

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



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, 郑明辉 (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镉的影响 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, 王晓雨, 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, 毛潇萱, 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, 姜显聪, 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藎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, 申豪梁, 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, 张满意, 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@MgFe₂O₄ 的制备及其吸附水中磷的性能 白润英, 宋博文, 张彧, 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, 何晶晶 (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, 郑春雨, 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 CH₄ 和 N₂O 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 N₂O 排放的影响 唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)

流域水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)

一步法 $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 的制备及其吸附水中磷的性能

白润英, 宋博文, 张彧, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红

(内蒙古工业大学土木工程学院, 呼和浩特 010000)

摘要: 由于磷矿资源紧张及磷污染引起的水体富营养化, 迫切需要回收水体中的磷酸盐. 利用铁氧体复合材料吸附回收水中的磷, 由于吸附容量较大以及利用外加磁场易于从水中分离而日益得到重视. 本研究利用一步共沉淀法直接制备尖晶石型 $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 复合材料, 将 La^{3+} 固定在 MgFe_2O_4 缺陷位点上, 考察 $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 的吸磷尤其是低温时的吸磷能力, 并采用 XRD/FTIR/XPS/VSM 等技术对 $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 进行表征. 结果表明, La^{3+} 离子以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的形式负载在 MgFe_2O_4 晶界缺陷上, La^{3+} 的加入改变了 MgFe_2O_4 的结晶度和形貌, 并大大提高了 MgFe_2O_4 的吸磷能力, 其饱和磁化强度为 $14 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 在外加磁场条件下可以从水中磁分离. 当 pH 值为 6 时, 温度降为 10°C 其最大吸附容量与 25°C 时相比几乎无降低, 约为 $143.156 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 动力学研究表明, $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 能在 30 min 内将低磷 ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度转化为极低磷. 吸附机制研究表明, 磷通过配体交换形成内球络合物被去除. $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 对磷酸盐具有高度选择吸附性, 吸附剂解吸后可多次重复使用. 将其应用于中国北方低温市政污水, 投加吸附剂的浓度为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 可在 1 h 内将磷酸盐浓度降低至 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 表明 $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ 在寒冷地区也具有良好应用前景.

关键词: 吸附; 镧镁铁氧体; 低温; 市政污水; 磷酸盐

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1461-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.202008084

One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions

BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, HAO Jun-feng, LIU Jian-ming, LIU Yu-hong

(School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010000, China)

Abstract: Due to the shortage of phosphate and the eutrophication caused by phosphorus pollution, it is urgent to recover phosphate from wastewater. Given their high adsorption capacity and convenient separation from water to which a magnetic field is applied, ferrite composites have received increasing attention for phosphate recovery. In this study, Spinel $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ was prepared using a one-step co-precipitation method. La^{3+} loading on grain boundary defects of MgFe_2O_4 , and phosphorus adsorption capacity were examined using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectrometry (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and vibrating sample magnetometry (VSM). The structure of $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ involved La^{3+} loading on grain boundary defects of MgFe_2O_4 in the form of $\text{La}(\text{OH})_3$. The addition of La changed the crystallinity and morphology of MgFe_2O_4 , which greatly improved the capacity of MgFe_2O_4 for phosphorus adsorption. Saturation magnetization remained at $14 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, which was easily separated from water using an external magnetic field. The maximum adsorption capacity was $143.156 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at pH 6 and 10°C , which was comparable to that achieved at 25°C . Kinetic observations showed that a low phosphorus concentration ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) could result in extremely low phosphorus adsorption by $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ after 30 min. The adsorption mechanism shows that phosphorus is removed through ligand exchange and the formation of inner spherical complexes. $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ has highly selective adsorption with respect to phosphate, and the adsorbent can be reused many times after desorption. Based on addition of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of $\text{La@MgFe}_2\text{O}_4$ in the treatment of low temperature municipal wastewater in Northern China, phosphate concentrations could be reduced to less than $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ an hour, offering a promising means of phosphate adsorption even in cold regions.

Key words: adsorption; lanthanum-magnesium ferrite; low temperature; municipal wastewater; phosphate

磷是人类工业和农业生活中的重要元素. 鉴于近年来磷的过度开发和广泛利用, 高品质磷矿资源据估计将于 50 ~ 100 年内枯竭^[1]. 此外, 工业、农业和城市排放的废水对天然水体造成磷酸盐污染, 导致水体富营养化和水生生物死亡^[2]. 由此引起的水质下降给许多国家带来经济负担, 因此各国制定了越来越严格的磷酸盐排放限值标准, 例如中国市政污水磷酸盐排放限值为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3]、美国为 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4] 和欧盟为 $0.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5]. 迫切需要开发有前途的技术以高效回收污水中的磷酸盐, 以缓解

磷资源紧张和水体磷污染状况. 现有磷酸盐去除方法有化学沉淀法、结晶法、生物法、离子交换法和吸附法等^[6-9]. 其中吸附法因操作简单、高效、运行费用低和选择吸附性, 被广泛认为是去除水中阴离子的优选方法^[10]. 目前已开发多种类型的吸附材料去除水体中的磷酸盐, 例如层状双氢氧化物^[11]、改性

收稿日期: 2020-08-08; 修订日期: 2020-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107041); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2018MS05054); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY18084)

作者简介: 白润英(1971~), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制与修复, E-mail: bry@imut.edu.cn

生物炭^[12]和生物来源的材料^[13]等.然而这些方法对水中低浓度磷酸盐的吸附时间较长因而不经济,因此具有优异吸附动力学的吸附剂极具吸引力^[5].此外,现有吸附磷酸盐研究大多围绕 15~30℃ 温度范围,而在某些寒冷地区,例如中国北方地区,冬季城市污水厂的水温约 10℃ 左右,显然缺乏贴近这种实际水温时适宜的吸附剂及其相关考察.

镧(La)是一种常见的环保稀土材料^[14],由于纳米级镧与磷酸盐的强大结合能力,含镧的吸附剂受到科学家广泛关注.包覆的镧可分为离子态(La³⁺)、氢氧化态[La(OH)₃]和水合氧化态(La₂O₃·xH₂O),先前的研究表明镧以氢氧化态存在时,对去除水中的PO₄³⁻-P迅速有效^[15].例如磁性生物炭藻酸镧珠^[16]对磷酸盐吸附能力为 35.36 mg·g⁻¹,负载 La(OH)₃ 的活性炭纤维^[17],其磷酸盐吸附能力可提高到 46.37 mg·g⁻¹.然而,尽管这些镧基吸附剂可以增强磷酸盐的吸附性能,然而它们难以从水体中分离,如果使用传统方法回收吸附剂例如离心和过滤,离心是高能耗的,过滤容易造成过滤器堵塞^[18],因此,将 La 与兼具磁性和吸附性能的基质结合从而利用磁分离技术回收吸附剂成为研究热点^[19].

尖晶石型铁氧体(SFs, AFe₂O₄, A 为 Mn²⁺、Fe²⁺、Ca²⁺或 Mg²⁺)是一类重要的磁性金属氧化物.因其化学性质稳定、易于利用外部磁场从水体分离成为吸附水中磷酸盐有前景的吸附剂^[20].与其它 SFs 相比, MgFe₂O₄ 具有更多的羟基和晶体缺陷,由于缺陷位点的存在,晶体结构中的羟基和其他金属离子位点更容易暴露,从而更容易与吸附质接触,进而促进吸附效果.若将 La 与 MgFe₂O₄ 负载, La 可能结合到 MgFe₂O₄ 缺陷位点上,从而制备出包覆 La(OH)₃ 的高效磁性吸附剂.一方面可大大提高磷酸盐的吸附容量,另一方面可磁分离回收吸附剂.然而,现有研究中没有 La 负载 MgFe₂O₄ 用于吸附磷酸盐的报道.此外,目前镁铁氧体的制备工艺大多采用先制备 Mg/Fe 前体,再经高压/高温煅烧才能使镁铁氧体复合材料为尖晶石型^[21],不但制备过程较为繁缛、耗能同时造成吸附量的下降.本研究经利用一步共沉淀法直接制备具有良好吸附性能的 La@MgFe₂O₄ 复合材料,考察其吸附、解吸及循环利用效果,阐明吸附机制,并考察其对冬季低温市政污水快速吸附除磷的可能性,以期为实际工程应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用的 MgCl₂·6H₂O、Fe₃O₄、

La(NO₃)₃·6H₂O、KH₂PO₄、HCl、NaOH、NaNO₃、NaCl、Na₂SO₄ 和 Na₂CO₃ 等化学试剂均为分析纯级.本实验所用水为超纯水器(UP, GWA-UN4-AN, 北京普析)制备的超纯水.

1.2 镧负载镁铁氧体(La@MgFe₂O₄)的制备

将 Fe₃O₄ 和 MgCl₂·6H₂O 以摩尔比为 1:1 投入超纯水中,加入少许 La(NO₃)₃·6H₂O 后,将混合液在 300 W 条件下超声处理 30 min.然后使用磁力搅拌器以 500 r·min⁻¹ 搅拌 5 min 后向混合液中加入 NaOH 使得 pH 约为 11,并继续搅拌 10 min 再将混合液于 50℃ 恒温水浴 3 h.反应结束后用外置磁铁将沉淀物从水中分离,并用去离子水洗涤至中性.将所得材料置于 60℃ 的烘箱中烘干,研磨后用 200 目筛筛分备用.根据添加 La(NO₃)₃·6H₂O 与 MgCl₂·6H₂O 摩尔比,将材料命名为:1La@MgFe₂O₄、2La@MgFe₂O₄ 和 3La@MgFe₂O₄ 等,将具备最佳吸附容量的材料命名为 La@MgFe₂O₄.

1.3 材料表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab 9, 日本理学)分析 La@MgFe₂O₄ 的晶体结构;使用振动样品磁强计(VSM, LakeShore 8604, 美国)测定 La@MgFe₂O₄ 的磁性.由傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet iS5, ThermoFisher, 美国)采集 La@MgFe₂O₄ 的官能团.使用 X 射线光电子光谱(XPS, ESCALAB 250Xi, ThermoFisher, 美国)记录 La@MgFe₂O₄ 表面化学成分和状态.使用扫描电镜(SEM, JEOL JSM-7800F, 日本)观察样品的形貌.

1.4 批量吸附实验

将无水 KH₂PO₄ 溶解于去离子水中制备浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的磷酸盐储备液.首先确定材料的最佳吸附能力.批量吸附实验基本条件为:将 0.1 g 吸附剂投入 100 mL 磷酸盐溶液中,在振荡速度为 150 r·min⁻¹,振荡温度为 25℃,振荡时间为 12 h 进行吸附实验.反应完成后抽取上清液并用 0.45 μm 过滤器过滤,使用紫外分光光度法(TU1901, PERSEE, 中国)测定磷酸盐浓度.根据研究结果,采用吸附量最大的材料进行动力学、等温线和吸附解吸实验等研究.对于吸附等温线的研究,通过稀释磷酸盐储备液来制备初始磷酸盐浓度为 10、20、30、50、60、80 和 100 mg·L⁻¹ 的溶液共 3 组,并在 10、25 和 30℃ 下进行反应,除 pH 为 6 其余实验条件不变.对于吸附动力学的研究,除了设置初始磷酸盐浓度为 10 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹, pH = 6, 并且在固定的时间抽取上清液,其它实验条件不变.为研究 La@MgFe₂O₄ 对磷酸盐的选择吸附性,分别用 50 mg·L⁻¹ 的 NaNO₃、NaCl、

Na₂SO₄ 和 Na₂CO₃ 溶液代替去离子水配制磷酸盐溶液. 最后,为研究La@MgFe₂O₄的循环利用性,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液来解吸磷酸盐,并测定 La@MgFe₂O₄的重复利用次数. 磷酸盐的吸附量见式(1):

$$q_e = (c_0 - c_e)V/M \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附平衡时吸附剂单位质量上吸附的磷酸盐量, mg·g⁻¹; c_0 和 c_e 为磷酸盐的初始浓度和平衡浓度, mg·L⁻¹; M 为吸附剂的质量, g; V 为磷酸盐溶液的体积, L.

2 结果与讨论

2.1 吸附实验

材料的吸附实验及磁化强度如图 1 所示,随着镧添加量的增加,磷酸盐吸附量先上升随后下降. 当

La³⁺ 与 Mg²⁺ 的摩尔比为 7:1 时吸附量最大,这与其他镧掺杂铁氧体复合材料吸附趋势一致^[22]. 与部分镧系铁氧体吸附剂相比(表 1), 7 La@MgFe₂O₄ 具备吸附优势,磁化强度为 14 emu·g⁻¹ 可以在外加磁场的条件下从水中分离. 因此将 7 La@MgFe₂O₄ 命名为 La@MgFe₂O₄, 之后的研究围绕 La@MgFe₂O₄ 展开.

2.2 La@MgFe₂O₄ 的表征

如 XRD 显示[图 2(a)], MgFe₂O₄ 衍射图样与标准 MgFe₂O₄ 一致(PDF 88-1939). 在掺杂 La 后 MgFe₂O₄ 的衍射峰强度降低,并出现 La(OH)₃ 的衍射峰. 由于 La³⁺ 的半径大于 Mg²⁺、Fe²⁺ 和 Fe³⁺, 难以通过离子取代的方式形成镧铁氧体,而是在强碱条件下,La³⁺ 以 La(OH)₃ 的形式附着在镁铁氧体的晶体缺陷上^[25]. 附着的 La(OH)₃ 影响 MgFe₂O₄ 的晶胞生长,导致 MgFe₂O₄ 衍射峰强度降低^[26].

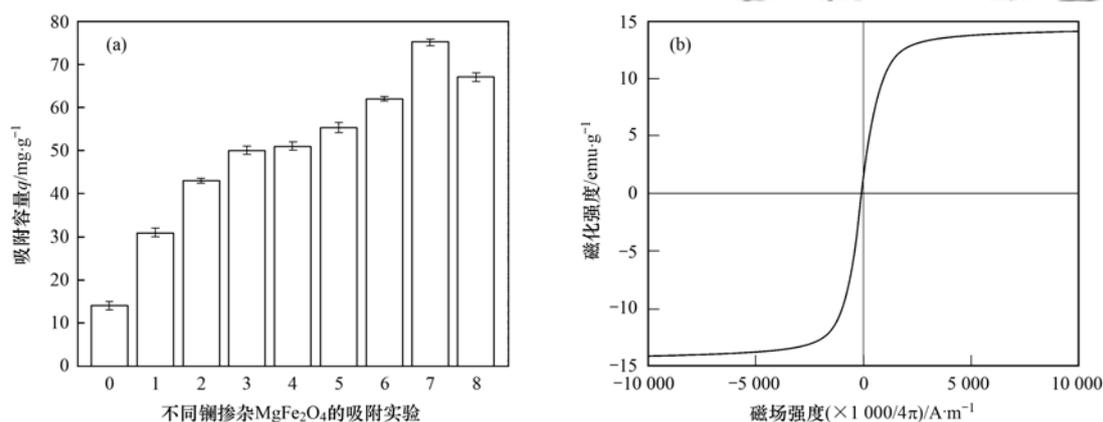


图 1 不同镧掺杂MgFe₂O₄的吸附实验及La@MgFe₂O₄的磁滞回线

Fig. 1 Adsorption experiments of different la doped MgFe₂O₄ and hysteresis loop of La@MgFe₂O₄

表 1 同其他镧系铁氧体吸附剂对磷酸盐吸附能力的比较

Table 1 Comparison of phosphate adsorption capacity with other lanthanide ferrite adsorbents

吸附剂	溶液 pH	吸附速率常数 k	最大吸附容量 q_m /mg·g ⁻¹	文献
CuFe ₂ O ₄ -2N-La	5.5	0.004 1	32.59	[23]
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -La	6.6	—	27.80	[18]
M-50% La(OH) ₃	7.0	0.000 6	52.70	[24]
La@MgFe ₂ O ₄	6.0	0.075 0	143.16(10℃)	本研究

为了进一步研究La@MgFe₂O₄的晶体结构,进行了 FTIR 实验[图 2(b)]. 550 ~ 600 cm⁻¹ 的宽峰是 MgFe₂O₄四面体位置金属-氧键(M—O 键)的拉伸振动^[27],位于 850 cm⁻¹的吸收峰是 La—O 键的拉伸振动,这表明 La 已成功负载在 MgFe₂O₄上. 掺杂 La 后,在 1 385 cm⁻¹和 1 485 cm⁻¹处出现振动带,这是 La 负载在 MgFe₂O₄ 缺陷位点上导致的平面振动. 1 630、3 450和 3 600 ~ 3 700 cm⁻¹附近分别是 H—O—H 键的弯曲振动、吸附水的 O—H 键振动和金属氢氧化物 O—H 键的伸缩振动^[28]. 随着镧添加量的增加,在

550 ~ 600 cm⁻¹处的振动带发生位移,证明 La 影响了镁铁氧体的晶体结构,这与 XRD 的分析结果一致.

通过 SEM 显示出掺杂 La 前后晶体表面变化,纯 MgFe₂O₄ 的 SEM 图像[图 2(c)]可看到规则的多面体,在掺杂 La 后[图 2(d)],镁铁氧体的晶体形态受到影响,代表 MgFe₂O₄ 的规则多面体消失,呈不规则状,并且有大量针状 La(OH)₃ 附着在 MgFe₂O₄ 上.

2.3 吸附动力学及等温线

本实验所用的动力学模型及等温线模型如表 2 所示.

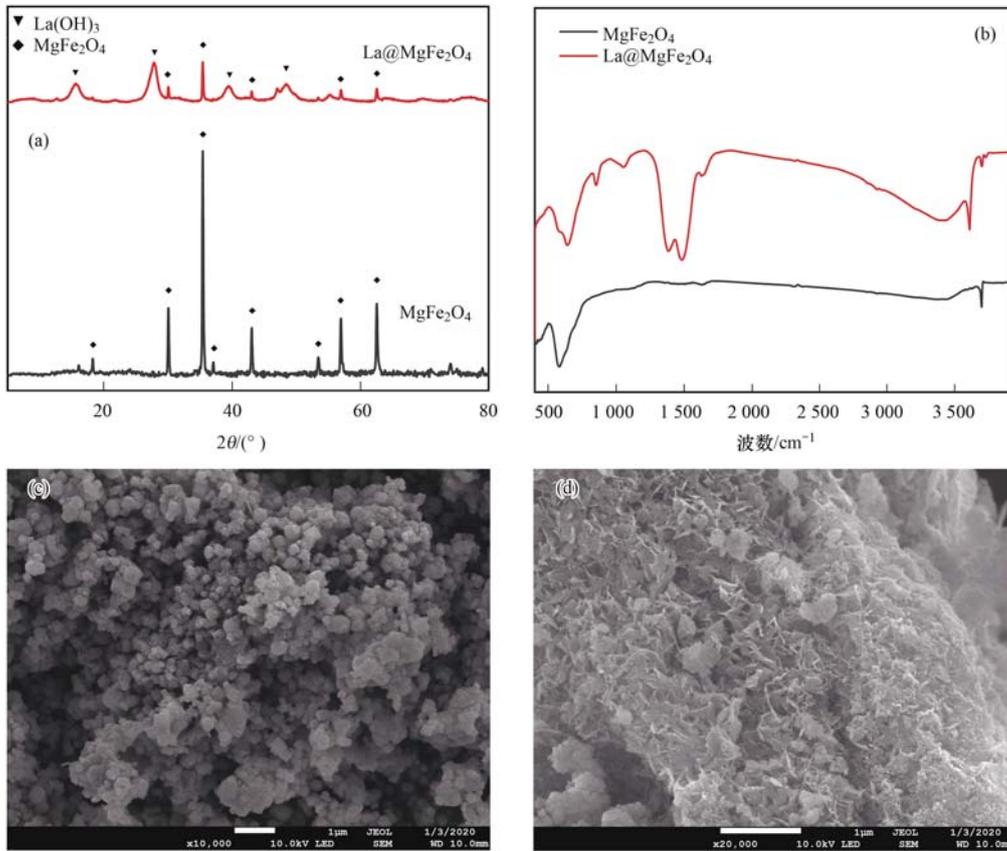


图2 MgFe₂O₄和La@MgFe₂O₄的XRD、FTIR和SEM图谱

Fig. 2 XRD, FTIR, and SEM images of pure MgFe₂O₄ and La@MgFe₂O₄

表2 本实验涉及的动力学及等温线模型

Table 2 Kinetic and isotherm models applied in this study

模型	公式	参数
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e}$	q_e 表示吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 表示理论最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), b 表示 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c_e 表示吸附平衡时溶液中剩余磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Freundlich	$q_e = k_f c_e^{1/n}$	k_f 表示 Freundlich 常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) $\cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$, n 表示与吸附密度有关的 Freundlich 常数
Pseudo-first-order(准一阶动力学)	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	q_t 表示 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e 表示吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 表示准一阶吸附速率常数
Pseudo-second-order(准二阶动力学)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	k_2 表示准二阶吸附速率常数

在 25℃ 条件下,通过吸附动力学实验(图 3)评价了复合材料的传质效率. 准二阶模型对高低两种初始磷酸盐浓度的动态吸附均有较好的拟合效果. 比较类似磷酸盐的吸附速率常数, La@MgFe₂O₄ 的 k 值 ($k = 0.075$) 明显高于其他镧基吸附剂, 例如 CuFe₂O₄-2N-La 的 k 值为 0.0041, 表明 La@MgFe₂O₄ 具备更快的吸附效率. 值得注意的是, 大部分吸附过程是在与磷酸盐溶液和吸附剂接触后短时间内完成的. 比如在低初始磷浓度 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 情况下, 10 min 内可吸附 90% 的磷. 然而, 随后的吸附过程较为缓慢, 直到吸附完全完成. 由于材料表面多孔且不规则, 因此其吸附位点与被吸附阴离子之间的距离并不相等. 距离吸附位点较近的目标阴离子比其他阴

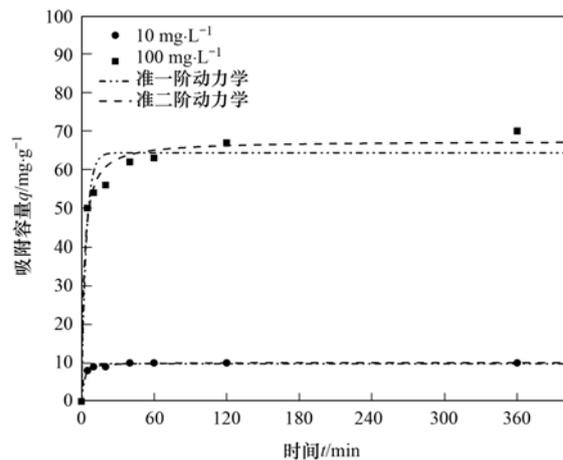


图3 La@MgFe₂O₄ 吸附磷酸盐的吸附动力学

Fig. 3 Kinetics of phosphate sorption by La@MgFe₂O₄

离子更容易与吸附位点接触,从而完成吸附过程.在吸附过程中由于距离较远的活性吸附位点与阴离子接触相对缓慢,导致吸附速率下降^[29].

在表 3 所示等温线实验中,Langmuir 和 Freundlich 等温线模拟具有相似的拟合优度.

表 3 La@MgFe₂O₄的等温吸附模型参数

Table 3 Isothermal adsorption model parameters for La@MgFe₂O₄

温度/°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m	b	r^2	k_f	$1/n$	r^2
10	143.156	0.0087	0.987	2.596	0.710	0.976
25	149.532	0.0085	0.980	2.604	0.717	0.966
30	153.500	0.0085	0.978	2.642	0.720	0.961

2.4 共存阴离子对吸附的影响

自然界水体中的一些阴离子会与磷酸盐形成竞争机制从而抑制磷酸盐的吸附.本研究选取 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和 CO₃²⁻共 4 种阴离子来研究其对吸附的影响.结果表明(图 4),除 CO₃²⁻外,其余共存阴离子对磷酸盐吸附能力几乎无影响.已有研究表明,由 Cl⁻离子竞争吸附实验结果反推出吸附剂对磷酸盐的吸附机制是形成内球络合物^[31],即如果吸附剂与磷酸根形成外球络合物,Cl⁻将会争夺吸附位点,其结果应该导致磷酸盐吸附量降低.而对于 CO₃²⁻,在实际应用中可通过去除 CO₂(例如吹脱法)以降低其影响.

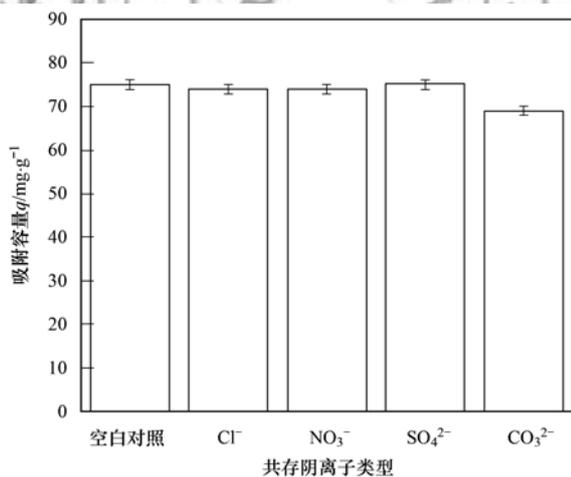


图 4 共存阴离子对La@MgFe₂O₄吸附磷酸盐的影响

Fig. 4 Effects of co-existing anions on phosphate adsorption by La@MgFe₂O₄

2.5 解吸及循环利用实验

使用初始磷浓度为 100 mg·L⁻¹的溶液和 1.0 mol·L⁻¹NaOH 解吸液进行吸附解吸实验,用超过材料最大吸附容量的初始磷溶液进行测试,意味着材料的吸附位点已全部发生反应.因此,可以全面评价吸附剂的脱附性能.如图 5 所示,随着吸附和解吸次数的增加,材料的吸附量逐渐降低.通过第 4 次吸附

Freundlich 模型描述了在非均匀表面上的化学吸附^[30],其中 k_f 与吸附剂的吸附亲和力有关.而 k_f 值在 10°C 和 25°C 时仅变化 0.008,且二者的吸附容量几乎相同,这说明低水温时吸附剂仍具有几乎相等的吸附能力.

实验,吸附量与纯 MgFe₂O₄ 基本相同.一般来说,具有高结合力的吸附剂由于吸附力强而难以脱附.一方面,吸附过程中产生的磷酸镧可能形成堆积结构^[32],使部分磷酸镧不与脱附剂接触,从而影响脱附.另一方面,吸附解吸过程是一个动态平衡的化学反应,离子强度影响反应的速度和程度.脱附剂浓度越高,其离子强度越高,脱附效果越彻底,也意味着吸附剂再生后对吸附能力影响越小.对于镧系吸附剂,磷酸镧的溶度积远低于氢氧化镧,说明其吸附效果较好,解吸相对困难.因此,想取得较好的解吸效果,需要高浓度的氢氧化物甚至在高温条件下反应^[14].

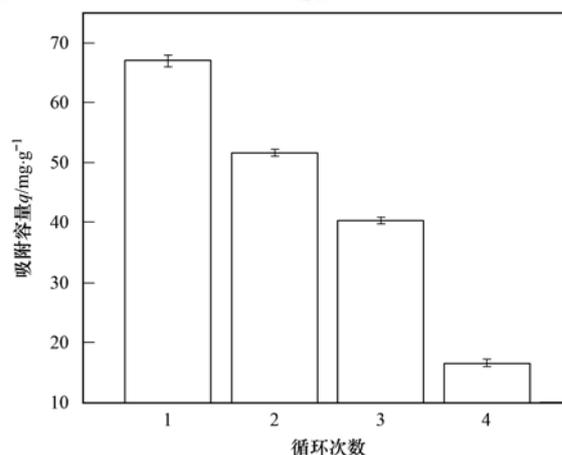


图 5 La@MgFe₂O₄的循环利用实验

Fig. 5 Experimental recycling of La@MgFe₂O₄

2.6 市政污水吸附实验

为验证La@MgFe₂O₄对市政污水尤其在冬季低水温时的除磷效果,实验污水取自呼和浩特市某市政污水处理厂 SBR 池.结果如图 6 所示,低固液比(1 g·L⁻¹)的La@MgFe₂O₄可在 60 min 内将市政污水中的磷酸盐浓度降低到 0.5 mg·L⁻¹以下,在 120 min 后,磷酸盐浓度可降低到 0.1 mg·L⁻¹.

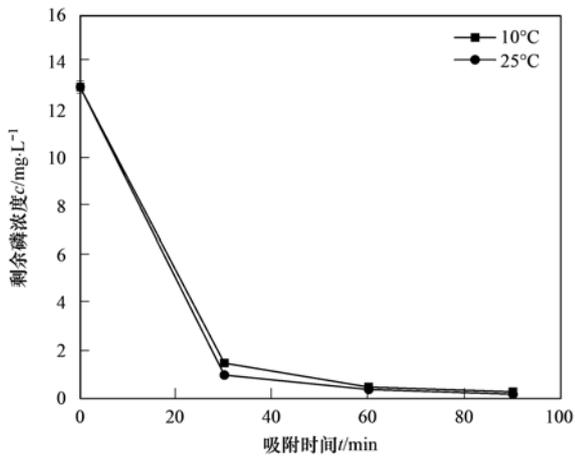


图 6 市政污水吸附实验

Fig. 6 Municipal wastewater adsorption experiment

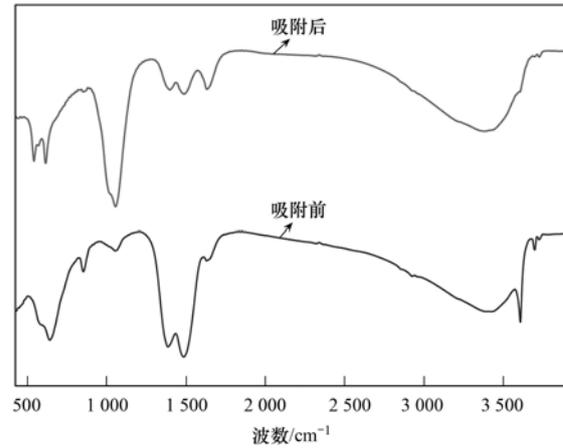


图 7 La@MgFe₂O₄ 吸附磷酸盐前后的 FTIR 图

Fig. 7 FTIR images of La@MgFe₂O₄ before and after phosphate adsorption

3 吸附机制

FTIR 结果如图 7 所示, 吸磷后 1 385 cm⁻¹ 和 1 486 cm⁻¹ 处的平面振动峰缩短、640 cm⁻¹ 附近 M—O 键的振动消失、851 cm⁻¹ 处 La—O 键消失, 表明 Mg、Fe 和 La 参与了磷酸盐吸附。540、614 和 1 055 cm⁻¹ 出现了 3 个明显的强反射带, 前两个是

PO₄³⁻ 基团中 O—P—O 的弯曲振动, 第 3 个 P—O 的伸缩振动对应于 H₂PO₄⁻ 或 HPO₄²⁻ 基团^[33], 而 3 609 cm⁻¹ 和 3 699 cm⁻¹ 处代表羟基的锐带在吸附磷酸盐后消失, 说明磷酸盐与羟基发生了配体交换。

XPS 进一步考察吸附前后吸附剂元素组成的变化。La@MgFe₂O₄ 的全范围 XPS 光谱 [图 8(a)] 观察

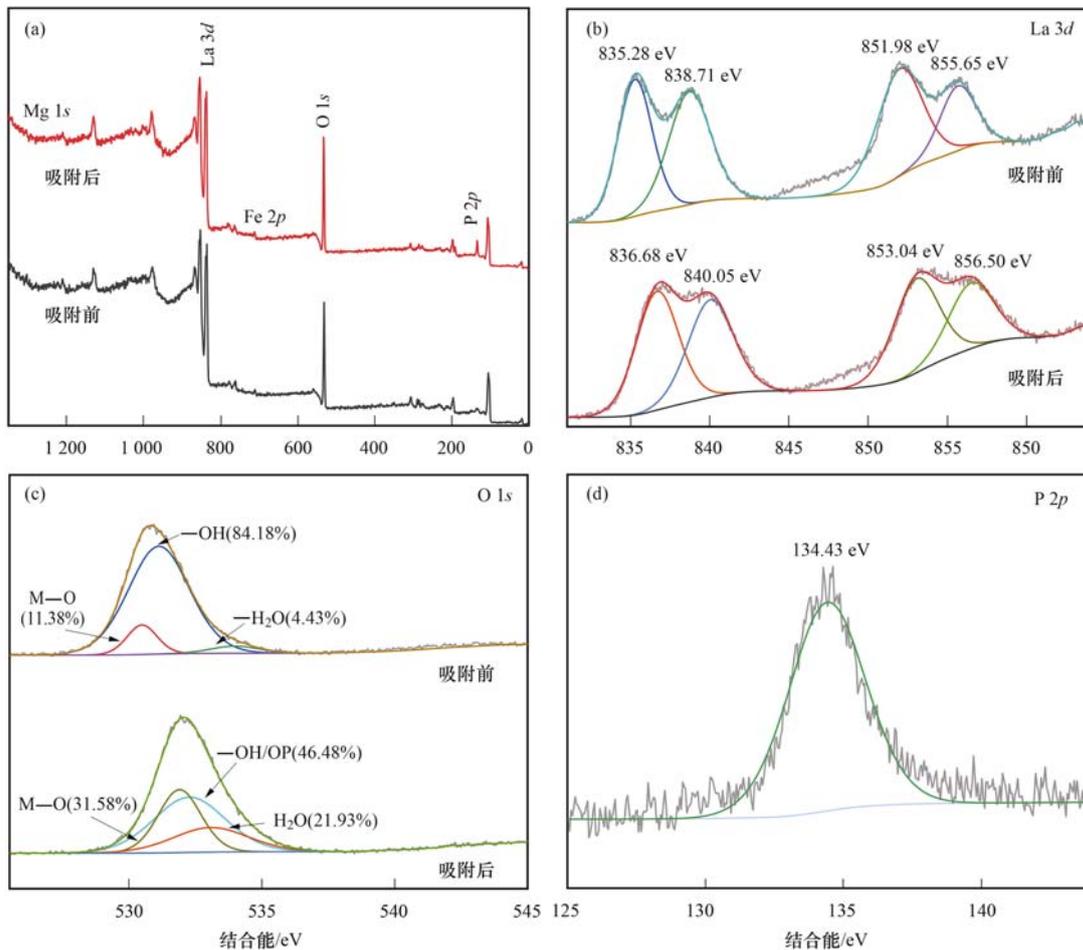
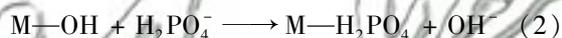


图 8 La@MgFe₂O₄ 吸附磷酸盐前后的 XPS 图

Fig. 8 XPS images of La@MgFe₂O₄ before and after phosphate adsorption

到 Mg、Fe 和 La,表明材料的元素组成与 XRD 表征结果一致。吸附后全范围 XPS 光谱和高分辨光谱 [图 8(d)] 中出现磷 (P) 元素,表明 P 已成功被 La@MgFe₂O₄捕获。进一步分析 La 3d 的高分辨光谱 [图 8(b)] 可看到代表 La(OH)₃ 的特征峰,同时在吸附磷酸盐后 La 3d 的峰向更高的结合能移动,这表明 La 转变为较高的正氧化态,可解释为电子从配体原子的价带转移到 La 的 4f 轨道,表明新的 La 络合物的形成^[34]。此外,O 1s 的去卷积图 [图 8(c)] 可以显示出磷酸盐吸附后的显著变化,O 1s 可分解为 3 个分量,分别对应于 M—O 中的 O²⁻ 和—OH,以及化学或物理吸附的 H₂O^[35]。对比吸附磷前后的 O 1s 谱图,M—OH 的百分比降低而 M—O 升高,这可归因于磷酸盐和羟基之间的配体交换,即磷酸盐与 M—OH 键结合形成 M—O—P 络合物。磷酸盐吸附后形成更多的吸附水,因此对应于 H₂O 的百分比上升,这与其他磷酸盐吸附后 O 1s 谱图的研究结果类似^[36]。结合 FTIR 的分析结果,La@MgFe₂O₄ 吸附磷酸盐形成内层络合物可能的原理如公式(2)和(3)所示:



4 结论

(1)本研究提出的一步法制备La@MgFe₂O₄复合材料应用于回收水中磷酸盐简便可行。一步法制备的La@MgFe₂O₄复合材料为La³⁺以La(OH)₃形式负载在MgFe₂O₄晶体缺陷上的尖晶石型晶型结构,在pH为6、10℃条件下吸附容量可达到143.156 mg·g⁻¹,且易于利用外加磁场从水中分离。

(2)La@MgFe₂O₄对磷酸盐吸附具有高度选择吸附性且具有较高的吸附速度,其吸磷机制为配体交换及形成内球络合物。

(3)La@MgFe₂O₄经解吸后可多次循环利用。

(4)应用于冬季低水温市政污水除磷实验表明,投加吸附剂浓度为1 g·L⁻¹时1 h内可将磷酸盐浓度降低至0.5 mg·L⁻¹以下,2 h内可降低到0.1 mg·L⁻¹。

参考文献:

- [1] Cordell D, Drangert J O, White S. The story of phosphorus: global food security and food for thought [J]. *Global Environmental Change*, 2009, **19**(2): 292-305.
- [2] 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.
- [3] Li W W, Sheng G P, Zeng R J, *et al.* China's wastewater discharge standards in urbanization: evolution, challenges and implications[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(5): 1422-1431.
- [4] United States Environmental Protection Agency. Advanced wastewater treatment to achieve low concentration of phosphorus [R]. Seattle: United States Environmental Protection Agency, 2007.
- [5] Kumar P S, Korving L, van Loosdrecht M C M, *et al.* Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: research gaps and economic analysis [J]. *Water Research X*, 2019, **4**, doi: 10.1016/j.wroa.2019.100029.
- [6] Clark T, Stephenson T, Pearce P A. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter [J]. *Water Research*, 1997, **31**(10): 2557-2563.
- [7] Ngo H H, Guo W S. Membrane fouling control and enhanced phosphorus removal in an aerated submerged membrane bioreactor using modified green bioflocculant [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(18): 4289-4291.
- [8] Morse G K, Brett S W, Guy J A, *et al.* Review: phosphorus removal and recovery technologies [J]. *Science of the Total Environment*, 1998, **212**(1): 69-81.
- [9] Anirudhan T S, Noeline B F, Manohar D M. Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(8): 2740-2745.
- [10] 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.
- [11] Ashekuzzaman S M, Jiang J Q. Study on the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **246**: 97-105.
- [12] Jia Y, Zhang Y S, Fu J G, *et al.* A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb²⁺ from aqueous solution: isotherms, kinetics and thermodynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **567**: 278-287.
- [13] Yeom S H, Jung K Y. Recycling wasted scallop shell as an adsorbent for the removal of phosphate [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, **15**(1): 40-44.
- [14] Xie J, Wang Z, Lu S Y, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **254**: 163-170.
- [15] Dong S X, Wang Y L, Zhao Y W, *et al.* La³⁺/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.
- [16] Wang L, Wang J Y, Yan W, *et al.* MgFe₂O₄-biochar based lanthanum alginate beads for advanced phosphate removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123305.
- [17] Zhang L, Zhou Q, Liu J Y, *et al.* Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **185-186**: 160-167.
- [18] Lai L, Xie Q, Chi L N, *et al.* Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe₃O₄@SiO₂ core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **465**: 76-82.
- [19] 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 等. 钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 4098-4104.
- Bai R Y, Liu J M, Hao J F, *et al.* Experiment on recovery of

- phosphorus from aqueous solution by calcium doped Fe_3O_4 [J]. Environmental Science, 2019, **40**(9): 4098-4104.
- [20] Kefeni K K, Mamba B B, Msagati T A M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review [J]. Separation and Purification Technology, 2017, **188**: 399-422.
- [21] Jung K W, Lee S, Lee Y J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe_2O_4)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions [J]. Bioresource Technology, 2017, **245**: 751-759.
- [22] Wu B L, Fang L P, Fortner J D, *et al.* Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites [J]. Water Research, 2017, **126**: 179-188.
- [23] Gu W, Li X D, Xing M C, *et al.* Removal of phosphate from water by amine-functionalized copper ferrite chelated with $\text{La}(\text{III})$ [J]. Science of the Total Environment, 2018, **619-620**: 42-48.
- [24] Fang L P, Liu R, Li J, *et al.* Magnetite/lanthanum hydroxide for phosphate sequestration and recovery from lake and the attenuation effects of sediment particles [J]. Water Research, 2018, **130**: 243-254.
- [25] Zhang Y, Guo Z H, Han Z Y, *et al.* Effect of rare earth oxides doping on MgAl_2O_4 spinel obtained by sintering of secondary aluminium dross [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, **735**: 2597-2603.
- [26] Priya A S, Geetha D, Karthik K, *et al.* Investigations on the enhanced photocatalytic activity of (Ag, La) substituted nickel cobaltite spinels [J]. Solid State Sciences, 2019, **98**, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105992.
- [27] Waldron R D. Infrared spectra of ferrites [J]. Physical Review Journals Archive, 1955, **99**(6): 1727-1735.
- [28] Iftikhar S, Warsi M F, Haider S, *et al.* The impact of carbon nanotubes on the optical, electrical, and magnetic parameters of Ni^{2+} and Co^{2+} based spinel ferrites [J]. Ceramics International, 2019, **45**(17): 21150-21161.
- [29] Hauduc H, Takács I, Smith S, *et al.* A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal [J]. Water Research, 2015, **73**: 157-170.
- [30] Jack J, Huggins T M, Huang Y P, *et al.* Production of magnetic biochar from waste-derived fungal biomass for phosphorus removal and recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, **224**: 100-106.
- [31] Tu Y J, You C F, Chang C K, *et al.* Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, **46**: 148-154.
- [32] Li L, Stanforth R. Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, **230**(1): 12-21.
- [33] Kong L C, Tian Y, Li N, *et al.* Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide [J]. Applied Clay Science, 2018, **162**: 507-517.
- [34] Fu H Y, Yang Y X, Zhu R L, *et al.* Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, **530**: 704-713.
- [35] Wang J, Kang D J, Yu X L, *et al.* Synthesis and characterization of Mg-Fe-La trimetal composite as an adsorbent for fluoride removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **264**: 506-513.
- [36] Zhang B Q, Chen N, Feng C P, *et al.* Adsorption for phosphate by crosslinked/non-crosslinked-chitosan- $\text{Fe}(\text{III})$ complex sorbents: characteristic and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **353**: 361-372.

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, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(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-polysylls 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 elatinooides</i> 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, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(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, <i>et al.</i>	(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)