环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.1

第41卷 第1期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第1期
2020年1月15日

目 次

近20年来中国 $PM_{2.5}$ 污染演变的时空过程 …… 时燕, 刘瑞梅, 罗毅, 杨昆 (1)
2007~2016年上海颗粒物浓度特征与气候背景异同分析 …… 郑庆锋, 史军, 谈建国, 段玉森, 林燕芬, 徐卫忠 (14)
夏季大气 $PM_{2.5}$ 中元素特征及源解析:以华中地区平顶山-随州-武汉为例 …… 刘威杰, 石明明, 程铖, 黎荧, 朱戈昊, 邢新丽, 孔少飞, 张家泉, 祁士华 (23)
呼包鄂地区冬季、夏季 $PM_{2.5}$ 污染特征 …… 李伊明, 刘佳媛, 史国良, 皇甫延琦, 张昕, 杨奕, 冯银厂 (31)
2019年元旦前后石家庄市重污染过程 $PM_{2.5}$ 污染特征及来源解析 …… 周静博, 段菁春, 王建国, 杨鹏, 刘焕武, 李梅, 靳伟 (39)
基于模型模拟的成都市 $PM_{2.5}$ 污染来源解析 …… 许艳玲, 易爱华, 薛文博 (50)
北京市 $PM_{2.5}$ 中砷污染特征 …… 石绍萱, 杨艳蓉, 秦娟娟, 周雪明, 段菁春, 谭吉华, 陈荣志 (57)
夏秋季宁波市气态元素汞(GEM)污染特征及潜在源区贡献分析 …… 易辉, 林佳梅, 蔡秋亮, 王克强, 陈进生, 佟磊, 李建荣, 肖航 (65)
安阳市大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节特征及来源解析 …… 孙有昌, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (75)
新乡市夏冬季节 $PM_{2.5}$ 稳定碳同位素特征分析 …… 闫广轩, 宋鑫, 张靖雯, 张朴真, 王力鹏, 张佳羽, 杨争, 曹治国, 樊静, 王跃思, 刘子锐 (82)
基于颗粒物化学组分粒径分布特征的源解析方法构建与评估 …… 梁永莉, 田瑛泽, 刘童, 冯银厂 (90)
超低排放改造后燃煤电厂细颗粒物排放特征 …… 王润芳, 马大卫, 姜少毅, 朱仁斌, 何军, 张本耀 (98)
京津冀地区城市臭氧污染趋势及原因探讨 …… 余益军, 孟晓艳, 王振, 周崴, 于红霞 (106)
安阳市近地面臭氧污染特征及气象影响因素分析 …… 杨健, 尹沙沙, 于世杰, 王丽娟, 张瑞芹, 郝建尤, 苏方成, 齐艳杰 (115)
长江三角洲2017年机动车IVOCs排放清单构建及其对SOA的生成影响 …… 王倩, 黄凌, 王杨君, 殷司佳, 张琪, 易鑫, 李莉 (125)
华东典型城市非道路移动机械排气烟度 …… 鲁君, 胡磬遥, 杨强, 唐伟, 夏阳, 井宝莉, 陈昀, 黄成 (133)
国内外储油库VOCs排放现状与标准分析 …… 胡玮, 任碧琪, 黄玉虎, 秦建平, 卞吉玮, 吴清柱 (139)
四乙基愈创木酚液相·OH氧化SOA产率及特征分析:初始浓度的影响 …… 庄雨, 陈彦彤, 李旭东, 马帅帅, 赵竹子, 叶招莲, 盖鑫磊 (146)
乌鞘岭南、北坡降水稳定同位素特征及水汽来源对比 …… 徐秀婷, 贾文雄, 朱国锋, 马兴刚, 张昱, 袁瑞丰, 张志远, 石阳 (155)
长江源多年冻土区地下水氢氧稳定同位素特征及其影响因素 …… 汪少勇, 何晓波, 丁永建, 常福宣, 吴锦奎, 胡召富, 王利辉, 杨贵森, 邓明珊 (166)
巴尔喀什湖流域水化学和同位素空间分布及环境特征 …… 沈贝贝, 吴敬禄, 吉力力·阿不都外力, A. S. Saparov, Gulnura Isanova (173)
城市湖泊水环境整治对改善水质的影响:以蠡湖近30年水质变化为例 …… 田伟, 杨周生, 邵克强, 潘辉, 胡洋, 白承荣, 姜星宇, 高光, 汤祥明 (183)
典型药物及个人护理品在黄东海海域水体中的检测、分布规律及其风险评估 …… 陈贤, 张彩杰, 杨桂朋, 张婧, 刘梦 (194)
长江南京段水源水中有机磷酸酯的污染特征与风险评估 …… 李栋, 张圣虎, 张芹, 王博, 卜元卿, 赵欣, 李辉, 宋宁慧, 郭瑞昕 (205)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体溶解性有机物的空间分布、光谱特征及来源解析 …… 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 蒋永丰, 尹璐, 黄廷林, 李再兴, 罗晓, 战江, 王函 (213)
白洋淀表层沉积物元素的空间特征、风险评价及来源分析 …… 汪敬忠, 刘卓, 魏浩, 吴玉会, 占水娥, 朱迟, 张益淼 (224)
松花江表层沉积物PAEs分布特征及生态风险评价 …… 王欢, 杨永哲, 王海燕, 董伟羊, 闫国凯, 常洋, 李泽文, 赵远哲, 凌宇 (232)
鄱阳湖湖口-长江段沉积物中微塑料与重金属污染物的赋存关系 …… 李文华, 简敏菲, 刘淑丽, 江玉梅, 邓艳彬, 朱琳 (242)
臭氧对生物活性炭中微生物及出水消毒副产物的影响 …… 刘宝明, 王夕希, 张晓夏, 顾艳芳, 李雨平, 阮文权, 缪恒锋, 潘杨 (253)
兰州市西固区儿童饮用水重金属暴露及健康风险精细化评估 …… 陈月芳, 孙善伟, 段小丽, 许锦荣, 王娟, 康艺瑾, 梁为纲, 曹素珍 (262)
镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制 …… 吴俊麟, 林建伟, 詹艳慧, 程永前, 柏晓云, 辛慧敏, 常明玥 (273)
一硫代砷酸盐在介质上的吸附特征及机制 …… 廖丹雪, 单慧媚, 彭三曦, 潘敖然, 黄健, 陈辉, 赵超然 (284)
酸碱复合改性海泡石亚结构特征及其对Cd(Ⅱ)吸附性能 …… 谢厦, 徐应明, 闫翠侠, 罗文文, 孙约兵 (293)
脱氮菌剂在低溶解氧黑臭水体中氮代谢特征 …… 赵志瑞, 刘硕, 李铎, 李海萍, 李方红, 张佳瑶, 白志辉 (304)
宏基因组方法分析医药化工废水厂中抗生素耐药菌及耐性基因 …… 陈红玲, 张兴桃, 王晴, 姚沛琳 (313)
淀粉废水处理系统中活性污泥的微生物群落结构及多样性分析 …… 赵婷婷, 乔凯, 王蕾, 张伟, 竺建荣, 唐一, 胡滨, 王香莲, 杨静, 景在涛 (321)
基于SBR-ABR实现PN-SAD耦合工艺的运行与优化调控 …… 陈重军, 张敏, 姜滢, 郭萌蕾, 谢嘉玮, 谢军祥, 沈耀良 (330)
基于间歇饥饿的SNAD工艺运行 …… 李冬, 刘志诚, 徐贵达, 王玉颖, 张杰 (337)
反硝化-高效部分亚硝化-厌氧氨氧化工艺处理老龄垃圾渗滤液 …… 陈小珍, 汪晓军, Karasuta Chayangkun, 周松伟, 钟中, 陈振国, 陈晓坤 (345)
硝化微颗粒污泥快速培养及其亚硝化功能快速实现 …… 刘文如, 宋家俊, 王建芳, 沈耀良 (353)
高频曝停下停曝时间对亚硝化颗粒污泥性能的影响 …… 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清 (360)
中国东北沈抚地区土壤中PBDEs的残留、来源及风险评价 …… 向鑫鑫, 鲁垠涛, 阮起炀, 赖偲, 孙绍斌, 姚宏, 张战胜 (368)
某焦化场地非均质包气带中多环芳烃(PAHs)来源及垂向分布特征 …… 孟祥帅, 吴萌萌, 陈鸿汉, 岳希, 陶抒远 (377)
北京蔬菜地土壤中抗生素抗性基因与可移动元件的分布特征 …… 张汝凤, 宋渊, 高浩泽, 程首涛, 孙艳梅, 王旭明 (385)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地土壤C、N、P和K化学计量特征 …… 杜映妮, 李天阳, 何丙辉, 贺小容, 付适 (394)
亚热带稻田土壤碳氮磷生态化学计量学特征 …… 宋佳龄, 盛浩, 周萍, 段良霞, 周清, 张杨珠 (403)
宛山荡农田土壤氮迁移过程反硝化与厌氧氨氧化 …… 陈志浩, 覃云斌, 丁帮璟, 胡优优, 陈湜, 李正魁 (412)
秸秆炭化还田对滴灌棉田土壤微生物代谢功能及细菌群落组成的影响 …… 王晶, 马丽娟, 龙泽华, 闵伟, 侯振安 (420)
基于PMF模型的九龙江流域农田土壤重金属来源解析 …… 黄华斌, 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 陈枫桦 (430)
塔里木盆地东南缘绿洲区土壤砷空间分布及农作物砷富集特征 …… 陈云飞, 周金龙, 曾妍妍, 王松涛, 杜江岩, 孙英, 顾思博 (438)
广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征 …… 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 郭飞, 唐世琪, 刘秀金, 周亚龙, 杨柯, 李括, 杨峥, 成杭新 (449)
不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响 …… 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 柳海涛, 杨金康, 化党领 (460)
不同钝化剂对鸡粪堆肥重金属钝化效果及其腐熟度指标的影响 …… 栾润宇, 高珊, 徐应明, 纪艺凝, 闫翠侠, 孙约兵 (469)
黄土丘陵区退耕草地土壤呼吸及其组分对氮磷添加的响应 …… 周俊杰, 陈志飞, 杨全, 赖帅彬, 王智, 徐炳成 (479)
炉渣与生物炭施加对福州平原水稻田温室气体排放的后续影响 …… 蓝兴福, 王晓彤, 周雅心, 金强, 许旭萍, 王维奇 (489)
《环境科学》征订启事(89) 《环境科学》征稿简则(97) 信息(303, 329, 344)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第1期 2020年1月
Vol.41, No.1 Jan., 2020

镁铁层状双金属氢氧化物对磷酸盐的吸附作用及对内源磷释放的控制效果及机制

吴俊麟[1], 林建伟[1*], 詹艳慧[1], 程永前[2], 柏晓云[1], 辛慧敏[1], 常明玥[1]
(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 为确定镁铁层状双金属氢氧化物(Mg/Fe-LDH)添加对水体内源磷释放的控制效果及机制,本文首先研究了 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附特征和机制,再研究了其添加对底泥磷吸附能力的影响,以及对上覆水和间隙水中磷的影响,进而评估了吸附磷酸盐后 Mg/Fe-LDH 中磷的稳定性. 结果发现,与准一级和准二级动力学模型相比,Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附动力学过程更好地满足 Elovich 模型;与 Langmuir 模型相比,Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型更加适合用于描述 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的等温吸附行为;当溶液 pH 值为 4 ~ 10 时,吸附容量相对较高,而当 pH 值由 10 增加到 11 时,吸附容量则显著下降;共存 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对吸附起促进作用,Na^+ 和 Cl^- 的影响可以忽略不计,而 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 则对吸附起负面影响. 阴离子交换、静电吸引、配位体交换和内层配合物形成是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的主要机制. Mg/Fe-LDH 添加不仅会降低上覆水中溶解性活性磷(SRP)浓度,而且会降低间隙水中 SRP 浓度. Mg/Fe-LDH 添加也会显著增强底泥对水中磷酸盐的吸附能力,且投加量越大,促进效果越明显. 被 Mg/Fe-LDH 所吸附的磷酸盐主要以 NH_4Cl 提取态磷(NH_4Cl-P)、氧化还原敏感态磷(BD-P)和金属氧化物结合态磷(NaOH-rP)形态存在,分别占总磷的 13.7%、34.0% 和 52.3%. 被 Mg/Fe-LDH 所吸附的磷酸盐中大约有一半的磷会以较为稳定的形式存在,不容易被重新释放. 考虑到被 Mg/Fe-LDH 所吸附磷酸盐中大约有一半的磷会以不稳定的形式存在,存在重新释放的风险,因此将吸附饱和后的 Mg/Fe-LDH 进行回收是非常必要的.

关键词: 底泥; 内源磷; 镁铁层状双金属氢氧化物; 添加; 释放控制
中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)01-0273-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201907174

Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments

WU Jun-lin[1], LIN Jian-wei[1*], ZHAN Yan-hui[1], CHENG Yong-qian[2], BAI Xiao-yun[1], XIN Hui-min[1], CHANG Ming-yue[1]
(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: We determine the efficiency and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides (Mg/Fe-LDH) addition for the control of phosphorus (P) release from sediments by studying the adsorption behavior and mechanism of phosphate from an aqueous solution on Mg/Fe-LDH. The impact of Mg/Fe-LDH addition on the mobilization of P in sediments as well as the adsorptive removal of phosphate by sediments is investigated, and the stabilization of P bound by Mg/Fe-LDH is also evaluated. Results showed that the kinetics data of phosphate adsorption onto Mg/Fe-LDH fitted better with the Elovich kinetics model than with the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models, and that the Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were more suitable for describing the adsorption isotherm behavior of phosphate on Mg/Fe-LDH than the Langmuir model. Phosphate adsorption possessed a wide effective pH range of 4-10. Coexisting Ca^{2+} and Mg^{2+} enhanced phosphate adsorption onto Mg/Fe-LDH, while coexisting Na^+, K^+, and Cl^- had negligible impacts on the phosphate adsorption. The presence of SO_4^{2-} and HCO_3^- in aqueous solution inhibited the adsorption of phosphate on Mg/Fe-LDH. The phosphate adsorption mechanisms were deduced to be anion exchange, electrostatic attraction, ligand exchange and inner-sphere complex formation. The addition of Mg/Fe-LDH into sediments not only greatly reduced the concentration of reactive soluble P (SRP) in the overlying water, but also significantly decreased the level of SRP in the pore water. In addition, Mg/Fe-LDH addition also increased the adsorption capacity for the sediments, and the phosphate adsorption ability for the Mg/Fe-LDH-amended sediments increased with increased amendment dosage. Almost half of the phosphate bound by Mg/Fe-LDH existed in the form of relatively stable P, i.e., metal oxide-bound P (NaOH-rP), which was difficult to release back into the water column under normal pH and anoxic conditions. Nearly half of the phosphate bound by Mg/Fe-LDH existed in the form of easily released P, i.e., NH_4Cl extractable P (NH_4Cl-P) and redox-sensitive P (BD-P), which had a high risk of re-releasing into the water column. We conclude that it is very necessary for Mg/Fe-LDH to be recycled from the sediments after the application of Mg/Fe-LDH as an amendment to

收稿日期: 2019-07-20; **修订日期**: 2019-08-13
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); 上海市科学技术委员会项目(10230502900); 山东省重大科技创新工程项目(2018YFJH0902); 上海海洋大学本研一体化教学团队项目
作者简介: 吴俊麟(1995 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水域内源污染治理与修复, E-mail: 649538166@qq.com
* 通信作者, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

control sedimentary P liberation.

Key words: sediment; internal phosphorus loading; Mg/Fe layered double hydroxides; addition; release control

磷是水生生物生长所必需的一种营养元素,也是浮游植物过度繁殖引发淡水水体富营养化的重要因素[1]. 因此,为了防止水体的富营养化,减少上覆水体中的磷含量是非常必要的. 水体中磷的来源分外源和内源. 当外源性磷输入得到有效地截断之后,底泥中内源磷释放仍然会对水体富营养化产生重大的影响[2,3]. 因此,研究内源磷释放控制理论和技术,对于水体富营养化防治具有重要的科学价值和现实意义.

到目前为止,国内外已经开发了许多底泥磷释放控制技术,包括底泥疏浚[4]、铝盐原位钝化[5]、原位覆盖[6]、硝酸盐原位添加[7]、曝气供氧[8]以及原位改良[9~20]等. 其中,底泥原位改良技术,即将钝磷材料直接添加进底泥中以增加底泥的吸磷能力和降低底泥磷的再生及迁移能力,并阻止底泥中磷向上覆水体中释放,近年来受到国内外学者的广泛关注[9~20]. 寻找到高效、经济、安全的改良材料是成功应用该技术控制底泥中磷释放的首要任务. 为此,许多钝磷材料,包括镧改性膨润土[9,10]、镧改性沸石[11,12]、水合硅酸钙[13,14]、铁铝泥[15,16]、热改性凹凸棒土[17]、铝改性沸石[18,19]和基于过氧化钙复合材料[20]等,已被开发作为底泥改良材料用于水体内源磷释放的控制. 但是,当前已开发的底泥改良材料还是或多或少地存在一定的缺陷. 比如,镧改性膨润土在水体中可能会释放出溶解态镧,其对水体生态系统的影响尚需要进一步评估[21~23]. 因此,进一步寻找新的高效、经济和安全的底泥改良材料,对于底泥原位改良技术的研发仍然是非常必要的.

近年来,利用层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)吸附去除水中磷酸盐已引起了国内外学者的广泛关注[24~31]. LDH 包括水滑石和类水滑石 2 类,是由二价和三价金属氢氧化物所构成的层状空间中含有可交换阴离子的层状结构物质,其分子通式为:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$$

式中,M^{2+}和M^{3+}分别代表二价和三价金属阳离子,A^{n-}代表层间阴离子,x 为三价金属阳离子与总金属阳离子的摩尔比$[M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})]$. 由 Mg 和 Al 所构成的 LDH(Mg/Al-LDH)目前已得到了国内外学者的较多研究[24,25,28,30],但其可能会造成 Al 的二次污染问题[31]. 由 Mg 和 Fe 所构成的 LDH(Mg/Fe-LDH)被认为是一种环境友好的材料[32],并且 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐表现出良好的吸附去除能力[27~30]. 因此,将 Mg/Fe-LDH 作为一种底泥改良材料用于水体内源磷释放的控制,可能具有广阔的应用前景. 但是,目前国内外关于这方面的研究尚鲜见报道. 为此,本文首先研究了 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附特征和机制,再研究了其添加对底泥磷吸附能力的影响,以及对上覆水和间隙水中磷的影响,进而评估了吸附磷酸盐后 Mg/Fe-LDH 中磷的稳定性,以期为应用其控制底泥中磷释放提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用底泥采自于上海市浦东新区的一条小型景观河道,所采集的底泥经过自然风干、破碎、过 100 目筛后储存备用. 实验所用的 $MgCl_2\cdot6H_2O$、$FeCl_3\cdot6H_2O$、NaOH、HCl、NH_4Cl、$Na_2S_2O_4$、$NaHCO_3$、NaCl、$CaCl_2$、KCl、Na_2SO_4 和 $NaHCO_3$ 等化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司. 实验所需的溶液均用去离子水配制.

1.2 Mg/Fe-LDH 制备和表征

Mg/Fe-LDH 的制备过程为:称取 50.825 g 的 $MgCl_2\cdot6H_2O$(0.25 mol)和 33.788 g 的 $FeCl_3\cdot6H_2O$(0.125 mol),配成 250 mL 的 $MgCl_2$ 溶液和 250 mL 的 $FeCl_3$ 溶液,再将配好的两种溶液倒入到 500 mL 的锥形瓶中充分混匀;称取 20 g 的 NaOH(0.5 mol)配制成 250 mL 的溶液;然后将上述的镁铁混合溶液转移到 1 L 的锥形瓶中,再将上述 NaOH 溶液缓慢滴加到镁铁混合溶液中,在滴加过程中采用磁力搅拌器对该瓶中的溶液进行搅拌;随后向该 1 L 锥形瓶中继续滴加 1 $mol\cdot L^{-1}$的 NaOH 溶液,将锥形瓶中溶液的 pH 值调至 12.6,再放入 85℃的烘箱内烘 2 h;取出后进行离心分离,再用去离子水清洗材料 5 遍,放入 60℃的烘箱烘干,最后将所得到的固体材料经破碎后储存到自封袋中备用.

采用 X 射线衍射仪(XRD,型号为 Ultima Ⅳ,日本株式会社理学,Cu 靶,Kα 射线源,$\lambda=0.154\,06$ nm)对 Mg/Fe-LDH 晶体结构进行分析. 采用波长色散型 X 射线荧光光谱仪(XRF,型号为 XRF-1800,日本岛津公司)对 Mg/Fe-LDH 中各化学元素含量进行测定.

1.3 Mg/Fe-LDH 吸附实验

利用所制备的 Mg/Fe-LDH 进行一系列的吸附实验,研究反应时间、初始磷浓度、pH 值、共存阴阳离子和吸附剂投加量对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响. 实验步骤为:移取 25 mL 预先配制的磷

溶液放置到锥形瓶中，并放入一定质量的 Mg/Fe-LDH，再将该锥形瓶放到恒温水浴振荡器（反应温度为 25℃）中振荡一定时间，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. 对于吸附动力学实验，初始磷浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$，pH 值为 7，反应时间为 30 min 至 24 h，Mg/Fe-LDH 投加量为 15 mg. 对于等温吸附线研究实验，初始磷浓度为 2 ~ 30 $mg \cdot L^{-1}$，pH 值为 7，反应时间为 24 h，Mg/Fe-LDH 投加量为 25 mg. 对于 pH 值影响实验，初始磷浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$，pH 值为 4 ~ 11，反应时间为 24 h，Mg/Fe-LDH 投加量为 15 mg. 对于阴阳离子影响实验，初始磷浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$，pH 值为 7，反应时间为 24 h，Mg/Fe-LDH 投加量为 15 mg，共存电解质（NaCl、KCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、Na_2SO_4 和 $NaHCO_3$）浓度均为 2 $mmol \cdot L^{-1}$. 对于吸附剂投加量影响实验，初始磷浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$，pH 值为 7，反应时间为 24 h，Mg/Fe-LDH 投加量为 5 ~ 50 mg，磷溶液共存 NaCl、KCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、$NaHCO_3$ 和 Na_2SO_4，NaCl 的浓度为 10 $mmol \cdot L^{-1}$，其他电解质浓度为 1 $mmol \cdot L^{-1}$. 对于 pH 值影响实验，除测定磷浓度外，还采用便携式 pH 计测定上清液的 pH 值.

当反应时间为任何时刻和平衡时刻时，Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的单位吸附量（分别为 Q_t 和 Q_e，$mg \cdot g^{-1}$）采用以下公式进行计算：

$$Q_t = \frac{(c_I - c_t)V}{M} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(c_I - c_e)V}{M} \quad (2)$$

式中，t 为反应时间；c_I、c_t 和 c_e 分别为初始时刻、任何 t 时刻和平衡时刻水中磷酸盐的浓度（$mg \cdot L^{-1}$）；V 为溶液体积（L）；M 为 Mg/Fe-LDH 投加量（g）.

1.4　吸磷产物表征和磷形态分析

首先通过以下步骤制备得到吸磷产物：取 1 g Mg/Fe-LDH 与 500 mL 的磷酸盐溶液（初始磷浓度为 30 $mg \cdot L^{-1}$，pH 7）反应 24 h，收集固体材料，自然风干. 然后采用 X 射线光电子能谱仪（XPS，型号为 Kratos Axis UltraDLD，日本岛津 Kratos 公司）对吸磷产物进行表征. XPS 仪配备单色化的 AlKα X 射线源（1 486.6 eV）. 再采用五步连续提取法[33,34]对吸磷产物中的弱吸附态磷（NH_4Cl-P）、氧化还原态磷（BD-P）、金属氧化物结合态磷（NaOH-rP）、钙结合态磷（HCl-P）和残渣态磷（Res-P）进行测定分析. 取 50 mg 吸附磷酸盐后的 Mg/Fe-LDH 放入离心管中，再依次采用 1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液、0.11 $mol \cdot L^{-1}$ $NaHCO_3$ 和 0.11 $mol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_4$ 混合溶液（即 BD 溶液）、1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液（室温）、0.5 $mol \cdot L^{-1}$ 的 HCl 溶液和 1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液（85℃）对离心管中吸磷产物的 NH_4Cl-P、BD-P、NaOH-rP、HCl-P 和 Res-P 进行提取，每种提取液的体积均为 25 mL，提取完后提取液中的磷浓度采用钼锑抗比色法进行测定.

1.5　底泥培养实验

首先，准备 5 个自封袋，向每个自封袋中加入 50 g 底泥，再将 0、1.25、2.5、3.75 和 5.0 g Mg/Fe-LDH 分别加入到 5 个自封袋中，并将底泥与 Mg/Fe-LDH 混匀，然后将这 5 个自封袋中的固体材料转移至 5 个 250 mL 的棕色试剂瓶中，做好标记；其次，配制含 10 $mmol \cdot L^{-1}$ 的 NaCl、1 $mmol \cdot L^{-1}$ 的 $NaHCO_3$ 和 1 $mmol \cdot L^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 的溶液，将溶液的 pH 值调节至 7.5，并进行脱氧处理，再将配制好的上覆水倒入到上述 5 个棕色试剂瓶中，直至上覆水位到达试剂瓶瓶口，然后塞上橡皮塞，并将这 5 个试剂瓶用白凡士林封口保证试剂瓶中的底泥处于厌氧状态. 底泥培养开始后，定期采用便携式溶氧仪测定上覆水中的溶解氧（DO）浓度，用钼锑抗比色法测定上覆水中溶解性活性磷（SRP）浓度，用便携式 pH 计测定上覆水的 pH 值. 培养 21 d 后，将试剂瓶中的上覆水倒掉，取出湿底泥，将湿底泥放入离心杯中，用离心机进行固液分离，得到间隙水. 采用钼锑抗比色法测间隙水中的 SRP 浓度. 将所获得的湿底泥自然风干，以用于后续的底泥吸附实验.

Mg/Fe-LDH 对上覆水和间隙水中 SRP 的削减率（RE，%）采用以下公式进行计算：

$$RE = \frac{L_{CK} - L_{AD}}{L_{CK}} \times 100\% \quad (3)$$

式中，L_{CK} 和 L_{AD} 分别为对照组和添加组中水相（上覆水或间隙水）中 SRP 的浓度（$mg \cdot L^{-1}$）.

1.6　底泥吸附实验

采用批量吸附实验对比考察未改良和不同 Mg/Fe-LDH 添加量改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力. 具体步骤为：取 0.25 g 底泥加入到锥形瓶中，再加入浓度为 6 $mg \cdot L^{-1}$ 的磷溶液（pH 值 = 7）25 mL，再将锥形瓶置于恒温水浴振荡器（25℃）中反应 24 h；反应结束后通过离心分离的方式获得上清液，再采用钼锑抗分光光度法测定上清液中残留的磷浓度，然后根据公式（2）确定底泥对水中磷酸盐的吸附量.

2　结果与讨论

2.1　Mg/Fe-LDH 表征

图 1 为 Mg/Fe-LDH 的 XRD 图谱. 从中可见，

Mg/Fe-LDH 样品 XRD 图谱的主要衍射峰属于水滑石的特征衍射峰[28~30,35]. 这说明本研究所合成的 Mg/Fe-LDH 为层状的双金属氢氧化物材料. 根据 XRD 图谱数据和布拉格方程[$2d\sin(\theta)=n\lambda$,式中,d 为晶面的层间距,θ 为衍射半角,n 为衍射级数,λ 为 X 射线的波长][36],计算得到晶面(003)的层间距 d_{003} 为 0.773 nm. 表 1 为 Mg/Fe-LDH 的化学元素含量. 从中可见,Mg/Fe-LDH 样品主要含 Mg、Fe、Cl 和 O 这 4 种元素,另外还含少量的 Na. 经计算,本研究所合成的 Mg/Fe-LDH 的化学分子式为:

$$Mg_{2.163}Fe(OH)_{6.326}Cl_{0.159}(H_2O)_{9.551}\cdot 0.059NaCl$$

进一步计算确定 Mg/Fe-LDH 化学分子式中正电荷数量为 $2.163\times2+1\times3=7.326$,负电荷数量为 $1\times6.326+0.159\times1=6.485$. 这意味着 Mg/Fe-LDH 的层间结构中还存在一定数量的 CO_3^{2-} 以补偿多余的正电荷[29].

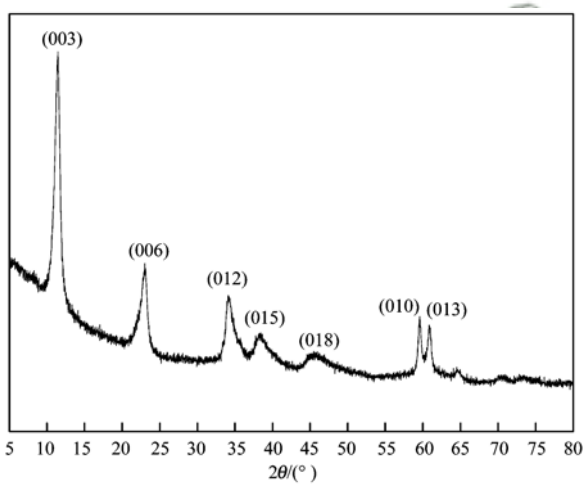


图 1 Mg/Fe-LDH 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Mg/Fe-LDH

表 1 Mg/Fe-LDH 的化学元素含量

Table 1 Chemical composition of Mg/Fe-LDH

元素	Mg	Fe	Cl	O	Na
质量分数/%	14.0	15.1	2.09	68.5	0.364

2.2 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附特征与机制

2.2.1 吸附动力学

图 2 为 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附动力学曲线. 从中可见,Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附呈现"初期快速吸附,后期缓慢稳定"的变化规律. 原因是:吸附反应初期阶段 Mg/Fe-LDH 可以提供较多的吸附位点,导致吸附速率较快,随着吸附反应的进行,Mg/Fe-LDH 表面的吸附位点数量逐渐减少,从而导致吸附速率下降[37]. 为了进一步研究吸附动力学,分别采用准一级、准二级和 Elovich 动力学模型[38,39][分别见公式(4)~(6)]对动力学数据进行拟合,结果见图 2,相关参数拟合值见表 2.

$$Q_t = Q_e[1-\exp(-K_1t)] \tag{4}$$

$$Q_t = \frac{K_2Q_e^2t}{1+K_2Q_et} \tag{5}$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1+\alpha\beta t) \tag{6}$$

式中,t 为反应时间(min);Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻吸附剂对水中吸附质的单位吸附量($mg\cdot g^{-1}$);K_1(min^{-1})和 K_2[$g\cdot(mg\cdot min)^{-1}$]分别为准一级和准二级吸附速率常数;α 为初始吸附速率[$mg\cdot(g\cdot min)^{-1}$];β 为解吸常数($g\cdot mg^{-1}$).

从表 2 中可见,Elovich 模型对动力学数据的拟合效果最好($R^2=0.947$),其次为准二级动力学模型($R^2=0.889$),对动力学数据拟合效果最差的为准一级动力学模型($R^2=0.557$). Elovich 和准二级动力学模型拟合效果较好,这说明 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附涉及化学吸附过程[38,39].

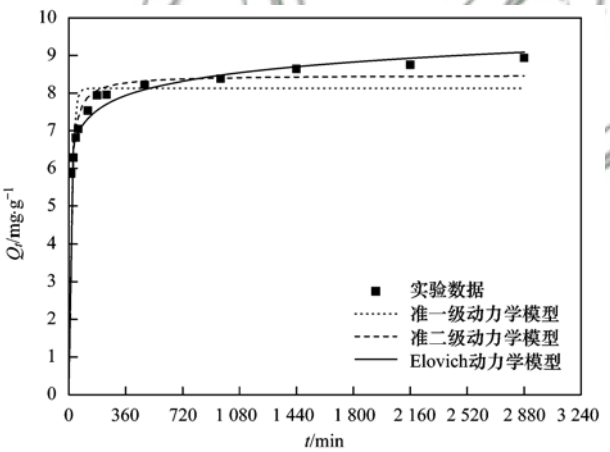


图 2 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetcs of phosphate adsorption onto Mg/Fe-LDH

表 2 Mg/Fe-LDH 吸附磷酸盐动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetics model fitting parameters of phosphate adsorption onto Mg/Fe-LDH

模型	参数	拟合值
准一级动力学模型	$Q_e/mg\cdot g^{-1}$	8.13
	K_1/min^{-1}	0.060 3
	R^2	0.557
准二级动力学模型	$Q_e/mg\cdot g^{-1}$	8.48
	$K_2/g\cdot(mg\cdot min)^{-1}$	0.012 9
	R^2	0.889
Elovich 动力学模型	$\alpha/mg\cdot(g\cdot min)^{-1}$	2 445
	$\beta/g\cdot mg^{-1}$	1.80
	R^2	0.947

2.2.2 吸附等温线

图 3 为 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的等温吸附线. 从中可以看出,Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附量随液相磷平衡浓度的增加而增加. 为更好地了

解吸附过程并揭示吸附机制，进一步采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich（D-R）等温吸附模型［分别见公式（7）～（9）］[39,40]对实验数据进行拟合，结果见表 3.

$$Q_e = \frac{Q_{MAX}K_{LA}c_e}{1 + K_{LA}c_e} \tag{7}$$

$$Q_e = K_{FR}c_e^{1/n} \tag{8}$$

$$Q_e = Q_{DR}\exp(-K_{DR}\varepsilon^2) \tag{9}$$

式中，c_e 为吸附达到平衡时水中磷浓度（$mg \cdot L^{-1}$）；Q_e 为吸附达到平衡时的单位磷吸附量（$mg \cdot g^{-1}$）；Q_{MAX} 为磷的最大单位吸附量（$mg \cdot g^{-1}$）；K_{LA} 为 Langmuir 吸附常数（$L \cdot mg^{-1}$）；K_{FR} 和 $1/n$ 均为 Freundlich 吸附常数；Q_{DR} 为根据 D-R 模型确定的最大磷单位吸附量（$mg \cdot g^{-1}$）；ε 为 Polanyi 势，等于 $RT\ln(1 + 1/c_e)$，其中 R 为理想气体常数［8.314 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$］，$T$ 为反应温度，c_e 为水中磷的平衡浓度（$mol \cdot L^{-1}$）. 根据以下公式，K_{DR} 可被用来计算得到吸附平均自由能（E，$kJ \cdot mol^{-1}$）[39]：

$$E = \frac{1}{(2K_{DR})^{0.5}} \tag{10}$$

从表 3 中可见，与 Langmuir 模型相比（$R^2 = 0.903$），Freundlich（$R^2 = 0.992$）和 D-R（$R^2 = 0.995$）模型更加适合用于描述 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的等温吸附行为. 这说明 Mg/Fe-LDH 表面活性点位的能量分布是不均匀的[40]. 根据 Freundlich 模型计算得到的 $1/n$ 值大于 0 小于 1，这说明 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附属于优惠吸附[35]. 根据 D-R 模型计算得到的平均吸附自由能为 15.9 $kJ \cdot mol^{-1}$，这说明 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附涉及化学吸附，因为物理吸附的 E 值通常小于 8 $kJ \cdot mol^{-1}$，而化学吸附的 E 值则通常大于 8 $kJ \cdot mol^{-1}$[40]. 这与根据动力学研究所得到的结果是一致的. 从图 3 还可知，Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的最大单位吸附量至少

表 3　Langmuir、Freundlich 和 D-R 磷吸附等温线拟合参数

Table 3　Langmuir, Freundlich, and D-R isotherm parameters for phosphate adsorption

模型	参数	拟合值
Langmuir 等温吸附模型	$Q_{MAX}/mg \cdot g^{-1}$	11.3
	$K_{LA}/L \cdot mg^{-1}$	1.70
	R^2	0.903
Freundlich 等温吸附模型	$K_{FR}/(mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n}$	6.00
	$1/n$	0.237
	R^2	0.992
D-R 等温吸附模型	$Q_{DR}/mg \cdot g^{-1}$	22.8
	$K_{DR}/mol^2 \cdot kJ^{-2}$	0.001 97
	$E/kJ \cdot mol^{-1}$	15.9
	R^2	0.995

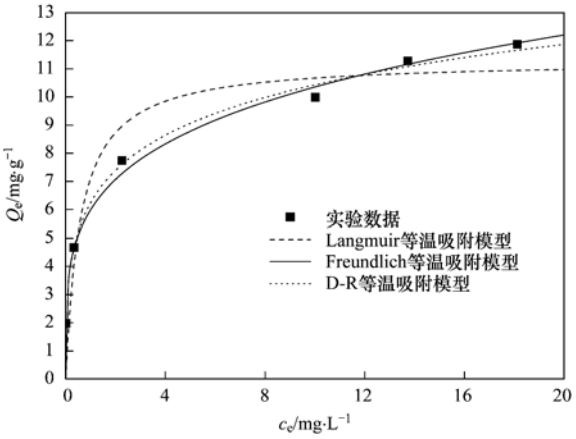


图 3　Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的等温吸附线

Fig. 3　Adsorption isotherm of phosphate on Mg/Fe-LDH

为 11.9 $mg \cdot g^{-1}$（以元素磷计）. 这高于先前文献报道的镁铁基双金属氢氧化物的最大磷吸附量（9.8 $mg \cdot g^{-1}$）[29]，也高于目前最常用的底泥改良材料——锁磷剂（即镧改性膨润土，Phoslock®）的最大磷吸附量（9.5～10.5 $mg \cdot g^{-1}$）[41]. 这说明本研究所制备的 Mg/Fe-LDH 具有良好的吸附水中磷酸盐的能力.

2.2.3　吸附机制

为进一步调查 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附机制，本研究采用 XPS 仪对吸附磷酸盐前后 Mg/Fe-LDH 进行表征，结果见图 4. 从图 4（a）可见，吸磷前 Mg/Fe-LDH 表面存在 Mg、Fe、O 和 Cl 这 4 种化学元素，且吸磷后产物表面仍存这 4 种化学元素. 根据图 4（a），进一步计算确定吸磷前后 Mg/Fe-LDH 表面各化学元素的摩尔分数，结果见表 4. 从中可见，吸磷前 Mg/Fe-LDH 表面不含磷元素，而吸磷后产物表面则存在一定数量的磷元素. 另外，与吸磷前 Mg/Fe-LDH 相比，吸磷后产物表面存在的 Cl 含量明显降低. 由此可见，Mg/Fe-LDH 的层间氯离子与水中的磷酸根阴离子之间的离子交换作用，是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. 这与先前关于 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐机制研究的结果是一致的[29]. 从图 4（b）可见，吸附磷酸盐后，Mg/Fe-LDH 中 Fe 2p 3/2 特征峰位置将由 712.06 eV 移动到了 712.36 eV. 这意味着，铁表面羟基与磷酸盐之间的配位体交换，以及铁与磷酸盐之间内层配合物的形成，也是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. 这与动力学和等温线研究的结果是一致的，即 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐涉及化学吸附过程. 从图 4（c）可见，吸磷后 Mg/Fe-LDH 中 P 2p 的特征峰出现在 133.08 eV 处. 先前研究发现[42]，被磁性阳离子水凝胶（MCH）中—$N^+(CH_3)_3$ 通过静电吸引作用所吸附磷中 P 2p 特征峰出现在 131.9 eV，而被

镧通过配位体交换继而形成内层配合物机制所吸附的磷中 P 2*p* 的特征峰发生在 132.7 eV 处. 吸附磷酸盐后 Mg/Fe-LDH 的 XPS 图谱中 P 2*p* 特征峰的结合能大于 131.9 eV,并且也大于了 132.7 eV. 因此,图 4(c)实验结果进一步证实了配位体交换和内层配合物形成是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. 由以上分析可见,阴离子交换、静电吸引、配位体交换和内层配合物形成都是 Mg/Fe-LDH 吸附去除水中磷酸盐的重要机制.

2.2.4 溶液 pH 值的影响

图 5 为溶液 pH 值对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响. 从中可见,当溶液 pH 值为 4 ~ 7 时,Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的单位吸附量位于 8.68 ~ 9.55 $mg \cdot g^{-1}$;当 pH 值为 8 ~ 10 时,其单位吸附量则位于 7.99 ~ 8.28 $mg \cdot g^{-1}$;而当溶液 pH 值由 10 增加到 11 时,Mg/Fe-LDH 的磷酸盐单位吸附量则显著地从 7.99 下降到 6.18 $mg \cdot g^{-1}$,下降了约 23%. 以上结果说明了 Mg/Fe-LDH 在 pH 为 4 ~ 10 条件下的磷酸盐吸附能力明显优于在 pH 为 11 条件下的吸附能力. 这也说明了 Mg/Fe-LDH 在广阔的 pH 值范围内(4 ~ 10)对水中磷酸盐具有良好的吸附能力. 图 6 为 Mg/Fe-LDH 对溶液 pH 值的影响. 从中可见,Mg/Fe-LDH 在磷酸盐溶液中的零电荷点为 7.88. 这意味着,当溶液初始 pH 值为 4 ~ 7 时,Mg/Fe-LDH 的表面带正电荷,而当溶液初始 pH 值为 8 ~ 11 时,其表面带负电荷. 当溶液 pH 值为 4 ~ 11 时,水中的磷酸盐主要是以带负电荷的阴离子形式存在[43]. 当 pH 值为 4 ~ 7 时,表面带正电荷的 Mg/Fe-LDH 与水中带负电荷的磷酸盐之间存在的静电吸引作用会促进水中磷酸盐的吸附去除. 当 pH 值为 8 ~ 11 时,表面带负电荷的 Mg/Fe-LDH 与水中带负电荷的磷酸盐之间存在的静电排斥作用会妨碍水中磷酸盐的吸附去除. 特别是,当溶液 pH 值为 11 时,二者之间会存在强烈的静电排斥作用,从而导致 Mg/Fe-LDH 磷酸盐吸附能力的急剧下降. 另外,当 pH 值由 10 增加到 11 时,水中的 OH^- 浓度会急剧增加,而增加的 OH^- 会与水中的磷酸盐竞争 Mg/Fe-LDH 表面的活性吸附位,导致通过配位体交换作用去除的磷酸盐量的下降,进而导致 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐单位吸附量的下降[43].

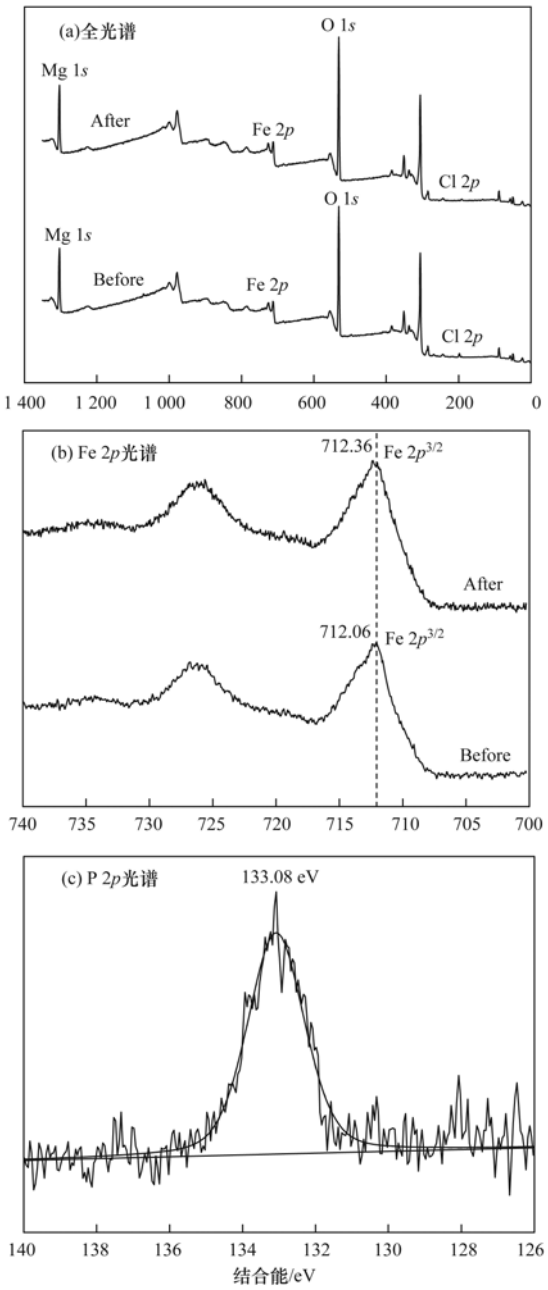


图 4 吸附磷酸盐前后的 Mg/Fe-LDH 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of Mg/Fe-LDH samples before and after phosphate adsorption

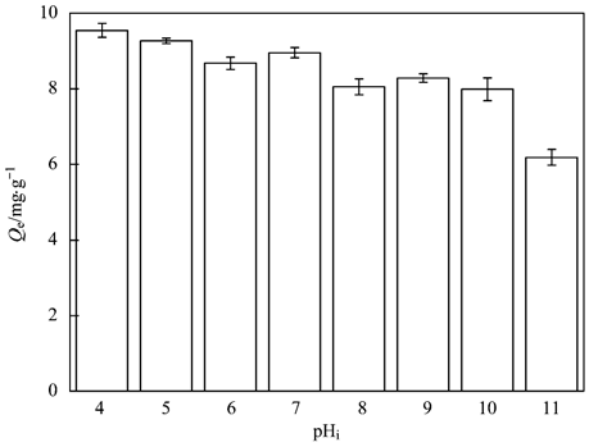
表 4 根据 XPS 确定的吸附磷酸盐前后 Mg/Fe-LDH 表面各化学元素的摩尔分数/%

Table 4 Atomic percentage of elements on the surfaces of Mg/Fe-LDH samples before and after the adsorption of phosphate measured by XPS/%

吸附剂材料	Mg	Fe	O	Cl	P
吸附前的 Mg/Fe-LDH	25.1	6.81	66.2	1.92	未检出
吸附后的 Mg/Fe-LDH	24.0	7.36	67.4	0.22	1.07

2.2.5 共存离子和吸附剂投加量的影响

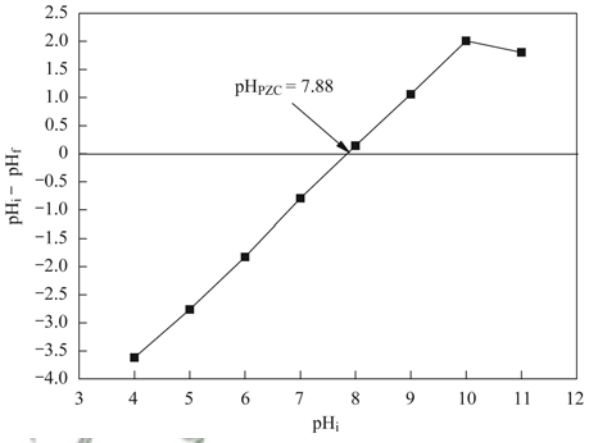
天然水体中往往共存有 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 等阳离子和 Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^- 等阴离子. 因此,了解这些阴阳离子的存在对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响,对于应用其控制水体内源磷释放是非常必要的. 表 5 为共存离子对 Mg/Fe-LDH 吸附水中



pH$_i$ 为溶液初始 pH 值；pH$_f$ 为溶液最终 pH 值

图 5　溶液 pH 值对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 5　Influence of solution pH on phosphate adsorption onto Mg/Fe-LDH



pH$_i$ 为溶液初始 pH 值；pH$_f$ 为溶液最终 pH 值

图 6　Mg/Fe-LDH 对溶液 pH 值的影响

Fig. 6　Impact of Mg/Fe-LDH on solution pH

磷酸盐的影响. 从中可见，共存 2 mmol·L^{-1} NaCl 和 KCl 对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响很小. 这说明，溶液共存一定数量的 Cl^-、Na^+ 和 K^+ 对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响可以忽略不计. 当共存 2 mmol·L^{-1} Na_2SO_4 和 $NaHCO_3$ 时，Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附容量与对照组相比分别下降了 26.7% 和 9.50%. 这说明溶液共存一定数量的 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会抑制 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附. 当共存 2 mmol·L^{-1} 的 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 时，Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的单位吸附量分别增加了 77.3% 和 17.0%. 这显示了溶液共存一定数量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会促进 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附，且共存 Ca^{2+} 的促进作用明显强于 Mg^{2+}. 磷酸盐被吸附到金属氧化物表面上通常会形成两类配合物，即通过配位体交换作用形成的内层配合物和通过静电吸引作用形成的外层配合物[44]. 如果吸附机制以外层配合物形成为主的话，那么金属氧化物对水中磷酸盐的吸附能力通常会随着共存电解质浓度的增加而降低，而如果吸附机制以内层配合物形成为主的话，那么金属氧化物对水中磷酸盐的吸附通常不会受到共存电解质的抑制[44]. 共存一定数量的 Cl^- 对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响很小（表 5），这说明配位体交换和内层配合物形成是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. 共存一定数量的 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会对吸附产生一定的抑制作用（表 5），这说明除了配位体交换作用外，静电吸引作用也是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的促进作用可以解释为：当溶液 pH 值为 7 时，Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会与水中的磷酸盐（HPO_4^{2-}）形成离子对 $CaHPO_4^0$ 和 $MgHPO_4^0$；与 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 相比，$CaHPO_4^0$ 和 $MgHPO_4^0$ 更容易被吸附到铁氧化物表面上形成三元配合物—Fe-O(PO)(O_2HCa)$^+$ 和 —Fe-O(PO)(O_2HMg)$^+$，导致存在 Ca^{2+}/Mg^{2+} 条件下 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐吸附量高于不存在 Ca^{2+}/Mg^{2+} 条件下的吸附量[45,46].

图 7 为吸附剂投加量对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响（共存 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 这 7 种常见离子）. 从中可见，当水中共存常见阴阳离子时，水中磷酸盐的浓度随着 Mg/Fe-LDH 投加量的增加而逐渐降低. 当 Mg/Fe-LDH 投加量从 0.2 增加到 2 g·L^{-1} 时，水中残留的磷浓度则由 6.76 下降到 0.378 mg·L^{-1}. 这说明，投加足够数量的 Mg/Fe-LDH 可以使水中的磷浓度降低到很低的水平. 由图 7 还可见，Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的单位吸附量随其投加量的增加而降低. 当 Mg/Fe-LDH 投加量从 0.2 增加到 2 g·L^{-1} 时，其单位吸附量则由 16.2 下降到 4.81 mg·g^{-1}. 由此可见，当水中共存常见阴阳离子时，Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的最大吸附量至少达到 16.2 mg·g^{-1}. 这意味着，Mg/Fe-LDH 对实际天然水体中磷预计具有良好的吸附能力.

表 5　共存离子对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响/mg·g^{-1}

Table 5　Impact of coexisting ion on phosphate adsorption onto Mg/Fe-LDH/mg·g^{-1}

项目	对照	NaCl	KCl	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
参数值	8.63	8.71	8.79	6.33	7.81	15.3	10.1

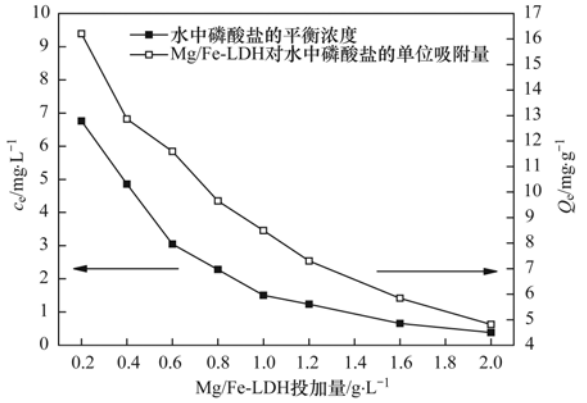


图 7 吸附剂投加量对 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 7 Impact of adsorbent dosage on phosphate removal by Mg/Fe-LDH

2.3 Mg/Fe-LDH 添加对底泥磷吸附能力的影响

图 8 为 Mg/Fe-LDH 添加对底泥吸附水中磷酸盐的影响. 从中可见,底泥本身对水中的磷酸盐具有一定的吸附能力. 将 Mg/Fe-LDH 添加进底泥中后,底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显增强,且 Mg/Fe-LDH 添加量越多,Mg/Fe-LDH 对底泥磷吸附能力的增强效果越好. 与原始底泥相比, 2.5%、5%、7.5% 和 10% Mg/Fe-LDH 改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量分别增加了 1.02、1.90、3.43 和 4.68 倍. 这主要归功于这样一个事实:位于改良底泥中 Mg/Fe-LDH 具有良好的吸附水中磷酸盐的能力. 进一步根据公式(11)[47]计算得到改良底泥中 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附容量,结果发现, 2.5%、5%、7.5% 和 10% 改良底泥中 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的单位吸附量分别为 3.11、2.97、3.63 和 3.81 mg·g^{-1}. 这说明,在共存底泥的情况下,Mg/Fe-LDH 仍然可以有效地吸附去除水中的磷酸盐.

$$Q_3 = \frac{(1 + W)Q_2 - Q_1}{W} \tag{11}$$

式中,Q_3 为存在底泥条件下改良材料对水中磷酸盐的吸附量(mg·g^{-1});Q_1 和 Q_2 分别为未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附量(mg·g^{-1});W 为改良底泥中改良材料与底泥的质量比,本研究中 W 为 2.5%~10%.

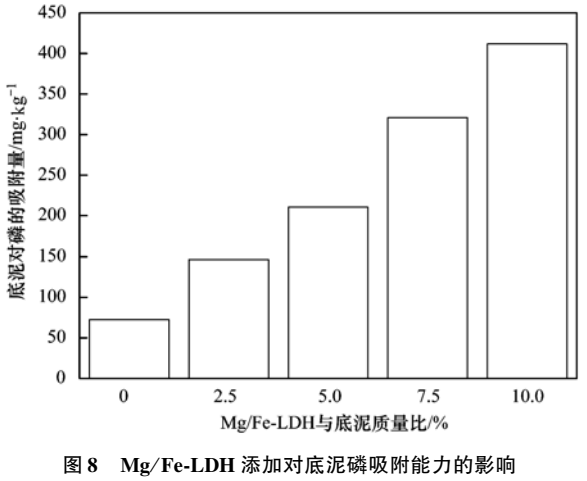


图 8 Mg/Fe-LDH 添加对底泥磷吸附能力的影响

Fig. 8 Effect of Mg/Fe-LDH addition on phosphate adsorption onto sediments

2.4 Mg/Fe-LDH 添加对上覆水和间隙水磷浓度的影响

图 9 是 Mg/Fe-LDH 的添加对上覆水中 DO 浓度、pH 值和 SRP 浓度的影响. 从图 9(a)可见,无论是对照组,还是添加组,上覆水中 DO 浓度均低于

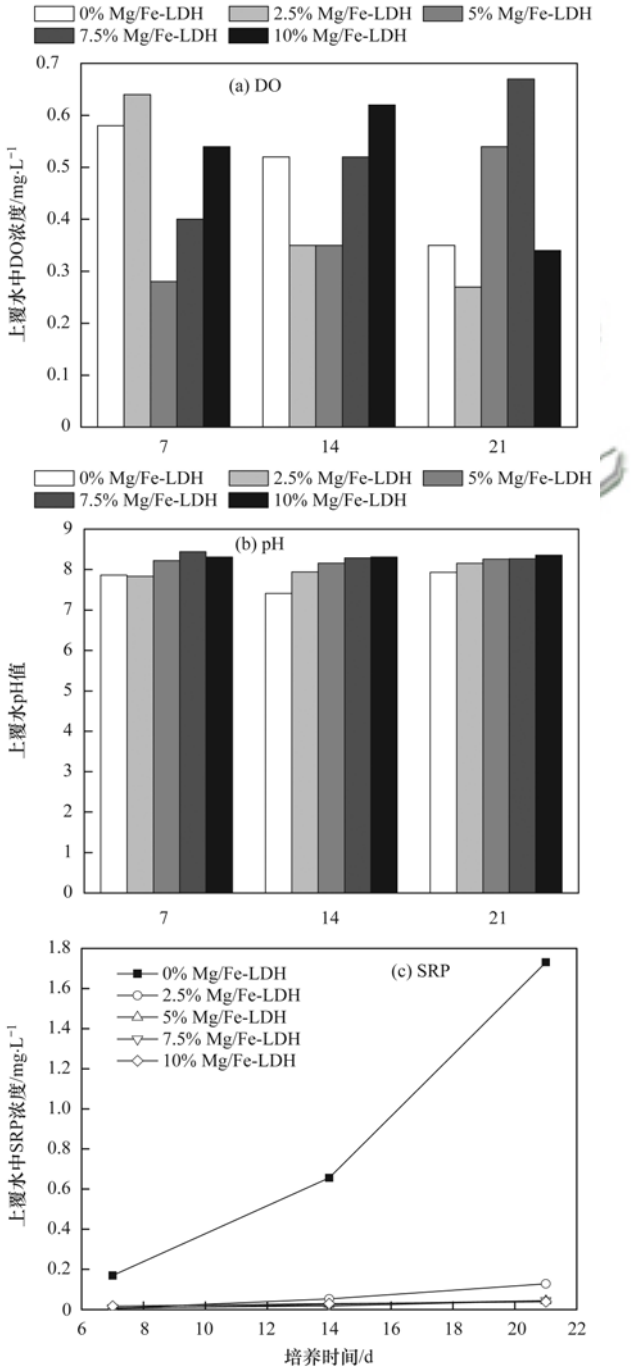


图 9 Mg/Fe-LDH 的添加对上覆水中 DO 浓度、pH 值和 SRP 浓度的影响

Fig. 9 Effect of Mg/Fe-LDH addition on the DO concentration, pH value, and SRP concentration of the overlying water

0.7 mg·L^{-1}. 这说明,本研究各反应器中底泥均处于缺氧状态. 从图 9(b)可见,底泥培养期间,对照组上覆水的 pH 值位于 7.41 ~ 7.93,而添加 Mg/Fe-LDH 会引起上覆水 pH 值一定程度地上升,但都没有超过 8.5. 这说明,Mg/Fe-LDH 添加对上覆水 pH 值的影响是有限的. 从图 9(c)中可以看出,当底泥培养时间从 0 增加到 21 d 时,对照组反应器上覆水中 SRP 浓度由 0.169 mg·L^{-1} 上升到 1.73 mg·L^{-1}. 这说明,本研究所用底泥会逐渐向上覆水体中释放出 SRP. 在缺氧条件下,底泥中三价铁氧化物/氢氧化物会被还原为二价铁氧化物/氢氧化物,导致底泥中铁会被溶解释放出来,进而导致与铁结合的固态磷会被转化为溶解态磷,并被释放出来进入上覆水体中[34]. 另外,当 Mg/Fe-LDH 添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时,上覆水中的 SRP 分别处于 0.007 ~ 0.128、0.007 ~ 0.044、0.010 ~ 0.044 和 0.017 ~ 0.039 mg·L^{-1} 之间. 进一步计算得到当添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时,Mg/Fe-LDH 对上覆水中 SRP 的削减率分别为 92% ~ 96%、96% ~ 97%、94% ~ 97% 和 90% ~ 98%. 这说明 Mg/Fe-LDH 添加可以有效地降低上覆水中的 SRP,有效控制了底泥中磷向上覆水体的释放. 从图 9(c)还可以看出,当底泥培养时间为 21 d 时, 2.5% Mg/Fe-LDH 添加组中上覆水 SRP 浓度(0.128 mg·L^{-1})高于 5.0% ~ 10% Mg/Fe-LDH 添加组中的浓度(0.039 ~ 0.044 mg·L^{-1}). 这说明增加 Mg/Fe-LDH 有利于其对底泥中磷释放的控制.

通常情况下,底泥中磷向上覆水释放的机制是:底泥中磷先释放至间隙水中,再通过间隙水与上覆水之间的分子扩散作用逐渐被释放到上覆水中[48]. 因此,掌握 Mg/Fe-LDH 添加对间隙水中磷浓度的削减规律,有利于揭示 Mg/Fe-LDH 对底泥磷释放的控制机制. 图 10 为 Mg/Fe-LDH 对间隙水中 SRP 的削减效应. 由图 10 可见,当添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时,Mg/Fe-LDH 对间隙水中 SRP 的削减率分别为 67.1%、79.5%、89.0% 和 91.8%. 这说明 Mg/Fe-LDH 添加可以有效地降低间隙水中 SRP 的浓度. 这主要归功于 Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐卓越的吸附能力(图 2、3、5、7 和 8). 另外,图 10 的实验结果也说明了增加 Mg/Fe-LDH 投加量有利于其对间隙水中 SRP 的削减. 这是因为:Mg/Fe-LDH 投加量的增加,会增加底泥中可以吸附水相 SRP 的活性位点数量,从而有利于间隙水中的 SRP 被吸附去除. 底泥-水界面磷的扩散速率取决于上覆水和间隙水之间的磷浓度差[48]. 将 Mg/Fe-LDH 添加进底泥中后,其会吸附间隙水中的 SRP,导致间隙水中

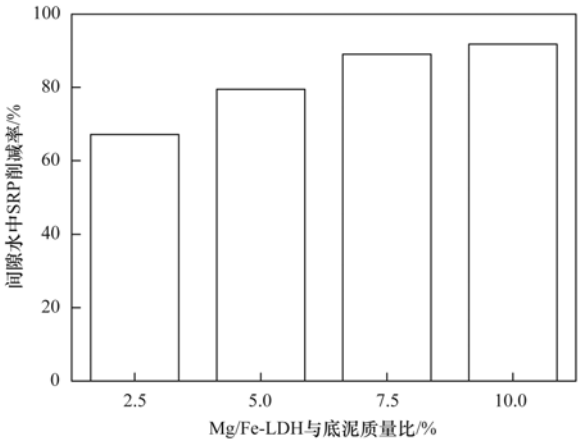


图 10　Mg/Fe-LDH 添加对间隙水中 SRP 的削减效应

Fig. 10　Reduction rate of SRP in the pore water by the addition of Mg/Fe-LDH

SRP 浓度的下降,进而降低了间隙水和上覆水之间的浓度差,从而降低了底泥-水界面磷的扩散通量,最终导致了上覆水中 SRP 浓度的下降.

2.5　被 Mg/Fe-LDH 所吸附磷的稳定性

如果 Mg/Fe-LDH 吸附从底泥中释放出来的磷后会很容易发生再次释放的话,那么从长远的角度看 Mg/Fe-LDH 添加技术是很难有效控制底泥中磷的释放. 为此,评估被 Mg/Fe-LDH 所吸附磷的稳定性,对于其实际应用是至关重要的. 本文采用连续分级提取法对吸磷产物的磷形态进行了分析,结果发现,吸附磷酸盐后 Mg/Fe-LDH 中磷的形态主要是以 NH_4Cl-P、BD-P 和 NaOH-rP 形式存在,含量分别为 528、1 309和2 013 mg·kg^{-1},分别占总磷的 13.7%、34.0% 和 52.3%,HCl-P 和 Res-P 含量完全可以忽略不计. 被 Mg/Fe-LDH 所吸附的磷酸盐中,一部分可以被 NH_4Cl 所提取,或者说可以被 Cl^- 所交换出来. 这说明阴离子交换作用是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. 另外,另一部分磷则无法被 NH_4Cl 所提取出来,而只能被 BD 溶液和 NaOH 溶液所提取出来. 这说明,除了阴离子交换作用外,配位体交换和内层配合物形成也是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的重要机制. NH_4Cl-P 是指被固体材料表面所松散吸附的磷,很容易被重新释放出来[49]. BD-P 为氧化还原敏感态磷,在氧化还原条件发生改变的情况下容易发生释放[49]. NH_4Cl 和 BD-P 均属于潜在可移动态磷[49]. NaOH-rP 在缺氧和通常 pH 值条件下不容易发生释放,属于比较稳定的磷形态[49]. 因此,被 Mg/Fe-LDH 所吸附的磷酸盐中,大约有一半的磷发生重新释放的风险较高,而另一半磷则会处于比较稳定的状态,发生再次释放的风险较低. 考虑到 Mg/Fe-LDH 吸附磷后有一半的磷存在重新释放的风险,想方设法将吸附饱和后的 Mg/Fe-LDH 从底

泥中回收回来是非常必要的. 最近研究发现[50,51],将四氧化三铁与底泥改良材料进行复合,赋予改良材料以磁性,再通过外加磁场的作用,可以实现对改良材料的回收利用. 因此,今后进一步探讨磁性 Mg/Fe-LDH 添加对底泥中磁释放的控制效果及机制是必要的.

3 结论

(1)Mg/Fe-LDH 对水中磷酸盐的吸附性能良好,最大吸附容量可以达到 16.2 $mg \cdot g^{-1}$,且拥有广阔的 pH 值适用范围(4 ~ 10),共存 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会对吸附起促进作用.

(2)阴离子交换、静电吸引、配位体交换和内层配合物形成是 Mg/Fe-LDH 吸附水中磷酸盐的主要机制.

(3)Mg/Fe-LDH 添加不仅会降低上覆水中 SRP 浓度,而且会降低间隙水中 SRP 浓度,且可显著增强底泥吸附水中磷酸盐的能力,添加量越大,促进效果越明显.

(4)大约有一半的被 Mg/Fe-LDH 所吸附的磷会以较为稳定的磷形式(即 NaOH-rP)存在,不容易被重新释放. 考虑到被 Mg/Fe-LDH 所吸附磷酸盐中的另一半会以不稳定的磷形式(即 NH_4Cl-P 和 BD-P)存在,存在重新释放的风险,因此将吸附饱和的 Mg/Fe-LDH 进行回收是非常必要的.

参考文献:

[1] Huang W Y, Zhang Y M, Li D. Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **193**: 470-482.

[2] Zhang Y, Song C L, Ji L, *et al*. Cause and effect of N/P ratio decline with eutrophication aggravation in shallow lakes[J]. Science of the Total Environment, 2018, **627**: 1294-1302.

[3] Levine S N, Lini A, Ostrofsky M L, *et al*. The relative roles of point and nonpoint phosphorus sources in the eutrophication of Lake Champlain as recorded in sediment cores[J]. Journal of Great Lakes Research, 2018, **44**(5): 1043-1056.

[4] Oldenborg K A, Steinman A D. Impact of sediment dredging on sediment phosphorus flux in a restored riparian wetland[J]. Science of the Total Environment, 2019, **650**: 1969-1979.

[5] Huser B J, Egemose S, Harper H, *et al*. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality[J]. Water Research, 2016, **97**: 122-132.

[6] Lin J W, Zhan Y H, Zhu Z L. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release[J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(3): 638-646.

[7] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 硝酸钙对底泥有机物及氮磷迁移循环的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(1): 58-63.
Lin J W, Zhu Z L, Zhao J F. Effect of calcium nitrate on cycling character of nutrient salt and organic matter between surface water and its sediments[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, **26**(1): 58-63.

[8] Gołdyn R, Podsiadłowski S, Dondajewska R, *et al*. The sustainable restoration of lakes—towards the challenges of the water framework directive[J]. Ecohydrology & Hydrobiology, 2014, **14**(1): 68-74.

[9] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al*. Assessing the mode of action of Phoslock® in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK)[J]. Water Research, 2013, **47**(13): 4460-4473.

[10] Ding S M, Sun Q, Chen X, *et al*. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock®): new insight into sediment phosphorus immobilization[J]. Water Research, 2018, **134**: 32-43.

[11] 李佳, 詹艳慧, 林建伟, 等. 镧改性沸石对太湖底泥-水系统中磷的固定作用[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(1): 161-169.
Li J, Zhan Y H, Lin J W, *et al*. Immobilization of phosphorus in Taihu Lake sediment-water systems by lanthanum-modified zeolite[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(1): 161-169.

[12] Li X D, Xie Q, Chen S H, *et al*. Inactivation of phosphorus in the sediment of the Lake Taihu by lanthanum modified zeolite using laboratory studies[J]. Environmental Pollution, 2019, **247**: 9-17.

[13] Li C J, Yu H X, Tabassum S, *et al*. Effect of calcium silicate hydrates coupled with *Myriophyllum spicatum* on phosphorus release and immobilization in shallow lake sediment[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **331**: 462-470.

[14] Li C J, Yu H X, Tabassum S, *et al*. Effect of calcium silicate hydrates (CSH) on phosphorus immobilization and speciation in shallow lake sediment[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **317**: 844-853.

[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] 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.

[17] 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.

[18] Gibbs M, Özkundakci D. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations[J]. Hydrobiologia, 2011, **661**(1): 21-35.

[19] Li Y W, Fan Y, Li X D, *et al*. Evaluation of zeolite/hydrous aluminum oxide as a sediment capping agent to reduce nutrients level in a pond[J]. Ecological Engineering, 2017, **101**: 170-178.

[20] Zhou J, Li D P, Chen S T, *et al*. Sedimentary phosphorus immobilization with the addition of amended calcium peroxide material[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **357**: 288-297.

[21] Copetti D, Finsterle K, Marziali L, *et al*. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: a review[J]. Water Research, 2016, **97**: 162-174.

[22] Lürling M, Tolman Y. Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia*

magna[J]. Water Research, 2010, **44**(1): 309-319.

[23] Reitzel K, Balslev K A, Jensen H S. The influence of lake water alkalinity and humic substances on particle dispersion and lanthanum desorption from a lanthanum modified bentonite[J]. Water Research, 2017, **125**: 191-200.

[24] Liu C, Zhang M Y, Pan G, *et al*. Phosphate capture by ultrathin MgAl layered double hydroxide nanoparticles[J]. Applied Clay Science, 2019, **177**: 82-90.

[25] Dox K, Everaert M, Merckx R, *et al*. Optimization of phosphate recovery from urine by layered double hydroxides[J]. Science of the Total Environment, 2019, **682**: 437-446.

[26] Seftel E M, Ciocarlan R G, Michielsen B. Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2018, **165**: 234-246.

[27] Sun X F, Imai T, Sekine M, *et al*. Adsorption of phosphate using calcined Mg_3-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, **20**(5): 3623-3630.

[28] Zhang Q, Ji F Y, Zhao T T, *et al*. Systematic screening of layered double hydroxides for phosphate removal and mechanism insight[J]. Applied Clay Science, 2019, **174**: 159-169.

[29] Ashekuzzaman S M, Jiang J Q. Strategic phosphate removal/recovery by a re-usable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, **107**: 454-462.

[30] Wan S, Wang S S, Li Y C, *et al*. Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, **47**: 246-253.

[31] Kang D J, Yu X L, Tong S R, *et al*. Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **228**: 731-740.

[32] Morimoto K, Tamura K, Yamada H, *et al*. Determination and reduction of Fe(III) incorporated into Mg-Fe layered double hydroxide structures[J]. Applied Clay Science, 2016, **121-122**: 71-76.

[33] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments[J]. Water Research, 1998, **32**(10): 2969-2976.

[34] 何思琪, 张薇, 林建伟, 等. 锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4179-4188.
He S Q, Zhang W, Lin J W, *et al*. Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus release and immobilization in heavily polluted river sediment [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4179-4188.

[35] 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 等. 不同类型 LDHs 负载改性麦饭石对 Cr(Ⅵ)吸附性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 300-309.
Zhang X L, Deng L C, Fang C J, *et al*. Adsorption of Cr(Ⅵ) in water by maifanite modified with different LDHs coatings[J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 300-309.

[36] 赵雨, 田念, 王家炜, 等. 复合氨基改性 Mg-Al LDH 的制备及其 CO_2 吸附性能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2018, **32**(3): 659-666.
Zhao Y, Tian N, Wang J W, *et al*. Synthesis of amine modified Mg-Al LDH and their CO_2 adsorption characteristics[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018, **32**(3): 659-666.

[37] 代启虎, 李冉, 葛俊苗, 等. 短乳杆菌对 Cr^{3+} 的吸附及动力学和热力学拟合[J]. 环境化学, 2019, **38**(3): 626-634.
Dai Q H, Li R, Ge J M, *et al*. Adsorption and kinetic and thermodynamic fitting of *Lactobacillus brevis* to Cr^{3+} [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(3): 626-634.

[38] 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.

[39] 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.

[40] D'Arcy M, Weiss D, Bluck M, *et al*. Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO_2-Fe_2O_3 bi-composite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **364**(1): 205-212.

[41] Haghseresht F, Wang S B, Do D D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters [J]. Applied Clay Science, 2009, **46**(4): 369-375.

[42] Dong S X, Wang Y L, Zhao Y W, *et al*. $La^{3+}/La(OH)_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study[J]. Water Research, 2017, **126**: 433-441.

[43] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al*. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. Science of the Total Environment, 2016, **559**: 121-129.

[44] Zhang H L, Elskens M, Chen G X, *et al*. Phosphate adsorption on hydrous ferric oxide (HFO) at different salinities and pHs [J]. Chemosphere, 2019, **225**: 352-359.

[45] Lin J W, Zhan Y H, Wang H, *et al*. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **309**: 118-129.

[46] Lin J W, Wang X X, Zhan Y H. Effect of precipitation pH and coexisting magnesium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **76**: 167-187.

[47] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al*. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode[J]. Ecological Engineering, 2014, **71**: 223-233.

[48] Yu J H, Ding S M, Zhong J C, *et al*. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface[J]. Science of the Total Environment, 2017, **592**: 662-673.

[49] Wang C H, Liang J C, Pei Y S, *et al*. A method for determining the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments[J]. Ecological Engineering, 2013, **60**: 421-427.

[50] Han Z T, Sani B, Akkanen J, *et al*. A critical evaluation of magnetic activated carbon's potential for the remediation of sediment impacted by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 41-47.

[51] Funes A, del Arco A, álvarez-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.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 1
Environmental Science (monthly) Jan. 15, 2020

CONTENTS

Spatiotemporal Variations of $PM_{2.5}$ Pollution Evolution in China in Recent 20 Years ····· SHI Yan, LIU Rui-mei, LUO Yi, *et al.* (1)
Characteristics of Aerosol Particulate Concentrations and Their Climate Background in Shanghai During 2007-2016 ····· ZHENG Qing-feng, SHI Jun, TAN Jian-guo, *et al.* (14)
Characteristics and Sources of Elements in $PM_{2.5}$ During Summer for Three Typical Cities in Pingdingshan-Suizhou-Wuhan, Central China ····· LIU Wei-jie, SHI Ming-ming, CHENG Cheng, *et al.* (23)
$PM_{2.5}$ Pollution Characteristics During Winter and Summer in the Hohhot-Baotou-Ordos Region, China ····· LI Yi-ming, LIU Jia-yuan, SHI Guo-liang, *et al.* (31)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of $PM_{2.5}$ During Heavy Pollution in Shijiazhuang City Around New Year's Day 2019 ····· ZHOU Jing-bo, DUAN Jing-chun, WANG Jian-guo, *et al.* (39)
Modeling Studies of Source Contributions to $PM_{2.5}$ in Chengdu, China ····· XU Yan-ling, YI Ai-hua, XUE Wen-bo (50)
Chemical Characteristics of Arsenic in $PM_{2.5}$ in Beijing ····· SHI Shao-xuan, YANG Yan-rong, QIN Juan-juan, *et al.* (57)
Pollution Characteristics and Potential Source Contributions of Gaseous Elemental Mercury (GEM) During Summer and Autumn in Ningbo City ····· YI Hui, LIN Jia-mei, CAI Qiu-liang, *et al.* (65)
Seasonal Characteristics and Source Analysis of Water-Soluble Ions in $PM_{2.5}$ of Anyang City ····· SUN You-chang, JIANG Nan, WANG Shen-bo, *et al.* (75)
Analysis of Stable Carbon Isotope Characteristics of $PM_{2.5}$ in Summer and Winter Season in Xinxiang City ····· YAN Guang-xuan, SONG Xin, ZHANG Jing-wen, *et al.* (82)
Construction and Evaluation on Size Resolved Source Apportionment Methods Based on Particle Size Distribution of Chemical Species ····· LIANG Yong-li, TIAN Ying-ze, LIU Tong, *et al.* (90)
Fine Particulate Emission Characteristics of an Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant ····· WANG Run-fang, MA Da-wei, JIANG Shao-yi, *et al.* (98)
Driving Factors of the Significant Increase in Surface Ozone in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, During 2013-2018 ····· YU Yi-jun, MENG Xiao-yan, WANG Zhen, *et al.* (106)
Characteristic of Surface Ozone and Meteorological Parameters Analysis in Anyang City ····· YANG Jian, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, *et al.* (115)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds from Vehicles in the Yangtze River Delta in 2017 and the Impact on the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols ····· WANG Qian, HUANG Ling, WANG Yang-jun, *et al.* (125)
Exhaust Smoke of Non-Road Vehicles in Typical Cities of Eastern China ····· LU Jun, HU Qing-yao, YANG Qiang, *et al.* (133)
Emission Status and Standards of Volatile Organic Compounds from Chinese and Foreign Bulk Petroleum Terminals ····· HU Wei, REN Bi-qi, HUANG Yu-hu, *et al.* (139)
Secondary Organic Aerosol Mass Yield and Characteristics from 4-ethylguaiacol Aqueous ·OH Oxidation: Effects of Initial Concentration ····· ZHUANG Yu, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, *et al.* (146)
Stable Isotope Characteristics and Vapor Source of Precipitation in the South and North Slopes of Wushaoling Mountain ····· XU Xiu-ting, JIA Wen-xiong, ZHU Guo-feng, *et al.* (155)
Characteristics and Influencing Factors of Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Groundwater in the Permafrost Region of the Source Region of the Yangtze River ····· WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, DING Yong-jian, *et al.* (166)
Hydrochemical and Isotopic Characteristics of the Lake Balkhash Catchment, Kazakhstan ····· SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, Jilili Abuduwaili, *et al.* (173)
Effect of a Comprehensive Improvement Project on Water Quality in Urban Lakes: A Case Study of Water Quality Variation in Lihu Lake Over the Past 30 Years ····· TIAN Wei, YANG Zhou-sheng, SHAO Ke-qiang, *et al.* (183)
Detection Method, Distribution, and Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Yellow Sea and the East China Sea ····· CHEN Xian, ZHANG Cai-jie, YANG Gui-peng, *et al.* (194)
Occurrence and Risk Assessment of Organophosphate Esters in Source Water of the Nanjing Section of the Yangtze River ····· LI Dong, ZHANG Sheng-hu, ZHANG Qin, *et al.* (205)
Spatial Distribution, Spectral Characteristics, and Sources Analysis of Dissolved Organic Matter from Baiyangdian Lake in Xiong'an New District During the Winter Freezing Period ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, *et al.* (213)
Spatial Characteristics, Risk Assessment, and Source Analysis of Elements in Surface Sediments from the Baiyangdian Lake ····· WANG Jing-zhong, LIU Zhuo, WEI Hao, *et al.* (224)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Sediments of the Songhua River ····· WANG Huan, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, *et al.* (232)
Occurrence Relationship Between Microplastics and Heavy Metals Pollutants in the Estuarine Sediments of Poyang Lake and the Yangtze River ····· LI Wen-hua, JIAN Min-fei, LIU Shu-li, *et al.* (242)
Effect of Ozonation on Microorganism in the Biological Activated Carbon and Disinfection By-Products in the Effluent ····· LIU Bao-ming, WANG Xi-xi, ZHANG Xiao-xia, *et al.* (253)
Refined Assessment of Exposure and Health Risks of Heavy Metals in Water for the Children in Xigu District, Lanzhou ····· CHEN Yue-fang, SUN Shan-wei, DUAN Xiao-li, *et al.* (262)
Adsorption of Phosphate on Mg/Fe Layered Double Hydroxides (Mg/Fe-LDH) and Use of Mg/Fe-LDH as an Amendment for Controlling Phosphorus Release from Sediments ····· WU Jun-lin, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (273)
Characteristics and Mechanism of Monothioarsenate Adsorption on Sand, Sediment, and Goethite ····· LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, PENG San-xi, *et al.* (284)
Substructure Characteristics of Combined Acid-Base Modified Sepiolite and Its Adsorption for Cd(Ⅱ) ····· XIE Sha, XU Ying-ming, YAN Cui-xia, *et al.* (293)
Characteristics of Nitrogen Metabolism by Denitrifying Bacterial Agents in Low Dissolved Oxygen Black Odor Water ····· ZHAO Zhi-rui, LIU Shuo, LI Duo, *et al.* (304)
Metagenomic Analysis of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes in a Pharmaceutical and Chemical Wastewater Treatment Plant ····· CHEN Hong-ling, ZHANG Xing-tao, WANG Qing, *et al.* (313)
Measurements of Bacterial Community and Biodiversity from Activated Sludge for a Wastewater Treatment Containing Starch ····· ZHAO Ting-ting, QIAO Kai, WANG Lei, *et al.* (321)
Process Control and Operation Optimization of PN-SAD Coupling Process Based on SBR-ABR ····· CHEN Chong-jun, ZHANG Min, JIANG Ying, *et al.* (330)
Effects of Intermittent Starvation on the Operation of the SNAD Process ····· LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, *et al.* (337)
Nitrogen Removal from Mature Landfill Leachate via Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Based on a Zeolite Biological Aerated Filter ····· CHEN Xiao-zhen, WANG Xiao-jun, Karasuta Chayangkun, *et al.* (345)
Rapid Achievement of Nitrifying Micro-granular Sludge and Its Nitritation Function ····· LIU Wen-ru, SONG Jia-jun, WANG Jian-fang, *et al.* (353)
Effect of On/Off Aeration Time Ratio Under High Frequency On/Off Aeration on Performance of Nitrosated Granular Sludge ····· ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, *et al.* (360)
Occurrence, Distribution, Source, and Health Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Surface Soil from the Shen-Fu Region, Northeast China ····· XIANG Xin-xin, LU Yin-tao, RUAN Qi-yang, *et al.* (368)
Vertical Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Unsaturated Zone Under a Coking Plant ····· MENG Xiang-shuai, WU Meng-meng, CHEN Hong-han, *et al.* (377)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes and Mobile Genetic Elements in Beijing Vegetable Base Soils ····· ZHANG Ru-feng, SONG Yuan, GAO Hao-ze, *et al.* (385)
Stoichiometric Characteristics of Purple Sloping Cropland Under Long-term Fertilization and Cultivation ····· DU Ying-ni, LI Tian-yang, HE Bing-hui, *et al.* (394)
Ecological Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Subtropical Paddy Soils ····· SONG Jia-ling, SHENG Hao, ZHOU Ping, *et al.* (403)
Denitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation in Soil Nitrogen Migration Process in a Farmland of Wanshandang Lake ····· CHEN Zhi-hao, QIN Yun-bin, DING Bang-jing, *et al.* (412)
Effects of Straw Biochar on Soil Microbial Metabolism and Bacterial Community Composition in Drip-irrigated Cotton Field ····· WANG Jing, MA Li-juan, LONG Ze-hua, *et al.* (420)
Source Appointment of Heavy Metals in Agricultural Soils of the Jiulong River Basin Based on Positive Matrix Factorization ····· HUANG Hua-bin, LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, *et al.* (430)
Spatial Distribution of Soil Arsenic and Arsenic Enrichment in Crops in the Oasis Region of the Southeastern Tarim Basin ····· CHEN Yun-fei, ZHOU Jin-long, ZENG Yan-yan, *et al.* (438)
Bioavailability, Translocation, and Accumulation Characteristic of Heavy Metals in a Soil-Crop System from a Typical Carbonate Rock Area in Guangxi, China ····· MA Hong-hong, PENG Min, LIU Fei, *et al.* (449)
Effects of Different Amendments on Fractions and Uptake by Winter Wheat in Slightly Alkaline Soil Contaminated by Cadmium and Nickel ····· ZHANG Jing-jing, ZHU Shuang-ge, ZHU Li-nan, *et al.* (460)
Effect of Different Passivating Agents on the Stabilization of Heavy Metals in Chicken Manure Compost and Its Maturity Evaluating Indexes ····· LUAN Run-yu, GAO Shan, XU Ying-ming, *et al.* (469)
Response of Soil Respiration and Its Components to Nitrogen and Phosphorus Addition in Farming-Withdrawn Grassland in the Semiarid Loess Hilly-Gully Region ····· ZHOU Jun-jie, CHEN Zhi-fei, YANG Quan, *et al.* (479)
Subsequent Effects of Slag and Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Paddy Fields in the Fuzhou Plain ····· LAN Xing-fu, WANG Xiao-tong, ZHOU Ya-xin, *et al.* (489)