

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

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

2010~2015年我国水泥工业 NO _x 排放清单及排放特征	蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)
兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM _{2.5} 浓度贡献	郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)
北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征	杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)
郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)
菏泽市冬季 PM _{2.5} 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征	孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)
我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征	温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)
嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单	郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)
上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险	盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)
SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征	杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)
太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应	石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)
巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析	胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)
蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响	彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)
三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响	陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)
纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响	白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)
澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ ¹⁵ N 空间差异及成因分析	唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)
潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律	耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)
蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素	张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)
典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算	熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)
农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响	李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)
城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征	刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)
不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响	葛德, 张守红 (5015)
四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用	王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)
厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用	卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)
光助-二茂铁/H ₂ O ₂ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶	张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)
基于同位素技术的短程硝化过程 N ₂ O 产生途径	杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)
基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响	安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)
厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行	于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)
污水处理厂 SNAD 工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)
盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学	唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)
中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性	张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)
碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N ₂ O 释放的冲击影响	付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)
污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析	房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)
重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析	伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)
韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布	刘佳, 丁洋, 祁士华, 瞿程凯 (5127)
有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源	杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)
纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH	姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)
株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征	申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)
生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响	王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)
生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响	俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)
颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响	郭毅轩, 赵秀兰 (5180)
施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响	曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)
不同水稻品种对重金属的积累特性	林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)
芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤	曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)
三峡库区典型河流水-气界面 CO ₂ 通量日变化观测及其影响因素分析	罗佳宸, 李思悦 (5217)
富营养化湖区 CH ₄ 排放特征及其影响因素	商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)
短期放牧对半干旱草地生态系统 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)
覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响	罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)
臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展	冯兆忠, 袁相洋 (5257)
地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展	杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)
污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素	张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)
《环境科学》征订启事 (4848) 《环境科学》征稿简则 (4990) 信息 (5188, 5216, 5236)	

四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用

王丹赫¹, 张宏华^{2*}, 林建伟^{1*}, 詹艳慧¹, 何思琪¹, 梁舒静¹, 汲雨¹, 奚秀清¹

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310032)

摘要: 研究了四氧化三铁(Fe_3O_4)改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附特征, 并通过形态分级提取法研究了改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附磷后的形态分布特征. 结果表明, 与准一级和准二级动力学模型相比, Elovich 模型更适合用于描述未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程. 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的等温吸附实验数据可以采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型进行描述. 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力随着 pH 值的增加而下降, 且水中共存的阳离子会促进底泥对磷酸盐的吸附, 促进作用的大小排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 而水中共存的 HCO_3^- 会抑制底泥对磷酸盐的吸附. 未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的机制包括静电吸引作用和配位体交换作用, 而改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石则主要依靠配位体交换作用吸附去除水中的磷酸盐. 改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显优于未改良底泥, 并且前者的磷释放风险低于后者. 改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附磷酸盐后将近 49.4% 的磷会以潜在可移动态磷形式存在, 需要及时采用外加磁场作用将 Fe_3O_4 改性沸石从底泥中移出, 以消除 Fe_3O_4 改性沸石上磷发生再次释放的风险. 以上的研究结果初步显示, Fe_3O_4 改性沸石适合作为一种底泥改良剂用于河道内源磷释放的控制.

关键词: 底泥; 四氧化三铁改性沸石; 改良; 磷酸盐; 吸附

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5024-12 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201803168

Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite

WANG Dan-he¹, ZHANG Hong-hua^{2*}, LIN Jian-wei^{1*}, ZHAN Yan-hui¹, HE Si-qi¹, LIANG Shu-jing¹, JI Yu¹, XI Xiu-qing¹

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Understanding the characteristics of phosphate adsorption onto magnetite-modified zeolite (MZ)-amended sediment is helpful for knowing the exchange behavior and process of phosphorus at the interface between the overlying water and MZ-amended sediment. Furthermore, it is helpful for the application of MZ as an amendment to control phosphorus release from sediment. To achieve this goal, the adsorption of phosphate on unamended and MZ-amended sediments was comparatively investigated using a series of batch experiments, and the fractionation of phosphorus in the phosphate-adsorbed MZ was studied using a sequential extraction process. The kinetic data of phosphate adsorption onto unamended and MZ-amended sediments were more suitably fitted to the Elovich model than to the pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The equilibrium adsorption data of phosphate adsorption onto the unamended and MZ-amended sediments were well described by the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich isotherm model. The phosphate adsorption performance of the unamended and MZ-amended sediments decreased with increasing solution pH from 4 to 11. The presence of cations, such as K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} , enhanced the adsorption of phosphate on the unamended and MZ-amended sediments, and the promoting effect decreased in the order of $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, whereas the presence of HCO_3^- inhibited the adsorption of phosphate. The mechanisms for phosphate adsorption onto the unamended and MZ-amended sediments involved electrostatic attraction and ligand exchange, while the mechanism for the adsorption of phosphate on MZ in the amended sediment involved ligand exchange. The sequential extraction analysis of phosphate-adsorbed MZ showed that 49.4% of phosphorus in MZ existed in the mobile form ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P , and NaOH-nrP), which could be easily released from MZ. Therefore, the used MZ should be recovered from sediment using external magnetic fields after its application. The results of this study indicated that MZ is a promising sediment amendment for the control of internal loading in rivers.

Key words: sediment; magnetite-modified zeolite; amendment; phosphate; adsorption

磷作为水生生物生长的一个主要限制性因子, 对地表水体富营养化的进程起到至关重要的作用,

收稿日期: 2018-03-24; 修订日期: 2018-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408354, 50908142); 上海市自然科学基金项目(15ZR1420700); 上海海洋大学优秀本科生进实验室项目

作者简介: 王丹赫(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水域环境修复理论和技术, E-mail: wangdanhe@pric.org.cn

* 通信作者, E-mail: zhh124@zjut.edu.cn; jwlin@shou.edu.cn

因此降低地表水体上覆水中磷的浓度有助于水体富营养化的防治^[1~3]。地表水体上覆水中磷既可以是来自外源性磷源,也可以是来自内源性磷源即底泥磷的释放。当外源性磷源的输入被有效控制之后,底泥内源磷的释放对上覆水中磷的浓度水平有着不可忽视的影响,并且仍然可以使地表水体富营养化的状况持续很长一段时间^[1,4]。因此,控制底泥磷的释放,对于水体富营养化的治理是非常必要的。

当前,国内外的底泥磷释放控制技术主要包括底泥疏浚^[5]、硝酸盐原位处理^[6]、曝气供氧^[7]、水生植物法^[8]、原位覆盖^[9~11]以及吸附剂原位钝化^[12~14]等。其中,吸附剂原位钝化技术,即将吸附剂添加进底泥中作为底泥磷钝化剂,利用吸附剂的固磷能力增强底泥对磷的吸附能力并降低底泥中磷的释放风险,近年来得到了研究人员的广泛关注。目前,已经引起国内外研究人员注意的底泥磷钝化剂有镧改性膨润土^[12~14]、给水处理厂废弃铁铝泥^[13~15]、热改性富钙凹凸棒土^[16]、镧改性沸石^[17]、锆改性沸石^[18]、锆改性黏土^[19]和磁性微粒^[20,21]等。这其中大部分的底泥磷钝化剂为非磁性固体材料,而对于非磁性的底泥磷钝化剂而言,它们应用后很难将其从水体中回收回来,这样导致的后果就是,一方面底泥钝化剂仍然位于底泥中,当外界环境条件变化时被底泥磷钝化剂所固定的磷可能存在再次释放的风险,从而降低了吸附剂原位钝化技术的固磷效率,另一方面底泥磷钝化剂的一次性使用不符合可持续发展的理念^[20,21]。而磁性的底泥磷钝化剂有望克服非磁性底泥磷钝化剂的上述缺点,可能比非磁性底泥磷钝化剂更适合用于底泥磷释放的控制^[20,21]。

底泥对水中磷的吸附作用会显著影响底泥与上覆水之间磷的交换,而底泥特性则会显著影响底泥对磷的吸附作用,进而影响底泥磷向上覆水的迁移转化过程^[2]。将磁性的底泥磷钝化剂添加进底泥中后,底泥的特性预计将会发生改变,进而底泥对水中磷的吸附作用预计将会随之发生改变,最终底泥中磷向上覆水体的释放速率预计会极大地降低。因此,了解磁性吸附剂改良底泥对水中磷的吸附作用,对于应用磁性吸附剂作为底泥改良剂控制底泥磷释放而言是非常重要的。目前国内外关于底泥对水中磷吸附作用的研究较多^[22~25],但是关于磁性吸附剂改良底泥对水中磷吸附作用的研究却鲜见报道。

有研究表明,四氧化三铁(Fe_3O_4)改性沸石不

仅具备较强的磁分离能力,而且对水中磷酸盐具备较强的吸附能力^[26]。本文的目标就是研究 Fe_3O_4 改性沸石改良河道底泥对水中磷酸盐的吸附作用,以期应用 Fe_3O_4 改性沸石作为底泥磷钝化剂控制河道内源磷释放提供帮助。为此,本文以重污染河道底泥为研究对象,通过批量吸附实验首先考察原始和 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学和等温线,然后考察反应温度、离子强度、溶液 pH 值和溶液共存电解质对原始和 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响,再通过磷形态连续分级提取法考察被 Fe_3O_4 所吸附磷酸盐的磷形态分布特征,最终阐明 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用到的底泥是从上海市金山工业区红光村一条重污染河道所采集的。河道的底泥被采集上来之后立即运送至实验室平铺使之自然风干,然后经破碎,过 0.075 mm 孔径筛过滤筛分,所得到的底泥样品装入自封袋进行保存,以待后续的理化性质分析和模拟实验研究所用。经分析确定该底泥的 pH 值为 7.29,有机质含量为 3.72%,总磷含量为 $986 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ (弱吸附态磷) 含量为 $23.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, BD-P (氧化还原敏感态磷) 含量为 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, NaOH-rP (金属氧化物结合态磷) 含量为 $99.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, NaOH-nrP (有机磷) 含量为 $130 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, HCl-P (钙结合态磷) 含量为 $426 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本研究所用到的化学试剂,包括 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 KH_2PO_4 、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 和 HCl ,均是从中国国药集团化学试剂有限公司所采购的,均为分析纯试剂。实验所用到的磷储备液采用 KH_2PO_4 配制,浓度以元素磷计,将磷储备液采用去离子进行稀释制备得到实验所用的磷使用液。本研究所用到的原始沸石源自浙江省缙云县神石矿业有限公司,它的主要矿物成分为斜发沸石、丝光沸石和石英,它们的质量分数分别为 52%、16% 和 32%。由此可见,本研究所用的原始沸石不是纯的斜发沸石或者丝光沸石,而是它们的复合物。 Fe_3O_4 改性沸石 (magnetite-modified zeolite, MZ) 的详细制备过程采见文献^[26]。简言之,将 5 g 天然沸石与 250 mL 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液和 250 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液进行混合,再置于 70°C 振荡器

中进行振荡反应;反应 30 min 后,向上述悬浮物液中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液直至溶液的 pH 值达到 10,并继续反应 60 min;随后通过磁分离的方式获得固体材料,再对所获得的固体材料进行清洗、烘干和研磨后最终得到 MZ^[26].

1.2 实验方法

1.2.1 改良底泥制备

精确称量 30 g 所采集底泥加入到锥形瓶中,再向该锥形瓶中加入 3 g 制备得到的 Fe_3O_4 改性沸石材料,并与原始底泥进行混合均匀,然后向该锥形瓶中加入 100 mL 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液;将放入全部材料后的锥形瓶放到恒温水浴振荡器中,以 25°C 的反应温度和 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡频率反应 24 h;反应结束后从锥形瓶中取出湿底泥材料,经过滤收集、自然风干、研磨后即制备得到 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥(Fe_3O_4 改性沸石与底泥的质量比为 10%,表示为 10% MZ).

1.2.2 吸附实验

运用吸附实验的方法,研究不同初始磷浓度、反应时间、反应温度、溶液 pH 值、离子强度和共存阴阳离子条件下原始底泥和 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附特征.典型的实验步骤为:移取 20 mL 预先配制的磷溶液放置到锥形瓶中,并加入质量为 0.1 g 的原始或改良底泥(低初始磷浓度影响除外),再将该锥形瓶放到恒温水浴振荡器中振荡一段时间(以一定的反应温度和 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡频率);振荡反应结束后取出该锥形瓶,然后对该锥形瓶中的混合液进行离心分离,并使用钼锑抗分光光度法测定上清液中残留的磷浓度.本研究每组实验设置 2 个平行.

吸附动力学研究的实验条件设置为:初始磷浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 值 7;反应时间 0.25、0.5、1、2、4、6、8、14、18、24、36 和 48 h;反应温度 25°C . 低浓度等温吸附研究的实验条件设置:初始磷浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4 和 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,底泥投加量为 0.2 g, pH 值为 7,反应时间为 24 h,反应温度为 25°C ;高浓度等温吸附研究的实验条件设置:初始磷浓度分别为 2、5、8、10、12 和 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,底泥投加量为 0.1 g, pH 值为 7,反应时间为 24 h,反应温度为 25°C ;反应温度影响研究的实验条件设置:初始磷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7,反应时间为 24 h,反应温度分别为 15、25 和 35°C . pH 值影响研究的实验条件设置:初始磷浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值分别为 4、5、6、7、8、9、10 和

11,反应时间为 24 h,反应温度为 25°C . 离子强度和共存阴阳离子影响研究的实验条件设置:初始磷浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7,反应时间为 24 h,反应温度为 25°C ,离子强度影响研究时采用 NaCl 调节磷溶液的离子强度,NaCl 浓度分别 0、2、10、20、50 和 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,阴阳离子影响研究时磷溶液中 NaCl、KCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 或 NaHCO_3 浓度均为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量(Q , $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)采用以下公式进行计算:

$$Q = \frac{(c_i - c_f)V}{M} \quad (1)$$

式中, c_i 和 c_f 分别为吸附反应前后水中磷酸盐的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为磷酸盐溶液的体积, L; M 为底泥投加量, kg.

1.2.3 磷形态分步提取

首先通过 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥与磷溶液之间的反应获得吸附磷酸盐后的 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥,即将 1.1 g 改良底泥与 1 L 磷酸盐溶液(初始磷浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7)混合并反应 24 h,改良底泥自然风干后采用磁铁将 Fe_3O_4 从改良底泥中回收回来,随后分别称取 2 份等质量(10 mg)的 Fe_3O_4 置于离心管中,再分别采用:① NH_4Cl 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); ② $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (浓度均为 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); ③ 25°C NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); ④ HCl 溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 ⑤ 85°C NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)进行逐级提取.第①、②、④和⑤步提取所获得的溶液均采用离心分离的方式进一步得到上清液,然后采用钼酸盐比色法测定上清液中磷浓度,所得到的磷分别为 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、HCl-P 和 Res-P.第③提取步骤中,所提取的溶液采用离心分离方式获得上清液,再将其分为两份,一份直接采用钼酸盐比色法测定上清液中磷浓度,所得到的磷为 NaOH-rP,另一份采用过硫酸钾消解,并采用钼酸盐比色法测定上清液中总磷浓度,所得到的磷为 NaOH 提取态总磷(NaOH-TP),将 NaOH-TP 减去 NaOH-rP,得到 NaOH-nrP. $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 NaOH-nrP 之和为潜在可移动态磷,而 NaOH-rP、HCl-P 和 Res-P 之和为稳定态磷^[27].

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

图 1 为未改良底泥和 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学曲线.图 2 为改良前后

底泥吸附磷酸盐初始阶段的平均吸附速率。从中可见, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附包括一个快速吸附过程和一个慢速吸附过程。也就是, 反应的初期阶段, 磷酸盐吸附速率非常快, 随后吸附速率逐渐下降直至达到吸附平衡。初期快速的吸附主要归功于未改良和改良底泥表面存在大量的空闲的活性吸附位, 随着吸附反应的进行, 底泥表面的活性吸附位逐渐被磷酸盐所占据, 吸附速率随之下降。与未改良底泥相比, 改良底泥的初期吸附速率明显较大, 这意味着添加 Fe_3O_4 改性沸石显著增强了底泥对水中磷酸盐的吸附速率, 或者说水中的磷酸盐可以更快地被 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥所吸附去除。

为了识别吸附机制并预测不同反应时间的吸附速率, 采用准一级、准二级、Elovich 和颗粒内扩散这 4 种动力学模型对图 1 实验数据进行拟合。这 4 种动力学模型的数学表达式为^[28]:

$$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (4)$$

$$Q_t = k_{ip} t^{0.5} + C_{ip} \quad (5)$$

式中, Q_t 和 Q_e 分别指任意 t 时刻和平衡时刻底泥对水中磷酸盐的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k_1 指准一级动力学模型速率常数, min^{-1} ; k_2 指准二级动力学模型速率常数, $\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; α [$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{min})^{-1}$] 和 β ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$) 分别指 Elovich 模型的初始吸附速率和解吸常数; k_{ip} 和 C_{ip} 分别为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$) 和截距 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

准一级、准二级和 Elovich 动力学模型对图 1 中实验数据的拟合结果见表 1。从中可见, 拟合相关系数 (R^2) 最大的为 Elovich 模型 (R^2 为 0.978 ~ 0.985), 其次为准二级动力学模型 (R^2 为 0.798 ~ 0.813), 拟合效果最差的是准一级动力学模型 (R^2 为 0.589 ~ 0.616)。这说明 Elovich 模型可以较好地用于描述未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程, 而准一级和准二级动力学模型则不能用于未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程。通常, 准二级动力学模型可以用于描述吸附剂对水中磷酸盐的化学吸附反应^[29]。未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学数据不符合准二级动力学模型, 这说明该吸附不是单纯的化学吸附反

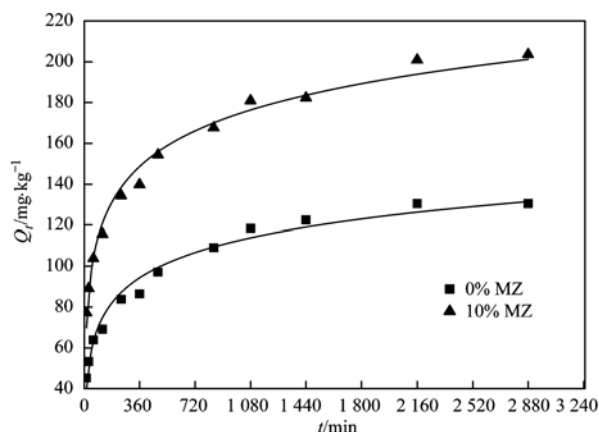


图 1 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetics curves of phosphate on unamended and amended sediments

应, 而是几种吸附机制共同起作用的吸附反应。原始底泥对水中磷酸盐的吸附能力与底泥中存在的铁/铝氧化物和氢氧化物含量密切相关^[30]。此外, 天然沸石对水中磷酸盐的吸附能力可以忽略不计, Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力主要取决于 Fe_3O_4 ^[26]。有研究表明, 铁氧化物的零电荷点 (pH_{PZC}) 位于 5.7 ~ 6.2 之间^[31]; 铝氧化物的 pH_{PZC} 为大于 8.0^[32]; Fe_3O_4 的 pH_{PZC} 约为 7.4^[33]。这意味着, 当溶液 pH 值为 7 时, 底泥中铁氧化物表面带负电, 铝氧化物表面带正电, 而 Fe_3O_4 表面的净电荷则几乎为零。因此, 未改良和改良底泥可以通过铝氧化物和磷酸盐之间的静电吸引作用吸附水中带负电荷的磷酸盐, 这个结论将会进一步通过离子强度影响实验得到证实。另外, 铁铝氧化物/氢氧化物和 Fe_3O_4 也会通过配位体交换并形成内层络合物的机制吸附水中的磷酸盐^[26,32]。因此, 未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的另一个机制为配位体交换。由此可见, 静电吸引和配位体交换均是未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的机制, 这与动力学研究的结果是相一致的。计算得到的改良底泥的 α 值大于未改良底泥。这说明改良底泥的初始吸附速率大于未改良底泥; 与未改良底泥相比, 初始时刻水中的磷酸盐会更快地被改良底泥所吸附去除。

底泥吸附水中磷酸盐的动力学全过程是: ①水中的磷酸盐穿过扩散层达到底泥的外表面, 这个过程被称为膜扩散; ②磷酸盐继续向底泥的内部孔道迁移, 这个过程被称为颗粒内扩散; ③磷酸盐被吸附到底泥的表面。采用准一级、准二级和 Elovich 动力学模型均不能判断膜扩散和颗粒内扩散是否会对吸附速率起到控制作用, 而颗粒内扩散模型[公式

(5)]则可以较好地识别膜扩散和颗粒内扩散是否是底泥吸附水中磷酸盐的速率限制步骤. 如果 Q_t 对 $t^{0.5}$ 曲线是一条通过原点的直线, 则颗粒内扩散是控制吸附速率的唯一因素; 否则颗粒内扩散和膜扩散会共同控制吸附速率^[34]. 由图 3 可见, 未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的动力学过程可以分为 3 个阶段: ①第一阶段是快速的外表面吸附阶段, 膜扩散是该阶段吸附速率的限制步骤; ②第二阶段为逐渐缓慢吸附阶段, 颗粒内扩散是该阶段吸附速率的限制步骤, 考虑到颗粒内扩散模型的截距不是零, 所以颗粒内扩散不是该阶段唯一的速率限制步骤, 控制该阶段吸附速率的限制步骤为膜扩散和颗粒内扩散; ③第三阶段为最终吸附平衡阶段, 考虑到底泥表面的活性吸附位大部分已经被磷酸盐占据, 因此该阶段的吸附速率非常低, 并且最终会达到吸附平衡, 即吸附速率变为零.

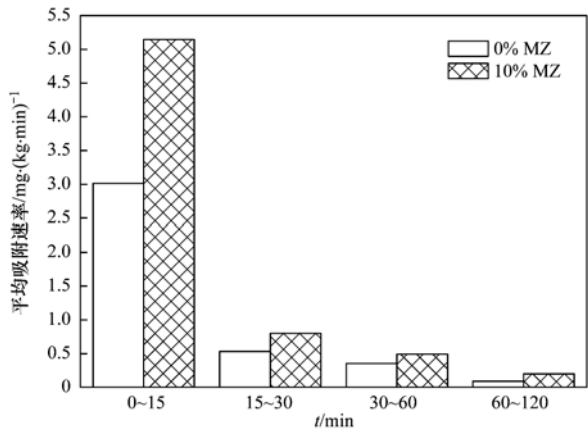


图 2 初期阶段未改良和改良底泥对水中磷酸盐的平均吸附速率
Fig. 2 Average adsorption rate of phosphate on unamended and amended sediments during the early adsorption stage

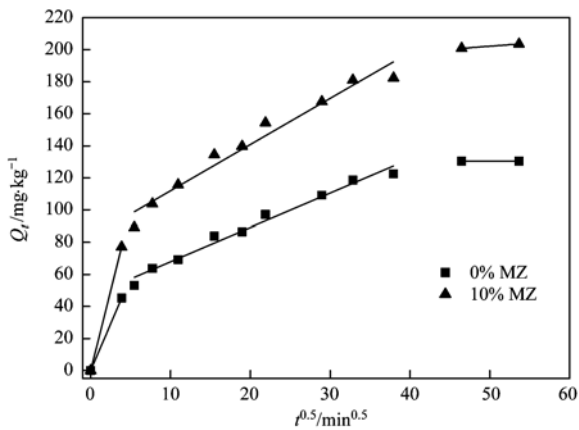


图 3 未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的 Q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线
Fig. 3 Fitting curves of Q_t versus $t^{0.5}$ for phosphate adsorption onto unamended and amended sediments

2.2 吸附等温线

通过改变初始磷浓度获得水中磷酸盐平衡浓度对未改良和 Fe_3O_4 改良底泥吸附磷酸盐的影响规律, 即等温吸附线, 实验结果见图 4. 从中可以看出, 当水中磷酸盐的平衡浓度较低时, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量均为负值, 这说明此时底泥非但不会吸附水中磷酸盐, 反而会向水中释放磷酸盐, 导致水中磷酸盐浓度的增加; 此外, 当初始磷浓度为 $0 \sim 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 改良底泥向水中释放磷酸盐的量均低于未改良底泥, 这说明添加 Fe_3O_4 降低了底泥中磷释放的风险. 从图 4 还可以看出, 当水中磷酸盐平衡浓度较高时, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量均为正值, 这说明此时底泥会吸附水中的磷酸盐, 导致水中磷酸盐浓度的下降; 此外, 未改良和 Fe_3O_4 改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量均随着磷平衡浓度的增

表 1 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学模型拟合参数
Table 1 Adsorption kinetics parameters of phosphate on unamended and amended sediments

模型	参数	未改良底泥	改良底泥
准一级动力学模型 ¹⁾	$Q_{e, \text{exp}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	130	204
	$Q_{e, \text{cal}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	110	168
	k_1/min^{-1}	0.013 2	0.018 3
	R^2	0.616	0.589
准二级动力学模型 ¹⁾	$Q_{e, \text{cal}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	120	182
	$k_2/\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	0.000 142	0.000 129
	R^2	0.813	0.798
Elovich 动力学模型 ¹⁾	$\alpha/\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{min})^{-1}$	9.71	25.2
	$\beta/\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.056 0	0.039 6
	R^2	0.978	0.985
颗粒内扩散模型 ²⁾	$k_{\text{ip}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	2.129	2.88
	$C_{\text{ip}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	46.6	83.1
	R^2	0.981	0.963

1) 采用非线性拟合的方法确定模型的参数; 2) 采用线性拟合的方法确定模型的参数

加而上升。另外, 从图 4 中还可以看出, 当初始磷浓度为 $0.2 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 改良底泥的单位吸附量

均大于未改良底泥的单位吸附量, 这说明添加 Fe_3O_4 改性沸石可以提升底泥的钝磷能力。

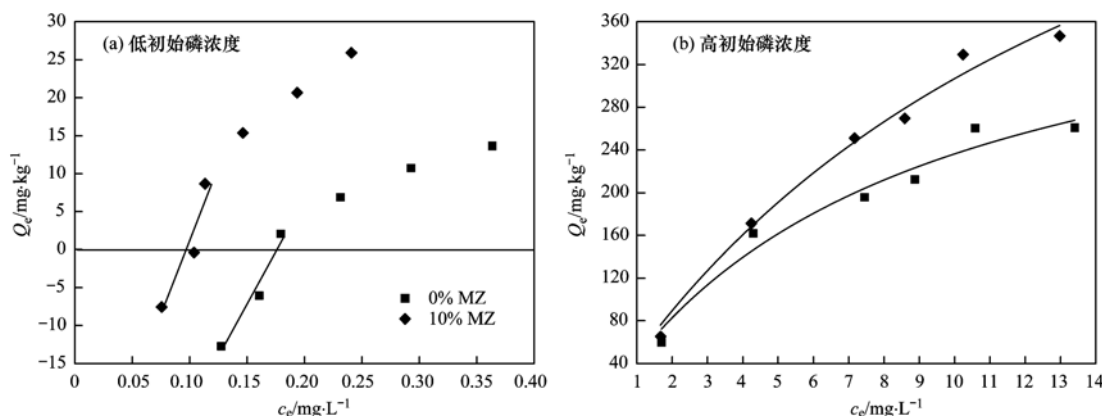


图 4 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of phosphate on unamended and amended sediments

当水中初始磷浓度较低 ($0 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的时候, 可以采用线性方程[公式(6)]对实验数据进行拟合分析。

$$Q_e = mc_e - P_{NA} \quad (6)$$

式中, Q_e 是底泥对水中磷酸盐的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_e 是水中磷酸盐平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; P_{NA} 为底泥的本底吸附态磷含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; m 为斜率, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$. 底泥对水中磷酸盐的吸附效率可以采用 m 值进行评估. 进一步采用 m 和 P_{NA} 的数值可以计算得到磷吸附-解吸平衡浓度, 即 EPC_0 , 所采用的计算公式为 $\text{EPC}_0 = P_{NA}/m$.

当初始磷浓度较高 ($2 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的时候, 可以采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R (Dubinin-Radushkevich) 等温吸附模型对实验数据进行拟合分析. Langmuir^[35] 和 Freundlich^[36] 吸附方程的表达式为:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (7)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (8)$$

式中, Q_m 是底泥对水中磷酸盐的最大单分子层单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_L 是 Langmuir 吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K_F 和 $1/n$ 均是 Freundlich 吸附平衡常数. 采用分离因数 (R_L) 对 Langmuir 吸附方程进行进一步分析计算。

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_i} \quad (9)$$

式中, c_i 指水中初始磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 基于 R_L 值的大小, 等温吸附方程的吸附类型可以分为 4 类: 当 R_L 位于 $0 \sim 1$ 时, 优惠吸附; 当 $R_L > 1$ 时, 非优惠

吸附; 当 $R_L = 1$ 时, 线性吸附; 当 $R_L = 0$ 时, 不可逆吸附^[34]. D-R 吸附方程的表达式为^[36]:

$$Q_e = Q_{DR} \exp \{ -K_{DR} [RT \ln(1 + 1/c_e)]^2 \} \quad (10)$$

式中, Q_{DR} 为根据 D-R 模型确定的底泥对水中磷酸盐最大单位吸附量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_{DR} 为 D-R 常数; R 为理想气体常数, 等于 $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为反应温度, K; c_e 为平衡时刻水中磷酸盐的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 采用 K_{DR} 进一步计算得到平均吸附自由能 (E , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[36]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (11)$$

E 的大小可以用来估计吸附反应的类型. 当 E 值位于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间时, 吸附反应类型属于离子交换; 当 E 值小于 $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 吸附反应类型属于物理吸附, 而 E 值大于 $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 则意味着吸附类型为化学吸附^[36].

各等温吸附模型对图 4 实验数据的拟合结果见表 2. 从中可见, 根据线性模型确定的改良底泥的 m 值大于未改良底泥, 这说明改良底泥对水中低浓度磷酸盐的吸附效率高于未改良底泥. 计算确定的改良底泥的 EPC_0 值低于未改良底泥, 这说明改良底泥的磷释放风险低于未改良底泥, 即添加 Fe_3O_4 改性沸石降低了底泥中磷的释放风险。

Langmuir、Freundlich 和 D-R 吸附方程均可以较好地描述未改良和改良底泥对水中较高浓度磷酸盐的等温吸附行为. 根据 Langmuir 模型计算得到的 R_L 值位于 $0 \sim 1$ 之间, 说明未改良和改良底泥对水体中的磷的吸附属于优惠吸附. 改良底泥吸附磷的

K_F 数值大于未改良底泥, 说明 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥对水中的吸附能力高于未改良的底泥. 根据 D-R 模型计算得到的平均吸附自由能位于 8 ~ 16

$kJ \cdot mol^{-1}$, 这意味着静电吸引作用是未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的一个重要机制. 这个结论与动力学研究结果是相一致的.

表 2 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温模型拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm parameters of phosphate on unamended and amended sediments

等温吸附模型	参数	未改良底泥	改良底泥
线性 ¹⁾	$m/L \cdot kg^{-1}$	276	389
	$P_{NA}/mg \cdot kg^{-1}$	48.5	37.7
	$EPC_0/mg \cdot L^{-1}$	0.176	0.097
	R^2	0.956	0.883
Langmuir ²⁾	$Q_m/mg \cdot kg^{-1}$	440	781
	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	0.116	0.0647
	$R_L(c_i = 2 mg \cdot L^{-1})$	0.812	0.885
	$R_L(c_i = 15 mg \cdot L^{-1})$	0.365	0.507
	R^2	0.958	0.986
Freundlich ²⁾	K_F	60.1	59.6
	$1/n$	0.588	0.708
	R^2	0.931	0.970
D-R ²⁾	$Q_{DR}/mmol \cdot kg^{-1}$	70.4	146
	$K_{DR}/mol^2 \cdot kJ^{-2}$	0.00563	0.00680
	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	9.42	8.57
	R^2	0.942	0.978

1) 采用线性拟合的方法确定模型的参数; 2) 采用非线性拟合的方法确定模型的参数

2.3 温度的影响

图 5 是温度对 Fe_3O_4 改性沸石改良底泥和未改良底泥吸附水中磷酸盐的影响. 从中可以看出, 随着反应温度的升高, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量均随之增加. 这说明增加反应温度有利于未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附. 当反应温度为 15 ~ 35℃ 时, 改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力均强于未改良底泥, 说明添加 Fe_3O_4 改性沸石可以增强底泥对水中磷酸盐的吸附能力.

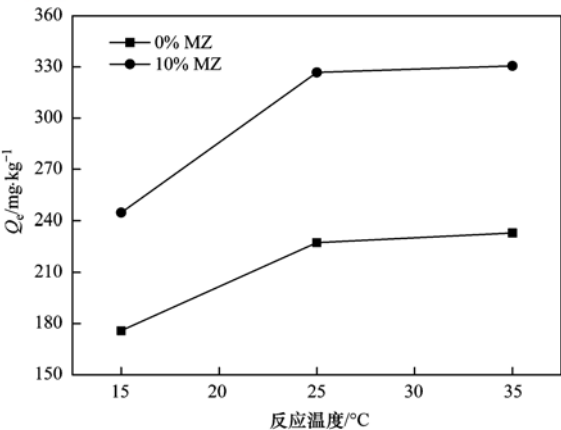


图 5 温度对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 5 Effect of temperature on phosphate adsorption onto unamended and amended sediments

2.4 溶液 pH 值的影响

水相(上覆水和孔隙水)的 pH 值是影响底泥吸

附磷酸盐的重要影响因素, 这是因为水相 pH 值不仅会改变水中磷酸盐的存在形式, 而且也会影响底泥表面官能基团的存在形式和表面的电荷, 进而影响到磷酸盐和底泥之间的作用方式. 为此, 本研究考察了溶液 pH 值对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响, 结果见图 6. 从中可见, 随着溶液 pH 值的增加, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力逐渐下降, 特别是当溶液 pH 值由 4 增加到 5 或者由 9 增加到 11 时未改良和改良底泥吸磷能力下降特别明显. 这说明强碱性条件是不利于未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附. 溶液 pH 值对原始和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响, 这可以从以下几个方面进行解释. 首先, 随着溶液 pH 值的增加, 水中磷酸盐的存在形式会由 $H_2PO_4^-$ 逐渐转化为 HPO_4^{2-} , 而 $H_2PO_4^-$ 更有利于通过配位体交换作用被铁铝氧化物和氢氧化物所吸附. 其次, 随着溶液 pH 值的增加, 底泥表面的电荷会逐渐由正电荷转变为负电荷, 正电荷的减少不利于底泥通过静电吸引作用吸附水中带负电荷的磷酸盐, 而负电荷的增加则会导致底泥与水中带负电荷磷酸盐之间静电排斥作用增强, 同样不利于水中磷酸盐的吸附去除. 最后, 当溶液 pH 值较高时, 水中会存在大量的 OH^- 离子, 而 OH^- 会与带负电荷的磷酸盐竞争底泥表面的活性吸附位, 这也是不利于水中磷酸盐被底泥所吸附. 此外, 当溶液 pH 值为 4 ~ 11 时, 改良

底泥对水中磷酸盐的吸附能力均明显强于未改良底泥, 这说明向底泥中添加 Fe_3O_4 改性沸石可以增强底泥对水中磷酸盐的吸附能力(图 6)。

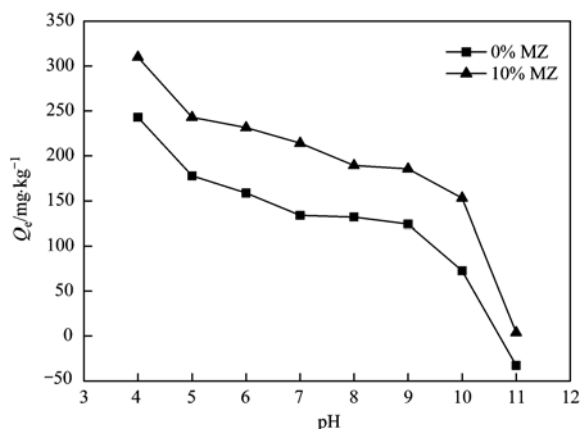


图 6 溶液 pH 值对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 6 Effect of solution pH on phosphate adsorption onto unamended and amended sediments

2.5 离子强度的影响

根据离子强度对金属氧化物/氢氧化物吸附水中磷酸盐的影响规律, 可以识别金属氧化物/氢氧化物对水中磷酸盐的吸附作用机制, 也就是静电吸引作用和配位体交换作用^[29]。如果吸附机制属于静电吸引作用, 则金属氧化物/氢氧化物对水中磷酸盐的吸附能力随着离子强度的增加而降低; 而如果吸附机制属于配位体交换作用, 并且被吸附的磷酸盐形成了内层络合物, 则离子强度对金属氧化物/氢氧化物吸附水中磷酸盐影响忽略不计或者促进吸附^[29]。为此, 本研究采用 NaCl 作为溶液离子强度的调节剂, 考察了离子强度对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响, 研究结果见图 7。从中可见, 随着溶液离子强度的增加, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力下降。这意味着, 静电吸引是未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的重要作用机制。除此之外, 当溶液的离子强度达到很高 ($100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力仍然很强, 这说明配位体交换是未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐另一个重要的作用机制。也就是说, 未改良和改良底泥通过静电吸引和配位体交换的共同作用吸附去除水中的磷酸盐。从图 7 还可见, 当离子强度相同时, 改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力均明显强于未改良底泥, 这说明添加 Fe_3O_4 改性沸石明显增强了底泥对水中磷酸盐的吸附能力。此外, 溶液共存 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 会抑制未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附。这说

明未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力会受到溶液共存 Cl^- 的抑制。究其原因, 这主要是 Cl^- 会与磷酸盐竞争底泥表面带正电荷的活性吸附位, 导致通过静电吸引作用去除的磷酸盐量下降, 从而导致底泥对水中磷酸盐吸附能力的下降。

将相同离子强度条件下改良底泥和未改良底泥的磷酸盐单位吸附量相减, 得到离子强度对改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附水中磷酸盐的影响, 结果如图 8 所示。从中可见, 在离子强度为 $2 \sim 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量高于在离子强度为 $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的单位吸附量, 这说明离子强度会促进改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附。这意味着静电吸引作用不是改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附磷酸盐的机制, 而水中的磷酸盐主要是通过配位体交换的方式被改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石所吸附去除。这也意味着溶液共存的 Cl^- 不会与磷酸盐竞争 Fe_3O_4 改性沸石表面上的活性吸附位, 而溶液共存的 Na^+ 会促进 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附。

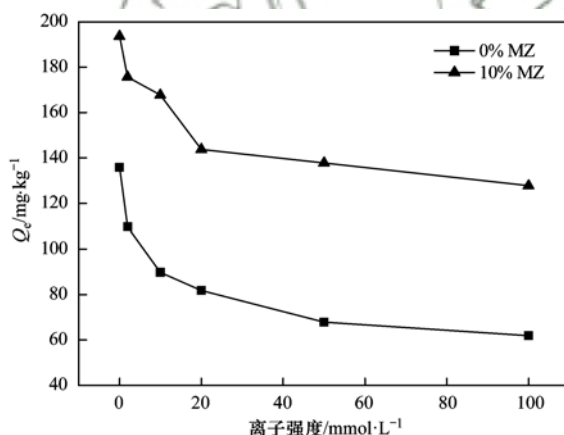
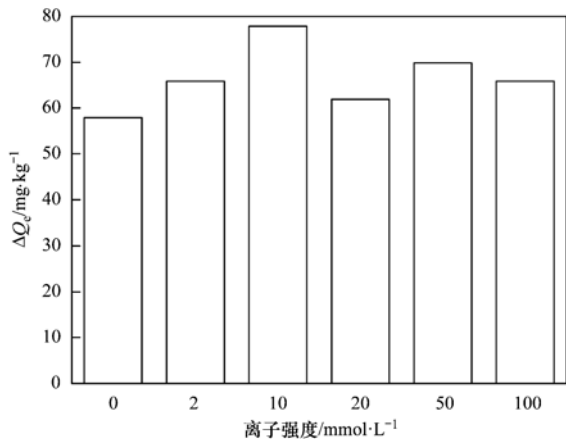


图 7 离子强度对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 7 Effect of ionic strength on phosphate adsorption onto unamended and amended sediments

2.6 共存阳离子和阴离子的影响

河道上覆水和孔隙水中往往存在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴阳离子, 而这些离子可能会对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐产生影响, 从而可能会影响到 Fe_3O_4 改性沸石对底泥的修复效果。考虑到 2.5 节已经考察了溶液共存 Na^+ 和 Cl^- 的影响, 为此, 这里重点考察溶液共存的 KCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 Na_2SO_4 和 NaHCO_3 等电解质对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐影响, 结果如图 9 所示。从中可见, 水中共存的 KCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 和 Na_2SO_4 对未改良和改良底泥吸附水中磷



ΔQ_e 为改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量

图 8 离子强度对改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of ionic strength on phosphate adsorption onto Fe_3O_4 -modified zeolite in amended sediment

酸盐有促进作用, 且促进效果从大到小的排序为: $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl}$. 考虑到 Cl^- 会与磷酸盐竞争底泥表面的活性吸附位, 所以溶液共存的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 显然会促进未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附. 考虑到 SO_4^{2-} 是阴离子, 其对底泥吸附水中磷酸盐的影响应该是负面的, 所以溶液共存的 Na^+ 会促进未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附. 当水中存在 NaHCO_3 时, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力下降. 考虑到 Na^+ 对底泥吸附磷酸盐的影响是正面的, 故水中共存的 HCO_3^- 对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐会产生一定的抑制作用. 这是因为水中共存的 HCO_3^- 会占据原始底泥和改良底泥上的活性吸附位点, 与磷酸根之间形成竞争吸附作用.

将溶液共存相同电解质条件下改良底泥和未改良底泥的磷酸盐单位吸附量相减, 得到溶液共存电解质对改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附水中磷酸盐的影响, 结果如图 10 所示. 从中可见, 溶液共存的 MgCl_2 和 KCl 只是略微促进了改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附, 而共存的 CaCl_2 则极大地促进了改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附. 考虑到 Cl^- 不会与磷酸盐竞争 Fe_3O_4 改性沸石上的吸附位, 故水中共存的 Ca^{2+} 会显著促进 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附, 而 Mg^{2+} 和 K^+ 的促进作用则明显弱于 Ca^{2+} . 从图 10 还可见, 溶液共存的 Na_2SO_4 和 NaHCO_3 抑制了改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附. 考虑到 Na^+ 的影响是正面的, 故水中共存的 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会

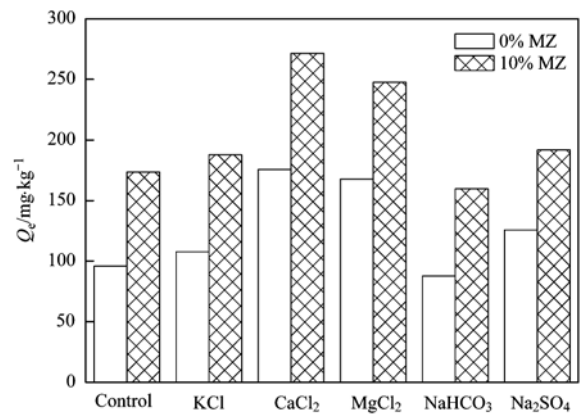
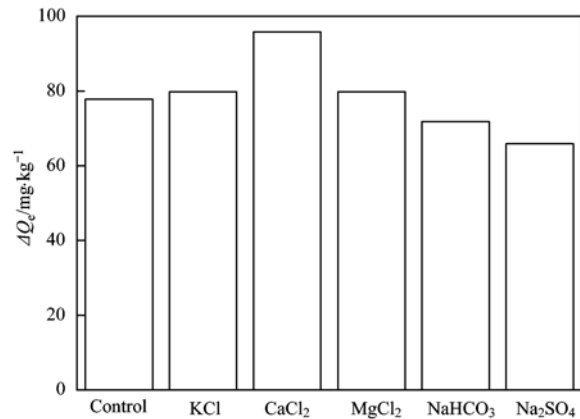


图 9 共存阴阳离子对未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 9 Effect of coexisting anions and cations on phosphate adsorption onto unamended and amended sediments



ΔQ_e 为改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量

图 10 共存阴阳离子对改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 10 Effect of coexisting anions and cations on phosphate adsorption onto Fe_3O_4 -modified zeolite in amended sediment

抑制 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐的吸附.

2.7 被四氧化三铁所吸附磷的形态分布

根据以上的研究结果可知, 改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力强于未改良底泥. 这主要归功于改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石对水中磷酸盐较强的吸附能力. 确定被改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石所吸附磷酸盐的磷赋存形态, 对于应用 Fe_3O_4 改性沸石作为改良剂增强底泥吸磷能力而言是非常必要的. 为此, 本研究提取分析了吸附磷酸盐后改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石的各形态磷含量, 并计算得到各形态磷占总可提取态磷的质量分数, 结果见图 11. 从中可见, 被改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石所吸附磷酸盐的形态以 NaOH-rP 所占比例最高, 其次为 BD-P , 再次为 NaOH-nrP , 剩下的形态从大到小依次为 $\text{Res-P} > \text{NH}_4\text{Cl-P} > \text{HCl-P}$. 磷酸盐属于无机磷, 而吸

附磷酸盐后 Fe_3O_4 改性沸石中出现了有机磷 (NaOH-nrP), 这主要是原始底泥中有机磷被吸附到 Fe_3O_4 改性沸石表面上的缘故。

$\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 是指很疏松地被吸附到固体材料表面上的磷; BD-P 是指被固定在铁锰氧化物和氢氧化物表面上的磷; NaOH-nrP 是指有机磷. NaOH-rP 是指能够被 NaOH 所提取的无机磷, 主要是指被固定在铁氧化物内部和铝氧化物表面的磷; HCl-P 是指能够被 HCl-P 所提取的磷; Res-P 是指永久性结合态磷^[14,37,38]. $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 和 NaOH-nrP 属于潜在的可移动态磷, 它们比较容易被重新释放出来. 这 3 种形态磷含量之和占总可提取态磷总量的质量分数达到了 49.4%, 这说明将近一半的被改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石所固定的磷是容易被重新再次释放出来的. 因此, 将 Fe_3O_4 改性沸石应用到底泥中一段时间后, 采取措施从底泥中回收回来是非常必要的。

先前的研究已经发现, Fe_3O_4 改性沸石中 Fe_3O_4 , 并且通过磁铁检验的方法证实了 Fe_3O_4 改性沸石可以很容易地通过外加磁场的作用从水中分离出来^[26]. 因此, 将 Fe_3O_4 改性沸石应用到底泥中一段时间后, 可以采用外加磁场的作用^[20,21] 将 Fe_3O_4 改性沸石从底泥中回收回来. 这样做的优势是: 不仅可以消除吸附磷后 Fe_3O_4 改性沸石对水体的再次污染, 同时由于 Fe_3O_4 改性沸石的回收, 可以极大地降低底泥的修复成本. 由此可见, 将 Fe_3O_4 改性沸石作为改良剂控制底泥中磷的释放, 预计是一种符合可持续发展理念的河道内源磷原位控制方法, 预计应用前景将是非常广阔的。

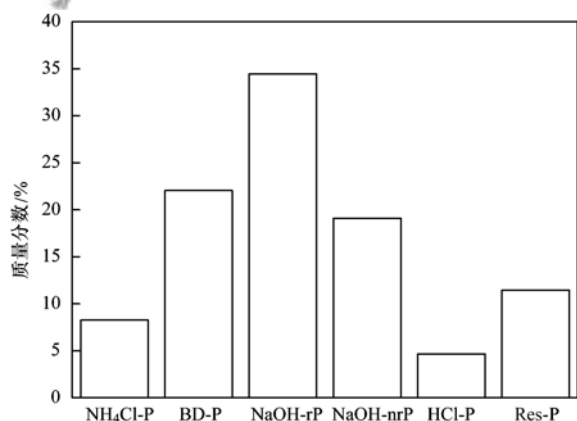


图 11 被改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石所吸附磷酸盐的磷赋存形态

Fig. 11 Phosphorus fractionation of phosphate-adsorbed Fe_3O_4 -modified zeolite in amended sediment

3 结论

(1) 相对于准一级和准二级动力学模型, 未改

良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程更适合采用 Elovich 模型进行拟合. 膜扩散和颗粒内扩散是缓慢吸附阶段的速率限制步骤. Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型可以用于描述未改良和改良底泥对水中磷酸盐的等温吸附实验数据。

(2) 随着 pH 值的增加, 未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力下降. 水中共存的阳离子促进了未改良和改良底泥对磷酸盐的吸附, 促进作用从大到小的排序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 而水中共存的 HCO_3^- 会抑制未改良和改良底泥对磷酸盐的吸附。

(3) 未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的机制包括静电吸引作用和配位体交换, 而改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石则主要依靠配位体交换作用吸附去除水中的磷酸盐。

(4) Fe_3O_4 改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力强于未改良底泥, 并且前者的磷释放风险低于后者。

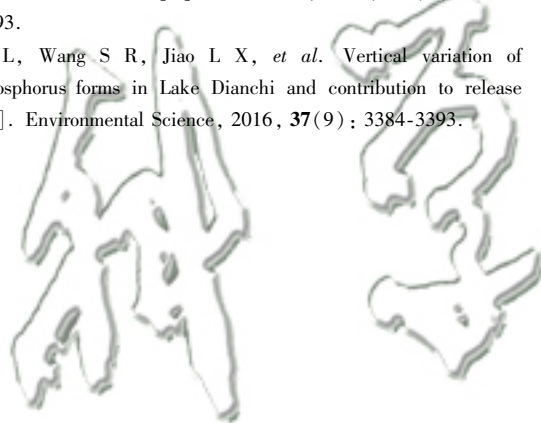
(5) 被改良底泥中 Fe_3O_4 改性沸石所吸附的磷中, 约 49.4% 的磷会以潜在可移动磷形式存在, 因此将 Fe_3O_4 改性沸石应用到底泥中后需要及时采用外加磁场作用将其从底泥中回收回来, 以消除其潜在的磷再次释放风险。

参考文献:

- [1] Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems[J]. Environmental Pollution, 1999, 100 (1-3): 179-196.
- [2] 揣小明, 杨柳燕, 程书波, 等. 太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素[J]. 环境科学, 2014, 35 (3): 951-957.
Chuai X M, Yang L Y, Cheng S B, et al. Characteristics and influencing factors of phosphorus adsorption on sediment in Lake Taihu and Lake Hulun[J]. Environmental Science, 2014, 35 (3): 951-957.
- [3] 熊强, 焦立新, 王圣瑞, 等. 滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性[J]. 环境科学, 2014, 35 (11): 4118-4126.
Xiong Q, Jiao L X, Wang S R, et al. Characteristics and bioavailability of organic phosphorus from different sources of sediments in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2014, 35 (11): 4118-4126.
- [4] 黎睿, 王圣瑞, 肖尚斌, 等. 长江中下游与云南高原湖泊沉积物磷形态及内源磷负荷[J]. 中国环境科学, 2015, 35 (6): 1831-1839.
Li R, Wang S R, Xiao S B, et al. Sediments phosphorus forms and loading in the lakes of the mid-lower reaches of the Yangtze River and Yunnan Plateau, China[J]. China Environmental

- Science, 2015, **35**(6): 1831-1839.
- [5] 陈超, 钟继承, 邵世光, 等. 太湖西北部典型疏浚/对照湖区内源性营养盐释放潜力对比[J]. 湖泊科学, 2014, **26**(6): 829-836.
- Chen C, Zhong J C, Shao S G, *et al.* On the potential release rates of nutrient from internal sources: a comparative study of typical dredged and un-dredged areas, northwestern Lake Taihu [J]. Journal of Lake Science, 2014, **26**(6): 829-836.
- [6] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 负载硝酸盐有机改性沸石抑制底泥氮磷释放的效果及机制研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 356-361.
- Lin J W, Zhu Z L, Zhao J F, *et al.* Efficiency and mechanics of surfactant modified zeolite with nitrate adsorbed to control nitrogen and phosphorus release from sediments [J]. Environmental Science, 2008, **29**(2): 356-361.
- [7] 李勇, 李大鹏, 黄勇, 等. 曝气对重污染河道底泥吸收和持留磷的影响[J]. 黑龙江大学(自然科学学报), 2011, **28**(3): 388-392.
- Li Y, Li D P, Huang Y, *et al.* Effect of aeration on phosphorus adsorption and immobilization by sediment in heavily polluted canal[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, **28**(3): 388-392.
- [8] 王永平, 朱广伟, 洪大林, 等. 沉水植物对沉积物-水界面环境特征的影响[J]. 环境科学研究, 2012, **25**(10): 1133-1139.
- Wang Y P, Zhu G W, Hong D L, *et al.* Effects of macrophytes on the environmental characteristics of sediment-water interface [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, **25**(10): 1133-1139.
- [9] 李静, 朱广伟, 张晓松, 等. 锁磷剂及覆盖技术对长广溪不同污染类型河段底泥磷释放的控制效果[J]. 环境化学, 2015, **34**(2): 358-366.
- Li J, Zhu G W, Zhang X S, *et al.* Control effect of phoslock and sand-capping on sediment phosphorus release in different polluted sections of Changguangxi River [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(2): 358-366.
- [10] 席银, 王圣瑞, 赵海超, 等. 覆盖不同材料对湖泊沉积物磷释放影响机制[J]. 环境化学, 2017, **36**(3): 532-541.
- Xi Y, Wang S R, Zhao H C, *et al.* Impact of different capping materials on the phosphorus release from lake sediment [J]. Environmental Chemistry, 2017, **36**(3): 532-541.
- [11] Xu D, Ding S M, Sun Q, *et al.* Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments[J]. Science of The Total Environment, 2012, **438**: 334-341.
- [12] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al.* Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation [J]. Journal of Environmental Management, 2012, **93**(1): 185-193.
- [13] Wang C H, He R, Wu Y, *et al.* Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents [J]. Water Research, 2017, **109**: 196-206.
- [14] Wang C H, Bai L L, Jiang H L, *et al.* Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents [J]. Science of the Total Environment, 2016, **557-558**: 479-488.
- [15] Wang C H, Bai L L, Pei Y S. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals [J]. Journal of Environmental Management, 2013, **122**: 31-36.
- [16] Yin H B, Han M X, Tang W Y. Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **285**: 671-678.
- [17] 李佳, 詹艳慧, 林建伟. 镧改性沸石改良太湖底泥的磷吸附特征[J]. 生态与农村环境学报, 2013, **29**(4): 500-506.
- Li J, Zhan Y H, Lin J W. Effect of la-modified zeolite on phosphate sorption of taihu lake sediments [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, **29**(4): 500-506.
- [18] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(5): 3606-3619.
- [19] Lin J W, Wang H, Zhan Y H, *et al.* Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, **75**(11): 942.
- [20] Funes A, Del Arco A, Alvarez-Manzaneda I, *et al.* A microcosm experiment to determine the consequences of magnetic microparticles application on water quality and sediment phosphorus pools[J]. Science of the Total Environment, 2017, **579**: 245-253.
- [21] Funes A, De Vicente J, Cruz-Pizarro L, *et al.* Magnetic microparticles as a new tool for lake restoration: A microcosm experiment for evaluating the impact on phosphorus fluxes and sedimentary phosphorus pools[J]. Water Research, 2016, **89**: 366-374.
- [22] Lin C Y, Wang Z G, He M C, *et al.* Phosphorus sorption and fraction characteristics in the upper, middle and low reach sediments of the Daliao river systems, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **170**(1): 278-285.
- [23] 侯诒然, 高勤峰, 董双林, 等. 不同规格刺参的生物扰动作用对沉积物中磷赋存形态及吸附特性的影响[J]. 中国海洋大学学报, 2017, **47**(9): 36-45.
- Hou Y R, Gao Q F, Dong S L, *et al.* Effect of the bioturbation derived from Sea Cucumber (*Apostichopus japonicus*) of different size on sediment phosphorus forms and phosphorus adsorption characteristics [J]. Periodical of Ocean University of China, 2017, **47**(9): 36-45.
- [24] 朱佳美, 曹晓燕, 刘素美, 等. 桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 558-564.
- Zhu J M, Cao X Y, Liu S M, *et al.* Surface property and sorption characteristics of phosphorus onto surface sediments in Sanggou Bay [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 558-564.
- [25] Zhang L, Du Y, Du C, *et al.* The adsorption/desorption of phosphorus in freshwater sediments from buffer zones: the effects of sediment concentration and pH[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, **188**: 13.
- [26] 詹艳慧, 林建伟, 王虹, 等. 四氧化三铁-沸石复合材料去除水中铵和磷酸盐研究[J]. 上海海洋大学学报, 2013, **22**(3): 376-383.
- Zhan Y H, Lin J W, Wang H, *et al.* Removal of ammonium and

- phosphate from aqueous solution by magnetite/zeolite composite [J]. *Journal of Shanghai University*, 2013, **22**(3): 376-383.
- [27] 张奇, 喻庆国, 王胜龙, 等. 滇西北剑湖沉积物磷形态、空间分布及释放贡献[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(10): 3792-3803.
- Zhang Q, Yu Q G, Wang S L, *et al.* Phosphorus fractions, spatial distribution and release contributions in sediments of Jianhu Lake, Northwestern Yunnan Plateau, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(10): 3792-3803.
- [28] Tan K L, Hameed B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **74**: 25-48.
- [29] 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.
- [30] Zhou A M, Tang H X, Wang D S. Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and sediment composition [J]. *Water Research*, 2005, **39**(7): 1245-1254.
- [31] Mustafa S, Tasleem S, Naeem A. Surface charge properties of Fe_2O_3 in aqueous and alcoholic mixed solvents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **275**(2): 523-529.
- [32] Lǚ J B, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent [J]. *Powder Technology*, 2013, **233**: 146-154.
- [33] Rajput S, Pittman Jr C U, Mohan D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **468**: 334-346.
- [34] Pathak P D, Mandavgane S A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: application in citric acid adsorption [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, **3**(4): 2435-2447.
- [35] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, **38**(11): 2221-2295.
- [36] De Angelis G, Medeghini L, Conte A M, *et al.* Recycling of eggshell waste into low-cost adsorbent for Ni removal from wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **164**: 1497-1506.
- [37] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [38] 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3384-3393.
- Li L, Wang S R, Jiao L X, *et al.* Vertical variation of phosphorus forms in Lake Dianchi and contribution to release [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3384-3393.



CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO _x from Cement Industry	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM _{2.5} Pollution in Lanzhou City	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM _{2.5} from Heze City in Winter	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the $\delta^{15}\text{N}$ of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N ₂ O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Release of Granular Sludge CANON Reactor	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO ₂	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO ₂ Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH ₄ Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)