

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附铅的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛蒲萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品品 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟苏琳, 徐卫红 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用

徐楚天^{1,2}, 李大鹏^{1,2*}, 王子良¹, 吴宇涵¹, 许鑫澎¹, 黄勇^{1,2}

(1. 苏州科技大学环境与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 本研究模拟原位覆盖 CaO_2 流失后状态, 以修复后表层 2 cm 底泥为研究对象, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDX) 对底泥修复前后表面进行观察和元素分析, 发现 CaO_2 重塑明显改变了底泥结构, 去除底泥表面附着的大部分有机物和铁锰氧化物, 提高底泥颗粒孔隙率, 增加底泥表面 Ca^{2+} 含量; CaO_2 重塑使底泥内源磷更加稳定, TP 含量减少约 20%, 潜在活性磷含量减少约 30%, Ca-P 和 Res-P 含量明显增加, 同时厌氧环境下重塑底泥磷释放量明显小于原始底泥, 表明 CaO_2 重塑极大降低了底泥内源磷释放风险; Langmuir 模型与 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型相比, 更适用于描述 CaO_2 重塑底泥对水中磷酸盐的等温吸附行为, CaO_2 重塑明显提高底泥对水中磷酸盐的吸附能力, 其最大磷吸附量由 $1.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $20.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其对水中磷酸盐的吸附机制由化学吸附转变为物理化学吸附共同作用, 此外准二级动力学模型可以较好地描述 CaO_2 重塑底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程, 且 CaO_2 重塑显著提高底泥对水中的磷酸盐的吸附速率。

关键词: 过氧化钙 (CaO_2); 重塑; 底泥; 吸附; 磷酸盐

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1424-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007221

Adsorption Behavior of Phosphate by CaO_2 Remolded Sediment

XU Chu-tian^{1,2}, LI Da-peng^{1,2*}, WANG Zi-liang¹, WU Yu-han¹, XU Xin-peng¹, HUANG Yong^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Environment Biotechnology Research Institute, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: This study simulated the state of CaO_2 loss after in situ coverage and examined the bottom 2 cm of sediment after restoration. Observations and elemental analysis of the sediment using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy spectrometry (EDX) were also performed. The CaO_2 remodeling notably changed the structure of the sediment; most of the organic matter and iron-manganese oxide attached to the sediment surface was removed, the porosity of the sediment particles increased, and the Ca^{2+} content was also increased. CaO_2 remodeling stabilized the endogenous phosphorus in the sediment; total phosphorous (TP) was reduced by approximately 20% and potential active phosphorus content was reduced by approximately 30%. Furthermore, the contents of Ca-P and Res-P were significantly increased. The amount of phosphorus released from the remodeled sediment under anaerobic conditions was significantly lower than the original sediment, indicating that the CaO_2 remodeling greatly reduced the risk of endogenous phosphorus release. The Langmuir model was more suitable than the Freundlich and Dubinin-Radushkevich models for describing the isothermal adsorption behavior of the CaO_2 remodeling, which significantly improved the adsorption capacity of the sediment with respect to phosphate from $1.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to $20.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The mechanism of adsorption was switched from chemical adsorption to physicochemical adsorption. In addition, the adsorption kinetics of the CaO_2 remodeled sediment with respect to phosphate could be best described using the quasi-second-order kinetic model.

Key words: calcium peroxide (CaO_2); remodeling; sediment; adsorption; phosphate

原位固定技术是一种控制富营养化水体内源磷释放的常用方法^[1]. 其原理是向底泥沉积物中添加磷固定剂, 通过化学吸附、絮凝、沉淀或化学物质与底泥中各种形态磷发生化学反应而稳定固化, 将底泥中的生物有效磷转化为更稳定的磷^[2,3]. 目前已经被应用于水体内源磷修复的磷固定剂有许多^[4,5], 而过氧化钙 (CaO_2) 因其对底泥内源磷释放有很好地抑制效果的同时还兼具释氧能力而受到广泛关注^[6,7].

底泥内源磷的释放是一个缓慢的过程, 而粉末状材料基本都存在易被水流冲刷而出现流失现象, 材料的流失必定会削弱其对磷的固定效果^[8], 因此投加粉末状材料往往通过增加投加量来解决这一问题, 但这也大大地提高了成本^[9]. 而过去的研究发现

原位固定对内源磷的控制效果并不仅仅是覆盖材料单一作用的结果, 表层底泥因其与覆盖材料直接接触往往对磷酸盐具有较好的吸附能力^[10,11], 而 CaO_2 具有良好吸附性的同时兼具氧化性, 因而其对表层底泥的重塑作用使得 CaO_2 修复底泥不同于其他常规吸附剂修复底泥^[12], 然而过去研究的关注点大多集中于 CaO_2 材料本身对内源磷的直接影响, 而忽略了因 CaO_2 重塑固定后底泥对磷固定能力的强化. 因此, 研究 CaO_2 材料流失或失效情况下, 表层

收稿日期: 2020-07-23; 修订日期: 2020-07-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51778393); 江苏省研究生实践创新计划项目 (SJCX20_1115)

作者简介: 徐楚天 (1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为湖泊生态环境与污染修复, E-mail: xctdrj@163.com

* 通信作者, E-mail: ustslp@163.com

重塑底泥对磷吸附效果的影响有助于精确评估 CaO_2 控制内源磷释放的效果,进而可以为 CaO_2 作为原位固磷材料在内源磷控制应用研究提供参考。

因此,本文模拟原位覆盖 CaO_2 流失后状态,以修复后表层 2 cm 底泥为研究对象,通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱仪 EDX 对底泥重塑前后表面进行观察和元素分析;通过底泥磷形态分析和底泥厌氧释放实验对重塑后底泥内源磷进行安全性评估;通过批量吸附实验考察 CaO_2 重塑底泥对水中磷酸盐的吸附特征;并考察被 CaO_2 重塑底泥所吸附磷酸盐的形态分布特征,以期对 CaO_2 原位控制内源磷释放的实际应用提供科学依据和参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用试剂均购自中国国药化学药剂有限公司,试剂的纯度规格均为分析纯。本实验所用的溶液均采用去离子水配制。

本实验用底泥为典型富营养化河道底泥,于 2019 年 9 月 11 日在苏州市某富营养化河道采样点(N31°31'30.10", E120°56'29.7"),利用大口径柱状采样器(Rigo Co. 直径 90 mm,高 20 cm)采集底泥,同时采集上覆水 10 L。采样结束迅速运回实验室,运输过程中冷藏,避光,尽量不扰动。

1.2 实验方法

1.2.1 重塑底泥制备及表征

将收集到的底泥间隔 2 cm 进行切层,同一深度的底泥混合均匀化后,过 0.6 mm 孔径的筛网去除大颗粒和大型动物。底泥样品按照原始深度被放置在 2 根有机玻璃管中,形成 10 cm 沉积物层。水样经 0.45 μm 的滤膜过滤后,以虹吸的方式注入到有机玻璃管中形成上覆水,水层厚度约为 10 cm。虹吸过程中尽量避免表层底泥搅动。待沉积物-水界面完全恢复稳定后在其中一根有机玻璃管中均匀洒入粉末 CaO_2 ,投加剂量参考徐垚等^[13]的投加量。阴凉避光培养 20 d 后,分别取表层 2 cm 底泥自然风干后研磨粉碎,过 100 目筛,得到原始底泥和重塑底泥。

采用扫描电子显微镜(SEM, SU8010 型)对原始底泥和重塑底泥的表面进行观察;采用 X 射线光谱仪(EDS, Oxford 型)测定原始底泥和重塑底泥的表面化学组成。

1.2.2 重塑底泥磷形态分析

按照在水体环境中的易释放程度,底泥中磷可以分为弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、可还原态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-SRP)、有机碎屑腐殖质酸磷(NaOH-NRP)、钙结合态磷(Ca-P)和残渣

磷(Res-P),水体不同形态磷所占底泥总磷的比例直接影响底泥内源磷再释放的概率。本研究采用 Psenner 法^[14],利用不同提取剂连续分步提取获得。实验步骤如图 1 所示。

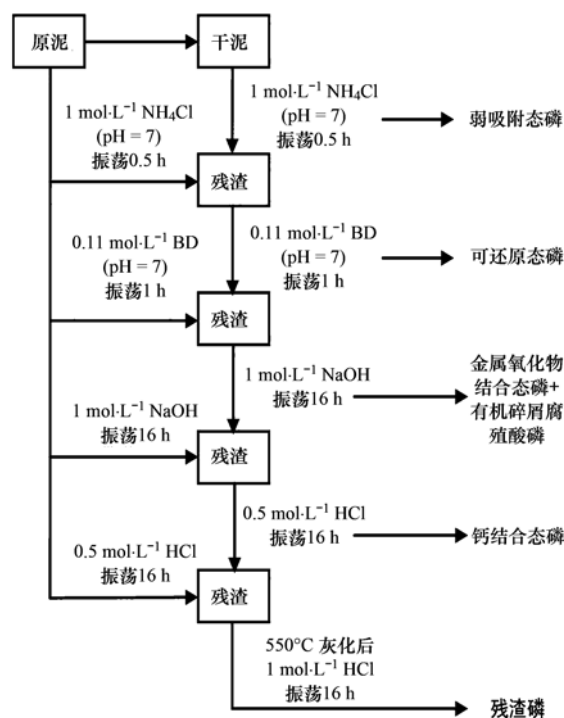


图 1 底泥形态磷分析方法——Psenner 法

Fig. 1 Analytical method of sediment P form contents—Psenner method

1.2.3 厌氧释放实验

透析袋规格选用 MD25(7000)。透析袋预处理:将透析袋剪成 15 cm 长度小段后置于 2% 碳酸氢钠和 1 mmol·L⁻¹ EDTA-2Na (pH=8.0) 溶液中煮沸 10 min 以去除金属离子。预处理后透析袋冷却后保存于 30% 乙醇溶液中待用。

取 0.4 g 样品置于预处理后的透析袋中,加入 10 mL 去离子水后用密封夹密封透析袋两头,置于 250 mL 厌氧瓶中,厌氧瓶中含有 200 mL 经 N_2 曝气 20 min 后的去离子水,拧紧带有密封圈的瓶盖,保证厌氧瓶中的厌氧环境。每隔一段时间用针管取样测定磷释放量。

1.2.4 批量吸附实验

为了研究 CaO_2 重塑对底泥磷吸附量的影响,对原始底泥和重塑底泥进行等温吸附实验,实验步骤如下:将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶解在去离子水中,得到浓度为 0~500 mg·L⁻¹ 的磷酸盐溶液。底泥投加量为 0.5 g,在 pH 不做调整的情况下,于 25℃, 180 r·min⁻¹ 振荡器中振荡 24 h 后测定 CaO_2 重塑前后底泥对水中磷酸盐的吸附量。

为了准确描述重塑前后底泥吸附磷酸盐量随时

间的变化趋势,揭示经 CaO_2 重塑后底泥吸附过程的反应途径变化,对原始底泥和重塑底泥进行动力学实验,实验步骤如下:在磷酸盐初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、底泥投加量为 0.5 g 、溶液 pH 不作调整的情况下,于 25°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡器中振荡,并在 $0 \sim 1440 \text{ min}$ 的不同时间内考察 CaO_2 重塑前后底泥对水中磷酸盐的吸附动力学。

为了考察水体 pH 值对重塑前后底泥吸附磷酸盐量的影响,通过 HCl/NaOH 调整磷酸盐溶液 pH 值,调节范围为 $6 \sim 10$,在磷酸盐初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、底泥投加量为 0.5 g 的情况下,于 25°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡器中振荡,24 h 后测定 CaO_2 重塑前后底泥对水中磷酸盐的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 重塑底泥表征

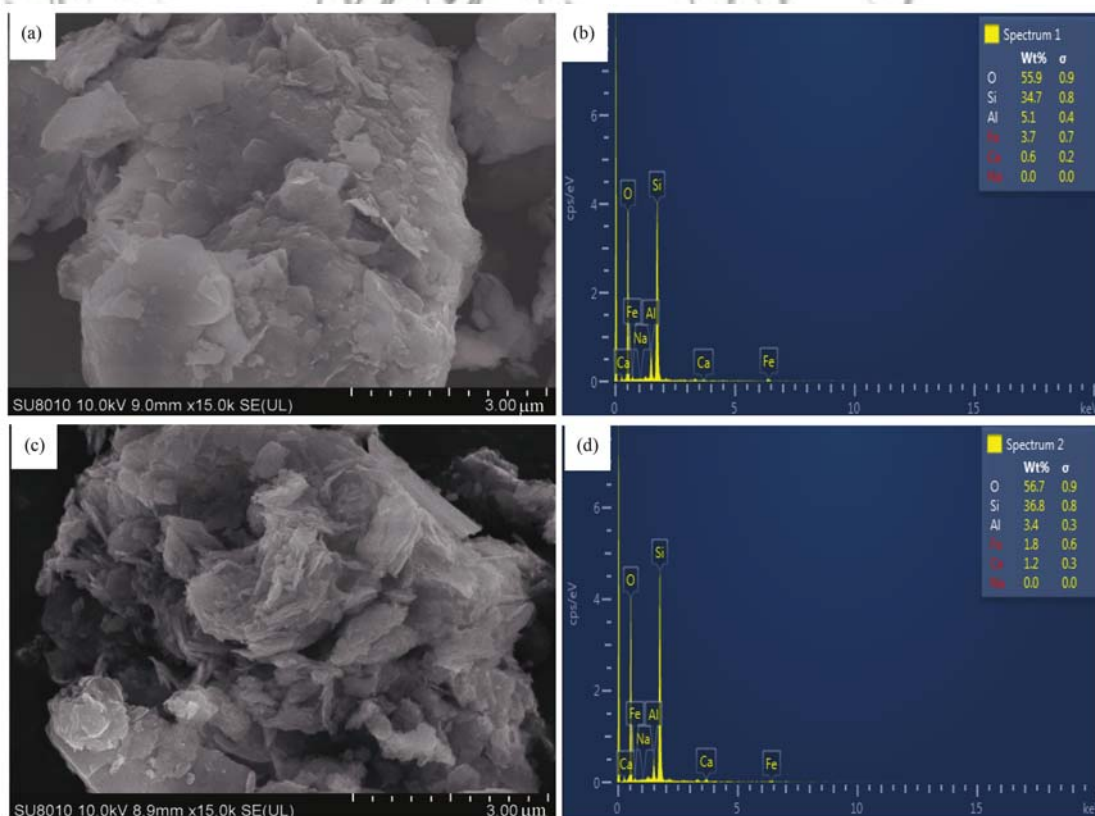
图 2 为原始底泥和重塑底泥的 SEM/EDS 分析结果。由图 2(a) 可见,原始底泥表面被许多团状物质所包裹,这些团状物质多为附着在底泥颗粒表面的有机质,其占据着颗粒表面大部分位点。而经 CaO_2 重塑后[图 2(c)],底泥表面团状物质大量消失,底泥表面粗糙不平且出现许多空隙,同时嵌着有一些块状物质。造成这样变化的原因可能是 CaO_2

氧化分解了底泥表面如有机物、铁锰氧化物等不稳定物质,使得底泥迅速矿化,提高底泥表面孔隙率。而块状物质可能为 CaO_2 与磷酸盐所结合的钙磷结合物(Ca-P)。Yin 等^[15]的研究表明原位覆盖过程中, Ca^{2+} 吸附磷酸盐后会以 Ca-P 的形态沉淀到表层底泥表面。EDS 数据中 CaO_2 重塑后底泥表面 Ca 元素的百分比由 0.6% 增加到 1.2% 可以证实这一推断。此外,根据 EDS 数据可以看出, CaO_2 重塑后底泥表面 Fe 原始的百分比由重塑前的 3.7% 减少到重塑后的 1.8% ,减少约 51.35% ,这证实了 CaO_2 重塑作用可以导致底泥表面铁锰氧化物的分解。

2.2 重塑前后底泥磷形态分布

底泥中磷的赋存形态与浮游生物利用的生物有效磷的含量具有直接联系^[16]。通常将弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、可还原态磷(BD-P)以及有机碎屑腐殖质酸磷(NaOH-NRP)归纳为潜在活性磷,即在合适的环境条件下易于释放的形态磷。因此潜在活性磷占底泥总磷(TP)比例常被作为判断底泥内源磷释放风险的依据^[17]。

重塑前后底泥磷形态分布如图 3 所示。从中可知,经 CaO_2 重塑后,表层底泥中底泥的 TP 由原始底泥中 $39.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到重塑后的 $31.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, TP 减少了约 20% ,这主要是由于 CaO_2 的氧化性使



(a) 原始底泥微观结构; (b) 原始底泥 SEM-EDS 分析谱; (c) 重塑底泥微观结构; (d) 重塑底泥 SEM-EDS 分析谱

图 2 CaO_2 重塑前后的底泥表面 SEM 图像和 EDS 分析

Fig. 2 SEM images and EDS analysis of the sediment surface before and after CaO_2 remodeling

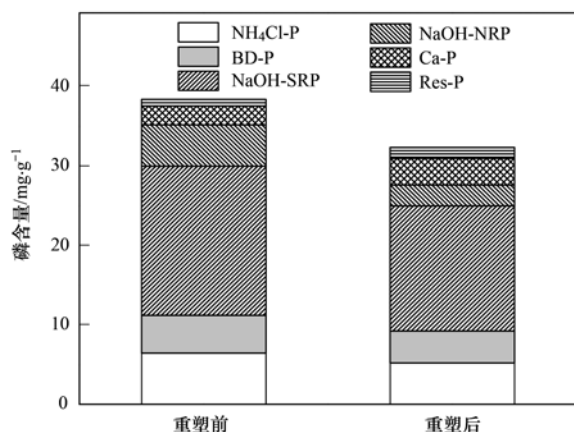


图3 重塑前后底泥磷形态分布

Fig. 3 Different P form contents in unremolded and remolded sediments

得底泥中不稳定态磷分解并被覆盖材料所固定而导致. 对重塑前后底泥中磷形态分布进行分析, 单位重量底泥中除 Ca-P 和 Res-P 以外, 其他形态磷皆因 CaO₂ 的氧化性而出现明显减少. NH₄Cl-P 和 NaOH-NRP 被认为是水中活性的、松散结合的或可交换的磷, 因此其也最容易被转化而被藻类生长所利用^[18], 而 BD-P 因其化学键在适宜的条件下极易被打断而转化成磷酸盐^[19]. 经 CaO₂ 重塑后, 单位重量底泥中 NH₄Cl-P、BD-P 和 NaOH-NRP 均原始底泥减少 16% 以上, 经计算经 CaO₂ 重塑后, 单位重量底泥中潜在活性磷含量由重塑前的 16.4 mg·g⁻¹ 减少至 11.9 mg·g⁻¹, 减少约 30%. 这也解释了为何上文中重塑底泥颗粒表面大部分团状物质消失的原因. 此外, Ca-P 和 Res-P 含量由重塑前的 3.24 mg·g⁻¹ 增加至 4.77 mg·g⁻¹, 增加约 47.27%; Ca-P 和 Res-P 被公认为是最为稳定形态的磷^[20], 通常情况下其很难被重新释放出来, 这意味着重塑后的底泥内源磷较重塑前更加稳定, 其内源磷释放风险被大大降低.

2.3 重塑前后底泥磷厌氧释放能力

影响底泥释放的外界条件有许多, 如 pH 和溶解氧等^[21-24], 而自然水体中厌氧环境是影响底泥内源磷释放的最常见因素. 因此本研究用厌氧释放实验, 模拟水体极端厌氧情况下重塑前后底泥中磷释放能力, 从而可以直观地考察重塑前后底泥磷释放风险.

重塑前后底泥磷厌氧释放量变化如图 4 所示. 与原始底泥相比, 重塑后底泥的磷释放量保持在较低水平. 在前 5 h 内, 原始底泥的 P 释放量保持在一个较高的水平 [0.067 mg·(g·h)⁻¹], 5 h 后开始迅速下降至 0.012 mg·(g·h)⁻¹ (第 100 h) 后, 稳定到实验结束. 重塑后底泥 5 h 前的 P 释放量增加至 0.012 mg·(g·h)⁻¹ 后开始迅速下降至 0.0019

mg·(g·h)⁻¹ (第 100 h) 后, 稳定到实验结束. 经计算, 重塑前后底泥磷厌氧释放量分别占 TP 比例的分别为 3.45% 和 0.64%, 因此可以证明重塑后底泥内源磷的释放风险远小于原始底泥.

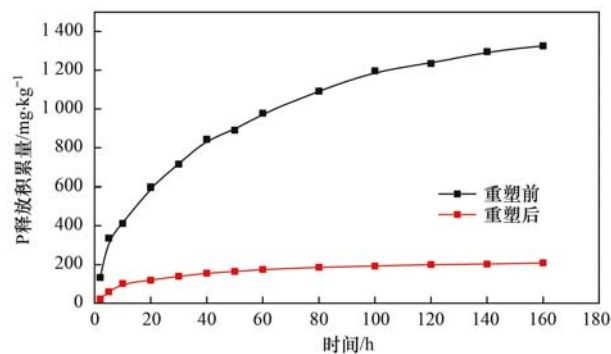


图4 厌氧条件下重塑前后底泥磷释放量

Fig. 4 Phosphorus release on unremolded and remolded sediments under anaerobic conditions

2.4 重塑前后底泥等温吸附线

本研究通过等温吸附实验考察 CaO₂ 重塑前后表层底泥对磷酸盐的吸附能力, 结果如图 5 所示. 从中可知, CaO₂ 重塑底泥对水中磷酸盐的单位吸附量明显大于未重塑底泥, 这说明 CaO₂ 重塑后明显提高了底泥对水中磷酸盐的吸附能力. CaO₂ 重塑前后表层底泥对磷酸盐的吸附等温线 (图 5) 采用 Langmuir^[25]、Freundlich^[26] 和 Dubinin-Radushkevich^[27] (D-R) 这 3 种等温吸附模型描述.

Langmuir 等温吸附方程描述了均匀表面上的单分子层吸附, 其模型可以表示为:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b_L c_e}{1 + b_L c_e} \quad (1)$$

Freundlich 等温吸附方程描述了非均匀表面上的非理想吸附, 其模型可以表示为:

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (2)$$

Dubinin-Radushkevich 等温吸附方程描述了孔径分布均匀并且分布范围窄的低压微孔吸附, 其模型可以表示为:

$$q_{eD-R} = Q_{D-R} e^{-K_{D-R} [RT \ln(1+1/c_e)]^2} \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡状态下底泥对水中磷酸盐的单位吸附量, mg·g⁻¹; $Q_{\max}$ 为底泥对水中磷酸盐的最大单位吸附量, mg·g⁻¹; c_e 为平衡状态下水中磷酸盐浓度, mg·L⁻¹; b_L 为 Langmuir 常数, L·mg⁻¹; K_f 为 Freundlich 常数, L·g⁻¹; n 为 Freundlich 指数, 即底泥对水中磷酸盐的吸附强度; q_{eD-R} 为根据 D-R 模型确定的底泥对水中磷酸盐的单位吸附量 (mol·g⁻¹); Q_{D-R} 为底泥对水中磷酸盐的最大单位吸附量 (mol·g⁻¹); K_{D-R} 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

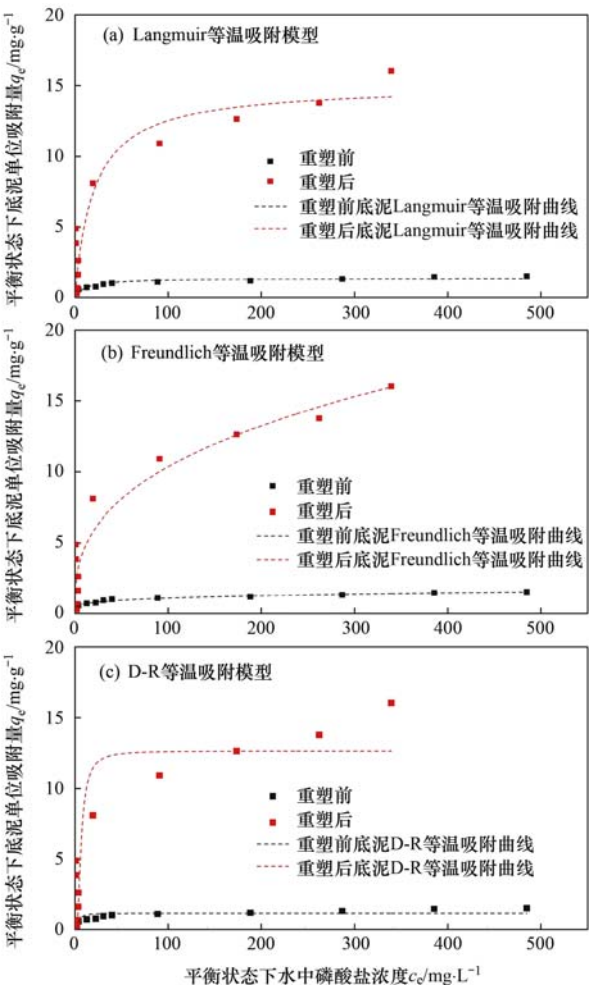


图5 重塑前后底泥对水中磷酸盐的等温吸附线
Fig. 5 Adsorption isotherm of phosphate on unremolded and remolded sediments

温度, K.

各等温吸附模型对图5实验数据的拟合结果见于表1. 从中可知, Langmuir、Freundlich和D-R等温吸附模型均可以较好地描述底泥重塑前后对水中磷酸盐的吸附行为. 根据Langmuir模型计算出重塑前后底泥对磷酸盐的理论吸附容量分别为 $1.44\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $20.91\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 重塑底泥对水中磷酸盐的单位吸附量明显大于原始底泥, 这说明 CaO_2 的重塑作用可以显著提高底泥对水中磷酸盐的吸附能力. 根据表2所示, CaO_2 重塑后底泥对水中磷酸盐的吸附能力显著高于绝大部分原位覆盖材料覆盖后的底泥.

采用分离因数 $[R_L, \text{式}(4)]$ 对Langmuir吸附方程进行进一步分析.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_i} \tag{4}$$

式中, c_i 指水中初始磷浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 根据Langmuir模型计算得到重塑前后底泥的 R_L 值($c_i = 500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)分别为0.04和0.27, 均位于0~1之间, 说

明底泥重塑前后对水中磷酸盐的吸附行为均属于优惠吸附^[32].

表1 重塑前后底泥对水中磷酸盐吸附等温线参数和相关系数
Table 1 Adsorption isotherm parameters and correlation coefficients for phosphate onto unremolded and remolded sediments

等温吸附模型	参数	原始底泥	重塑后底泥
Langmuir	$Q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1.44	20.91
	$b_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.048	0.005 5
	R^2	0.939	0.992
Freundlich	$K_F/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	0.426	2.034
	$1/n$	0.205	0.354
	R^2	0.967	0.886
D-R	$Q_{D-R}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	1.49	0.173
	K_{D-R}	0.006 53	0.108
	R^2	0.942	0.888

表2 同其它吸附剂改良底泥对磷酸盐吸附能力的比较
Table 2 Comparison of the phosphate adsorption capacity of sediment modified with other adsorbents

原位覆盖材料	修复后表层底泥 $q_{\max}$ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
EAF 矿渣	2.49	[28]
铅负载颗粒沸石	1.55	[29]
热改性富钙凹凸棒石	42.00	[30]
ACPM	8.14	[31]
CaO_2	20.91	本研究

根据D-R模型拟合所得参数 K_{D-R} 及公式(5)可以计算得到平均吸附自由能($E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[33], 并且可以根据计算得到的 E 值识别吸附反应类型^[34]. 经计算, 原始底泥的 E 值分别为 $8.75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $2.15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 重塑底泥对水中磷酸盐的等温吸附数据不符合D-R吸附模型, 这说明该吸附不是单纯的化学或物理吸附, 因此 CaO_2 重塑使底泥对水中磷酸盐的吸附类型由以化学吸附机制为主导转变为以物理化学吸附机制共同主导, 有研究表明, 通常情况下底泥对磷的吸附行为主要来自于无机颗粒物如铁锰等氧化物胶体以及带羟基基团的黏土矿物对水体中磷酸盐的专属性吸附^[35,36]; 而重塑后底泥表面有机物和铁锰氧化物等不稳定物质因 CaO_2 氧化分解并出现许多孔隙, 因而底泥表面出现大量新的吸附位点, 因而静电吸引作用也同时成为是重塑后底泥吸附水中磷酸盐的一个重要机制.

$$E = (2K_{D-R})^{-0.5} \tag{5}$$

2.5 重塑后底泥吸附动力学

图6为重塑前后底泥对水中磷酸盐的吸附动力学曲线. 从中可以看出, 重塑前后底泥对水中磷酸盐的吸附都包括一个快速吸附过程和一个慢速吸附过程, 而这与底泥表面的活性吸附位逐渐被磷酸盐占据有关. 而与原始底泥相比, 重塑底泥快速吸附过程

时间明显较长,且初期吸附速率明显较大,这说明CaO₂ 重塑显著增强了底泥对水中磷酸盐的吸附效果,这归因于底泥表面因CaO₂ 氧化分解而出现的大量空置的活性吸附位.

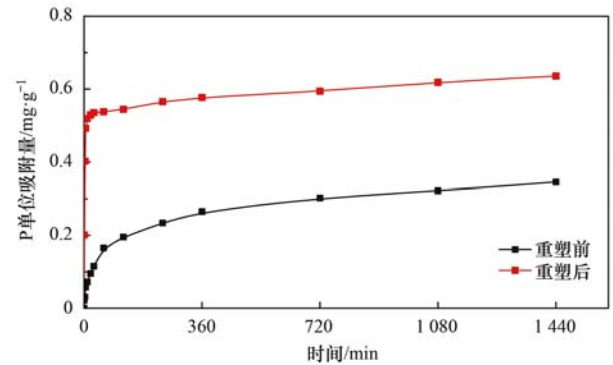


图6 重塑前后底泥对水中磷酸盐的吸附动力学

Fig. 6 Adsorption kinetics of phosphate on unremolded and remolded sediments

对图5所示的实验数据采用准一级动力学方程^[37]、准二级动力学方程^[38]和Elovich动力学方

程^[39]进行拟合,拟合结果见表3. 准一级动力学方程是基于假定吸附速率受扩散步骤控制^[40],准二级动力学方程是基于假定吸附速率受化学吸附机制控制^[41],Elovich动力学方程则是基于假定吸附颗粒表面能量不均匀条件下吸附速率受化学吸附机制控制. 二者的数学表达式见式(6)~(8).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{6}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2q_e^2} \tag{7}$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \tag{8}$$

式中, q_t 为吸附时间 t 时底泥对水中磷酸盐的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_e 为吸附平衡时底泥对水中磷酸盐的单位吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 (min^{-1})和 k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]分别为准一级和准二级动力学模型吸附常数; a 为初始吸附速率常数[$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]; b 为与表面覆盖范围和化学吸附活化能相关的解吸常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

表3 重塑前后对磷酸盐的吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters of phosphate adsorption by unremolded and remolded sediments

底泥类型	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1 / min^{-1}	R^2	q_e / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 / $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	R^2	a / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	b / $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
原始	0.296	0.013	0.93	0.166	0.80	0.91	20.737	49	0.97
重塑	0.567	0.41	0.96	0.599	0.88	0.98	13.411	55	0.73

由表3可见,Elovich模型更适用于描述原始底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程,这与先前的研究相似^[29],因此说明原始底泥对水中磷酸盐的吸附行为是一种在表面能量不均匀条件下的化学吸附,而这可能与原始底泥表面附着有许多有机物及金属氧化物胶体有关.而Elovich模型不能用于描述重塑底泥对水中磷酸盐的吸附行为,这说明经CaO₂ 重塑后的底泥表面吸附点位分布相对均匀,这主要是因为底泥表面有机质等不稳定物质因CaO₂ 的氧化作用而分解,从而出现许多新的吸附点位.此外,准二级动力学模型更适用于描述重塑底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程,这说明化学吸附在重塑底泥对水中磷酸盐吸附行为中起到重要的作用.同时根据准二级动力学模型吸附常数 k_2 可知,与原始底泥相比,重塑底泥对水中的磷酸盐的吸附速率更快.

为识别吸附反应的速率限制步骤,本研究进一步采用颗粒内扩散模型对图6的实验数据进行分析.颗粒扩散模型的数学表达式见公式(9)^[42]:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \tag{9}$$

式中, k_i 为颗粒内扩散速率常数,[$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$]; C 是边界层厚度, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

底泥重塑前后吸附水中磷酸盐的颗粒内扩散模型拟合曲线见图7.根据颗粒内扩散模型的直线拟合结果计算得到第二阶段的颗粒内扩散模型参数(表4),因此可以推断底泥吸附水中磷酸盐的动力学全过程可以分为3个阶段:①膜扩散阶段;②颗粒内吸附阶段^[43];③吸附平衡阶段^[44].同时由图7可以看出,重塑后底泥比原始底泥更快结束第一和第二阶段进入第三阶段,这主要是由于原始底泥对水中磷酸盐的吸附多为有机质官能团吸附作用,而重塑后底泥则以物理吸附和Ca²⁺的化学吸附为主,因而重塑后底泥相较于原始底泥可以更快地吸附水中的磷酸盐.

表4 吸附磷酸盐的颗粒内扩散动力学模型参数

Table 4 Intra-diffusion kinetic models for phosphate adsorption onto MDCP

底泥类型	颗粒内扩散模型		
	$k_i/\text{kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}$	$C/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2
原始	0.09	227.6	0.94
重塑	0.08	534.3	0.94

2.6 pH对重塑底泥的影响

pH值是影响底泥吸附或赋存上覆水或间隙水中磷酸盐的重要影响因素,因而本研究考察了自然

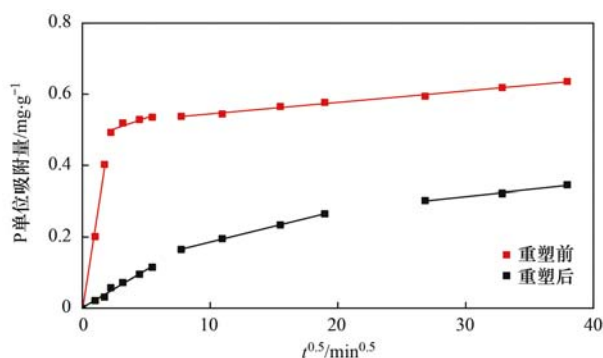


图7 重塑前后底泥吸附水中磷酸盐的颗粒内扩散模型拟合曲线

Fig. 7 Diffusion model fitting curve kinetics for phosphate adsorption on unremolded and remold sediments

状况下水体 pH 值对重塑后底泥吸附水中磷酸盐的影响,结果见图 8。

如图 8 所示, pH 显著影响重塑底泥对水中磷酸盐的吸附效果,过酸或过碱的环境均不利于重塑底泥对磷酸盐的吸附。酸性条件下重塑底泥出现了磷酸盐的释放行为,由 2.1 节可知,重塑底泥表面附着有相当量的钙磷结合物 (Ca-P),其在酸性条件下极易分解,从而导致磷酸盐的释放^[45]。而随着 pH 值逐渐提高,重塑底泥对水中磷酸盐的吸附效果不断提高,这归因于重塑底泥主要是依靠颗粒表面的 Ca^{2+} 对磷酸盐的吸附,而碱性环境有利益 Ca^{2+} 与磷酸盐的结合,因而当 $7.5 < \text{pH} < 9$ 时,重塑底泥对水中磷酸盐的吸附效果出现显著提高。当 pH 值由 9 增加到 10 时,重塑底泥对磷酸盐的吸附能力下降明显,这说明过碱的环境也不利于重塑底泥对水中磷酸盐的吸附。造成这种现象的原因有:①首先随着 pH 的增加,氢氧根与非晶体磷和铝胶体络合物交换作用加强,从而使磷更易于从络合态中解析出来^[46];②其次,碱性环境下,底泥表面的正电荷会逐渐转变为负电荷,从而不利于底泥表面通过静电吸引作用吸附水中带负电的磷酸盐,甚至导致底泥与带负电的磷酸盐之间的静电排斥作用增强^[47];③另外,碱性环境中存在的大量 OH^- 离子会与同样

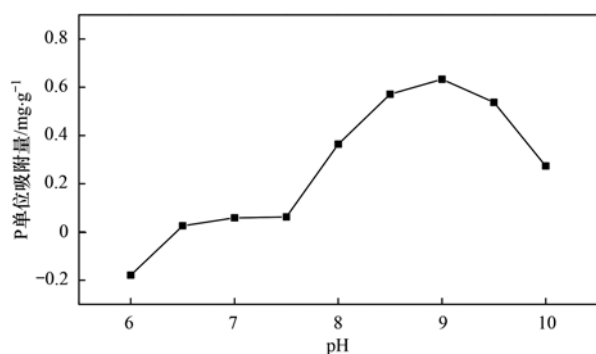


图8 pH 值对重塑底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 8 Effect of pH on phosphate adsorption onto remolded sediments

带负电的磷酸盐发生竞争关系,从而不利于磷酸盐占据底泥表面的活性吸附位^[48]。

3 结论

(1) CaO_2 重塑明显改变了底泥结构,去除底泥表面附着的大部分有机物和铁锰氧化物,提高底泥颗粒孔隙率,增加底泥表面 Ca^{2+} 含量。

(2) CaO_2 重塑使底泥内源磷更加稳定,TP 含量减少约 20%,潜在活性磷含量减少约 30%,Ca-P 和 Res-P 含量明显增加,同时厌氧环境下重塑底泥磷释放量明显小于原始底泥,表明 CaO_2 重塑极大降低了底泥内源磷释放风险。

(3) Langmuir 模型比 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型更适用于描述 CaO_2 重塑底泥对水中磷酸盐的等温吸附行为,且 CaO_2 重塑明显提高底泥对水中磷酸盐的吸附能力,其最大磷吸附量由 $1.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $20.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其对水中磷酸盐的吸附机制由化学吸附转变为物理化学吸附共同作用,此外 CaO_2 重塑底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程可以较好地采用准二级动力学模型加以描述, CaO_2 重塑显著提高底泥对水中的磷酸盐的吸附速率。

(4) 综上所述, CaO_2 重塑作用可以有效削减表层沉积物中潜在活性磷含量,降低底泥内源磷释放风险,同时提高底泥对水中磷酸盐的吸附能力。

参考文献:

- [1] Fan Y, Li Y W, Wu D Y, *et al.* Application of zeolite/hydrous zirconia composite as a novel sediment capping material to immobilize phosphorus[J]. *Water Research*, 2017, **123**: 1-11.
- [2] Wang L H, Li J G, Zhou Q, *et al.* Rare earth elements activate endocytosis in plant cells[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111** (35): 12936-12941.
- [3] Lüring M, Waajen G, van Oosterhout F. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication[J]. *Water Research*, 2014, **54**: 78-88.
- [4] Nandakumar S, Pipil H, Ray S, *et al.* Removal of phosphorous and nitrogen from wastewater in *Brachiaria*-based constructed wetland[J]. *Chemosphere*, 2019, **233**: 216-222.
- [5] Qian T T, Wang L, Le C C, *et al.* Low-temperature-steam activation of phosphorus in biochar derived from enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge[J]. *Water Research*, 2019, **161**: 202-210.
- [6] Lu S G, Zhang X, Xue Y F. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **337**: 163-177.
- [7] Zhou K, Wu B R, Su L H, *et al.* Development of nano- CaO_2 -coated clinoptilolite for enhanced phosphorus adsorption and simultaneous removal of COD and nitrogen from sewage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**: 35-43.
- [8] Wang C H, Jiang H L, Yuan N N, *et al.* Tuning the adsorptive

- properties of drinking water treatment residue via oxygen-limited heat treatment for environmental recycle [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **284**: 571-581.
- [9] 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.
- [10] 王艳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 磁性锆铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 649-657.
Wang Y, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Effect of magnetic zirconium/iron-modified bentonite addition on phosphorus mobilization and species transformation in river sediments[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 649-657.
- [11] 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 等. 锆改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3720-3729.
Wang H, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Efficiency of sediment amendment with zirconium-modified kaolin clay to control phosphorus release from sediments in heavily polluted rivers[J]. Environmental Science, 2015, **36**(10): 3720-3729.
- [12] Xu Y, Han F E, Li D P, *et al.* Transformation of internal sedimentary phosphorus fractions by point injection of CaO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **343**: 408-415.
- [13] 徐垚, 李大鹏, 韩菲尔, 等. CaO_2 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2836-2842.
Xu Y, Li D P, Han F E, *et al.* Inhibition of internal phosphorus release in the black-odor channel under different adding methods of CaO_2 [J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2836-2842.
- [14] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [15] Yin H B, Yun Y, Zhang Y L, *et al.* Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **198**: 362-369.
- [16] 范成新, 张路, 秦伯强, 等. 风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算[J]. 中国科学(D 辑), 2003, **33**(8): 760-768
Fan C X, Zhang L, Qin B Q, *et al.* Estimation on dynamic release of phosphorus from wind-induced suspended particulate matter in Lake Taihu [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2004, **47**(8): 710-719.
- [17] 徐玉慧, 姜霞, 金相灿, 等. 太湖东北部沉积物生物可利用磷的季节性变化[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 869-873.
Xu Y H, Jiang X, Jin X C, *et al.* Seasonal variation of bioavailable phosphorus in sediments in northeast part of Taihu lake[J]. Environmental Science, 2006, **27**(5): 869-873.
- [18] Pettersson K. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken [J]. Science of the Total Environment, 2001, **266**(1-3): 79-86.
- [19] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(3): 488-494.
Hou L J, Lu J J, Liu M, *et al.* Species and bioavailability of phosphorus in surface sediments from the shoals in the Yangtze Estuary[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, **26**(3): 488-494.
- [20] Istvánovics V. Seasonal variation of phosphorus release from the sediments of Shallow Lake Balaton (Hungary) [J]. Water Research, 1988, **22**(12): 1473-1481.
- [21] Xie L Q, Xie P, Tang H J. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by *Microcystis* blooms-an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake [J]. Environmental Pollution, 2003, **122**: 391-399.
- [22] Redshaw C J, Mason C F, Hayes C R, *et al.* Factors influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs [J]. Hydrobiologia, 1990, **192**(2): 233-245.
- [23] Gunnars A, Blomqvist S. Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems [J]. Biogeochemistry, 1997, **37**(3): 203-206.
- [24] Evans R D, Provini A, Mattice J, *et al.* Interactions between sediments and water summary of the 7th International Symposium [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 1997, **99**(1-4): 1-7.
- [25] 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.
- [26] Freundlich H. Over the adsorption in solution [J]. Journal of Physical Chemistry, 1906, **57**(25): 385-471.
- [27] Dubinin M M, Radushkevich L V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal [J]. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR: Physical Chemistry Section, 1947, **55**(1): 331-337.
- [28] Barca C, G  rente C, Meyer D, *et al.* Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe [J]. Water Research, 2012, **46**(7): 2376-2384.
- [29] 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 等. 锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 [J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4565-4575.
Liang S J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Adsorption behavior of phosphate from water on zirconium-loaded granular zeolite-amended sediment [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4565-4575.
- [30] Gan B K, Madsen I C, Hockridge J G. *In situ* X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina through calcination: effect of particle size and heating rate [J]. Journal of Applied Crystallography, 2009, **42**(4): 697-705.
- [31] Zhou J, Li D P, Zhao Z H, *et al.* Phosphorus immobilization by the surface sediments under the capping with new calcium peroxide material [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, **247**, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119135.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Selim A Q, Mohamed E A, Mobarak M, *et al.* Cr(VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, **260**: 84-92.
- [35] 朱广伟, 秦伯强, 张路, 等. 太湖底泥悬浮中营养盐释放的波浪水槽试验 [J]. 湖泊科学, 2005, **17**(1): 61-68.
Zhu G W, Qin B Q, Zhang L, *et al.* Wave effects on nutrient release of sediments from Lake Taihu by flume experiments [J]. Journal of Lake Sciences, 2005, **17**(1): 61-68.
- [36] 范成新, 张路, 包先明, 等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁

- 移机制及定量化——2. 磷释放的热力学机制及源-汇转化[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(3): 207-217.
- Fan C X, Zhang L, Bao X M, *et al.* Migration mechanism of biogenic elements and their quantification on the sediment-water interface of Lake Taihu: II. chemical thermodynamic mechanism of phosphorus release and its source-sink transition[J]. Journal of Lake Science, 2006, **18**(3): 207-217.
- [37] Lagergren S K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. Journal of Water Resource and Protection, 1898, **24**: 1-39.
- [38] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [39] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **150**(2-3): 366-373.
- [40] Ho Y S, McKay C. Kinetic model for lead(II) sorption on to peat[J]. Adsorption Science & Technology, 1998, **16**(4): 243-255.
- [41] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 681-689.
- [42] Weber W J Jr, Morris J C. Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutants from wastewaters by adsorption[A]. In: Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium [C]. Oxford: Pergamon Press, 1962.
- [43] Wang W S, Zheng B C, Deng Z L, *et al.* Kinetics and equilibriums for adsorption of poly(vinyl alcohol) from aqueous solution onto natural bentonite[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **214**: 343-354.
- [44] 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 等. 四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5024-5035.
- Wang D H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solutions on sediments amended with magnetite-modified zeolite[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5024-5035.
- [45] 徐楚天, 李大鹏, 张帅, 等. 磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 792-800.
- Xu C T, Li D P, Zhang S, *et al.* Phosphate adsorption from water on CaO₂-loaded magnetic diatomite[J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 792-800.
- [46] Koski-Vähälä J, Hartikainen H, Tallberg P. Phosphorus mobilization from various sediment pools in response to increased pH and silicate concentration[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, **30**(2): 546-552.
- [47] Ponnamperna F N. The chemistry of submerged soils[J]. Advances in Agronomy, 1972, **24**: 29-96.
- [48] De Montigny C, Prairie Y T. The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment[J]. Hydrobiologia, 1993, **253**(1): 141-150.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polymers to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)