

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC 污染特征 ..... 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)

南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用 ..... 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)

常州夏冬季 PM<sub>2.5</sub> 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 ..... 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)

天津市春季道路降尘 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中的元素特征 ..... 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)

北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 ..... 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许骜鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)

山西省武乡县城大气 PM<sub>2.5</sub> 痕量重金属的生态和健康风险分析 ..... 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)

隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 ..... 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)

河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 ..... 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道树池裸地扬尘排放特征 ..... 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)

DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响 ..... 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 ..... 黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 ..... 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)

西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 ..... 张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 ..... 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)

海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 ..... 曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)

天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 ..... 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)

太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 ..... 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)

春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氨释放特性 ..... 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)

不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 ..... 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)

水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 ..... 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)

深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 ..... 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)

太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 ..... 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)

分层型水源水库沉积物需氧量特性 ..... 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)

污水氮浓度和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 ..... 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)

水体氮营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 ..... 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 ..... 菅之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)

铜铁氧体法处理模拟染料废水 ..... 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)

草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 ..... 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚烟 (1202)

生物基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 ..... 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)

铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 ..... 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 ..... 刘泽瑛, 周少奇, 马福臻 (1233)

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 ..... 马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 ..... 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)

中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 ..... 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)

硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行 ..... 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)

纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 ..... 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)

DO/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 实现短程硝化过程中生物膜特性 ..... 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)

AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 ..... 成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)

有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 ..... 李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)

中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 ..... 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)

硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响 ..... 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)

磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 ..... 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)

好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 ..... 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)

环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响 ..... 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)

CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 ..... 邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)

磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 ..... 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)

甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 ..... 薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)

城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 ..... 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月 (1365)

氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 ..... 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)

近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 ..... 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙 (1386)

中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 ..... 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)

滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 ..... 解雪峰, 濮励珊, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)

青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 ..... 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲 (1413)

基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 ..... 卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 ..... 费琦, 阎秀兰, 李永华 (1430)

我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征 ..... 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)

《环境科学》征订启事(979) 《环境科学》征稿简则(996) 信息(1022, 1064, 1293)

# 生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性

邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东

(南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044)

**摘要:** 采用 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 (CTA) 对生物质秸秆进行胺基化改性获得 St-N', 通过正交试验确定其最佳合成条件为 NaOH 质量分数 30%、CTA 体积 100 mL、反应温度 80℃、反应时间 3h. 通过原位沉淀法将纳米水合氧化锆 (HZO) 固载于 St-N' 内部, 制备得到生物质基纳米 HZO 杂化材料 St-N'-Zr. SEM、TEM、XRD 与 BET 等技术表明纳米 HZO 已成功负载于 St-N' 内部, 以无定形为主, 分布均匀, 粒径为 50 ~ 100 nm. 批次吸附实验结果表明, St-N'-Zr 吸附磷酸根符合 Langmuir 吸附等温模型, 最大吸附量为 33.90 mg·g<sup>-1</sup>; 最佳吸附 pH 为 1.8 ~ 6.0, 可用于酸性水体除磷; 强竞争离子体系中, 磷去除率始终高于初始吸附量的 70%, 性能明显优于商用阴离子交换树脂 D-201, 吸附选择性良好. 经 10 次吸附-解吸循环, 再生性能良好, 表明在水体磷污染深度治理领域具有一定应用潜力.

**关键词:** 秸秆; 水合氧化锆; 磷酸盐; 吸附; 再生

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1212-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706118

## Fabrication of a Biomass-Based Hydrated Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal

QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, LIANG Chen, SONG Ming-xia, XU Zheng-wen, GUAN Yi-dong

(Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAEET), School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** Wheat straws were modified by 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (CTA) to obtain aminated wheat straw St-N'. The optimum synthetic conditions were determined to be NaOH with 30% mass fraction, CTA of 100 mL, reaction temperature of 80°C, and reaction time of 3 h, which was verified by orthogonal experiments. Nano-sized hydrated zirconium oxides (HZO) were immobilized into St-N' by an in situ precipitation method to obtain the nanocomposite St-N'-Zr. The SEM, TEM, XRD, and BET results indicated that the nano-sized HZO with 50-100 nm sizes were uniformly loaded onto the inner surface of the biomass-based carrier St-N' that was amorphous in nature. A Langmuir adsorption isotherm fitted the adsorption process well, and the maximum adsorption amount was calculated to be 33.90 mg·g<sup>-1</sup>. The optimal pH range was 1.8-6.0, displaying good removal capacity of phosphate in acidic waters. In the presence of high levels of competing anions, the phosphate adsorption still retained more than 70% of the original amount, showing the higher preference of St-N'-Zr towards phosphate than towards the commercial anion exchanger D-201. After 10 cycles of adsorption-desorption, the removal efficiency remained stable, confirming the good regeneration ability and potential application of St-N'-Zr.

**Key words:** wheat straw; hydrated zirconium oxide; phosphate; adsorption; regeneration

水体富营养化是全球性环境污染问题, 水体中过量的磷是导致富营养化的根本原因之一, 同时磷也是植物生长及人类生活不可或缺的元素<sup>[1,2]</sup>. 有研究表明, 大量的开采与消耗将导致磷资源在 50 ~ 100 a 内消耗殆尽<sup>[3,4]</sup>, 因此实现磷资源的回收及循环利用将成为未来可持续发展中亟待解决的问题<sup>[5]</sup>. 目前常用的除磷方法有化学法、结晶化法、电化学法、膜分离法、生物法、吸附法等<sup>[6~15]</sup>, 其中吸附法以其操作简捷、去除效果显著、处理费用低、二次污染少、可回收磷资源等优点而受到广泛的关注.

有研究表明, 大多数过渡元素的水合金属氧化物因其结构的特殊性有助于磷在该类吸附剂上发生离子交换和配位络合等反应, 对磷酸根类阴离子有

专属吸附作用, 具有较高的吸附容量, 吸附速率快, 具有良好的深度去除性能<sup>[16]</sup>, 例如铁氧化物<sup>[17,18]</sup>、铝氧化物<sup>[19,20]</sup>、锆氧化物<sup>[21]</sup>等. 然而铁、铝的水合氧化物在酸性条件下不稳定易溶解, 释放出铁和铝易造成潜在二次污染, 会对水体中生物体产生不利影响. 而锆氧化物抗酸碱能力强, 对有机配体、氧化剂和还原剂都有很好的耐受性, 更适合应用于实际废水. 但是, 水合氧化锆一般以超细颗粒存在, 易团聚失活, 直接应用于连续式吸附系统

收稿日期: 2017-06-13; 修订日期: 2017-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21607080, 51608277); 江苏省自然科学基金项目(BK20160946); 江苏省高校自然科学基金项目(16KJB610011)

作者简介: 邱慧(1985 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境功能材料、水体微污染治理, E-mail: hqiu@nuist.edu.cn

时易产生极高的压头损失,难以直接实现工业化应用,且细小的颗粒使得脱附再生操作困难。

有研究发现,生物质秸秆含有大量的纤维素结构,其纤维素的葡萄糖基环上含有大量反应性能活泼的羟基、烷氧基等,可方便进行胺基化共聚反应,实现表面化学改性<sup>[22]</sup>。如将秸秆作为大颗粒载体,嵌入高活性纳米氧化锆,可大幅度提升其对磷酸盐吸附性能。因此,本研究考虑将水合氧化锆固载于生物质表面,制备出一种价格低廉、环境友好的生物质基纳米 HZO 杂化材料,通过探究杂化材料深度除磷的基本性能与作用机制,评价水中 pH、反应温度、反应时间、竞争离子等因素对其除磷性能的影响规律,阐明杂化材料理化性质及性能之间的构效关系,验证该技术对水中磷酸根深度去除的可能性,以期为水体中磷酸根的深度处理与安全控制提供理论基础与技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品与试剂

小麦秸秆来自江苏连云港。3-氯-2-羟丙基三甲基氯化胺(CTA,质量分数 60%)购买自阿拉丁 Aladdin Industrial Co.,分析纯。异丙醇、乙醇、八水合氧氯化锆、酒石酸锑钾、抗坏血酸、钼酸胺等药品均购买自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。磷酸二氢钾为优级纯。实验用水为超纯水。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 正交试验确定合成胺基化秸秆的条件

将预处理后的小麦秸秆采用 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化胺(CTA)进行胺基化改性制备得到胺基化秸秆。影响制备工艺的主要因素包括:NaOH 质量分数  $\omega(\text{NaOH})$ 、CTA 体积 ( $V_{\text{CTA}}$ , mL)、反应温度 ( $T$ , °C) 及反应时间 ( $t$ , h)。最佳改性条件的选择是以改性秸秆对磷酸根的去除率作为评价标准,通过测定不同条件下制备的胺基化秸秆对磷酸根去除性能,确定最佳改性条件。材料合成实验:取 2 g 秸秆置于 250 mL 的四口烧瓶中,分散在异丙醇和 NaOH 水溶液的混合溶剂(5:1)中,在 50~80°C 下,逐滴加入 50~100 mL 的 CTA,反应 3~7 h 后停止反应,过滤,粗产物用纯水洗涤至中性,置于 40°C 烘箱干燥 24 h,得到胺基化秸秆 St-N'。吸附性能实验:准确称取 0.05 g 不同合成条件下得到的 St-N' 于 250 mL 锥形瓶中,加入 10 mg·L<sup>-1</sup> 磷酸盐溶液 100 mL,调节 pH 至 5.5±0.2,25°C 下以 180 r·min<sup>-1</sup> 的转速振荡 24 h。平衡后测定上清液中磷浓度,计算磷酸

根去除率。

#### 1.2.2 生物质基纳米 HZO 杂化材料的制备

称取 65 g ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (1 mol·L<sup>-1</sup>) 加入到 200 mL HCl [0.3 mol·L<sup>-1</sup>, 水:乙醇(体积比)=7:3] 溶液中。并称取 5 g St-N' 加入其中,恒温 25°C 条件振荡 12 h。将材料滤出并加入到 200 mL  $\omega(\text{NaOH}) + \omega(\text{NaCl})$  (10% + 5%) 溶液中,恒温 25°C 条件振荡 12 h。最后将材料滤出,纯水冲洗至 pH 呈中性,40°C 条件干燥 24 h,即得到生物质基纳米氧化锆杂化材料 St-N'-Zr。

### 1.3 表征手段

使用有机元素分析仪(Vario EL III,德国 elementar 公司)分析材料中 C、H、O 及 N 元素的含量;使用扫描电镜(SU1510,日本日立公司)观测生物质材料的表面形貌、细微结构等;使用透射电镜(JEM-200CX,日本 JEOL 公司)提供杂化材料内部氧化物组织结构等方面信息;使用全自动比表面积及微孔孔隙分析仪(Autosorb-iQ-AG-MP,美国康塔仪器公司)测量改性前后吸附剂的 BET 比表面积和孔径大小情况;使用 X 射线衍射(XRD-6100,日本岛津公司)定性分析测定杂化材料的晶体结构。

### 1.4 吸附实验

#### 1.4.1 吸附等温线

分别准确称取数份 0.05 g St-N' 和 St-N'-Zr 于 250 mL 锥形瓶中,加入质量浓度为 5~80 mg·L<sup>-1</sup> 磷酸盐溶液 100 mL,调节 pH 至 5.5±0.2,25°C 条件下以 180 r·min<sup>-1</sup> 的转速振荡 24 h。平衡后,测定上清液中磷酸根浓度,计算平衡吸附量  $Q_e$  (mg·g<sup>-1</sup>)。

#### 1.4.2 pH 影响实验

分别准确称取数份 0.05 g St-N' 和 St-N'-Zr 于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 含有 20 mg·L<sup>-1</sup> 的磷酸根溶液,采用 HCl(0.1 mol·L<sup>-1</sup>) 和 NaOH(0.1 mol·L<sup>-1</sup>) 分别调节溶液 pH 为 1.8~10.7,在 25°C 下以 180 r·min<sup>-1</sup> 的转速振荡 24 h。平衡时测定上清液中磷浓度和 pH,磷测定方法采用国标法磷钼蓝-抗坏血酸分光光度法。

#### 1.4.3 竞争离子影响

分别称取 0.05 g St-N'、St-N'-Zr 与商用阴离子交换树脂 D-201 倒入 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mg·L<sup>-1</sup> 磷酸根溶液 100 mL,摩尔比  $n(\text{SO}_4)/n(\text{PO}_4)$  分别为 0、5、10、15、20、30 的溶液(pH=5.5±0.2),在 25°C 条件下恒温振荡 24 h(160 r·min<sup>-1</sup>),平衡后测磷浓度。

### 1.4.4 吸附剂的再生实验

为考察吸附剂的再生性能,取 0.1 g St-N'-Zr 倒入 250 mL 锥形瓶,加入  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸盐溶液 100 mL ( $\text{pH} = 5.5 \pm 0.2$ ),  $25^\circ\text{C}$  条件下振荡 24 h, 将吸附剂分离并用蒸馏水洗涤; 随后加入 100 mL 质量分数为 1:1 的 NaOH-NaCl (5%:5%) 双组份脱附溶液进行脱附实验, 振荡 24 h. 材料滤干后用纯水清洗至中性, 用 NaCl (10%) 的溶液清洗将材料转化成 Cl 型, 进行下一步吸附实验, 循环 10 次.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验确定合成条件

为了确定实验过程中各因素的用量以及对 CTA 改性秸秆 St-N' 的改性效果, 采用四因素三水平正交试验  $L_9(3^4)$ . 针对影响 CTA 改性效果的影响因素: NaOH 质量分数 [ $\omega(\text{NaOH})$ ], CTA 体积 ( $V_{\text{CTA}}$ ), 反应温度 ( $T$ ), 反应时间 ( $t$ ), 现拟定 3 个水平, 如表 1 所示.

结果表明(表 2), 4 个因素对合成过程均有影

表 1 胺基化秸秆 St-N' 的  $L_9(3^4)$  正交试验条件

四因素	三水平		
① $\omega(\text{NaOH})/\%$	10	20	30
② $V_{\text{CTA}}/\text{mL}$	50	70	100
③ $T/^\circ\text{C}$	50	60	80
④ $t/\text{h}$	3	5	7

响. 其中, 30% 为  $\omega(\text{NaOH})$  的优水平, 100 mL 为  $V_{\text{CTA}}$  的优水平,  $80^\circ\text{C}$  为  $T$  的优水平, 3 h 为时间  $t$  的优水平. 根据极差  $R_j$  大小, 各因素对 CTA 改性结果的影响顺序为:  $T > \omega(\text{NaOH}) > V_{\text{CTA}} > t$ . 即反应温度影响最大, 为主要因素, 反应时间为不重要因素. 根据正交试验的结果, 确定合成方案如下: 取 2 g 秸秆置于 250 mL 的四口烧瓶中, 分散在异丙醇和 NaOH 水溶液 (30%) 的混合溶剂 (5:1) 中,  $80^\circ\text{C}$  下逐滴加入 100 mL CTA 溶液, 反应 3 h 后停止, 过滤, 粗产物用纯水洗涤至中性, 置于  $40^\circ\text{C}$  烘箱干燥 24 h, 得到胺基化秸秆 St-N'. 再根据 1.2.2 节所示步骤, 以其为载体制备生物质基纳米 HZO 杂化材料.

表 2 正交试验确定合成条件对胺基化秸秆改性效果的影响

Table 2 Orthogonal experiment to determine the effect of synthesis conditions on the modifications

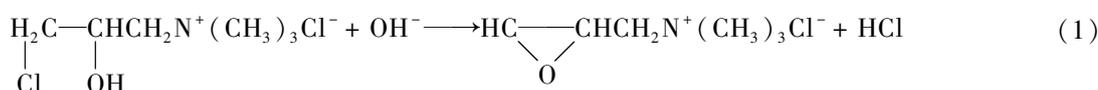
试验次数	四因素				磷酸根去除率 /%
	$\omega(\text{NaOH})/\%$	$V_{\text{CTA}}/\text{mL}$	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	
1	10	50	50	3	8.15
2	10	70	60	5	10.67
3	10	100	80	7	26.60
4	20	50	60	7	8.99
5	20	70	80	3	37.93
6	20	100	50	5	19.47
7	30	50	80	5	27.02
8	30	70	50	7	27.44
9	30	100	60	3	30.80
$K_1/\%$	45.42	44.16	55.06	76.88	—
$K_2/\%$	66.39	76.04	50.46	57.16	—
$K_3/\%$	85.26	76.87	91.55	63.03	—
$k_1/\%$	15.14	14.72	18.35	25.63	—
$k_2/\%$	22.13	25.35	16.82	19.05	—
$k_3/\%$	28.42	25.62	31.52	21.01	—
极差 $R$	13.28	10.9	14.7	7.58	—
主次顺序	$T > \omega(\text{NaOH}) > V_{\text{CTA}} > t$				—
优水平	30%	100 mL	$80^\circ\text{C}$	3 h	—
优组合	30%	100 mL	$80^\circ\text{C}$	3 h	—

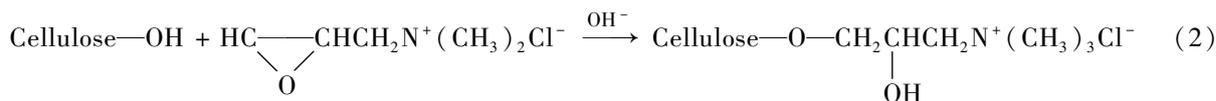
### 2.2 材料表征

#### 2.2.1 元素分析

秸秆改性前后元素含量变化见表 3. 其中 C、H 的

含量变化不明显, 但 N 含量变化显著, 这是因为秸秆与 CTA 发生胺基化反应引入季胺基团, 因此胺基化秸秆中 N 元素含量得到显著提高, 化学反应式如下<sup>[23]</sup>:





吸附剂的交换容量也是量化其吸附性能的一种体现. 吸附剂的总交换容量 TEC 可根据公式  $\text{TEC} = \text{N}\% / 1.4$  进行计算<sup>[22]</sup>. 由表 3 可得 St-N'-Zr 比 St-N' 的氨基交换容量降低, 主要由于是 HZO 固载在材料表面, 使得季胺基团含量下降.

表 3 St、St-N'及 St-N'-Zr 元素分析

Table 3 Element analysis of St, St-N', and St-N'-Zr

项目	元素分析/%			总交换容量 (TEC)/mEq·g <sup>-1</sup>
	C	H	N	
St	44.26	6.34	0.17	—
St-N'	49.64	6.65	1.24	0.89
St-N'-Zr	42.43	5.52	0.76	0.54

### 2.2.2 扫描电镜分析

通过扫描电镜 (SEM) 观察秸秆改性前后的形貌变化. 图 1(a) 为未改性秸秆 St, 其表面较光滑致密. 图 1(b) 为胺基化改性秸秆 St-N', 表面结构变得松散粗糙, 秸秆中纤维素与 CTA 发生醚化反应接枝的季胺基团越来越多, 纤维素表面不断凸起; 同时合成过程中加入了高浓度碱液, 部分木质素溶解, 纤维素并不溶解, 木质素包裹着整根纤维, 因此使得材料的表面凹陷与凸起相间. 杂化材料 St-

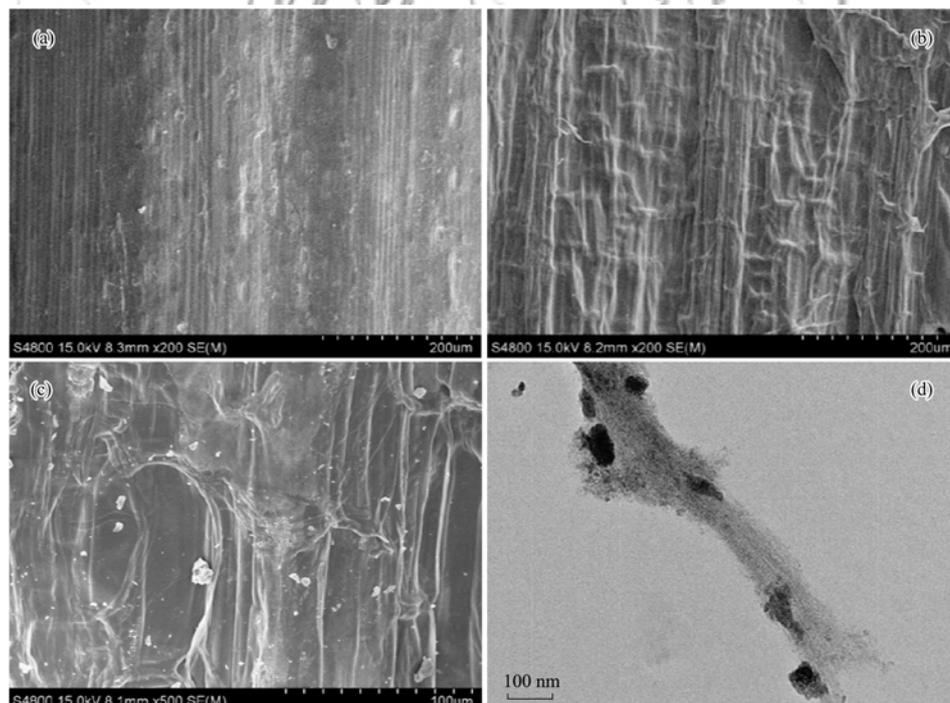
N'-Zr 的 SEM 结果如图 1(c) 所示, 与原始秸秆 St 相比, 其纤维基体结构同样出现了更多褶皱, 表面结果更加粗糙松散, 更有利于比表面积增大.

### 2.2.3 透射电镜分析

杂化材料 St-N'-Zr 的透射电镜 (TEM) 如图 1(d) 所示, 纳米 HZO 颗粒已经成功地固载在胺基化秸秆 St-N' 上, 其粒径分布范围为 50 ~ 100 nm. 固载的纳米级 HZO 具备较大的比表面积, 可以提供丰富的吸附位点, 秸秆的孔隙限域效应有助于 HZO 的稳定化和纳米化, 使得杂化材料对磷酸根具有较好的吸附能力.

### 2.2.4 比表面积分析和孔隙结构分析

BET 数据见表 4. St 与 St-N' 的比表面积分别为  $5.580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $35.631 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 胺基化秸秆是原秸秆的 6.4 倍; 杂化材料 St-N'-Zr 的比表面积为  $77.287 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 是原秸秆的 13.8 倍. 从数据可以看出经 CTA 改性后的 St-N', 比表面积呈现略微上升; 固载纳米 HZO 后, 比表面积有了较大提升, 因此在磷酸根的吸附过程中可提供更多的吸附位点. 平均孔容变小则是因为纳米 HZO 填充在材料的孔道内部, 导致杂化材料孔容下降.



(a) St 的 SEM 图; (b) St-N' 的 SEM 图; (c) St-N'-Zr 的 SEM 图; (d) St-N'-Zr 的 TEM 图

图 1 材料 St、St-N' 与 St-N'-Zr 的电镜表征结果

Fig. 1 Results of electron microscope for St, St-N' and St-N'-Zr

表 4 吸附剂的理化性质

Table 4 Physicochemical properties of the sorbents

项目	样品		
	St	St-N'	St-N'-Zr
BET 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	5.580	35.631	77.287
平均孔径/nm	4.060	3.403	3.401
孔隙/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$6.990 \times 10^{-3}$	$7.022 \times 10^{-2}$	$4.568 \times 10^{-2}$
表面功能基团	—	$\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	$\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-/\text{HZO}$

### 2.2.5 X 射线衍射分析

St、St-N'及 St-N'-Zr 的 XRD 图谱见图 2, 从中可以看出 St-N'-Zr 的秸秆的特征峰变弱, 固载的 HZO 纳米颗粒仍然为不规则的无定型态. 相对于结晶度较好的氧化锆, 无定型氧化锆具有更高的比表面积, 因此可以提供更多的吸附位点, 有利于提高吸附的效果.

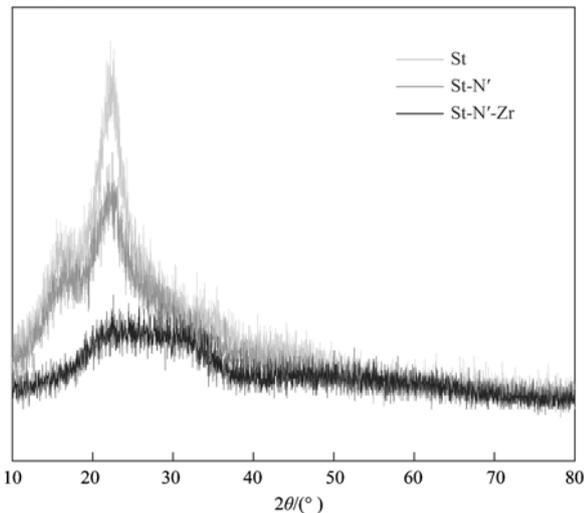


图 2 St、St-N'和 St-N'-Zr 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD diagram of St, St-N' and St-N'-Zr

### 2.3 吸附等温线

St、St-N'及 St-N'-Zr 在 25°C 下对磷酸根的等温线如图 3 所示. 与原秸秆 St 相比, St-N'对磷酸根吸附量明显增加, 因为经 CTA 改性之后, 胺基化秸秆表面带正电的季胺基, 与带负电的磷酸根离子可进行静电吸引. 而杂化材料 St-N'-Zr 因其兼具对磷酸根的静电吸引及 HZO 对磷酸根的内核配位专属吸附, 吸附量有了更加显著地提高<sup>[24]</sup>. 采用 Freundlich 和 Langmuir 方程来拟合磷酸盐在 St-N'和 St-N'-Zr 两种材料上的吸附等温线. 方程如下:

Langmuir 方程:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (3)$$

Freundlich 方程:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中,  $Q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $c_e$  为磷酸根平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $Q_m$  为饱和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_L$ 、 $K_f$  为平衡吸附系数;  $1/n$  为 Freundlich 模型温度相关常数, 表示吸附反应进行的难易程度.

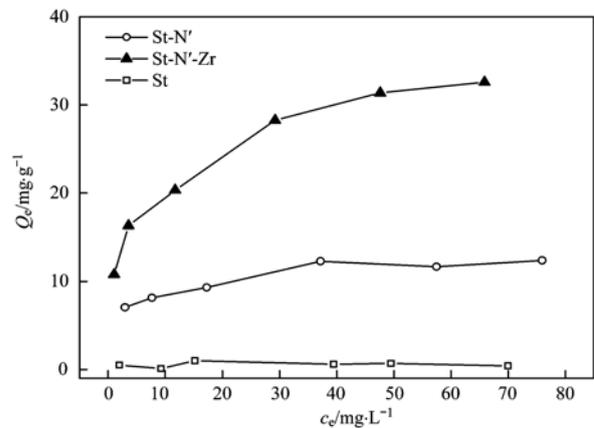


图 3 25°C 条件下 St-N'和 St-N'-Zr 对磷酸根的吸附等温线

Fig. 3 Phosphate adsorption isotherms of St-N' and St-N'-Zr at 25°C

从相关系数  $R^2$  分析(表 5), Freundlich 模型可更好地描述 St-N'对磷酸根的吸附, 而 Langmuir 模型对杂化材料 St-N'-Zr 具有更好的拟合效果. Freundlich 拟合中,  $K$  和  $1/n$  表示材料的吸附性能和吸附优惠性. 拟合后得到  $1/n$  值小于 1, 表明吸附过程为优惠吸附, 磷浓度较低时两种材料对其也有较大吸附量, 可用于衡量磷酸根的去除.  $K$  值越大, 表明材料吸附能力越大, St-N'-Zr 的  $K$  值大于 St-N'的  $K$  值, 表明杂化材料吸附性能优于胺基化秸秆 St-N'. 由 Langmuir 方程可知, St-N'的最大吸附量为  $12.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , St-N'-Zr 的最大吸附量为  $33.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 说明杂化材料对磷酸根的吸附性能优越.

### 2.4 pH 影响实验

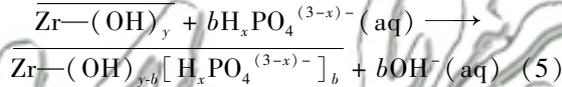
不同 pH 对杂化材料除磷的影响如图 4 所示. St-N'在 pH 为 4.0~8.0 时, 吸附量维持在  $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  左右, 变化不明显; 而在低 pH 范围内和高 pH 范围内, St-N'对磷酸根的吸附量都有所下降. CTA 醚化改性后, 在秸秆上引入带有正电的季胺基团. 在低 pH 条件下, 磷酸根及改性秸秆表面被高度质子化,

表 5 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数

Table 5 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich

材料	Langmuir 方程			
	方程式	$Q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$K_L$	$R^2$
St-N'	$c_e/Q_e = 0.0775c_e + 0.3207$	12.90	0.2417	0.9977
St-N'-Zr	$c_e/Q_e = 0.0295c_e + 0.1098$	33.90	0.2687	0.9988
材料	Freundlich 方程			
	方程式	$K_f$	$1/n$	$R^2$
St-N'	$\ln Q_e = 0.1747 \ln c_e + 1.7483$	5.7448	0.1747	0.9986
St-N'-Zr	$\ln Q_e = 0.2706 \ln c_e + 2.3884$	10.8960	0.2706	0.9878

磷酸根以  $[H_3PO_4]$ 、 $[H_2PO_4^-]$  的形式存在, St-N' 表面电位升高, 阻碍了磷酸根的吸附; 随着  $pH > 4$ ,  $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[PO_4^{3-}]$  比例升高, 材料表面质子化程度降低, 带正电的季胺基团通过静电吸引吸附磷酸根, 使得吸附效果逐步提高; 在高 pH 条件下, 磷酸根主要以  $[H_2PO_4^-]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[PO_4^{3-}]$  存在, 但体系中大量存在的  $-OH$  与磷酸根竞争吸附位点, 也阻碍了磷酸根的吸附. 同理, St-N'-Zr 在碱性环境中吸附量也呈现明显下降趋势. 而在酸性条件下, 杂化材料上 HZO 与磷酸盐的吸附方程如式 (3)<sup>[24]</sup>:



可见,  $H^+$  浓度的增加促进了磷酸盐的吸附. 随着 pH 增加, 在 pH 值在 5.0~8.0 以内, 吸附量降低最为显著, 此时 P 的主要存在形态为  $[HPO_4^{2-}]$ 、 $[PO_4^{3-}]$ , 此时就需要两个或者 3 个吸附位点以促进对 P 吸附反应的进行. 因此, 酸性条件下杂化材料可表现出更高的磷吸附容量. 随着 pH 增加, 溶液中的  $-OH$  与磷酸根竞争吸附, 降低了磷酸根的吸附.

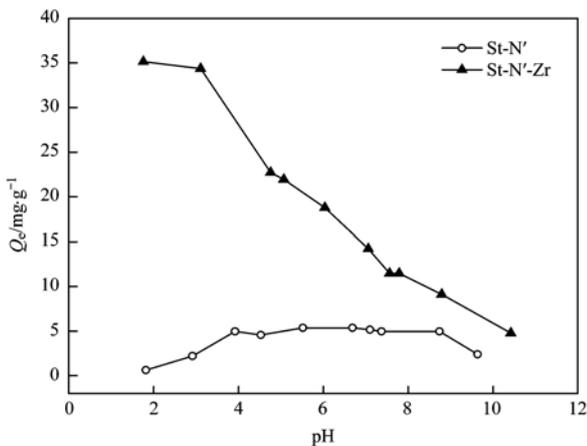


图 4 pH 对 St-N' 及 St-N'-Zr 吸附磷酸根的影响

Fig. 4 Effect of pH on phosphate sorption by St-N' and St-N'-Zr

2.5 竞争离子影响

含磷废水中普遍存在大量共存离子, 如  $SO_4^{2-}$ 、

$NO_3^-$ 、 $Cl^-$ , 会显著降低除磷技术的实际应用效果. 二价阴离子如  $SO_4^{2-}$  的竞争性能远高于 一价阴离子<sup>[25]</sup>, 因此选取  $SO_4^{2-}$  作为典型竞争离子, 重点考察杂化材料 St-N'-Zr 对磷酸根的吸附选择性, 同时选取胺基化秸秆 St-N' 和商用离子交换树脂 D-201 作为参照. 如图 5 所示, 初始质量浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 吸附剂质量浓度  $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶液  $pH = 5.5$  的常温条件下, 调节  $SO_4^{2-}$  质量浓度分别为磷浓度的 0、5、10、15、20、30 倍. 结果表明, 随着  $SO_4^{2-}$  质量浓度不断提高, St-N'-Zr 对磷的去除率仍然维持在 70%~80% 之间, 而 St-N' 和 D-201 对磷的去除率降至 0. 胺基化秸秆 St-N' 和 IRA-900 吸附磷酸根主要依靠静电吸引作用, 而共存竞争离子会占据吸附位点从而不利于磷酸根吸附. 而 St-N'-Zr 除了载体上所带固定季胺基对磷酸根的静电吸附引力, 还有 HZO 对磷酸根的内核配位的专属吸附作用. HZO 纳米颗粒可以看做软路易斯酸, 磷酸根离子可以看做软路易斯碱, 其提供电子对绑定 HZO 表面羟基形成内核配合物, 竞争离子很难占据存在于载体内部纳米 HZO 的吸附位点. 综上, 杂化材料 St-N'-Zr 对磷酸根表现出优异的吸附选择性.

本研究还将 St-N'-Zr 对磷的吸附容量与几种文

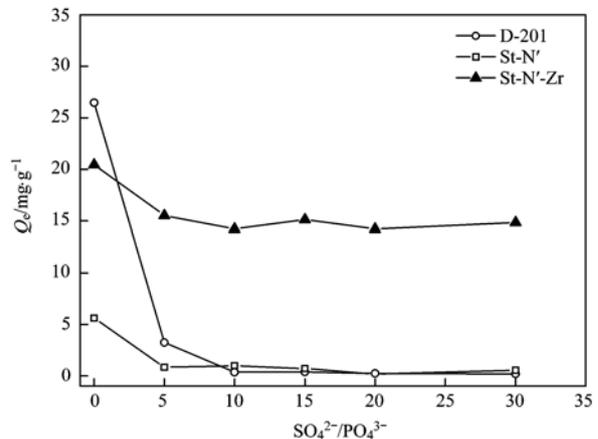


图 5  $SO_4^{2-}$  对 St-N'-Zr 吸附磷酸根的影响

Fig. 5 Effect of  $SO_4^{2-}$  on phosphate sorption by St-N'-Zr

献中报道的典型吸附剂进行了对比, 具体结果见表 6. 可见, St-N'-Zr 对磷的吸附量明显高于其他吸附剂.

## 2.6 吸附剂再生实验

图 6 为吸附循环与脱附结果. 可以看出, 10 次循环再生的脱附率均接近 100%, 而 2~7 次循环吸附去除率略微降低, 第 8~10 次循环降低较明显. 这可能是由于脱附时 St-N'-Zr 上部分附着在外表面的纳米 HZO 被冲洗下来, 导致吸附位点减少而导致. 虽然吸附呈现轻度下降, 但经 10 次循环后吸附量仍高于原吸附量 72% 以上, 因此杂化材料 St-N'-Zr 具备较为稳定的吸附容量及吸附稳定性. 材料再生性能良好, 具备反复利用并回收磷资源的潜力, 在水体磷污染治理方面具有一定应用潜力.

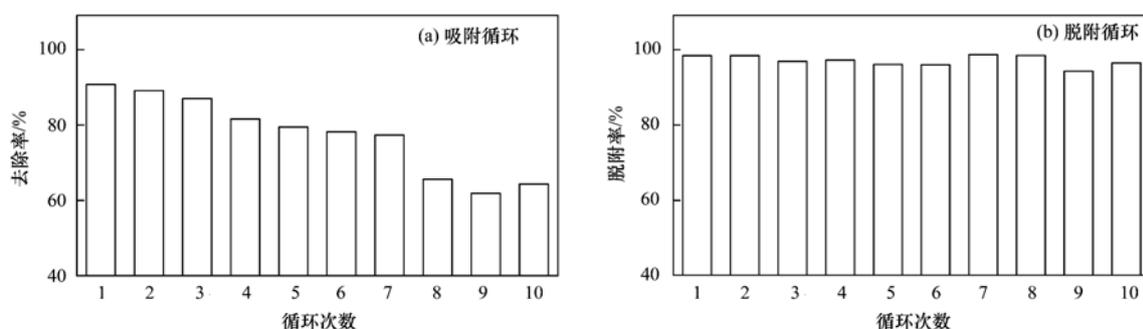


图 6 St-N'-Zr 的吸附-解吸循环实验

Fig. 6 Cycle adsorption and regeneration of batch experiments for the nanocomposite St-N'-Zr

## 3 结论

(1) 正交试验表明, 采用 CTA 制备胺基化材料 St-N' 的最佳合成条件为: NaOH 质量分数 30%、CTA 体积 100 mL、反应温度 80℃、反应时间 3 h.

(2) 通过原位沉积法制备得到生物质基纳米 HZO 杂化材料 St-N'-Zr, 表征结果证实纳米级 HZO 已均匀负载于 St-N' 内部, 以无定形为主, 粒径为 50~100 nm.

(3) St-N'-Zr 吸附磷酸根的过程更符合 Langmuir 等温模型, 最大吸附量为 33.90 mg·g<sup>-1</sup>; 最佳吸附 pH 介于 1.8~6.0 之间, 可用于酸性水体除磷;

(4) 在强竞争离子体系中, St-N'-Zr 对磷酸根具备良好的吸附选择性, 性能明显优于商用阴离子交换树脂 D-201.

(5) 再生实验结果表明, 经过 10 次吸附-脱附循环, St-N'-Zr 具备较为稳定的吸附容量及吸附稳定性, 具有反复利用并回收磷资源的潜力.

表 6 St-N'-Zr 与其他吸附剂对磷的理论最大吸附量对比

Table 6 Comparison of maximum phosphate adsorption capacity of St-N'-Zr and several sorbents

吸附材料	pH	饱和吸附量 $Q_m$ /mg·g <sup>-1</sup>	文献
纳米氧化铁 IONP	1.6	18.69	[26]
氧化铜修饰活性炭纤维	—	15.30	[27]
三氧化二铁修饰生物炭	—	0.96	[28]
改性 chelex 树脂	3.1	3.04	[29]
La(III) 改性木质纤维素	6.1	10.88	[30]
污泥残渣	7.0	1.33	[31]
飞灰	5.5	12.45	[32]
稻壳生物炭	6.0	0.74	[33]
花生壳生物炭	7.0	7.57	[34]
橡木生物炭	9.7	3.60	[35]
氯化锌修饰生物炭	—	15.46	[36]
St-N'-Zr	5.5 ± 0.2	33.90	本研究

## 参考文献:

- [1] Lewis W M Jr, Wurtsbaugh W A, Paerl H W. Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(24): 10300-10305.
- [2] Huang W Y, Zhu Y, Tang J P, *et al.* Lanthanum-doped ordered mesoporous hollow silica spheres as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(23): 8839-8848.
- [3] Qiu G L, Law Y M, Das S, *et al.* Direct and complete phosphorus recovery from municipal wastewater using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor process with seawater brine as draw solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(10): 6156-6163.
- [4] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water using sorption [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, **44**(8): 847-907.
- [5] Bradford-hartke Z, Lane J, Lant P, *et al.* Environmental benefits and burdens of phosphorus recovery from municipal wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(14): 8611-8622.
- [6] De-Bashan L E, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003) [J]. *Water Research*, 2004, **38**(19): 4222-4246.
- [7] Tran N, Drogui P, Blais J F, *et al.* Phosphorus removal from

- spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, **95**: 16-25.
- [ 8 ] Behbahani M, Alavi Moghaddam M R, Arami M. A comparison between aluminum and iron electrodes on removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation process [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2011, **5**(2): 403-412.
- [ 9 ] Ricardo A R, Carvalho G, Velizarov S, *et al.* Kinetics of nitrate and perchlorate removal and biofilm stratification in an ion exchange membrane bioreactor[J]. *Water Research*, 2012, **46**(14): 4556-4568.
- [10] Rosenberger S, Laabs C, Lesjean B, *et al.* Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2006, **40**(4): 710-720.
- [11] Fox S, Oren Y, Ronen Z, *et al.* Ion exchange membrane bioreactor for treating groundwater contaminated with high perchlorate concentrations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **264**: 552-559.
- [12] Hosseini S M, Madaeni S S, Heidari A R, *et al.* Preparation and characterization of polyvinyl chloride/styrene butadiene rubber blend heterogeneous cation exchange membrane modified by potassium perchlorate[J]. *Desalination*, 2011, **279**(1-3): 306-314.
- [13] Van Loosdrecht M C M, Hooijmans C M, Brdjanovic D, *et al.* Biological phosphate removal processes [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, **48**(3): 289-296.
- [14] Zuthi M F R, Guo W S, Ngo H H, *et al.* Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreactor processes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **139**: 363-374.
- [15] Samatya S, Kabay N, Yüksel ü, *et al.* Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, **66**(11): 1206-1214.
- [16] Acelas N Y, Martín B D, López D, *et al.* Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1353-1360.
- [17] 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 等. 人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, **9**(37): 3498-3507.  
Cui M M, Wang D S, Huang T Y, *et al.* Adsorption characteristics of phosphorus wastewater on the synthetic ferrihydrite[J]. *Environmental Science*, 2016, **9**(37): 3498-3507.
- [18] Pan B J, Wu J, Pan B C, *et al.* Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents[J]. *Water Research*, 2009, **43**(17): 4421-4429.
- [19] Kim Y, Kim C, Choi I, *et al.* Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(3): 924-931.
- [20] 赖立, 谢强, 方文侃, 等. 水合氧化铝负载的磁性核/壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  纳米颗粒对水中磷的去除及再利用[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1444-1450.  
Lai L, Xie Q, Fang W K, *et al.* Removal and recycle of phosphorus from water using magnetic core/shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanoparticles functionalized with hydrous aluminum oxide [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1444-1450.
- [21] Su Y, Cui H, Li Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Water Research*, 2013, **47**(14): 5018-5026.
- [22] Qiu H, Liang C, Zhao X L, *et al.* Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for preferable phosphate removal and recovery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(37): 20835-20844.
- [23] Zhang W X, Li H J, Kan X W, *et al.* Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **117**: 40-47.
- [24] Chen L, Zhao X, Pan B C, *et al.* Preferable removal of phosphate from water using hydrous zirconium oxide-based nanocomposite of high stability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **284**: 35-42.
- [25] Qiu H, Zhang S J, Pan B C, *et al.* Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: behavior and XPS study [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **366**(1): 37-43.
- [26] Cao 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.
- [27] Zhang L, Zhou Q, Liu J Y, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **185-186**: 160-167.
- [28] 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.
- [29] Wu R S S, Lam K H, Lee J M N, *et al.* Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(2): 289-294.
- [30] Shin E W, Karthikeyan K G, Tshabalala M A. Orthophosphate sorption onto lanthanum-treated lignocellulosic sorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(16): 6273-6279.
- [31] 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.
- [32] Can M Y, Yildiz E. Phosphate removal from water by fly ash: factorial experimental design [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1-3): 165-70.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.

## CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM <sub>2.5</sub> During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM <sub>2.5</sub> During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(980)
Characteristics of Elements in PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i>	(990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i>	(997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i>	(1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i>	(1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i>	(1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang	(1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i>	(1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i>	(1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i>	(1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i>	(1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i>	(1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i>	(1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i>	(1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i>	(1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i>	(1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i>	(1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i>	(1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i>	(1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i>	(1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of $\alpha$ -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i>	(1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i>	(1220)
Preparation of PAAM/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen	(1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO <sub>2</sub> and the Regeneration of TiO <sub>2</sub>	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng	(1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i>	(1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i>	(1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i>	(1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i>	(1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i>	(1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i>	(1301)
Effect of NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i>	(1309)
Effects of Magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i>	(1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i>	(1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i>	(1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i>	(1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i>	(1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i>	(1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i>	(1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i>	(1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i>	(1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i>	(1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i>	(1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i>	(1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua	(1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i>	(1438)