质含量^[8];利用三维分子荧光 (EEM) 光谱仪对 EPS 进行组分分析^[9-10];利用傅里叶红外 (FT-IR) 光谱仪扫描和记录 400~4 000 cm^{-1} 段的红

外吸收光谱值^[11]。

3 结果与讨论

3.1 EPS 对土壤重金属的吸附效果研究

EPS 对土壤重金属的吸附量与 pH 的关系如图 1 所示。由图 1 中可以看出,不同 pH 条件下,EPS 对 Cu^{2+} 的吸附效果最好,其次是 Cd^{2+} 。试验结果表明:只有在适宜的 pH 范围内,生物吸附才能行之有效^[12],当 pH 为 5 时,EPS 对土壤中 Cu、Cd 和 Zn 的吸附量最大,分别为 9.547、0.966 mg/kg 和 10.39 mg/kg,去除率分别达到了 63%、54.92%、34.86%;当 pH 小于 5 时,EPS 对土壤中 Cu、Cd 和 Zn 的吸附量较低,这是由于 pH 过低时,溶液中大量的 H^+ 与金属离子争夺 EPS 上的金属留置点,使 EPS 表面质子化,增加表面斥力,导致吸附量小;随着 pH 的升高,EPS 表面的官能团开始质子分离,EPS 所带的负电荷有所增强,吸附量有所增大;当 pH 大于 5 时,EPS 对土壤中金属离子的吸附量降低,这是因为随着 pH 的继续升高,EPS 溶液中的阴离子越来越多,各种阴离子包围着带正电的金属离子,形成带负电的基团,这样就很难与带负电的吸附点结合,吸附量逐渐下降。

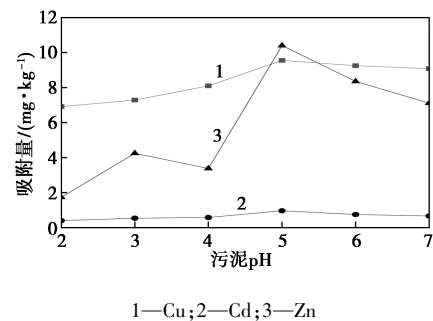


图 1 EPS 对土壤重金属的吸附量与 pH 的关系

3.2 EPS 成分对重金属吸附的影响

不同 pH 条件下 EPS 的各成分、蛋白质/多糖的比值、总 EPS 质量浓度和 EPS 中总有机碳 (TOC) 的质量浓度分别如表 1、图 2 和图 3 所示。EPS 由以 C 和 O 为主要元素的蛋白质、腐殖酸、多糖、核酸、磷酸酯等物质构成,其中蛋白质和多糖含量最高^[13-14],并提供 80% 左右的胞外聚合有机碳,因此, EPS 总量以糖类和蛋白质之和表示,即 $C_{\text{EPS}} = C_{\text{多糖}} + C_{\text{蛋白质}}$ ^[15],其中 EPS 的蛋白质含量较高,与 EEM 的检测结果一致。总 EPS 的质量浓度与各成分的变化趋势是一致的,剩余 20% 为尚未明确性质的有机碳,主要由腐殖酸化合物、糖醛酸、核酸等组成^[16]。

总的来说,蛋白质、多糖的含量及蛋白质/多糖的比值随着 pH 的降低整体呈下降趋势,与 Zhou J 等^[17] 研究结果一致,这是由于在污泥调理过程中,污泥 pH 先呈轻微的上升趋势,随后出现快速下降,接着下降的趋势会逐渐变缓。EPS 的一个主要来源是细菌生长过程中的代谢产物以及细胞自溶物,pH 为中性时,主要以异养菌为主,以有机质为原料,菌种的类型及数量比较丰富,所以总的 EPS 的质量浓度也较高;随着 pH 的下降,只存在一些嗜酸的硫杆菌,细菌数量及种类较少,所以总 EPS 的质量浓度较低。研究可知,蛋白质为 EPS 的主要成分,因此在土壤重金属的吸附过程中起着至关重要的作用,如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着蛋白质质量浓度的增大,土壤中的 Cu 和 Cd 的吸附量整体呈现增大的趋势,而土壤中 Zn 的吸附量变化幅度较大,说明土壤中不同的重金属离子间存在着竞争吸附的作用,Yang 等^[18] 基于活性污泥克雷伯菌属提取 EPS 吸附 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的研究,发现 Cu²⁺ 的存在显著降低了 EPS 对 Zn²⁺ 的吸附,竞争吸附显著。

表 1 EPS 各成分、总 EPS 及 TOC 浓度与 pH 的关系

浓度	污泥 pH					
	2	3	4	5	6	7
蛋白质	112.52	81.06	134.69	158.35	166.06	248.35
多糖	86.95	57.13	65.49	70.96	80.87	85.05
总 EPS	199.47	138.19	200.18	229.31	246.93	333.40
TOC	243.46	151.81	251.39	271.51	340.79	390.85

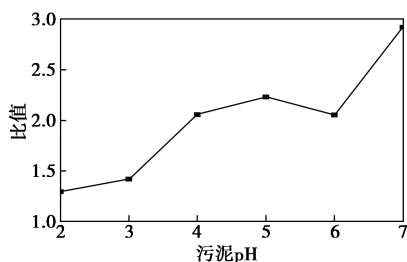


图 2 EPS 中蛋白质/多糖的比值与 pH 的关系

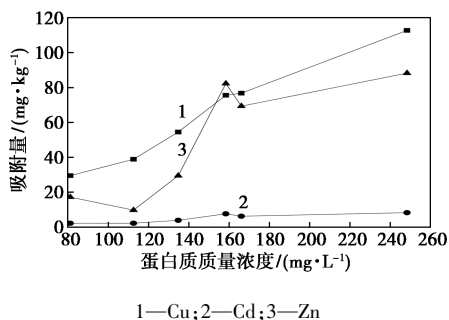
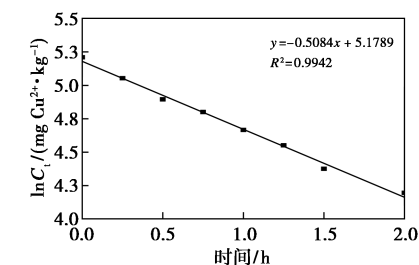


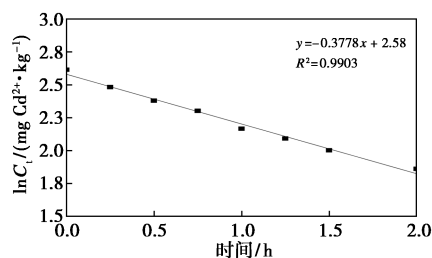
图 3 土壤重金属的吸附量与蛋白质质量浓度的关系

3.3 吸附动力学

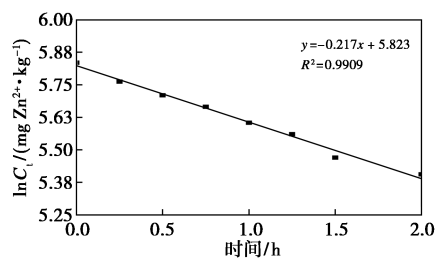
Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的一级动力学特征分别如图 4 和表 2 所示,EPS 是一种非活性体,其对重金属离子的吸附主要通过络合、螯合、离子交换等物理化学作用完成,不需要能量,吸附速度非常快^[15]。苏春彦等^[19] 研究发现,胞外多糖和蛋白质对镉和锌的吸附在前 20 min 内进行的很快;吕英^[20] 发现胞外聚合物吸附水中 Cu²⁺ 发现存在 1 个 8 min 的快速吸附阶段。



(a) Cu²⁺ 一级动力学吸附



(b) Cd²⁺ 一级动力学吸附



(c) Zn²⁺ 一级动力学吸附

图 4 Cu²⁺、Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的一级动力学吸附阶段

表 2 EPS 吸附土壤中铜、锌、镉的动力学特征

金属离子	k/h ⁻¹	B	R ²	反应学特征
Cu ²⁺	0.5084	5.179	0.9942	具有一级反应特征
Cd ²⁺	0.3778	2.580	0.9903	具有一级反应特征
Zn ²⁺	0.2170	5.823	0.9909	具有一级反应特征

在本实验中,EPS 吸附为非均相固液反应过程,反应主要发生在固液界面,在 pH 为 5 时,EPS 对土壤重金属的吸附能力最强,因此取 pH 为 5 的 EPS 液体淋洗土壤,首先假定在 0~2 h 吸附速率符合一级反应动力学方程,一级反应积分动力学方程为:

$$\ln C_t = -k \cdot t + B \quad (1)$$

式中: C_t 为吸附过程中 t 时刻土壤中剩余重金属的浓度, mg/kg; t 为吸附时间, h; k 为反应速率常数, h^{-1} 。

3.4 EPS 有机质对重金属离子的吸附

EPS 中有机质与重金属离子的相互作用情况如图 5 所示, EPS 吸附重金属离子的 EEM 谱图如图 6 所示。研究可知: 激发/发射波长 (E_x/E_m) 在 220~250/280~380 nm 和 270~280/320~360 nm 范围内

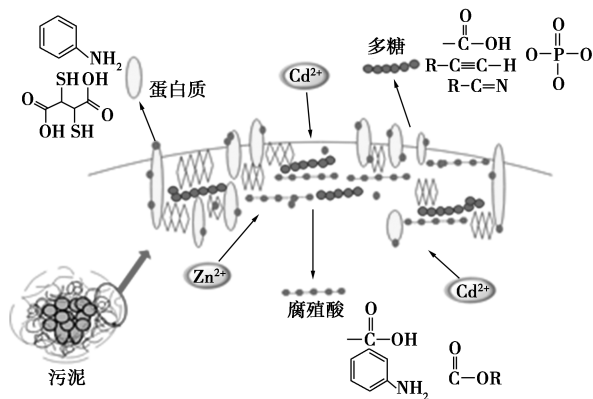
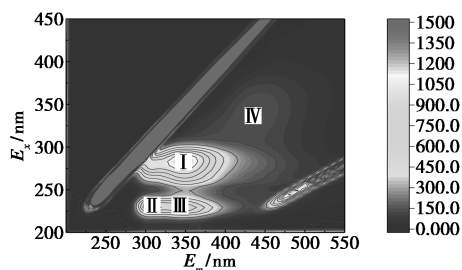
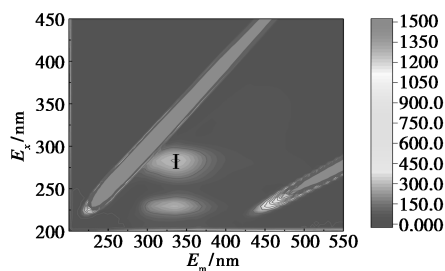


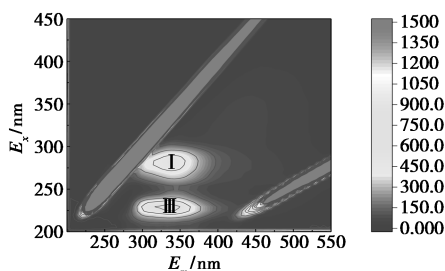
图 5 EPS 有机质与重金属离子的相互作用^[22]



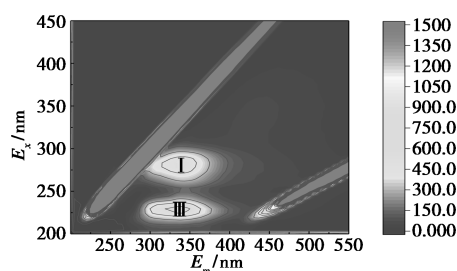
(a) EPS



(b) EPS 吸附 Cu²⁺



(c) EPS 吸附 Cd²⁺



(d) EPS 吸附 Zn²⁺

图 6 EPS 吸附重金属离子的 EEM 谱图

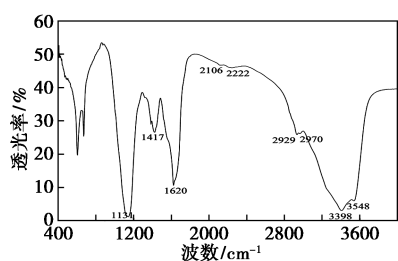
的物质主要为芳香族类蛋白质物质和色氨酸类物质; $E_x/E_m = 230 \sim 250/380 \sim 430$ nm 处与 $E_x/E_m \geq 265$ nm/ > 380 nm 范围的物质主要为腐殖酸类物质^[21]。

由图 6(a) 中可以看出, EPS 谱图中存在 4 个明显的峰: 其中峰 II 的 $E_x/E_m = 229 \sim 234/300 \sim 308$ nm; 峰 III 的 $E_x/E_m = 229/340 \sim 345$ nm, 峰 II 和峰 III 均为芳香族蛋白质类物质, 与 EPS 成分的测定结果一致; 峰 I 的 $E_x/E_m = 280/340 \sim 350$ nm 为色氨酸类物质; 而峰 IV 的 $E_x/E_m = 337/430 \sim 440$ nm 为腐殖酸类物质。EEM 各峰的荧光强度与物质质量浓度成正比, 所以根据峰的强度对比可知, I (1247) > II (919) > III (775) > IV (153)。由图 6(b) 中可以看出, 相对于图 6(a), EPS 吸附 Cu²⁺ 的谱图中峰 I 的荧光强度从 1247 降到 283, 峰 II、III、IV 基本消失, 说明 EPS 吸附 Cu²⁺ 的过程中, 色氨酸类物质、芳香族蛋白质和腐殖酸都参与了吸附过程, 但蛋白质起到了主要作用。由图 6(c) 和图 6(d) 中可以看出, EPS 吸附 Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的谱图差别不大, 峰 II 和峰 IV 都基本消失, 吸附 Cd²⁺ 时峰 I 的荧光强度从 1 247 降到 510, 峰 III 从 775 降到 527; 吸附 Zn²⁺ 时峰 I 的荧光强度从 1 247 降到 526, 峰 III 从 775 降到 536, 表明在吸附 Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 的过程中, 色氨酸类物质、芳香族蛋白质和腐殖酸都参与了吸附过程, 蛋白质和腐殖酸类物质发挥了主要作用。对比图 6(c) 和图 6(d) 中可以看出, 峰 I 的荧光强度从 510 升到 526, 峰 III 从 527 升到 536, EPS 对 Cd²⁺ 的吸附效能更强。

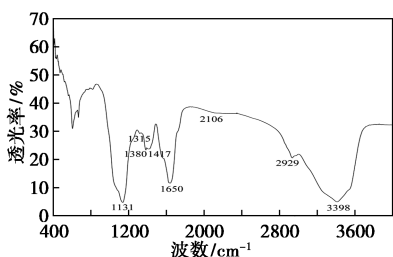
3.5 EPS 中化学基团对重金属离子的吸附

EPS 与重金属离子结合的 FT-IR 光谱图如图 7 所示, IR 观察到的主要基团如表 3 所示。由图 7(a) 中可以看出, EPS 的光谱图中存在一些蛋白质和多糖基团较强的频段, 其谱峰都特别明显, 与蛋白质与多糖为 EPS 的主要成分的结论相对应。由图 7(b)、图 7(c)、图 7(d) 中可以看出, EPS 与 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 结合的 FT-IR 光谱图非常相似, 说明三者

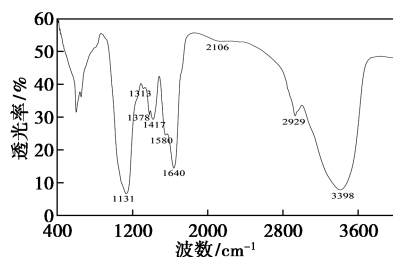
的反应机理相似。波数在 $1\ 315\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 附近都出现了新的特征峰,说明羧酸中的 $\text{C}=\text{O}$ 或酚中的 $\text{O}-\text{H}$ 以及酰胺 II 中的 $\text{C}-\text{N}$ 参与了反应,这 3 个官能团在 pH 较高时都无法解离出 H^+ ,因此与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的结合是通过络合作用完成的;位于 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰向右飘移,表明蛋白质中的 $\text{C}-\text{N}$ 或 $\text{N}-\text{H}$ 键与金属离子成键,导致吸收峰的偏移;波数在 $2\ 222$ 、 $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 548\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰消失,表明结合过程中多糖物质中的 $-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 等累积双键和蛋白质中的多聚体官能团发挥了主要作用,充分参与了和重金属离子的接触。但是,由图 7(c) 和图 7(d) 中可以看出,波数在 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的特征峰,说明蛋



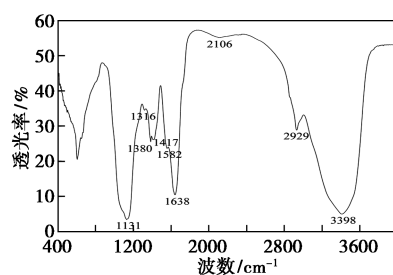
(a) EPS



(b) EPS- Cu^{2+}



(c) EPS- Cd^{2+}



(d) EPS- Zn^{2+}

图 7 EPS 与重金属离子结合的 FT-IR 光谱图

表 3 FT-IR 观察到的主要基团

波数/ cm^{-1}	振动类型	官能团或成分
3600~3200	O—H 伸展振动	酚醇(多聚体)
	N—H 伸展振动	胺和酰胺基
3000~2900	C—H 伸展振动	烷($-\text{CH}_2-$)
2300~2000	$-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 等	多糖
	累积双键的不对称性伸缩振动	
1630~1580	C—N 伸展振动	酰胺 II
	N—H 伸展振动	
1450~1350	C—N 弯曲振动	烯($\text{RCH}=\text{CH}_2$ 或
		$\text{R}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$)
1330~1200	C=O 弯曲振动	羧酸
	O—H 伸展振动	酚
1150~1000	C—O—C 伸展振动	多聚糖
<1000	指纹区	含硫、磷基团

白质中酰胺 II 的 $\text{C}-\text{N}$ 或 $\text{N}-\text{H}$ 键与 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 成键;而由图 7(b) 和图 7(d) 中可以看出,波数小于 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 的指纹区明显出现或消失了一些特征峰,说明少量脂类或核酸的含硫、磷基团也参与了与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的反应,其中 N、P、S 等作为配位原子与金属离子发生络合反应。

4 结论

(1) 在污泥调理过程中,当 pH 为 5 时, EPS 对土壤中铜、镉、锌的吸附量最大,尤其是对锌的吸附量达到了 $10.39\ \text{mg}/\text{kg}$;当 pH 为 2 时, EPS 对土壤中铜、镉、锌的吸附量最小。

(2) EPS 的主要成分为蛋白质和多糖,随着 pH 的降低,蛋白质、多糖、蛋白质/多糖的比值、EPS 总质量浓度及 TOC 质量浓度整体上均呈下降趋势;随着蛋白质质量浓度的增大,土壤中铜和镉的吸附量整体呈增大趋势,分别为 $29.52\sim 112.70\ \text{mg}/\text{kg}$ 和 $2.19\sim 8.28\ \text{mg}/\text{kg}$;一级反应模型可以很好地模拟 $0\sim 2\ \text{h}$ 内 EPS 对土壤中铜、镉和锌的吸附。

(3) EPS 有机质对重金属离子的吸附过程中,蛋白质发挥了主要作用,其中主要贡献的基团有氨基、酰胺基、羟基、 $\text{C}=\text{O}$ 基以及羧基、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基等,主要是通过带负电的基团与重金属离子间的络合反应或与重金属离子成键来达到去除效果。

参考文献

- [1] 李二忠,易忠.土壤重金属污染的危害以及防治措施[J].地矿测绘,2020,3(2):6-6.
- [2] 张聪,张弦.土壤重金属污染修复技术研究进展[J].环境与发展,2018,(2):87,89.

- [3] 袁方.不同 pH 值下重金属的形态及 MEUF 法对其去除机理的研究[D].长沙:湖南大学,2016.
- [4] 华玉妹,陈英旭,张少辉.污泥生物沥滤中硫细菌变化和胞外多聚物作用的研究[J].中国环境科学,2011,31(5):795-802.
- [5] 武宇辉,杨悦锁,赵传起,等.水环境中微生物胞外聚合物对污染物迁移和归宿影响的研究进展[J].化工学报,2018,69(8):3303-3317.
- [6] 杜伟,孙宝胜,吕英.胞外聚合物对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Ni^{2+} 的吸附性能研究[J].中国给水排水,2007,23(13):98-101.
- [7] 刘子森,肖恩荣,张丽萍,等.EPS 及其测定方法分析[J].膜科学与技术,2015,(4):103-109.
- [8] Yu G H, He P J, Shao L M, *et al.* Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment[J]. Water Research, 2008, 42(8-9): 1925-1934.
- [9] 张江水,刘文,孙卫玲,等.胞外聚合物对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附行为研究[J].北京大学学报(自然科学版),2013,(3):169-177.
- [10] Wei L, Li Y, Noguera D R, *et al.* Adsorption of Cu^{2+} and Zn^{2+} by extracellular polymeric substances (EPS) in different sludges: Effect of EPS fractional polarity on binding mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321:473.
- [11] 康得军,谢丹瑜,匡帅等.活性污泥胞外聚合物对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附机理[J].中国给水排水,2016,(21):28-33.
- [12] Guibaud G, Tixier N, Bouju A, *et al.* Relation between extracellular polymers composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb[J]. Chemosphere, 2003, 52(10): 1701-1710.
- [13] Wei L, Wang K, Kong X, *et al.* Application of ultrasonication, acid precipitation and membrane filtration for co-recovery of protein and humic acid from sewage sludge[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10(2): 327.
- [14] Liu H, Fang H H P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 95(3): 249-256.
- [15] 马楠.活性污泥胞外聚合物对土壤中重金属的吸附效能及机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007.
- [16] Neyens E, Baeyens J, Dewil R, *et al.* Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 106(2-3): 83-92.
- [17] Zhou J, Zheng G, Zhang X, *et al.* Influences of extracellular polymeric substances on the dewaterability of sewage sludge during bioleaching[J]. Plos One, 2014, 9(7): e102688.
- [18] Yang J, Wei W, Pi S, *et al.* Competitive adsorption of heavy metals by extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella*[J]. Bioresource Technology, 2015, 196:533-539.
- [19] 苏春彦,康春莉,董德明.天然水生物膜胞外多糖和胞外蛋白吸附镉的特性[J].长春工程学院学报(自然科学版),2005,6(4):67-69.
- [20] 吕英,张铨,孙宝胜.胞外聚合物对水中 Cu^{2+} 的吸附研究[J].工业用水与废水,2005,36(5):36-38.
- [21] 王胜.典型重金属在市政污泥 EPS 上的吸附及对污泥厌氧消化影响机制的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- [22] Wei L, Li J, Xue M, *et al.* Adsorption behaviors of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2019, 291: 121868. ■

(上接第 111 页)

- [9] Mirmohamadsadeghi S, Kaghazchi T, Soleimani M, *et al.* An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater[J]. Applied Clay Science, 2012, 59-60: 8-12.
- [10] Alshameri A, He H, Zhu J, *et al.* Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms[J]. Applied Clay Science, 2018, 159: 83-93.
- [11] Rutkai G, Makó E, Kristóf T. Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334(1): 65-69.
- [12] 曹青,李洪贺.三种有机插层剂对高岭土的改性研究[J].世界科技研究与发展,2014,36(6):647-651.
- [13] Bediako E G, Nyankson E, Dodoorhin D, *et al.* Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery [J]. Heliyon, 2018, 4(7): 1-21.
- [14] Massaro M, Cavallaro G, Colletti C G, *et al.* Chemical modification of halloysite nanotubes for controlled loading and release [J]. Journal of Materials Chemistry. B, 2018, 6(21): 1-20.
- [15] Yuan P, Tan D, Annabibergaya F, *et al.* Properties and applications of halloysite nanotubes; recent research advances and future prospects[J]. Applied Clay Science, 2015, 112-113: 75-93.
- [16] Zhang Y, Bai L, Cheng C, *et al.* A novel surface modification method upon halloysite nanotubes: A desirable cross-linking agent to construct hydrogels[J]. Applied Clay Science, 2019, 182: 105259.
- [17] 纪阳,刘钦甫,张浩,等. $N-(\beta\text{-氨基乙基})-\gamma\text{-氨基丙基三甲氧基硅烷}$ 接高岭石[J].硅酸盐学报,2015,43(8):1150-1155.
- [18] Peixoto A F, Fernandes A C, Pereira C, *et al.* Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 219: 145-154.
- [19] 谢娟,冯如斌,赵蔚,等.负载型纳米金催化剂的合成、表征及性能研究[J].黄金,2010,31(8):4-7.
- [20] Zhu K, Hu J, Richards R M, *et al.* Aerobic oxidation of cyclohexane by gold nanoparticles immobilized upon mesoporous silica[J]. Catalysis Letters, 2005, 100(3): 195-199.
- [21] 张学云,祝琳华,司甜.埃洛石负载的纳米金可控制备及对环己烷选择性氧化的催化性能[J].化工进展,2020,39(5):1756-1764.
- [22] 王翠花.新型纳米金催化剂的合成及其催化环己烷氧化性能研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [23] Mouni L, Belkhir L, Bollinger J, *et al.* Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies[J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 38-45.
- [24] 樊聪慧,黄亚继,等.改性高岭土捕集 CdCl_2 、 PbCl_2 蒸气[J].化工进展,2020,39(4):1558-1566.
- [25] 格格日乐,照日格图,阿古拉. $\text{xCeO}_2/\text{高岭土}$ 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯[J].工业催化,2017,25(12):38-43.
- [26] Chen X J, Hu D C, Zhang Z L, *et al.* In situ assembly of halloysite nanotubes@ cerium oxide nanohybrid for highly UV-shielding and superhydrophobic coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 811: 151986. ■