

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 ..... 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 ..... 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM<sub>1</sub> 污染特征及来源 ..... 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 ..... 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 ..... 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM<sub>2.5</sub> 组分及其活性氧物质对比 ..... 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM<sub>10</sub> 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 ..... 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM<sub>2.5</sub> 镧系元素组成特征及来源解析 ..... 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 ..... 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 ..... 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 ..... 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 ..... 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 ..... 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 ..... 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 ..... 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO<sub>2</sub> 脱气的空间变化及其影响因素 ..... 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 ..... 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 ..... 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 ..... 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 ..... 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 ..... 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 ..... 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO<sub>2</sub> 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 ..... 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 ..... 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 ..... 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性 ..... 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe<sup>0</sup> 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 ..... 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 ..... 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 ..... 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 ..... 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 ..... 苏文,陈洁,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 ..... 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K<sup>+</sup> 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 ..... 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 ..... 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 ..... 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 ..... 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 ..... 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 ..... 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 ..... 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 ..... 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO<sub>2</sub>-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 ..... 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 ..... 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 ..... 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 ..... 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤甲基化的影响 ..... 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 ..... 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 ..... 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 ..... 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 ..... 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 ..... 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 ..... 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 ..... 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO<sub>x</sub> 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 ..... 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

# 氧化镁基生物质炭高效去除水体中磷的特性

王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋\*

(浙江工业大学环境学院, 杭州 310014)

**摘要:** 利用花生壳为前驱体, 在高温限氧条件下, 将氧化镁(MgO)负载于生物质炭(BC)表面制备出氧化镁基生物质炭(MgO-BC)复合材料. 系统研究了 MgO-BC 对水体中 P 的吸附特性, 并探讨了溶液 pH 值、接触时间、竞争离子等因素对 P 的吸附效果的影响. 结果表明, P 的最佳吸附初始 pH 为 7~9, 过酸过碱的环境均不利于 P 的吸附; P 的吸附过程可在 540 min 内达到平衡, 且动力学曲线较好地符合伪一级和伪二级动力学模型, 拟合系数可达 97.3% 和 99.0%; 当  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等共存离子的量浓度达到 P 的 10 倍时, MgO-BC 对 P 仍具有较强的吸附能力; P 的吸附过程较好地符合 Langmuir 等温模型, 拟合系数达 99%, 理论最大吸附容量为  $138.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 远高于其它未经改性或改性的生物质炭和几种典型 P 吸附剂的吸附容量. 此外, 吸附 P 后的复合材料可作为肥料施入土壤, 可有效实现 P 的再利用. 综上所述, 该 MgO-BC 复合材料在净化实际 P 污染水体中有着广阔的应用前景.

**关键词:** 氧化镁; 磷; 生物质炭; 吸附; 应用

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2859-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201611129

## MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water

WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, HE Feng\*

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A novel composite material MgO-biochar (MgO-BC) with the peanut shells as the precursors was successfully fabricated by loading magnesium oxide (MgO) on the surface of biochar (BC) at high temperature and in oxygen-limited atmosphere. The adsorption characteristics of the resultant adsorbent toward phosphate from aqueous solution were investigated by evaluating the influences of pH, contact time and coexisting ions. The results showed that the best phosphate adsorption onto MgO-BC happened in the pH range of 7-9, and strong acidic or basic media was unfavorable to the phosphate adsorption. Phosphate adsorption process could reach equilibrium within 540 min, and the kinetics curve could be well fitted by both pseudo-first and pseudo-second models. The related coefficients were 97.3% and 99.0%. MgO-BC exhibited highly selective capacity toward phosphate in the presence of competing  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{NO}_3^-$  at 10 times higher concentration than the phosphate concentration. In addition, phosphate adsorption onto MgO-BC could be described satisfactorily by Langmuir model with a fitting coefficient of higher than 99%, and the maximal adsorption capacity calculated by Langmuir equation was  $138.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . The adsorption capacity of phosphate by MgO-BC was much higher than the unmodified BC and other biochar-based sorbents. Furthermore, the composite material after the adsorption of phosphate could also be used as a fertilizer into the soil. It achieved the reuse of the discarded phosphate. All the results validated that MgO-BC has a wide application prospect for the phosphate cleanup from the actual wastewater.

**Key words:** magnesium oxide; phosphate; biochar; adsorption; application

众所周知,磷是导致水体富营养化的重要元素之一. 据报道,磷酸阴离子在水体中的含量超过  $2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 水体便会出现不同程度的富营养化<sup>[1]</sup>. 同时,磷也是一种生态系统不可或缺的稀缺资源,而且难以更新. 因此,实现污染水体中磷的去除并加以回收或再利用至关重要. 目前,很多新技术(如膜过滤法、化学沉淀法、吸附法等)被应用于水体中磷的捕集与回收. 在众多方法中,吸附法一直被公认为是去除和回收水体中磷的最有效方法之一. 对于吸附技术而言,优异的吸附剂开发一直是该方法的核心.

近年来,粉煤灰<sup>[2]</sup>、树脂<sup>[3]</sup>、生物质炭<sup>[4]</sup>以及几种金属氧化物<sup>[5]</sup>等被广泛用于磷的吸附. 其中,由

废弃生物质经高温、限氧热解所制备的生物质炭,因其制备过程简单,前驱体来源广泛等优势而备受关注. 当前,各类生物质炭被不断地应用于含磷废水的处理. 如: Jung 等<sup>[6]</sup>考察了  $700^\circ\text{C}$  时以花生壳为前驱体制备的生物质炭对磷吸附的特性,取得了较好的结果,且由 Langmuir 模型计算出的最大理论磷吸附容量为  $7.57 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Mor 等<sup>[7]</sup>采用稻壳为原料,在  $500^\circ\text{C}$  限氧热解制备出的生物质炭,对磷的理论最大吸附容量为  $0.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; Takaya 等<sup>[8]</sup>采用

收稿日期: 2016-11-16; 修订日期: 2017-02-07

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51508511); 浙江省自然科学基金项目(LR16E080003, LQ15E080011)

作者简介: 王彬斌(1986~),男,博士,讲师,主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: bbwang@zjut.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: fenghe@zjut.edu.cn

橡木为原料,在 600℃ 下限氧热解制备出的生物质炭,对磷的理论最大吸附容量为 3.60 mg·g<sup>-1</sup>. 可见,生物质炭虽能有效去除废水中的磷,但普遍存在吸附容量低等阻碍生物质炭推广应用的技术障碍. 不同于生物质炭,氧化镁的 Zeta 电位处于 12<sup>[9]</sup>,可与磷酸阴离子形成特定的化合物,从而对磷表现出很高的吸附容量和吸附专属性. 然而,氧化镁通常以粉末形式存在,颗粒尺寸很小,实际应用时的固液分离成为其难以逾越的技术鸿沟.

本研究以花生壳在高温限氧条件下制备的生物质炭为载体,采用氧化镁作为活性成分对其进行改性,研制出了氧化镁基生物质炭复合材料(MgO-BC). 氧化镁的引入有效地提升了原生生物质炭对磷的吸附容量和吸附选择性,而生物质炭的存在又大大提升了氧化镁应用时的固液分离特性. 本文首先根据磷的吸附能力优化了材料的制备过程,然后系统地考察了最优条件下制备的 MgO-BC 对水体中磷的吸附特性受溶液 pH、接触时间、共存离子等因素的影响,并通过远红外光谱技术对 MgO-BC 吸附 P(V) 的机制进行了探讨.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯,均购于上海晶纯生化科技股份有限公司,实验用水为超纯水.

1 g·L<sup>-1</sup> 的磷储备液由固体 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶解制得. 花生壳取自于杭州市的大型农贸市场. 主要实验仪器包括:HZ-9310KB 恒温生化摇床(太仓市华利达实验设备有限公司),pH 计,烘箱,TU-1810 紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),OTF-1200x 真空管式高温烧结炉(合肥科晶材料技术有限公司),Supra-55 扫描电子显微镜(德国),Nicolet 6700 FTIR 傅里叶变换红外光谱仪(美国),STA-409PC 同步热分析仪(德国),ASAP2020 型全自动微孔物理化学吸附仪(美国),X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪(荷兰).

### 1.2 MgO-BC 的制备

MgO-BC 以粒径 0.154 ~ 1.25 mm 的花生壳为母体合成,所用方法为高温限氧煅烧技术. 首先将选取的花生壳反复用自来水清洗去除表面污垢、灰尘,接着用纯水冲洗 3 次并于 333 K 条件下烘干至恒重. 烘干后的花生壳研磨、过筛(0.154 ~ 1.25 mm),选出所需粒径的花生壳备用.

将 1 g 干态花生壳加入到 100 mL 一定浓度的

MgCl<sub>2</sub> 溶液中,并用磁力搅拌器持续搅拌 24 h. 然后,蒸发结晶,将获得的固体物质置于管式炉中,在 Ar 气氛下热解. 最后,取出热解后的产物研磨、过筛(16 ~ 100 目),选取粒径 0.154 ~ 1.25 mm 的颗粒备用.

### 1.3 静态吸附实验

准确称取一定量的 MgO-BC 于 100 mL 具塞玻璃锥形瓶中,分别加入 50 mL 一定浓度的 P 溶液,并采用 1.0 mol·L<sup>-1</sup>、0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 或 NaOH 溶液控制体系 pH 值. 然后,将锥形瓶置于恒温振荡器内振荡 12 h,转速 180 r·min<sup>-1</sup>,反应温度 298 K. 竞争实验中,在溶液内加入一定量的 NaCl、NaNO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为背景离子,考察 MgO-BC 选择性吸附 P 的能力;而对于动力学实验,每隔一定时间从 250 mL 的 P 溶液内取出 1.0 mL 溶液用于测定 P 的去除率随时间的变化规律. 振荡结束后,滤除 MgO-BC,测定溶液中 P 的平衡浓度(mg·L<sup>-1</sup>),平衡吸附量通过式(1)计算:

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中, $q_e$  表示平衡吸附量(mg·g<sup>-1</sup>), $V$  表示 P 溶液的体积(L), $m$  为吸附材料的质量(g), $c_0$  为 P 的初始浓度(mg·L<sup>-1</sup>).

### 1.4 分析方法

溶液中 P 的浓度使用分光光度计进行测定,测定方法为钼酸铵分光光度法. 室温下放置 15 min 后,使用光程为 30 mm 比色皿,在 700 nm 波长下,以水做参比,测定吸光度. 每个样品吸光度重复测试 3 次,最终取平均值.

### 1.5 表征方法

MgO-BC 的表面形貌结构采用扫描电子显微镜(Supra-55, Carl Zeiss, 德国)进行观察;MgO-BC 的热稳定性使用同步热分析仪(STA409PC, 德国)测定,升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>,采用 N<sub>2</sub> 为载气;MgO 颗粒的晶型采用 X 射线衍射仪(X'Pert Powder, 荷兰)进行分析,扫描速度为 0.02(°)·s<sup>-1</sup>,晶粒尺寸的计算使用 Jade 6.0 软件;MgO-BC 表面的官能团信息采用傅里叶红外变换光谱仪(Nicolet 6700, 美国)分析获得,测量的波数范围在 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>;MgO-BC 的氮气吸附-解吸实验借助于 N<sub>2</sub> 吸附仪(Micromeritics ASAP2020, 美国),在 77K 条件下测试,利用 BET 模型获得比表面积,利用 BJH 模型获得孔径分布结果.

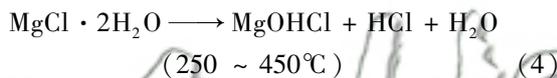
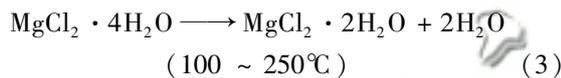
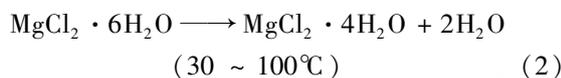
## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件的优化

本研究从 MgCl<sub>2</sub> 的浓度、煅烧温度和煅烧时间

几方面探究材料的最优制备条件(以磷的吸附能力为参考标准). 复合材料对 P(V) 的吸附效果随制备参数的变化情况如图 1 所示. 由图 1(a) 可得, 300 ~ 700°C 煅烧温度下制备的 MgO-BC 对磷的吸附容量并无显著差别, 但考虑 MgCl<sub>2</sub> 只有在温度高于 450°C 时, 才会彻底氧化分解生成 MgO 晶体, 故而本研究选择 600°C 作为最佳燃烧温度; 根据图 1(b), 当 MgCl<sub>2</sub> 的初始浓度高于 2.50 g·L<sup>-1</sup> 时(1 g 生物质炭加入到 100 mL MgCl<sub>2</sub> 溶液中), 制备的 MgO-BC 对磷的吸附量达到最大, 本着节约成本的理念, 本文选择 2.5 g·L<sup>-1</sup> 作为 MgCl<sub>2</sub> 的最佳合成浓度; 由图 1(c) 可知, 在本文研究的煅烧时间(0.5 ~ 4.0 h) 范围内, 煅烧时间为 2.0 h 时制备的 MgO-BC 吸附 P 的效果最好.

MgO 随温度的分解过程如下:



综上所述, 若以磷的吸附容量为参考标准, 则 MgO-BC 的最佳制备条件为燃烧温度 600°C, MgCl<sub>2</sub> 的浓度 2.5 g·L<sup>-1</sup>, 煅烧时间 2.0 h. 以下吸附性能评价所用 MgO-BC 均为该最优条件下制备所得.

## 2.2 BC、MgO 和复合材料 MgO-BC 的表征

材料的表征是了解材料的形貌特征及物理化学特性常用的手段. 本文对制备的 MgO-BC 进行了一系列表征, 为了对比, 文中也提供了 BC 和 MgO 单体的表征数据, 结果如图 2 所示. 由 SEM 图像[图 2(a)] 可知, MgO 已被成功负载于生物质炭表面, 且载入的 MgO 颗粒呈针状晶体结构, 并均匀地负载在生物质炭表面; 而载体生物质炭的表面十分粗糙, 并含有大量孔状结构, 这便为 MgO 的沉积和负载提供了有利的条件. 从热重曲线图[图 2(b)] 可得, 当温度升至 800°C 时, BC 的质量损失为 11%, MgO 的质量损失仅为 4%, 复合材料的质量损失仅为 8%, 这说明经高温煅烧后的复合材料热稳定性很好, 且热稳定性介于 BC 和 MgO 之间. MgO-BC 吸附 P 前后的衍射图谱[图 2(c)] 显示, 复合材料在衍射角 2θ 为 36.9°(111)、42.9°(200)、62.2°(220)、74.7°(311) 和 78.6°(222) 处分别出现不同强度的峰, 峰位刚好与 MgO 的标准图谱(JCPDSNO. 45-

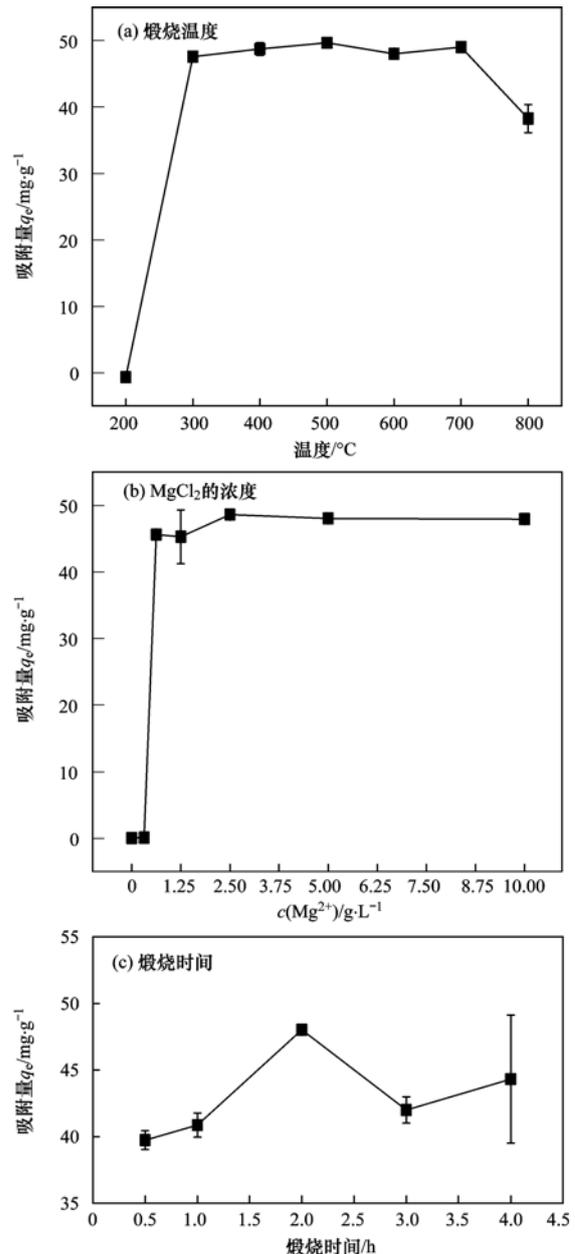


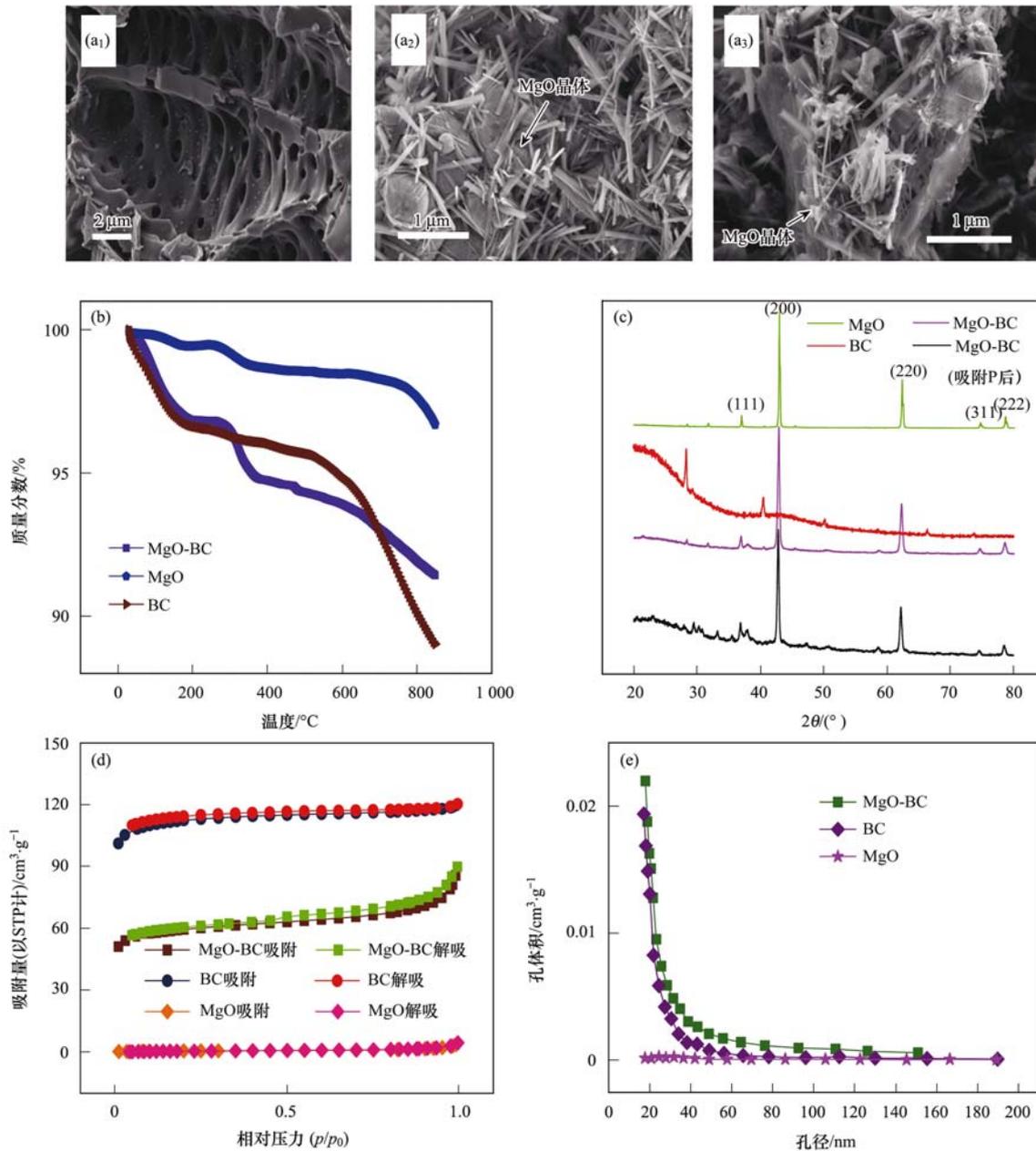
图 1 煅烧温度、MgCl<sub>2</sub> 的浓度以及煅烧时间对 MgO-BC 吸附 P 的影响

Fig. 1 Effect of calcination temperature, the concentration of magnesium and calcination time on MgO-BC adsorption toward phosphate

0946) 和 MgO 的衍射图谱一一对应, 再次说明 MgO 被成功负载. 尖锐的峰型说明负载的氧化镁晶型较好, 与 SEM 图中 MgO 的形貌相符, 通过德拜-谢乐公式计算出的 MgO 晶粒尺寸处于 27 ~ 33 nm 之间. 从衍射图谱的形状上可以看出, 复合材料的衍射图谱由 BC 和 MgO 的衍射图谱组合而成. 由 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线[图 2(d)] 可知, 复合材料相比于 N<sub>2</sub> 的吸附过程, N<sub>2</sub> 脱附过程出现回滞现象, 存在明显的 H1 滞后环, 根据国际纯粹化学组织

(IUPAC)的分类<sup>[6]</sup>,该曲线属于IV型等温线,预示着复合材料以介孔为主,这与孔分布的结果[图2(e)]比较相符. BC、MgO的BET比表面积分别为

$339.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和  $1.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;复合材料的 BET 比表面积为  $182.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,远高于其他的生物质炭基复合材料<sup>[10-13]</sup>.



(a1) BC、(a2) MgO 和 (a3) MgO-BC 的 SEM 图; (b) BC、MgO 和 MgO-BC 的热重曲线; (c) BC、MgO 和 MgO-BC 吸附 P 前后的 XRD 图谱; (d) BC、MgO 和 MgO-BC 的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线; (e) BC、MgO 和 MgO-BC 的孔径分布

图 2 BC、MgO 和 MgO-BC 的各类表征

Fig. 2 Characterization of BC, MgO and MgO-BC

### 2.3 pH 值的影响

溶液 pH 通常能够影响污染物质的存在形态及吸附剂的表面物理化学性质. 当温度为 298 K, P(V) 的初始浓度为  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 固液比为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, MgO-BC 对 P 的去除率随溶液 pH 值的变化情况如图 3(a) 所示. 可见, 当溶液初始 pH 值在酸性范

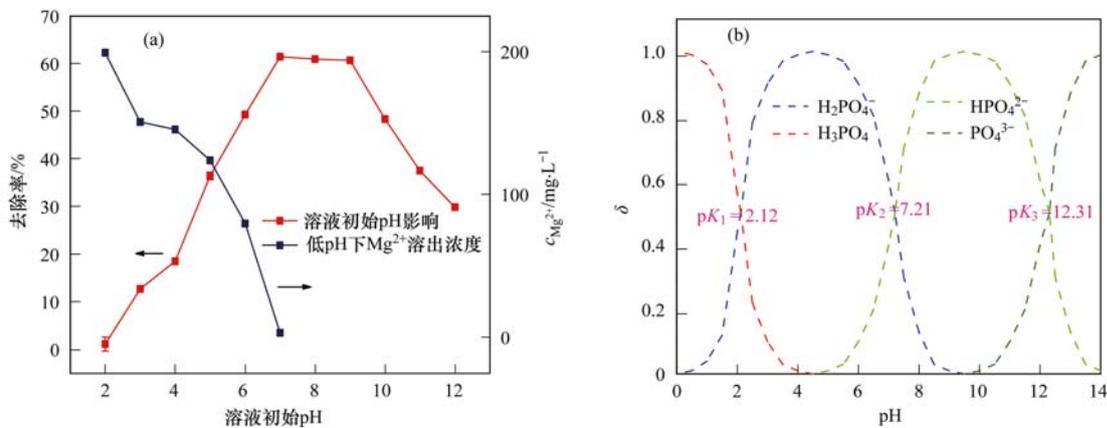
围时(2~7), 随着溶液 pH 值的升高, P 的吸附量不断增大. 其中, 溶液 pH 处于较酸性范围内(2~6)时, P 的去除率随 pH 值的升高几乎呈现直线增长; 而溶液初始 pH 处于弱碱性范围内(7~9)时, P 的去除率随着 pH 的升高显著增加; 当初始 pH 处于 7~12 时, P 的去除率随着 pH 值的升高而有所下降.

MgO 的等电点很高,处于  $\text{pH} = 12$  左右<sup>[9]</sup>,因此,当溶液  $\text{pH}$  低于 12 以下, MgO 表面基团主要带正电,而且随着  $\text{pH}$  的升高,表面的电负性变大,这便导致碱性范围内 ( $\text{pH} 10 \sim 12$ ) 的磷去除率随着  $\text{pH}$  的升高而降低. 而酸性范围内,磷的吸附量随着  $\text{pH}$  增加而升高,主要是因为随着  $\text{pH}$  的变化磷的形态转变所致<sup>[4,14,15]</sup>,如图 3(b),  $\text{pH}$  处于 2~6 时,随着溶液  $\text{pH}$  值的提升,磷的存在形态由中性的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  不断向负电型的  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  转化,这便导致 P 吸附量不断攀升. 同时,在较低  $\text{pH}$  范围,部分 MgO 会被酸溶解,进入溶液中形成  $\text{Mg}^{2+}$ ,导致了吸附剂表面吸附活性位点的减少,这也导致了酸性范围内磷的

吸附随  $\text{pH}$  降低而变弱.

### 2.4 吸附动力学

吸附速率是评价吸附剂实际应用潜能的一个重要标准. 快速的吸附过程不仅可减少吸附剂的填充量,而且可减少固体投资. 为了评价复合材料 MgO-BC 对 P 的吸附速率,本文考察了 MgO-BC 对 P 的吸附容量随时间的变化趋势. 如图 4 所示,前 100 min 吸附速度较快,几乎呈现直线增长,但随着时间的推移,吸附速率逐渐降低,并在 540 min 内逐渐达到吸附平衡. 为了进一步理解吸附过程,文中还使用了伪一级、伪二级动力学模型以及粒内扩散模型对该吸附动力学曲线进行了拟合,见公式(6)~(8).



(a) 溶液初始 pH 值对 MgO-BC 吸附 P 的影响和低 pH 条件下 Mg 溶出浓度; (b) 溶液 pH 值对 P 存在形态的影响

图 3 溶液初始 pH 值对 MgO-BC 吸附 P 的影响

Fig. 3 Effect of initial solution pH on phosphate adsorption by MgO-BC

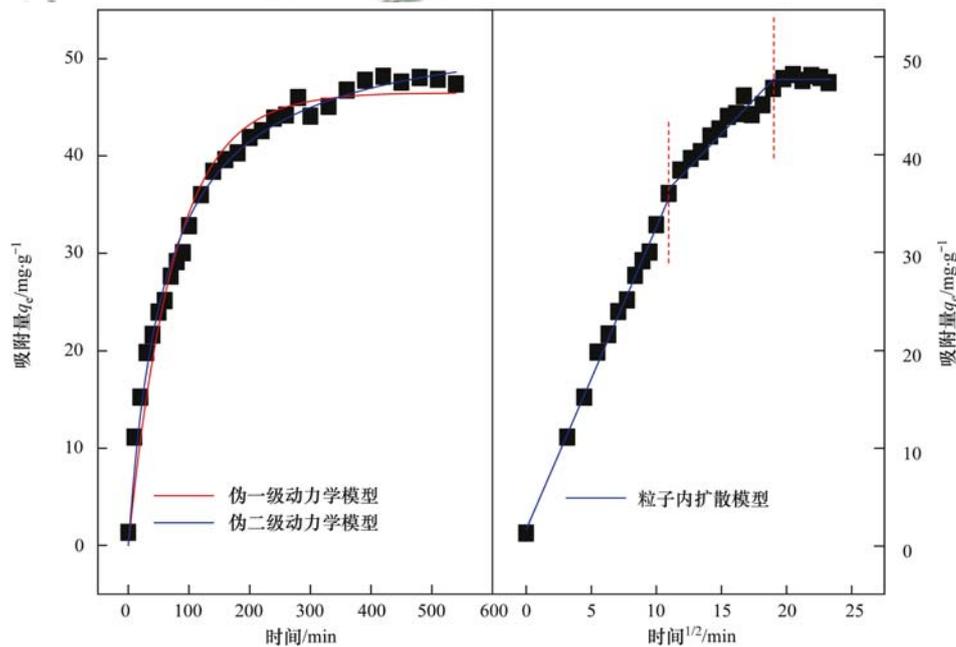


图 4 MgO-BC 吸附 P 的动力学曲线

Fig. 4 Sorption kinetics of P(V) onto MgO-BC

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e} \quad (7)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} \quad (8)$$

式中,  $q_e$  和  $q_t$  分别表示平衡时和  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_1$  表示伪一级动力学吸附速率常数,  $k_2$  表示伪二级动力学吸附速率常数,  $k_3$  表示粒子内扩散吸附速率常数. 各个模型的拟合参数结果见表 1. 可见, 伪一级和伪二级动力学模型均能较好地模拟 MgO-BC 吸附 P 的动力学曲线, 并且拟合系数均高于 0.97. 另外, 由伪一级动力学模型计算出的  $q_e$  (46.51

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 更接近于实验值  $q_e$  (48.21  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

从颗粒内扩散模型的拟合结果可知, MgO-BC 吸附 P 的过程可分为 3 个阶段, 这与经典的吸附三阶段理论吻合. 第一阶段为 P 从溶液扩散至 MgO-BC 表面, 主要受 P 的浓度梯度控制; 第二阶段是 P 由吸附剂表面进一步迁移至吸附位点处, 主要受吸附剂表面化学性质和孔道结构控制; 第三阶段即为 P 发生吸附的过程, 可认为瞬间完成. 显而易见, 第二阶段, 即 P 在复合物粒内扩散的过程是该体系的决速步骤, 此过程花费时间最多, 这是因为 MgO-BC 的孔道以介孔为主, 不利于磷在粒内的传质过程.

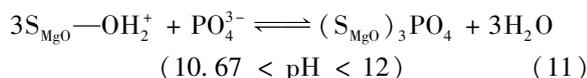
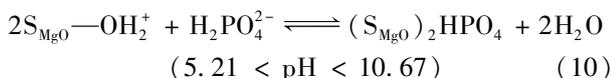
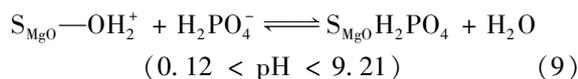
表 1 MgO-BC 吸附 P 的各种动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic parameters of phosphate adsorption onto MgO-BC for different kinetic models

温度 /°C	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			粒子内扩散模型	
	$k_1 \times 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$k_2 \times 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$k_3 / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$	$R^2$
25	13.25	46.51	0.973	0.30	54.14	0.990	1.40	0.911

## 2.5 竞争吸附实验

天然水体或工业废水中普遍存在着大量环境友好型的阴离子(如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等), 这些共存离子的浓度通常高出目标污染物 P 数倍. 因此, 给定吸附剂能否有效排除此类共存物质的干扰直接决定了它们的实际应用潜力. 为了评价 MgO-BC 的实际应用前景, 本研究选择  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等水体常见阴离子作为共存离子考察了 MgO-BC 对 P 的吸附选择能力, 相关结果见图 5. 可见, 共存离子的引入虽对 MgO-BC 吸附 P 产生了一定的不良影响, 但当竞争离子高于目标污染物的 10 倍时, MgO-BC 依然对 P 保持较高的去除率. 另外, 4 种离子对 P 吸附的影响能力依次为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ , 这与 4 种离子的交换势大小顺序一致. 复合材料 MgO-BC 对 P 的高吸附选择性, 主要是因为溶液中不同形态的 P 均可与负载的氧化镁形成专属的作用力, 即<sup>[16,17]</sup>:



负载的 MgO 与 P 之间形成的特定单核、双核或者三核的复合物很好地排除了其他竞争离子的

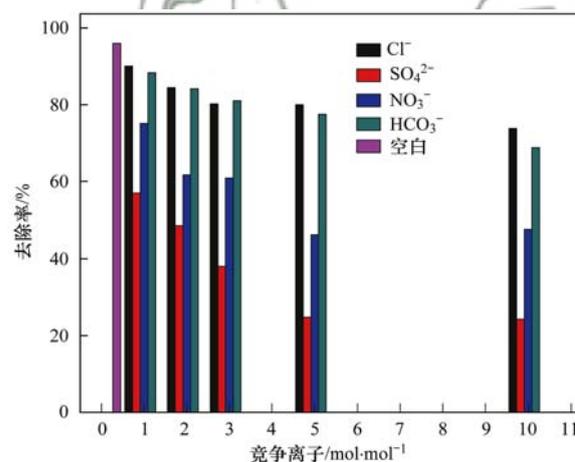


图 5 不同竞争离子对 MgO-BC 吸附 P 的影响

Fig. 5 Effect of different initial competing ions of phosphate adsorption onto MgO-BC

干扰.

## 2.6 等温吸附实验

本研究考察了常温下 (298K) 下 MgO-BC 吸附 P 的等温线, 结果如图 6 所示. 从中可见, MgO-BC 对磷的吸附容量随着平衡浓度的增加而增大. 本文还将该温度下的等温线采用经典的 Langmuir 和 Freundlich 等温模型<sup>[18]</sup>进行了拟合, 拟合参数见表 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (12)$$

$$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

式中,  $c_e$  表示 P 的平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  表示 P 的

平衡吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $q_m$  表示最大吸附容量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ),  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$ ) 以及  $n$  均为常数. 研究发现, Langmuir 模型比 Freundlich 模型更适合于描述 MgO-BC 吸附 P 的过程, 且拟合系数高达 99%, 说明 P 在 MgO-BC 表面的吸附为单分子层吸附. 由 Langmuir 模型计算出的最大吸附容量为  $138.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 高于实验值  $124.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 研究还将 MgO-BC 对 P 的吸附容量与未改性或改性的生物质炭和其他几种典型吸附剂进行了对比, 具体结果见表 3. 可见, MgO-BC 对磷的吸附量明显高于其他吸附剂.

## 2.7 红外光谱图分析

为更深入地揭示 MgO-BC 吸附水体中 P 的机

表 2 MgO-BC 吸附 P 的等温线参数

Table 2 Isotherm parameters for phosphate adsorption onto MgO-BC

温度/ $^{\circ}\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$	$K_f/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	$n$	$R^2$
25	0.31	138.07	0.990	47.26	0.30	0.889

表 3 MgO-BC 与其他几种吸附剂对 P 的理论最大吸附容量对比

Table 3 Comparison of the maximal adsorption capacity of MgO-BC and several sorbents toward phosphate

吸附材料	Langmuir $q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
MgO-BC	138.07	本研究
花生壳生物质炭	7.57	[6]
稻壳生物质炭	0.74	[7]
橡木生物质炭	$3.60 \pm 6.10$	[8]
铜改性的生物质炭	46.37	[10]
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 改性的生物质炭	0.96	[11]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 改性的生物质炭	$1.24 \pm 0.02$	[19]
$\text{ZnCl}_2$ 改性的生物质炭	15.46	[20]
Zn-Al 氢氧化物	92.58	[21]
Mg-Al 氢氧化物	56.72	[22]
MgO 微球	75.13	[23]
飞灰	12.45	[24]
纳米氧化铁	18.69	[25]
污泥残渣	1.33	[14]

制, 本研究还将吸附 P 前后的 MgO-BC 进行了红外分析, 得到的红外光谱图如图 7 所示. 从中可知, 两种物质的红外图谱在  $3430 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1630 \text{ cm}^{-1}$  处均出现了很强的吸收峰, 这是样品中吸收的水分子中羟基振动所致. 比较吸附 P 前后的 MgO-BC 红外图谱发现, 吸附 P 后出现了  $1423 \text{ cm}^{-1}$  和  $561 \text{ cm}^{-1}$  两处新的吸收峰, 代表 P—O 键<sup>[25]</sup>, 可证实溶液中磷被吸附至复合材料表面. 此外, 吸附前的 MgO-BC 红外图谱显示在波数  $1095 \text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的 Mg—O 键吸收峰<sup>[26]</sup>, 从光谱学角度再次证明氧化镁

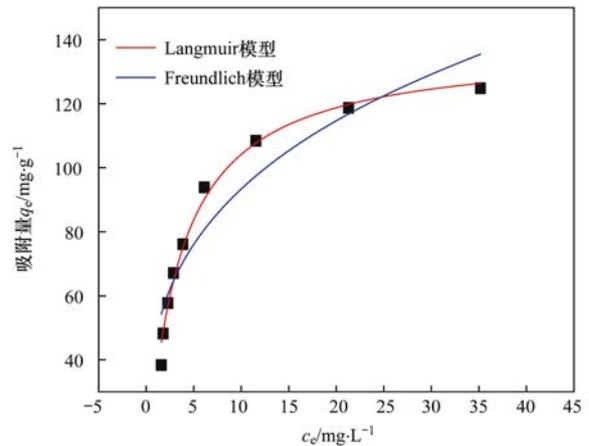


图 6 298K 下 MgO-BC 吸附 P 的等温线

Fig. 6 Adsorption isotherm of MgO-BC toward phosphate at 298K

被成功负载于生物质炭上, 而该吸收峰在磷吸附后迁移至  $1071 \text{ cm}^{-1}$  处, 此处蓝移说明 Mg—O 键参与了磷的吸附过程, 且吸附后该键作用变强. 与已有研究对比发现,  $1071 \text{ cm}^{-1}$  处对应的化学键为 Mg—O—P<sup>[15]</sup> 键, 指示着负载的 MgO 是复合材料吸附磷活性位点之一, 这与竞争吸附实验结果是一致的.

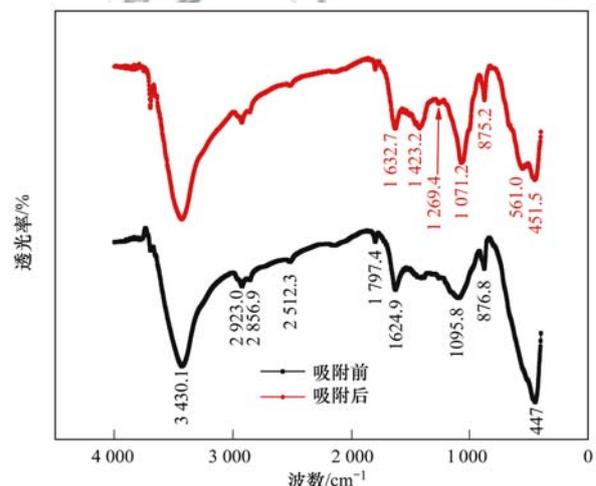


图 7 吸附 P 前后的 MgO-BC 的红外光谱分析

Fig. 7 FTIR spectra analysis of MgO-BC before and after the adsorption of phosphate

## 3 环境意义

饱和吸附剂的处置是吸附剂应用全过程评价的一个重要环节. 本研究拟将吸附饱和后的 MgO-BC 作为肥料施入土壤. 生物质炭可以调节土壤酸碱

度,是很好的土壤改良剂,而 Mg 是环境友好元素,不仅对土壤生态系统无害,且是土壤生物及植物生长必不可少的微量元素之一,MgO-BC 中被吸附的磷是一种重要的营养元素,可促进土壤作物的生长,且 P 是随着 Mg 复合物的分解而被不断释放,释放速率较低,不会通过地表径流污染水体. 本研究所设计的吸附体系不仅可有效降低水体中磷的危害,且实现这种不可再生资源的“变废为宝”过程,如果实施,还可解决大量农业废弃物污染环境的问题,一举三得. 总体而言,该吸附体系符合清洁生产的理念,符合国家提倡的环保理念,可为其他基于绿色理念设计的污染控制措施提供一定的借鉴.

#### 4 结论

(1) 采用 MgO 改性 BC 制备的复合材料 MgO-BC 对 P 具有较好地吸附效果,在 pH 7~9 范围内,吸附效果最好.

(2) MgO-BC 吸附 P 在 540 min 内可达到吸附平衡,且伪一级和伪二级动力学方程均能较好地拟合 MgO-BC 吸附 P 的动力学过程,相关系数可达 0.973 和 0.990.

(3) MgO-BC 在大量环境友好型离子共存条件下,仍具有很强的 P 吸附选择性.

(4) MgO-BC 吸附 P 的过程较好地符合 Langmuir 等温模型,最大理论吸附容量 138.07  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远高于未经改性或改性的生物质炭和其他几种典型的 P 吸附剂.

(5) 吸附饱和后的吸附剂可作为肥料施入土壤,实现磷的循环利用.

#### 参考文献:

- [ 1 ] 谢维民. 污水除磷技术[J]. 环境科学, 1989, **10**(5): 63-68.
- [ 2 ] Wang Z, Fan Y, Li Y W, *et al.* Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **222**: 226-234.
- [ 3 ] Xu X, Song W, Huang D G, *et al.* Performance of novel biopolymer-based activated carbon and resin on phosphate elimination from stream [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **476**: 68-75.
- [ 4 ] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 501-507.
- [ 5 ] Zhang L, Gao Y, Xu Y F, *et al.* Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides; a comparative study [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, **91**(5): 1232-1239.
- [ 6 ] Jung K W, Hwang M J, Ahn K H, *et al.* Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015, **12**(10): 3363-3372.
- [ 7 ] Mor S, Chhoden K, Ravindra K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **129**: 673-680.
- [ 8 ] Takaya C A, Fletcher L A, Singh S, *et al.* Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes [J]. *Chemosphere*, 2016, **145**: 518-527.
- [ 9 ] Kosmulski M. Surface charging and points of zero charge [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
- [ 10 ] Wang Z H, Shen D K, Shen F, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar [J]. *Chemosphere*, 2016, **150**: 1-7.
- [ 11 ] Ren J, Li N, Li L, *et al.* Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **178**: 119-125.
- [ 12 ] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 121-129.
- [ 13 ] Wang Z H, Guo H Y, Shen F, *et al.* Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 646-653.
- [ 14 ] Wang W D, Ma C, Zhang Y T, *et al.* Phosphate adsorption performance of a novel filter substrate made from drinking water treatment residuals [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **45**: 191-199.
- [ 15 ] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **215**: 209-214.
- [ 16 ] Schindler P W, Stumm W. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals [A]. In: Stumm W (Ed.). *Aquatic surface chemistry-chemical processes at the particle-water interface-environmental science and technology* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [ 17 ] Shin E W, Han J S, Jang M, *et al.* Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(3): 912-917.
- [ 18 ] Jung K W, Ahn K H. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **200**: 1029-1032.
- [ 19 ] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(2): 716-723.
- [ 20 ] Park J H, Ok Y S, Kim S H, *et al.* Evaluation of phosphorus adsorption capacity of sesame straw biochar on aqueous solution: influence of activation methods and pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, **37**(6): 969-983.
- [ 21 ] Cheng X, Huang X R, Wang X Z, *et al.* Phosphate adsorption

- from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 958-964.
- [22] Zhan T R, Zhang Y M, Yang Q, *et al.* Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**: 459-465.
- [23] Zhou J B, Yang S L, Yu J G. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **379**(1-3): 102-108.
- [24] Can M Y, Yildiz E. Phosphate removal from water by fly ash: factorial experimental design [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1-3): 165-170.
- [25] Can D, Jin X Y, Gan L, *et al.* Removal of phosphate using iron oxide nanoparticles synthesized by eucalyptus leaf extract in the presence of CTAB surfactant[J]. *Chemosphere*, 2016, **159**: 23-31.
- [26] Tongamp W, Zhang Q W, Saito F. Preparation of meixnerite (Mg-Al-OH) type layered double hydroxide by a mechanochemical route[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(22): 9210-9215.

## 《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2016年10月12日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单。《环境科学》连续15次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定。该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响。



## CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry .....	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product .....	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM <sub>1</sub> in North China During the Autumn and Winter Polluted Period .....	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM <sub>2.5</sub> in Hangzhou .....	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China .....	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM <sub>2.5</sub> in Xi'an, China During Haze and Clean Days .....	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM <sub>10</sub> from Mt. Huangshan .....	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM <sub>2.5</sub> of Quanzhou .....	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China .....	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit .....	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014 .....	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China .....	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China .....	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment .....	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay .....	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO <sub>2</sub> Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China .....	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River .....	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu .....	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources .....	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir .....	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China .....	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution .....	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO <sub>2</sub> .....	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks .....	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed .....	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water .....	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber .....	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol .....	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes .....	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell .....	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta .....	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization .....	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K <sup>+</sup> Addition in Saline Surroundings .....	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria .....	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules .....	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge .....	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process .....	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling .....	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge .....	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment .....	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO <sub>2</sub> -Brine-Sandstone Interaction Process .....	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems .....	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils .....	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains .....	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area .....	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination .....	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil .....	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014 .....	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area .....	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost .....	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw .....	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China .....	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO <sub>x</sub> by CH <sub>4</sub> .....	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)