

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

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

餐饮行业细颗粒物(PM_{2.5})排放测算方法:以上海市为例 王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)

上海夏季PM_{2.5}中有机物的组分特征、空间分布和来源 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)

北京南郊区PM_{2.5}中水溶性无机盐季节变化及来源分析 高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)

基于样方法的天津市春季道路扬尘PM_{2.5}中水溶性离子特征及来源解析 赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)

广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析 田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)

基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径 韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)

区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用 樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)

典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征 林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)

多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究 庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)

氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源 金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)

白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价 高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)

太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)

长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点 朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)

桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征 卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)

青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性 马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)

城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性 梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)

溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析 张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)

三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析 赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)

澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析 望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)

蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征 苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)

两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响 杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)

于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量 文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)

岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征 杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)

农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析 李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广州 (2174)

不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响 向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)

真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质 孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)

石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G 夏文君, 刘锋, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)

载钼或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制 李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)

DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验 梁雨, 何江涛, 张思 (2219)

污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征 孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)

低温污水前置强化混凝 刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)

印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性 谭玉琚, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)

生物膜CANON反应器性能的优化:从FBRR到MBBR 付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)

两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化 高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)

铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较 王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)

热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响 代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)

曝气时间对比亚硝化颗粒污泥形成的影响 李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)

中国城市污泥中汞含量的时空分布特征 王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)

夏季太湖草/藻型湖区N₂O生成与迁移特征及其影响因素 郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)

太湖藻型湖区CH₄、CO₂排放特征及其影响因素分析 贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)

内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO₂、N₂O特征 李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)

黄土高原成龄苹果园生态系统CO₂通量特征 杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)

生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响 祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群玲, 汤稼豪 (2351)

不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响 李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)

ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)

不同排海方式城市尾水微生物扩散规律 郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)

旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例 吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)

不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析 朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)

生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响 阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)

铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征 房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰 (2420)

湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构 康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾克宇 (2431)

反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制 张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)

广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价 张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)

三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响 陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)

水稻不同生长时期不同组织中抗生内生菌的筛选与鉴定 王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)

汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征 李雨琴, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)

华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价 徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)

基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM_{2.5}健康效应 宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈悦倩, 罗丽娟 (2489)

中国PM_{2.5}污染空间分布的社会经济影响因素分析 段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)

《环境科学》征订启事(2094) 《环境科学》征稿简则(2164) 信息(2183, 2411, 2445)

不同合成条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响

向洋, 张翔凌*, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影

(武汉理工大学土木工程与建筑学院, 武汉 430070)

摘要: 采用 3 种 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的 $ZnCl_2$ 和 $AlCl_3$ 溶液, 在两个不同 pH 值条件下, 利用水热-共沉淀法对生物陶粒基质进行层状双金属氢氧化物 (LDHs) 覆膜改性. 将生成的不同类型 ZnAl-LDHs 覆膜改性基质与原始生物陶粒基质分别填充于实验柱中, 构建模拟垂直流人工湿地小试系统; 对改性前后的 7 种基质进行磷素净化效果、等温吸附实验和解吸附实验研究, 通过实验数据结合主成分分析, 探讨 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果提升的影响因素. 结果表明, pH = 11 的 ZnAl-LDHs 改性方式对磷素净化效果具有更为明显的提升功能; 其中 ZnAl-LDHs (pH = 11, 1:1) 改性生物陶粒基质相比于原始基质, 对 TP、TDP、SRP 平均去除率的增幅超过 70%, 其最大理论吸附量达到原始生物陶粒的 3 倍. 合成 ZnAl-LDHs 时的 pH 值和 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比对改性生物陶粒的结构形态与覆膜效果有着不同程度的影响, 其中合成时的 pH 值是 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的主要影响因素. 通过合理调控制备 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒时的 pH 值及 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比, 可以达到有效提高 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的目的.

关键词: 生物陶粒; ZnAl-LDHs; 覆膜改性; 垂直流人工湿地; 除磷效果

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2184-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201710128

Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions

XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling*, LEI Yu, FANG Chen-jia, YUAN Ye, JIANG Ying-he, XU Zhou-ying

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Under different pH conditions, the hydrothermal and co-precipitation method was used to synthesize layered double hydroxides (LDHs) coated on bio-ceramic substrates with three different Zn^{2+}/Al^{3+} molar ratios. Applying the original and six kinds of modified bio-ceramic substrates coated with ZnAl-LDHs (bio-ceramic/ZnAl-LDHs) in simulated vertical-flow constructed wetlands, experiments for phosphorus removal and isothermal adsorption were conducted to analyze the mechanism and effect of each synthesis factor. The results showed that ZnAl-LDHs (pH = 11) had a more obvious effect on phosphorus removal, especially for bio-ceramic/ZnAl-LDHs (pH = 11, 1:1), whose average removal rates of TP, TDP and SRP were enhanced over 70%. Its maximum adsorption capacity for phosphorus was three times higher than that of the original bio-ceramic. Both pH and Zn^{2+}/Al^{3+} molar ratio affected the configuration and coating properties of bio-ceramic/ZnAl-LDHs at the time of synthesis, and pH was the main synthesis factor for phosphorus removal efficiency of bio-ceramic/ZnAl-LDHs. Through reasonable regulation of pH and Zn^{2+}/Al^{3+} molar ratio when bio-ceramic/ZnAl-LDHs was synthesized, the phosphorus removal efficiency could be improved effectively.

Key words: bio-ceramic substrates; ZnAl-LDHs; coating modification; vertical-flow constructed wetlands; phosphorus removal

近年来, 农田施加磷肥过量、工业废水排放、不合理开采磷矿石和滥用磷产品等人类活动使大量磷素流入自然水体, 破坏水体的生态环境; 由水体中磷含量超标引发的水体富营养化已成为全球性水环境污染问题^[1-3]. 如何有效和高效除磷是水体富营养化防治的关键; 现有的大部分除磷工艺成本高且生态效率较低, 不能有效遏制持续恶化的水体富营养化趋势^[4].

人工湿地技术利用基质、植物和微生物的共同作用有效去除污水中的磷, 具有高效、低耗、耐冲击负荷、维护管理简便和生态景观性能好等优点^[5]. 基质是人工湿地的核心部分, 除具有物理拦

截过滤、物理化学吸附等作用, 也是人工湿地中水生植物和微生物赖以生存的场所^[6,7]; 常用的天然人工湿地基质易于吸附饱和, 运行一段时间后除磷能力将大幅度降低^[8]. 作为一种新型的复合材料, 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 具有比表面积大、阴离子交换能力强, 能提供更多的活性吸附位点等特点; 已有研究表明, LDHs 的结构记忆特性使其在

收稿日期: 2017-10-18; 修订日期: 2017-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31670541, 31270573)

作者简介: 向洋 (1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程、水环境生态修复, E-mail: xywhut@126.com

* 通信作者, E-mail: ZXLCCL@126.com

常温条件下能大量吸附 PO_4^{3-} , 因而可被用于处理磷超标污水^[9-12]. 但如将 LDHs 晶体直接运用于人工湿地, 存在颗粒小、比重低、价格昂贵、后期难以分离再生等问题. 因此可尝试以人工湿地常用基质为载体, 将 LDHs 覆膜于基质表面, 结合两者优势净化含磷污水.

前期研究结果表明^[13-17], ZnAl-LDHs 覆膜改性对原始生物陶粒磷素净化能力的提升幅度最大, 但不同 pH 值及 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比的合成条件对改性基质除磷效果的影响尚不明确; 且已有研究证明, 在合成 LDHs 时, pH 值及 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 金属浓度比的改变会影响 LDHs 层间电荷分布及其层状结构特性, 从而改变其吸附能力^[18-20]. 因此, 为探究不同合成条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响, 完善 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的制备路线, 本次实验分别在 pH 为 11、13 的条件下, 按照 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比分别为 1:1、2:1、3:1 的组合方式, 合成 6 种不同类型的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒基质. 通过对比改性前后生物陶粒的磷素净化实验结果及其统计学分析, 并结合等温吸附及解吸附实验结果, 探寻不同合成条件下生成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的提升能力、影响因素及其作用机制, 以期筛选出具有

最佳除磷效果的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒合成条件.

1 材料与方法

1.1 改性实验方法

1.1.1 原始基质

原始基质为生物陶粒, 购自湖北武汉; 采购的生物陶粒呈球形颗粒状, 灰褐色, 粗糙多微孔, 粒径为 3~5 mm, 堆积密度为 $1.049 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 空隙率为 46.84%, 孔隙率 $\geq 55\%$; 其所含化学元素主要为 Si、O、Al 和 Fe.

1.1.2 改性方式

改性药剂采用金属化合物 ZnCl_2 和 AlCl_3 (固体, 分析纯); 在 pH 为 11、13 条件下, 分别按 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比为 1:1、2:1、3:1 的组合方式, 将 ZnCl_2 与 AlCl_3 混合反应, 利用水热-共沉淀法生成不同类型 ZnAl-LDHs, 并将其覆膜于原始生物陶粒表面, 制备出 6 种不同类型的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒; 其组合方式如表 1 所示. 以制备条件为 pH = 11 时, ZnCl_2 与 AlCl_3 以金属浓度比 1:1 组合合成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒为例, 文中以 ZnAl-LDHs(1:1, pH = 11) 覆膜改性生物陶粒表示.

表 1 生物陶粒基质改性方式
Table 1 Modification methods of bio-ceramic substrates

pH = 11		pH = 13		原始生物陶粒	
基质柱编号	改性方式	基质柱编号	改性方式	基质柱编号	改性方式
1	Zn: Al = 1: 1	4	Zn: Al = 1: 1	7	未改性
2	Zn: Al = 2: 1	5	Zn: Al = 2: 1		
3	Zn: Al = 3: 1	6	Zn: Al = 3: 1		

1.1.3 改性实验操作方法

结合相关文献及前期预实验结果^[15, 17, 21], 采用水热-共沉淀法生成 ZnAl-LDHs, 并对原始生物陶粒基质进行覆膜改性. 以 ZnAl-LDHs(1:1, pH = 11) 覆膜改性生物陶粒为例, 配置 $0.75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2 溶液和 $0.75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AlCl_3 溶液备用; 将 1 000 g 洗净的原始生物陶粒基质置于 6 个装有 1.0 L 蒸馏水的烧杯中, 加热至水温稳定在 80°C 左右, 同时加入配置好的 ZnCl_2 溶液和 AlCl_3 溶液, 并利用 25% 的 NaOH 溶液调节 pH 值, 使其稳定在 11 左右, 持续均匀搅拌 4 h 后取出基质混合物; 而后以 $1\ 000 \sim 1\ 500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心分离 10 min; 用去离子水洗涤分离后的固体基质至清洗水 pH 值呈中性; 最后置于烘箱中烘干 16 h 后取出, 即得 ZnAl-

LDHs(1:1, pH = 11) 覆膜改性生物陶粒. 其它类型 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒操作步骤同上.

1.1.4 原始及改性基质 LDHs 覆膜的表征

基质化学成分: 荷兰 PANalytical 公司生产的 Axios advanced X 射线荧光光谱仪. 基质表现特性: 德国蔡司光学仪器生产的 ULTRA PLUS-43-13 场发射扫描电子显微镜.

1.2 净化实验

1.2.1 供试原水

净化实验小试系统进水采用武汉理工大学西院宿舍区生活污水化粪池出水, 经前期预检测后, 将每次净化实验前所取水样稀释相同倍数得到供试原水. 原水中磷素污染物指标的检测结果如表 2 所示.

表 2 净化实验混合原水水质指标/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Table 2 Concentrations of pollutants/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

主要指标	总磷	溶解性总磷	磷酸盐(以 P 计)
浓度范围	1.660 ~ 1.995	1.575 ~ 1.888	1.308 ~ 1.550
平均值	1.849	1.740	1.317
标准偏差	0.157	0.143	0.262

1.2.2 净化实验装置及运行方式

净化实验装置由 7 根内径为 8 cm 的 PVC 基质柱组成, 每根基质柱高度均为 40 cm. 将 6 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒基质和原始生物陶粒按照表 1 中编号顺序依次填充于不同基质柱中; 基质填充高度为 35 cm, 管顶预留 5 cm 的超高. 整个净化实验系统采用间歇进出水方式, 实验原水由管顶进入基质柱, 管底排出. 水力负荷 $90 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 水力停留时间(HRT) 24 h; 净化实验装置运行时间为 2016 年 10 月至 2017 年 1 月.

1.2.3 分析指标及方法

净化实验中进出水检测指标包括总磷、溶解性总磷及磷酸盐. 总磷和溶解性总磷采用过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法, 磷酸盐采用钼锑抗分光光度法^[22]. 检测仪器为上海美谱达仪器有限公司生产的 UV-1100 紫外分光光度仪.

1.2.4 统计学分析方法

采用 SPSS 22.0 (SPSS Inc, Chicago, USA) 进行统计学分析, 包括单因素方差分析 (One-way analysis of variance)、Levene 齐次性检验和多重比较, 其中多重比较采用 Bonferroni 检验法、双因素重复实验方差分析 (Two-way analysis of variance). 对显著性检验方法所得到的 P 值进行归纳分析, 当 $P < 0.05$ 时, 差异显著; $P < 0.01$ 时, 差异极显著. 采用 CANOCO 4.5 软件进行主成分分析 (PCA) 及冗余分析 (RDA).

1.3 生物陶粒基质磷素等温吸附实验

1.3.1 等温吸附实验

分别对原始生物陶粒及 6 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒进行基质磷素等温吸附实验: 分别准确称取若干份原始和改性生物陶粒各 10 g 置于不同编号的 250 mL 具塞锥形瓶中, 同时加入 100 mL 质量浓度为 0、1、2、4、8、16、32、64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷标准溶液 (KH_2PO_4); 将锥形瓶放入恒温振荡器, 在温度为 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速为 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下振荡 24 h; 测定滤液中磷酸盐平衡浓度; 并根据其浓度变化计算基质对磷酸盐的吸附量.

1.3.2 等温吸附曲线方程拟合

选取 Freundlich、Langmuir 等温吸附方程式对 ZnAl-LDHs 改性前后生物陶粒的磷酸盐等温吸附实验结果进行线性拟合.

对于 Freundlich 方程, 表达式如下:

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (1)$$

式中, c_e 为平衡时溶液中磷酸盐的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 为磷酸盐平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); K_f 为 Freundlich 等温吸附常数; n 为非线性系数.

对于 Langmuir 方程, 表达式如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

式中, q_m 为基质对磷酸盐的最大理论吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数; 其它参数含义同式(1).

1.3.3 解吸附实验

将等温吸附实验结束后的生物陶粒基质用适量去离子水洗涤 2 ~ 3 次, 加入 50 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 50 mL $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液, 在温度 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速 $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 置于恒温振荡器中振荡 24 h. 振荡结束后将锥形瓶中水样静置、过滤, 测定滤液中磷酸盐浓度.

2 结果与讨论

2.1 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的表征

利用场发射扫描电子显微镜分别对原始生物陶粒和各种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒进行表征特性对比分析. 以 $\text{pH} = 13$ 时的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒为例: 图 1 为 $\text{pH} = 13$ 时的 3 种改性生物陶粒及原始生物陶粒的 FE-SEM 图. 由图 1(d) 可见, 原始生物陶粒表面较为光滑, 大部分区域呈凹凸状, 并存在少量孔隙. 与之相比, 不同 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒基质表面形态各不相同, 其覆膜效果也有所差异. 由图 1(a) 可看出, ZnAl-LDHs(1:1) 覆膜改性基质的孔洞结构较为发达, 同时其表面也变得较为粗糙, 并伴有颗粒物质稳固的附于陶粒表面; 从图 1(b) 中可以发现, ZnAl-LDHs(2:1) 覆膜改性基质表面出现了较多呈粉末状的白色附着物, 这与 LDHs 粉末的形态较为接近, 覆膜效果较明显; 而在图 1(c) 中, ZnAl-LDHs(3:1) 覆膜改性基质表面也有许多白色颗粒以及片状透明小颗粒, 表面形态更为复杂. 通过对生物陶粒改性前后 FE-SEM 图的

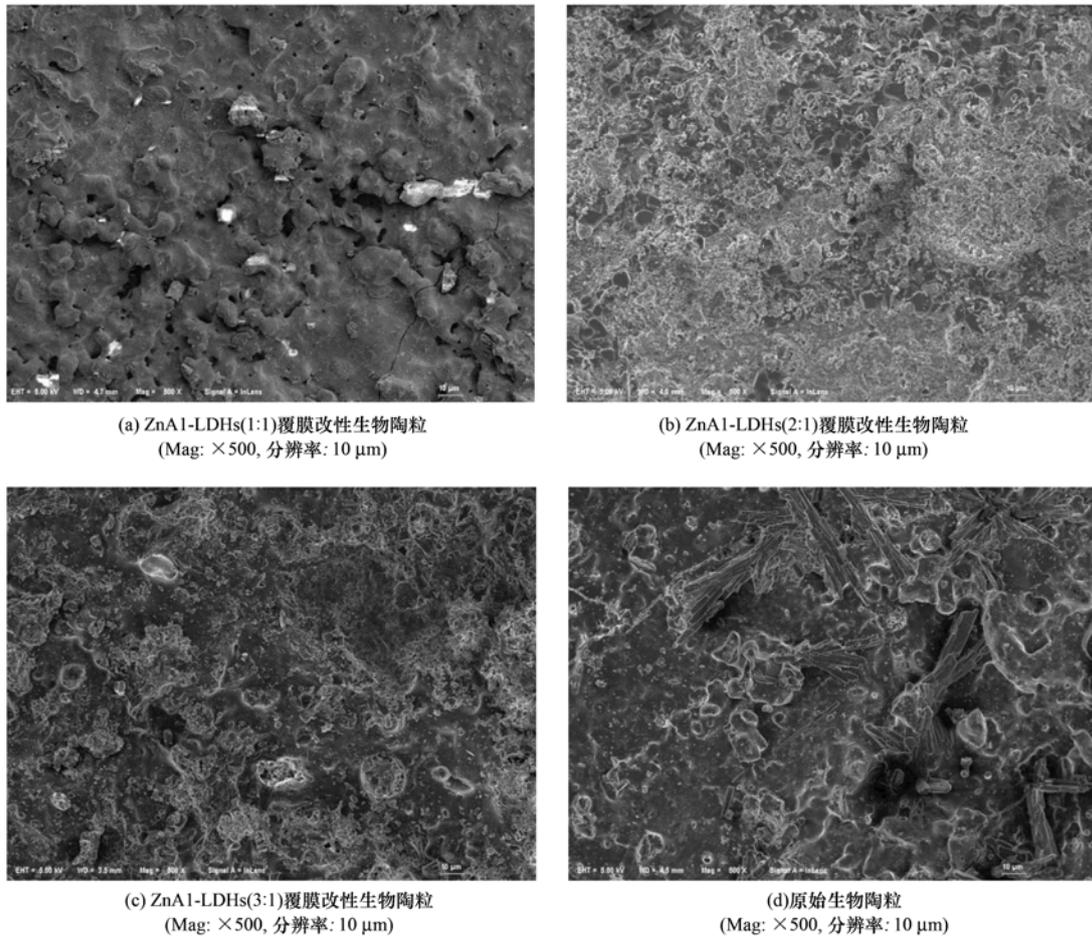


图1 原始及 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒 FE-SEM 图

Fig. 1 FE-SEM images of original and ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates

观测与分析可以发现, ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒表观特性发生了不同程度的改变; 其表观特性的变化与合成 ZnAl-LDHs 时的条件有关。

2.2 改性前后基质化学组成成分的变化

利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对改性前后基质化学组成成分的变化进行分析. 以 pH = 13 时 3 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒及原始生物陶粒的主要化学组成成分为例, 其结果如表 3 所示. 从中可以发现, 改性前后生物陶粒的化学组分发生了明显的变化. 通过 ZnAl-LDHs(1:1、2:1 和 3:1) 覆膜改性, Cl 由原始生物陶粒的未检出分别增加为

0.115%、0.161% 和 0.201%, Cl 质量分数的增量与所投加氯盐的总摩尔量成一定的比例关系; 改性后 ZnO 的质量分数大幅增加, 且改性过程中投加 Zn^{2+} 的比例越高, ZnO 的质量分数增量也越大. 同时, 不同 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比制备的改性生物陶粒中, Al 元素的含量也有所差异, 当 Al^{3+} 占比越高时, ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒中 Al 元素的含量也略高. 综合来看, 利用 Zn 与 Al 的氯化物合成反应生成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒, 相对地改变了特定化学元素的质量分数; 由不同 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的 ZnAl-LDHs 改性生物陶粒化学组

表3 改性前后生物陶粒基质主要化学成分的质量分数/%

Table 3 Mass fractions of main chemical components in bio-ceramic substrates before and after modification/%

基质组分	ZnAl-LDHs (1:1)	ZnAl-LDHs (2:1)	ZnAl-LDHs (3:1)	原始生物陶粒
Al_2O_3	10.766	10.688	10.604	10.720
SiO_2	81.851	82.057	81.900	82.339
K_2O	1.197	1.165	1.188	1.226
Fe_2O_3	3.429	3.327	3.279	3.281
ZnO	0.082	0.200	0.223	0.014
Cl	0.115	0.161	0.201	未检出
烧失量	0.424	0.493	0.614	0.661

分的变化规律可以推断,不同合成方式对改性生物陶粒的化学组分产生了不同程度的影响。

2.3 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对磷素的净化效果

2.3.1 改性基质对总磷的净化效果

原始生物陶粒及各种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对总磷 (TP) 的平均去除率如图 2 所示. 相对于原始生物陶粒对 TP 的平均去除率为 43.15%, 不同改性条件下的 6 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TP 的平均去除率均有所提高. 在 pH = 11 的改性条件下, ZnAl-LDHs (1:1)、ZnAl-LDHs (2:1)、ZnAl-LDHs (3:1) 对 TP 的平均去除率分别为 73.95%、69.43% 和 72.98%; 其中 ZnAl-LDHs (1:1) 对 TP 平均去除率的提升幅度最大, 其相对增幅达到了 70% 以上, 且处理效果稳定; ZnAl-LDHs (2:1) 与 ZnAl-LDHs (3:1) 对 TP 去除率的相对增幅也均超过了 69%. 在 pH = 13 的改性条件下, ZnAl-LDHs (2:1) 对 TP 的平均去除率最高, 为 67.33%, 其次为 ZnAl-LDHs (3:1) 的 64.96%, 而 ZnAl-LDHs (1:1) 对 TP 的平均去除率为 55.54%; 三者相对于原始生物陶粒对 TP 平均去除率的增幅分别达到了 56.04%、50.54% 和 28.71%。

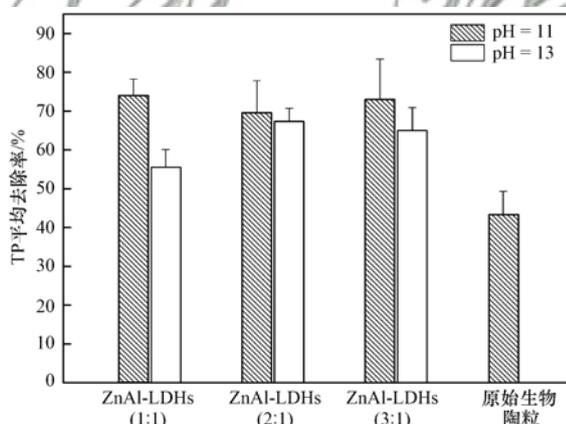


图 2 ZnAl-LDHs 改性前后生物陶粒对 TP 的平均去除率

Fig. 2 Average removal rates of TP with original and ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates

通过对比两组不同 pH 值条件下生成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TP 的去除率可以发现, pH = 11 时的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TP 的去除效果优于 pH = 13 时合成的改性生物陶粒; 在 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比分别为 1:1、2:1 和 3:1 时, pH = 11 的 ZnAl-LDHs 改性生物陶粒对 TP 的平均去除率, 相对于 pH = 13 时分别高出了 18.41%、2.10% 和 8.02%。由此可见, 当改性条件 pH 值为 11 时, ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TP 去除效

果的提升幅度更大, 改性作用也更为明显。

对原始及改性生物陶粒的 TP 去除率进行方差分析, 结果如表 4 所示. 除 ZnAl-LDHs (pH = 13, 1:1) 覆膜改性生物陶粒以外, 其它改性生物陶粒的 TP 平均去除率相对于原始基质差异, 均极显著 ($P < 0.01$), 即原始生物陶粒通过 ZnAl-LDHs 覆膜改性能有效提高对 TP 的去除效果, 这与前期研究中^[15]ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TP 去除效果优良的结论一致. 由此可见, 合适的 pH 值及 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比能使 ZnAl-LDHs 有效附着于生物陶粒表面, 达到增强其对 TP 的净化能力的目的。

表 4 改性前后生物陶粒基质的单因素方差分析¹⁾

Table 4 ANOVA analysis of removal rates for TP, TDP, and SRP with different modified bio-ceramic substrates

基质种类	总磷	溶解性总磷	磷酸盐
1	0.000**	0.000**	0.000**
2	0.000**	0.000**	0.000**
3	0.000**	0.000**	0.000**
4	0.042*	0.004**	0.068
5	0.000**	0.000**	0.000**
6	0.000**	0.000**	0.000**

1) * 表示 $P < 0.05$, 显著, ** 表示 $P < 0.01$, 极显著, 下同

进一步同时考虑 pH 值和 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比这两个因素的影响, 对 6 种改性基质的 TP 净化效果进行双因素方差分析, 其结果如表 5 所示. 其中因素 pH 值以及 pH 值 \times (Zn^{2+}/Al^{3+}) 金属浓度比对 TP 的去除具有极显著差异; 而对于因素 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比, 3 种不同 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比对 TP 的去除效果不具有显著性差异. 综合净化实验数据可以推断, 不同 pH 值是影响 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒 TP 净化能力的主要因素; 同时, pH 值和 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的共同作用对 TP 净化效果的影响较大。

表 5 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对总磷、溶解性总磷、磷酸盐平均去除率的双因素方差分析

Table 5 Two way ANOVA analysis of removal rates for TP, TDP, and SRP with ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates

来源	总磷	溶解性总磷	磷酸盐
pH 值	0.000**	0.002**	0.000**
Zn^{2+}/Al^{3+}	0.203	0.696	0.460
pH 值 \times (Zn^{2+}/Al^{3+})	0.009**	0.016*	0.009**

2.3.2 改性基质对溶解性总磷的净化效果

原始及各种改性生物陶粒基质对溶解性总磷 (TDP) 的平均去除率如图 3 所示. 原始生物陶粒对 TDP 的平均去除率仅为 42.08%, 6 种 ZnAl-LDHs

覆膜改性生物陶粒对 TDP 的净化效果提升幅度规律与其对 TP 的相类似. 在 pH = 11 的改性条件下, ZnAl-LDHs(1:1)、ZnAl-LDHs(2:1)、ZnAl-LDHs(3:1)覆膜改性生物陶粒对 TDP 的平均去除率分别为 75.93%、69.98% 和 71.46%, 三者对 TDP 的平均去除率相对增幅达到了 80.44%、66.30% 和 69.82%; 其中 ZnAl-LDHs(1:1)对 TDP 的去除效果最好, 且净化效果稳定. 在 pH = 13 的条件下, ZnAl-LDHs(1:1)、ZnAl-LDHs(2:1)、ZnAl-LDHs(3:1)对 TDP 的平均去除率分别为 58.51%、68.48% 和 67.20%. 与 pH = 11 时不同的是, ZnAl-LDHs(pH = 13, 1:1)对 TDP 平均去除率的相对增幅仅为 39.04%; 这可能是因为 pH 值的不同影响了覆膜效果以及 ZnAl-LDHs 的晶体结构, 从而导致其对 TDP 的去除率相对较低. 而 ZnAl-LDHs(2:1)、ZnAl-LDHs(3:1)对 TDP 平均去除率的相对增幅仍然达到了 60% 以上, 由此可见, Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的改变会对两种 pH 值条件下的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒产生不同的影响; pH = 13 时, 提高 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比能在一定程度上提升了 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TDP 的净化效果.

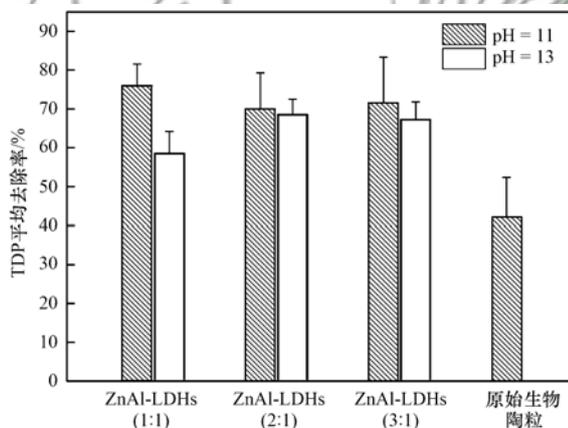


图3 ZnAl-LDHs 改性前后生物陶粒对 TDP 的平均去除率

Fig. 3 Average removal rates of TDP with original and ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates

将 6 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的 TDP 去除率与原始生物陶粒 TDP 去除率进行单因素方差分析(表 4)可以发现, 所有类型的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的 TDP 平均去除率相对于原始基质差异均极显著($P < 0.01$), 说明 ZnAl-LDHs 覆膜改性能有效提高生物陶粒对 TDP 的去除效果. 将 6 种改性基质对 TDP 的净化效果进行双因素重复实验方差分析(表 5), 结果表明, pH 值对 TDP 的去除影响极显著($P < 0.01$), pH 值 \times (Zn^{2+}/Al^{3+}) 金

属浓度比则具有显著性差异($P < 0.05$), 说明 pH 值依旧是 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒 TDP 净化能力的主要影响因素, 而 pH 值与 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的协同作用在一定程度上对改性生物陶粒的 TDP 净化能力产生影响.

前期研究已证明^[15], ZnAl-LDHs 覆膜增加了生物陶粒的比表面积与孔隙率, 从而提高其对 TDP 的吸附效果; 同时 ZnAl-LDHs 覆膜增加了生物陶粒中锌铝氧化物的前驱体, 有利于溶解性的磷向不溶性磷的转化. 结合 TDP 的净化实验数据及其方差分析可进一步发现, pH 值的改变也应影响 ZnAl-LDHs 的结构以及覆膜效果, 从而对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的 TDP 去除效果产生影响.

2.3.3 改性基质对磷酸盐的净化效果

各改性生物陶粒及原始生物陶粒对磷酸盐(SRP)的平均去除率如图 4 所示. 与 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 TP、TDP 净化效果的提升幅度规律相类似, 6 种不同类型的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 SRP 的平均去除率均有所提高. 原始生物陶粒对 SRP 的平均去除率为 36.39%, 在 pH = 11 的改性条件下, ZnAl-LDHs(1:1)对 SRP 的平均去除率最高, 达到了 72.79%, 相对于原始生物陶粒平均去除率的增幅高达 100%; ZnAl-LDHs(2:1)与 ZnAl-LDHs(3:1)对 SRP 的平均去除率相差不大, 分别为 66.93% 和 67.86%, 相对原始生物陶粒的增幅分别达到了 83.92% 和 86.48%. 在 pH = 13 的改性条件下, ZnAl-LDHs(2:1)对 SRP 的平均去除率最高, 为 61.81%, 相对增幅接近 70%; ZnAl-LDHs(1:1)对 SRP 净化效果提升幅度相对较低, 其平均去除率为 48.78%; ZnAl-LDHs(3:1)对 SRP 的

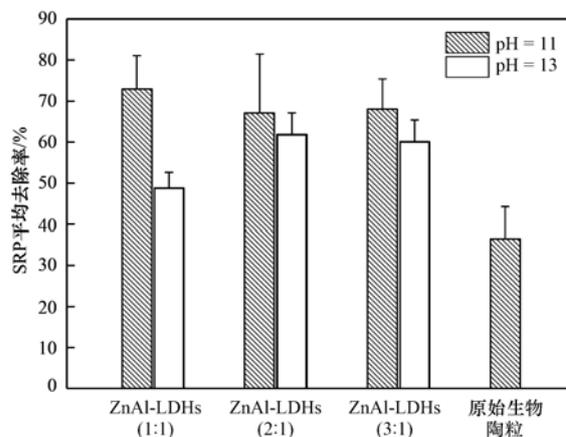


图4 ZnAl-LDHs 改性前后生物陶粒对 SRP 的平均去除率

Fig. 4 Average removal rates of SRP with original and ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates

平均去除率为 60.05%，相对原始生物陶粒的增幅为 65.02%。

通过单因素方差分析(表 4)可以发现,除 ZnAl-LDHs(pH = 13, 1:1)的 SRP 平均去除率相对于原始生物陶粒差异不显著外,其它各种改性生物陶粒的 SRP 平均去除率相对于原始生物陶粒差异极显著($P < 0.01$),说明 ZnAl-LDHs 覆膜改性的方式能有效提高生物陶粒对 SRP 的去除效果,但不同反应条件生成的改性基质对 SRP 净化效果的提升程度不同. 6 种改性基质相对于原始基质的 SRP 净化效果双因素方差分析如表 5 所示. 同 TP、TDP 类似, pH 值和 pH 值 \times (Zn^{2+}/Al^{3+}) 金属浓度比对 SRP 的去除影响极显著($P < 0.01$),说明 pH 值依旧是 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒 SRP 净化能力的主要影响因素,而在相同 pH 值情况下, Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的改变对改性生物陶粒 SRP 的净

化效果无显著性差异.

2.4 磷酸盐的吸附实验研究

2.4.1 基质对磷酸盐的等温吸附实验

为研究原始及不同改性生物陶粒对磷酸盐的吸附特性,对 6 种改性基质及原始基质进行等温吸附实验. 原始及不同 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒等温吸附实验拟合方程的相关参数如表 6 所示.

从表 6 可以发现,原始生物陶粒的两种等温吸附拟合方程的相关系数均达到了 0.99;而在不同改性条件下生成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒, Freundlich 方程的相关系数较 Langmuir 方程的更高,均达到了 0.96 以上,说明 Freundlich 方程能够更好地描述 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的吸附特性; ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对磷酸盐的吸附类型趋向于多层吸附,而原始生物陶粒更符合单层吸附特性.

表 6 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒和原始生物陶粒等温吸附参数

Table 6 Adsorption isotherm parameters of original and ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates

基质种类	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	R^2	K_f	$1/n$	R^2	K_L	q_m
ZnAl(1:1), pH = 11	0.973 6	62.531 6	0.518 5	0.943 9	0.407 1	217.391 3
ZnAl(2:1), pH = 11	0.997 3	48.842 7	0.558 7	0.954 3	2.028 6	140.845 1
ZnAl(3:1), pH = 11	0.995 5	60.715 6	0.567 1	0.968 8	1.806 5	178.571 4
ZnAl(1:1), pH = 13	0.982 4	41.591 0	0.267 0	0.911 9	0.307 1	88.495 6
ZnAl(2:1), pH = 13	0.967 2	37.428 3	0.175 0	0.938 9	0.486 5	79.363 1
ZnAl(3:1), pH = 13	0.982 3	29.621 0	0.194 9	0.924 5	0.458 2	72.992 7
原始生物陶粒	0.998 5	10.485 8	0.917 1	0.999 5	0.051 8	60.241 0

在 Freundlich 方程中,等温吸附常数 K_f 和 n 值的大小可用来近似判断吸附反应的吸附容量及难易程度. 当 $1/n$ 小于 1.0 时,磷酸盐易于被吸附;原始基质 $1/n$ 值最大,从侧面说明 ZnAl-LDHs 改性后增强了生物陶粒的吸附性能. K_f 值代表吸附能力的大小, K_f 值越大,基质对磷的吸附容量越大^[19];从表 6 中的 K_f 值大小可以判断,相对于原始基质, ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的吸附容量均有不同程度的提升;同时,从 Langmuir 拟合方程中 q_m 值也可得到类似结论.

根据 K_f 值大小排序, pH = 11 时的各生物陶粒吸附容量大小排序为 ZnAl-LDHs(1:1) > ZnAl-LDHs(3:1) > ZnAl-LDHs(2:1) > 原始生物陶粒; pH = 13 时各生物陶粒的吸附容量大小排序为 ZnAl-LDHs(1:1) > ZnAl-LDHs(2:1) > ZnAl-LDHs(3:1) > 原始生物陶粒,这与 Langmuir 拟合方程中得到的最大理论吸附量排序相一致,也与不同 pH 值及 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比合成条件下生成的不同改性

生物陶粒对磷素的净化效果基本保持一致.

值得注意的是, pH = 11 的改性条件下,改性生物陶粒 K_f 值相较于 pH = 13 时的更高;同时通过对 Langmuir 拟合方程中 q_m 值进行分析也可发现, pH = 11 改性条件下的改性生物陶粒最大理论吸附量也均高于 pH = 13 的改性生物陶粒,其中 ZnAl-LDHs(pH = 11, 1:1)的最大理论吸附量达到了原始生物陶粒的 3 倍,同时也是 ZnAl-LDHs(pH = 13, 1:1)的 2 倍以上,这与净化实验中各基质对磷酸盐的去除效果相对应. 另外, pH = 13 时不同 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的改性生物陶粒最大理论吸附量提升幅度较低且相差不大,这也从侧面证明了 pH 值对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒磷酸盐吸附能力的影响较大.

2.4.2 原始及改性生物陶粒解吸附实验

考虑到净化实验中原水磷酸盐浓度为 1.308 ~ 1.550 $mg \cdot L^{-1}$,为更好了解各基质对磷酸盐的吸附解吸附性能,选取在吸附实验中磷酸盐初始质量浓

度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附实验结束后的原始及不同改性生物陶粒进行解吸附实验, 并对实验数据进行分析; 各基质的解吸率如表 7 所示. 从中可明显发现, 在 $\text{pH} = 11$ 条件下合成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对磷酸盐的解吸率普遍低

于 $\text{pH} = 13$ 的改性基质, 同时也低于原始基质, 说明 $\text{pH} = 11$ 的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒与磷酸盐吸附结合更为紧密, 尤其是 ZnAl-LDHs ($\text{pH} = 11$, 1:1) 的解吸率不到 30%, 磷酸盐在净化过程中不易析出.

表 7 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒和原始生物陶粒对磷酸盐的解吸率/%

Table 7 Desorption rates of phosphate by original and ZnAl-LDHs modified bio-ceramic substrates/%

吸附实验磷酸盐 初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	不同类型生物陶粒解吸率						原始基质
	$\text{pH} = 11$, 1:1	$\text{pH} = 11$, 2:1	$\text{pH} = 11$, 3:1	$\text{pH} = 13$, 1:1	$\text{pH} = 13$, 2:1	$\text{pH} = 13$, 3:1	
1	27.32	35.75	39.20	81.15	58.03	38.19	51.40
2	22.86	45.96	21.45	99.29	97.12	48.57	46.82

2.5 不同合成条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响因素分析

2.5.1 不同金属浓度比的影响

合成 ZnAl-LDHs 的 pH 值相同时, 不同 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比的改性生物陶粒相对于原始生物陶粒, 对 TP、TDP、SRP 的平均去除率均有较大幅度的提升.

合成 pH 值为 11 时, 对 3 种磷素的净化效果提升幅度由大到小排列均为 ZnAl-LDHs (1:1) > ZnAl-LDHs (3:1) > ZnAl-LDHs (2:1); 在等温吸附实验中, 3 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对磷酸盐的吸附容量及最大理论吸附量的提升规律也与净化实验相一致, 由此可推断改性生物陶粒除磷效果的提升主要源于其对 SRP 吸附性能的提升. 另外, 本实验中的 ZnAl-LDHs ($\text{pH} = 11$, 3:1) 改性生物陶粒对磷素的净化效果以及吸附容量相对 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比为 2:1 时略有提高, 表明当 Zn^{2+} 浓度增加时 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对 SRP 的吸附能力也能得到一定程度的提升, 因为其表面增加了 Zn 系副产物专属吸附的缘故. 由表 3 可知, 当 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 比例提高时, 改性生物陶粒中 Zn 元素的质量分数成比例增加, 而 ZnAl-LDHs (3:1) 覆膜改性生物陶粒中的 Zn 浓度最高, 其表面存在的 $\equiv\text{ZnOH}$ 基团, 可与溶液中的磷酸根产生专属吸附, 生成表面配位络合物^[23], 从而 Zn 元素质量分数的增加在一定程度上也可提高 ZnAl-LDHs 覆膜生物陶粒对磷酸盐的吸附能力.

合成 pH 值为 13 时, 随着 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比的提高, 吸附容量及最大理论吸附量均有所降低, 说明 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比也会影响改性生物陶粒对磷酸盐的吸附去除; 较低的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比有利于 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对磷酸盐的吸附. 由于 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 离子半径的差异较

大, 随着 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比的增加, ZnAl-LDHs 内部的氢氧化物层状网络扭曲变形引起结晶度的降低^[24]; 同时, 由于 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比对 ZnAl-LDHs 的层板电荷密度具有一定的影响, 而以静电作用吸附磷酸根的 ZnAl-LDHs, 其吸附能力随着层板正电荷密度增大而增强^[25], 因而当 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比为 1:1 时, ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒表面氢氧化物层板间的电荷密度较高, 静电作用较强, 因此更容易吸附磷酸根离子. 在陆英等^[26]的报道中也指出 ZnAl-LDHs 中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 金属浓度比的降低能够增加其层板的带正电性, 从而有利于磷酸根离子的吸附.

值得注意的是, 合成 pH 值为 13 时的 3 种 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒相对于原始生物陶粒, 对磷酸盐吸附性能的提升幅度并不高, 且提升幅度的规律与净化实验结果并不一致, 这表明磷酸盐吸附能力变化的影响并非是改性生物陶粒对磷素净化效果提升的唯一因素. ZnAl-LDHs 覆膜改性提高生物陶粒除磷能力的净化机制主要集中于化学吸附、物理吸附、物理拦截作用以及微生物作用^[27]; 净化实验中 ZnAl-LDHs ($\text{pH} = 13$, 2:1) 改性生物陶粒对 3 种磷素的净化效果最好, 而从图 1 中也可看出该改性生物陶粒表面粗糙多孔, 更有利于对颗粒态磷的物理拦截作用. 除此以外, 通过 ZnAl-LDHs 改性后的生物陶粒也为微生物提供了更多的附着环境, 改性所增加的金属元素在一定浓度范围对微生物具有促进作用. 有报道指出^[28], Zn 是乙酸脱氢酶、RNA 和 DNA 聚合酶的组分, 是微生物生长所需的微量元素, 适量的 Zn^{2+} 可以促进微生物生长. 张卫娟等^[29]发现一定量的 Zn 元素在一定范围内有利于增加群落的丰富度和功能多样性. 综上分析, $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 比例不同程度地影响了 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的化学吸附能力、物理拦截能力和微

生物生长等方面。

2.5.2 不同 pH 值的影响

结合本实验中的净化实验结果及等温吸附实验数据可以发现,两种不同 pH 值对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的磷素净化效果有着较大影响, pH 值对 3 种磷素净化效果的影响均有极显著性差异。其中 $Zn^{2+}/Al^{3+} = 1:1$ 时,两种不同 pH 值条件下合成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒,对 TP、TDP、SRP 的平均去除率相差 18.41%、17.42% 和 24.02%。对 6 种改性基质的 Freundlich 与 Langmuir 等温吸附方程各参数的分析也可发现, pH 值的不同明显影响了 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的吸附性能: Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比相同时, ZnAl-LDHs (pH = 11) 的吸附容量比 ZnAl-LDHs (pH = 13) 高出了 50.35% ~ 104.97%, 最大理论吸附量高出了 121.06% ~ 145.65%。由此可见, pH = 11 条件下合成的改性生物陶粒具有更为优异的除磷效果。

不同改性基质对磷素净化效果提升幅度的差异应与 ZnAl-LDHs 的形态结构以及基质覆膜效果有关,而合成时的 pH 值对 ZnAl-LDHs 形态、孔隙结构和化学组成起着至关重要的作用^[30],进而影响其对磷酸盐的吸附特性。由于 ZnAl-LDHs 是在高 pH 值条件下发生 Zn^{2+}/Al^{3+} 离子共沉淀所产生的化合物^[31],在一定范围内高 pH 值应有利于 ZnAl-LDHs 晶体的生长; Meng 等^[32]研究 ZnAl-LDHs 合成条件时发现, pH 值从 8 增加到 10 的过程中,较高的 pH 更有利于 LDHs 晶体生长。但是 $Zn(OH)_2$ 与 $Al(OH)_3$ 属于两性氢氧化物,当 pH 过高时溶液中部分 Zn^{2+} 及 Al^{3+} 形成多种水合金属离子,不利于 ZnAl-LDHs 在生物陶粒表面的附着。朱洪涛等^[33]同样指出当 pH 太高时容易得到其它相产物,使得水滑石结晶度降低。除此以外, Klopogge 等^[20]在 pH 值变化范围为 9 ~ 12 的情况下,通过共

沉淀法能够制备出具有典型水滑石层状结构的 ZnAl-LDHs,但 pH 值过高会降低 ZnAl-LDHs 的热稳定性, ZnAl-LDHs 中 Zn/Al 的浓度比也会受到 pH 的影响。本实验中, ZnAl-LDHs 由于吸附及静电引力等作用附着于生物陶粒表面,因而当 pH = 11 时, ZnAl-LDHs 的结晶度高,稳定性强,使得 ZnAl-LDHs (pH = 11) 可以更稳定的附着于生物陶粒表面,有效改变生物陶粒表面的理化性质,更有利于磷素的吸附与去除。

2.5.3 不同类型改性生物陶粒除磷效果影响因素主成分分析及冗余分析

为进一步分析合成过程中, pH 值和 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的相互关系及其两者对除磷效果的影响,利用 CANOCO 4.5 软件对净化实验中不同类型 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒以及原始生物陶粒的 3 种磷素净化效果进行主成分分析 (PCA),如图 5 (a) 所示。其中, PC1 的贡献率为 99.3%,说明 PC1 可以很好地反映多指标信息,即不同改性条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物除磷效果的影响。相同 pH 值合成条件的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒间距小,明显集中在一起,而不同 pH 值合成条件所对应的样本点距离较远,说明相对于 Zn^{2+}/Al^{3+} 浓度比, pH 值的改变对改性基质除磷的影响更为重要;且 pH 值为 11 时 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒受 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比影响较小。通过 ZnAl-LDHs (pH = 11, 1:1) 在 TP、TDP 和 SRP 方向上对应的投影点也表明, ZnAl-LDHs (pH = 11, 1:1) 具有最好的磷素净化效果;这与前述净化实验的结果相同。

对在不同改性条件下生成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的 TP、TDP、SRP 平均去除率进行中心标准化并校正(蒙特卡洛置换检验),提取第一与第二坐标轴信息, RDA1 和 RDA2 对方差的解释率

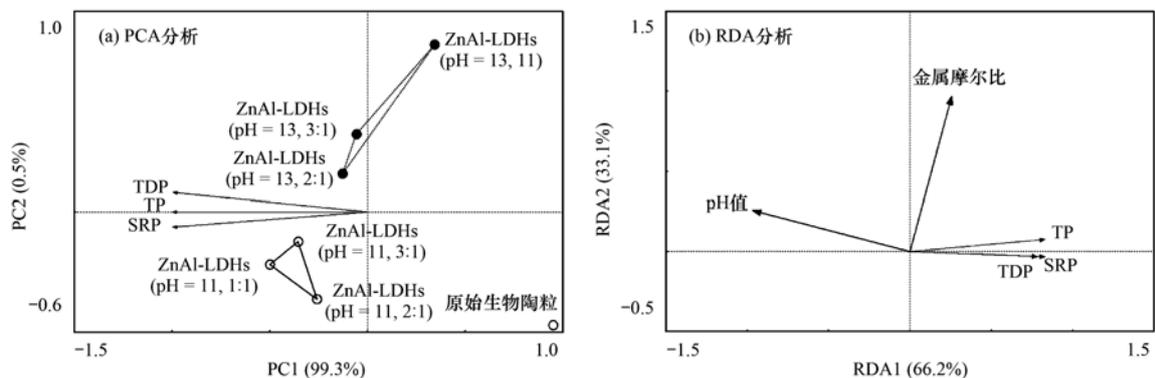


图 5 不同类型 ZnAl-LDHs 改性生物陶粒除磷效果 PCA 与 RDA 分析

Fig. 5 PCA and RDA biplots for comprehensive evaluation on the treatment efficiencies of all tested substrates

分别为 66.2% 和 33.1%, 从而形成冗余分析 (RDA)^[34], 如图 5(b) 所示. 图中箭头连线的夹角代表两者之间相关性大小, 夹角越小相关性越高; 通过图 5(b) 可以发现不同合成条件与 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果之间的关系, 即 TP、TDP、SRP 与合成条件中 pH 值呈高度负相关关系, 而与 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比的相关性不大, 说明合成条件中的 pH 值是影响与 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的决定性因子; 这也与前文中对除磷效果影响因素的分析保持一致.

3 结论

(1) 2 种 pH 值及 3 种 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比条件下合成的 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒对磷素的净化效果各异; 其中 ZnAl-LDHs (pH = 11, 1:1) 改性生物陶粒对生活污水中磷素的净化效果最好, 相对于原始生物陶粒, 其对 TP、TDP、SRP 的提升幅度均超过 70%.

(2) Freundlich 方程能够更好地描述 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的吸附特性; ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒的最大理论吸附量均较原始基质有不同程度提升; 在 pH = 11 条件下合成的改性生物陶粒对磷酸盐的解吸率普遍低于 pH = 13 时的改性基质. 在一定条件下, Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比越低时, ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒更容易吸附磷酸根离子, 吸附性能越好.

(3) 改性时的 pH 值是 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果提升的主要影响因素, 而在相同 pH 值时, 不同的 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比也会对除磷效果产生一定的影响. 综合来看, 可以选择 pH = 11、 Zn^{2+}/Al^{3+} 金属浓度比为 1:1 的合成条件对生物陶粒进行 ZnAl-LDHs 覆膜改性, 以增强生物陶粒基质净化磷素的能力.

参考文献:

- [1] 刘毅, 陈吉宁. 中国磷循环系统的物质流分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(2): 238-242.
Liu Y, Chen J N. Substance flow analysis of phosphorus cycle system in China[J]. China Environmental Science, 2006, 26(2): 238-242.
- [2] 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 等. 中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1376-1382.
Ma D C, Hu S Y, Chen D J, et al. Change traits of phosphorous consumption structure in China and their effects on environmental phosphorous loads[J]. Environmental Science, 2012, 33(4): 1376-1382.
- [3] 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 等. 合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1718-1726.
Li R Z, Liu K F, Qian J, et al. Nitrogen and phosphate pollution characteristics and eutrophication evaluation for typical urban landscape waters in Hefei city [J]. Environmental Science, 2014, 35(5): 1718-1726.
- [4] 张纪蓉, 普晓晶. 污水除磷技术的研究进展[J]. 能源与环境, 2014, (4): 74-75, 78.
- [5] 卢少勇, 金相灿, 余刚. 人工湿地的磷去除机理[J]. 生态环境, 2006, 15(2): 391-396.
Lu S Y, Jin X C, Yu G. Phosphorus removal mechanism of constructed wetland [J]. Ecology and Environment, 2006, 15(2): 391-396.
- [6] 张翔凌. 人工湿地中基质的使用现状与研究进展[J]. 市政技术, 2008, 26(3): 213-215, 226.
Zhang X L. Applied status and research development of media in artificial wetland [J]. Municipal Engineering Technology, 2008, 26(3): 213-215, 226.
- [7] 刘慎坦, 王国芳, 谢祥峰, 等. 不同基质对人工湿地脱氮效果和硝化及反硝化细菌分布的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2011, 41(2): 400-405.
Liu S T, Wang G F, Xie X F, et al. Effect of matrix on denitrification efficiency and distribution of nitrifying and denitrifying bacteria in constructed wetlands [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2011, 41(2): 400-405.
- [8] 刘树元, 阎百兴, 王莉霞. 潜流人工湿地中氮磷污染物净化的分层效应研究[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 723-728.
Liu S Y, Yan B X, Wang L X. Segregation effect of purification for nitrogen and phosphate pollution in the subsurface flow constructed wetlands [J]. Environmental Science, 2011, 32(3): 723-728.
- [9] Kuzawa K, Jung Y J, Kiso Y, et al. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent [J]. Chemosphere, 2006, 62(1): 45-52.
- [10] He H M, Kang H L, Ma S L, et al. High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(1): 225-231.
- [11] Yang K, Yan L G, Yang Y M, et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 124: 36-42.
- [12] 孙金陆, 甄卫军, 李进. LDHs 材料的结构、性质及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 610-616.
Sun J L, Zhen W J, Li J. Structure, properties and applications of LDHs [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(3): 610-616.
- [13] 张翔凌, 陈巧珍, 陈俊杰, 等. 层状双金属氢氧化物覆膜改性人工湿地无烟煤基质除磷[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2239-2244.
Zhang X L, Chen Q Z, Chen J J, et al. Removal rates of phosphorus by modified anthracite substrates coated with different layered double hydroxides reacted by different metal compounds in vertical-flow constructed wetlands [J]. China Environmental Science, 2014, 34(9): 2239-2244.
- [14] 张翔凌, 陈俊杰, 郭露, 等. 垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性

- 沸石基质强化除磷效果及其机制[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4553-4559.
- Zhang X L, Chen J J, Guo L, *et al.* Analysis on the removal efficiency and mechanisms of phosphorus by modified zeolites substrates coated with LDHs reacted by different metal compounds in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4553-4559.
- [15] 郭露, 张翔凌, 陈巧珍, 等. 人工湿地常用生物陶粒基质 LDHs 覆膜改性及其除磷效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(9): 2840-2849.
- Guo L, Zhang X L, Chen Q Z, *et al.* Removal of phosphorus by the modified biological ceramics coated with different layered double hydroxides in constructed wetlands [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(9): 2840-2849.
- [16] Zhang X L, Chen Q Z, Guo L, *et al.* Effects of varying particle sizes and different types of LDH-modified anthracite in simulated test columns for phosphorous removal[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, **12**(6): 6788-6800.
- [17] Zhang X L, Guo L, Huang H L, *et al.* Removal of phosphorus by the core-shell bio-ceramic/Zn-layered double hydroxides (LDHs) composites for municipal wastewater treatment in constructed rapid infiltration system[J]. *Water Research*, 2016, **96**: 280-291.
- [18] Ma R Z, Liang J B, Liu X H, *et al.* General insights into structural evolution of layered double hydroxide: underlying aspects in topochemical transformation from brucite to layered double hydroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(48): 19915-19921.
- [19] Das J, Patra B S, Baliarsingh N, *et al.* Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2006, **32**(3-4): 252-260.
- [20] Klopogge J T, Hickey L, Frost R L. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydroxaltes[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(11): 4047-4057.
- [21] Theiss F L, Ayoko G A, Frost R L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods—A review [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **383**: 200-213.
- [22] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [23] 王卫东, 郝瑞霞, 张晓娟, 等. 高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(2): 572-579.
- Wang W D, Hao R X, Zhang X X, *et al.* Preparation and phosphorus removal mechanism of highly efficient phosphorus adsorbent Mg/Al-LDO [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(2): 572-579.
- [24] Ahmed A A A, Talib Z A, Hussein M Z B, *et al.* Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: preparation, characterization, optical and dielectric properties[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **191**: 271-278.
- [25] Lv L, He J, Wei M, *et al.* Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **133**(1-3): 119-128.
- [26] 陆英, 程翔, 邢波, 等. 尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2868-2874.
- Lu Y, Cheng X, Xing B, *et al.* Influence of reaction time of urea hydrolysis-based co-precipitation on the structure of ZnAl layered double hydroxides and the phosphate adsorption [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2868-2874.
- [27] 张翔凌, 刘小婷, 徐璐, 等. 垂直流人工湿地 MgFe-LDHs 覆膜改性基质净化效果研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(8): 1407-1412.
- Zhang X L, Liu X T, Xu L, *et al.* Purification effect of vertical flow constructed wetlands using modified substrates coated by MgFe-LDHs [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(8): 1407-1412.
- [28] 贾利涛, 陈洪波, 李小明, 等. Zn^{2+} 对 SBR 单级好氧模式生物除磷性能的影响[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(9): 2266-2272.
- Jia L T, Chen H B, Li X M, *et al.* Effect of Zn^{2+} on biological phosphorus removal performance in single-stage oxic sequencing batch reactor [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(9): 2266-2272.
- [29] 张卫娟, 谷洁, 刘强, 等. 重金属 Zn 对猪粪堆肥过程中微生物群落的影响[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(10): 2260-2267.
- Zhang W J, Gu J, Liu Q, *et al.* Effects of heavy metal Zn on microbial community during pig manure composting [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(10): 2260-2267.
- [30] Wang Q, Tay H H, Guo Z H, *et al.* Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al- CO_3 hydroxaltes by tuning the synthesis pH and the CO_2 capture capacity [J]. *Applied Clay Science*, 2012, **55**: 18-26.
- [31] Boclair J W, Braterman P S. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, **11**(2): 298-302.
- [32] Meng Z L, Zhang Y H, Zhang Q, *et al.* Novel synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from zinc hydroxide [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **396**: 799-803.
- [33] 朱洪涛, 段宇, 付荔. 水滑石类材料的合成方法及其影响因素[J]. 河南化工, 2011, **28**(21): 21-24.
- Zhu H T, Duan Y, Fu L, *et al.* Synthesis method and its influence factors of layered double hydroxides [J]. *Henan Chemical Industry*, 2011, **28**(21): 21-24.
- [34] 魏佳明, 崔丽娟, 李伟, 等. 表流湿地细菌群落结构特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(11): 4357-4365.
- Wei J M, Cui L J, Li W, *et al.* Characteristics of bacterial communities in surface-flow constructed wetlands [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4357-4365.

CONTENTS

Estimation of Fine Particle (PM _{2.5}) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in PM _{2.5} in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in PM _{2.5} in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a MnFe ₂ O ₄ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N ₂ O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO ₂ and N ₂ O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO ₂ Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism Between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of PM _{2.5} Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)