

目次

持久性、迁移性和潜在毒性化学品环境健康风险与控制研究现状及趋势分析 张少轩, 陈安娜, 陈成康, 景侨楠, 刘建国 (3017)

我国厨余垃圾资源化技术的多维绩效评价 杨光, 史波芬, 周传斌 (3024)

基于 MSPA 和电路理论的京津冀城市群热环境空间网络 乔治, 陈嘉悦, 王楠, 卢应爽, 贺瞳, 孙宗耀, 徐新良, 杨浩, 李莹, 王方 (3034)

城市空间格局与热环境响应关系:以合肥市为例 陈媛媛, 姚侠妹, 偶春, 张清怡, 姚晓洁 (3043)

天津市“十三五”期间 PM_{2.5} 减排效果评估 肖致美, 徐虹, 蔡子颖, 张裕芬, 刘茂辉, 孙猛, 李鹏, 杨宁, 戴运峰 (3054)

清洁取暖对保定市采暖期 PM_{2.5} 中碳质气溶胶的影响 罗宇睿, 张凯, 赵好希, 任家豪, 段菁春, 李欢欢, 关健, 郭志强, 李博文 (3063)

南京地区细颗粒物污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 郑新梅, 窦焱焱, 杨峰, 刘春蕾, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 胡建林, 陈长虹 (3071)

大气环流型对珠三角 2015~2020 年臭氧变化的影响 汪瑶, 刘润, 辛繁 (3080)

热带气旋对海南岛臭氧污染的影响分析 符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (3089)

基于 CMAQ 和 HYSPLIT 模式的日照市夏季臭氧污染成因和来源分析 林鑫, 全纪龙, 王伊凡, 陈羽翔, 刘永乐, 张鑫, 敖丛杰, 刘浩天 (3098)

2016~2020 年成都市控制 PM_{2.5} 和 O₃ 污染的健康效益评价 张莹, 田琪琪, 魏晓钰, 张少波, 胡文东, 李明刚 (3108)

深圳市 2022 年春季新冠疫情管控期间空气质量分析 刘婵芳, 张傲星, 房庆, 叶毓婧, 杨红龙, 陈炯恺, 吴雯潞, 侯岳, 莫佳佳, 傅宗攻 (3117)

贵州省生物质燃烧源大气污染物排放清单 王艳妮, 杨敬婷, 黄贤峰, 程燕, 陆标, 顾兆林 (3130)

西安市大气降水的主要化学组分及其来源 周东, 黄智浦, 李思敏, 王森, 牛振川, 熊晓虎, 冯雪 (3142)

宜昌市大气微塑料的分布、呼吸暴露及溯源 刘立明, 王超, 巩文雯, 陆安祥, 任东, 涂清, 贾漫珂 (3152)

雅鲁藏布江水化学演变规律 江平, 张全发, 李思悦 (3165)

无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析 徐奇峰, 夏云, 李书鉴, 王万洲, 李志 (3174)

太浦河水体与沉积物中重金属的季节变化特征与污染评价 罗鹏程, 涂耀仁, 孙婷婷, 刘生辉, 高佳欣, 寇佳怡, 顾心彤, 段艳平 (3184)

北京市北运河水体中抗生素污染特征及风险评估 蒋宝, 隋珊珊, 孙成一, 王亚玲, 荆降龙, 凌文翠, 李珊珊, 李国傲 (3198)

氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程 郭文静, 张东, 蒋浩, 吴洋洋, 张郭妙, 段慧真, 许梦军, 麻冰涓, 陈昊, 黄兴宇 (3206)

淮河下游湖泊表层水和沉积物中 PPCPs 分布特征及风险评估 武宇圣, 黄天寅, 张家根, 田永静, 庞燕, 许秋瑾 (3217)

西宁市浅层地下水化学特征及形成机制 刘春燕, 于开宁, 张英, 荆继红, 刘景涛 (3228)

叶尔羌河流域平原区地下水污染风险评价 闫志云, 曾妍妍, 周金龙, 孙英, 马常莲 (3237)

密云水库细菌群落组成结构及影响因素 陈颖, 王佳文, 梁恩航, 陈倩 (3247)

可见光激发下模拟海水中四环素光降解的机制和路径 许恒韬, 付小航, 丰卫华, 王挺 (3260)

纳米零价铁改性生物炭对水中氨氮的吸附特性及机制 陈文静, 石峻岭, 李雪婷, 张李金, 刘富强, 陈正祝, 庞维海, 杨殿海 (3270)

高锰酸钾改性椰壳生物炭对水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的去除性能及机制 张凤智, 王敦球, 曹星洋, 刘桥京, 岳甜甜, 刘立恒 (3278)

镧改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定 何李文泽, 陈钰, 孙飞, 李艳君, 杨顺生, 张志鹏 (3288)

城镇生活污水处理厂出水硝酸盐浓度及同位素组成的影响因素 张东, 葛文彪, 赵爱萍, 高振朋, 陈昊, 张琮, 蒋浩, 吴文阳, 廖琪, 李成杰, 黄兴宇, 麻冰涓 (3301)

基于 Meta 分析的污水处理工艺对微塑料去除效果影响 符立松, 侯磊, 王艳霞, 李晓琳, 王万宾, 梁启斌 (3309)

我国自然生态系统氮沉降临界负荷评估 黄静文, 刘磊, 顾晓元, 凌超普 (3321)

气候变化和人类活动对东部沿海地区 NDVI 变化的影响分析 金岩松, 金凯, 王飞, 刘春霞, 秦鹏, 宗全利, 刘佩茹, 陈明利 (3329)

基于 InVEST 模型和 PLUS 模型的环杭州湾生态系统碳储量 丁岳, 王柳柱, 桂峰, 赵晨, 朱望远 (3343)

河西走廊中段荒漠绿洲土壤生态化学计量特征 孙雪, 龙永丽, 刘乐, 刘继亮, 金丽琼, 杜海峰, 陈凌云 (3353)

乌梁素海东部流域非生长季草地土壤细菌群落结构的垂向差异 李文宝, 张博尧, 史玉娇, 郭鑫, 李兴月 (3364)

芦芽山华北落叶松林土壤剖面细菌群落分布格局 毛晓雅, 刘晋仙, 贾彤, 吴铁航, 柴宝峰 (3376)

植被类型对黄土高原露天复垦土壤碳循环功能基因的影响 赵蛟, 马静, 朱燕峰, 于昊辰, 张琦, 陈浮 (3386)

施用生物炭对麦田土壤细菌群落多样性和冬小麦生长的影响 姚丽茹, 李伟, 朱良正, 曹布仓, 韩娟 (3396)

甜龙竹不同种植年限对土壤真菌群落的影响 朱书红, 辉朝茂, 赵秀婷, 刘蔚漪, 张仲富, 刘会会, 张文君, 朱礼月, 涂丹丹 (3408)

生物炭对热带地区辣椒种植土壤 N₂O 排放及其功能基因的影响 陈琦琦, 王紫君, 陈云忠, 王誉琴, 朱启林, 胡天怡, 胡煜杰, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (3418)

覆膜和有机无机配施对夏玉米农田温室气体排放及水氮利用的影响 蒋洪雨, 雷琪, 张彪, 吴淑芳 (3426)

不同类型地膜覆盖对土壤质量、根系生长和产量的影响 穆晓国, 高虎, 李梅花, 赵欣茹, 郭宁, 靳磊, 李建设, 叶林 (3439)

基于 PMF 模型的某铅锌冶炼城市降尘重金属污染评价及来源解析 陈明, 王琳玲, 曹柳, 李名闯, 申哲民 (3450)

云南 5 城市道路扬尘 PM_{2.5} 中重金属含量表征及健康风险 韩新宇, 郭晋源, 史建武, 李定霜, 王怡明, 宁平 (3463)

兰州市黄河风情线地表积尘及周边绿地土壤重金属污染特征及风险评价 李军, 李开明, 王晓槐, 焦亮, 臧飞, 毛潇萱, 杨云钦, 台喜生 (3475)

PMF 和 RF 模型联用的土壤重金属污染来源解析与污染评价:以西北某典型工业园区为例 高越, 吕童, 张蕴凯, 张博哈, 毕思琪, 周旭, 张炜, 曹红斌, 韩增玉 (3488)

基于 APCS-MLR 受体模型和地统计法的矿区周边农用地土壤重金属来源解析 张传华, 王钟书, 刘力, 刘燕 (3500)

PCA-APCS-MLR 和地统计学的典型农田土壤重金属来源解析 王美华 (3509)

三峡库区稻田土壤重金属污染特征及风险评价 刘娅君, 李彩霞, 梅楠, 张美平, 张成, 王定勇 (3520)

皖江经济带耕地重金属健康风险评价及环境基准 刘海, 魏伟, 潘海, 宋阳, 潘杨, 黄健敏 (3531)

张家口市万全区某种植区土壤重金属污染评价与来源分析 安永龙, 殷秀兰, 李文娟, 金爱芳, 鲁青原 (3544)

滁州市表层土壤重金属含量特征、源解析及污染评价 汤金来, 赵宽, 胡睿鑫, 徐涛, 王宜萱, 杨扬, 周葆华 (3562)

矿业废弃地重金属形态分布特征与迁移转化影响机制分析 魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思, 杨慧丽 (3573)

基于成土母质的矿产资源基地土壤重金属生态风险评价与来源解析 卫晓峰, 孙紫坚, 陈自然, 魏浩, 孙厚云, 刘卫, 傅大庆 (3585)

不同种类蔬菜重金属富集特征及健康风险 祁浩, 庄坚, 庄重, 王琪, 万亚男, 李花粉 (3600)

山东省典型灌溉区土壤-小麦重金属健康风险评估 王菲, 费敏, 韩冬锐, 李春芳, 曹文涛, 姚磊, 曹见飞, 吴泉源 (3609)

基于机器学习方法的小麦镉富集因子预测 牛硕, 李艳玲, 杨阳, 商艳萍, 王天齐, 陈卫平 (3619)

《环境科学》征订启事(3062) 《环境科学》征稿简则(3116) 信息(3164, 3259, 3572)

镧改性净水污泥水热炭对水体中磷的吸附特性及底泥内源磷的固定

何李文泽¹, 陈钰^{2*}, 孙飞², 李艳君², 杨顺生¹, 张志鹏³

(1. 西南交通大学土木工程学院, 成都 610031; 2. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 610031; 3. 四川省地质矿产勘查开发局, 成都水文地质工程地质中心, 成都 610081)

摘要:以净水污泥和氯化镧为原料,通过一步水热炭化同时负载镧,制备了镧改性净水污泥水热炭.采用 SEM-EDS、BET、FTIR、XRD 和 XPS 对材料进行表征,考察溶液初始 pH、吸附时间、吸附等温线和吸附动力学等,研究其对水体磷酸盐的吸附特性.结果表明,制备的材料相比净水污泥原泥,比表面积和孔容孔径有明显提高,磷吸附量大幅提升.吸附过程符合准二级动力学模型,Langmuir 模型拟合对磷的最大吸附量达到 72.69 mg·g⁻¹.主要吸附机制为静电引力和配体交换.镧改性净水污泥水热炭添加入底泥,可以有效控制底泥内源磷向上覆水的释放.分析底泥磷形态,水热炭的添加促使底泥中不稳定的 NH₄Cl-P、BD-P 和 Org-P 向非常稳定的 HCl-P 转变,降低了底泥中潜在活性磷含量,同时也大幅降低了底泥中生物有效磷含量.说明镧改性净水污泥水热炭可以有效吸附去除水体磷酸盐,同时也可作为底泥改良材料,有效稳定底泥内源磷,控制水体磷含量.

关键词:净水污泥;水热;镧改性;底泥;内源磷;固定

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)06-3288-13 DOI: 10.13227/j.hjks.202207114

Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar

HE Li-wenze¹, CHEN Yu^{2*}, SUN Fei², LI Yan-jun², YANG Shun-sheng¹, ZHANG Zhi-peng³

(1. School of Civil Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. School of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 3. Chengdu Center of Hydrogeology and Engineering Geology, Sichuan Bureau of Geology & Mineral Resources, Chengdu 610081, China)

Abstract: Using water treatment sludge and lanthanum chloride as raw materials, lanthanum-modified water treatment sludge hydrothermal carbon was prepared through one-step hydrothermal carbonization and loading lanthanum. SEM-EDS, BET, FTIR, XRD, and XPS were used to characterize the materials. The initial pH of the solution, adsorption time, adsorption isotherm, and adsorption kinetics were investigated to study the adsorption characteristics of phosphorus in water. The results showed that the specific surface area, the pore volume, and the pore size of the prepared materials were significantly increased, and the phosphorus adsorption capacity was greatly improved compared with that of the water treatment sludge. The adsorption process conformed to the pseudo-second-order kinetic model, and the Langmuir model fitted the maximum phosphorus adsorption capacity to 72.69 mg·g⁻¹. The main adsorption mechanisms were electrostatic attraction and ligand exchange. Adding lanthanum-modified water treatment sludge hydrochar into the sediment could effectively control the release of endogenous phosphorus from the sediment to the overlying water. According to the analysis of phosphorus forms in sediment, the addition of hydrochar promoted the transformation of unstable NH₄Cl-P, BD-P and Org-P into the very stable HCl-P in the sediment, which reduced the content of potential active phosphorus and also significantly reduced the content of biologically available phosphorus. This indicated that lanthanum-modified water treatment sludge hydrochar could effectively adsorb and remove phosphorus in water and could also be used as sediment improvement material to effectively stabilize endogenous phosphorus in sediment and control phosphorus content in water.

Key words: water treatment sludge; hydrothermal; lanthanum-modified; sediment; endogenous phosphorus; immobilization

磷是水生态系统不可缺少的营养元素之一,但是过量的磷会导致水体富营养化,造成水体生态恶化^[1].有研究表明解决富营养化的关键是削减水体的磷负荷.水体磷污染的来源可分为外源输入和内源磷释放,在限制外源磷输入的同时,对底泥内源磷的释放有效控制是削减水体磷负荷,解决富营养化的关键^[2,3].目前已开发多种技术用于控制底泥内源磷的释放,如曝气供氧^[4]、底泥疏浚^[5]和底泥原位改良^[6]等.其中底泥原位改良是将钝磷材料直接添加入底泥中,通过沉淀、化学吸附等使底泥磷稳定固化,具有操作简单且成本低廉等优点.开发合适的钝磷材料是应用底泥原位改良技术的首要任务.

近年来利用多种固体废弃物制备除磷材料成为研究热点,如钢渣^[7]、赤泥^[8]、净水污泥^[9]和市政污泥^[10]等,对此类固废进行再利用,即可大幅节约成本,也能达到“以废治污”的目的.净水污泥是城市给水处理厂净水工艺中产生的污泥副产物,主要成分为铁铝盐类、原水中悬浮颗粒物和溶解有机物等.净水污泥含有的铁铝活性成分对磷酸盐具有结合能力^[11].但是净水污泥对磷酸盐的饱和吸附量非

收稿日期: 2022-07-11; 修订日期: 2022-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21705133)

作者简介: 何李文泽(1989~),男,博士研究生,主要研究方向为固体废物资源化利用, E-mail: 123586828@qq.com

* 通信作者, E-mail: chenyl123@swjtu.edu.cn

常有限,要控制磷污染现状需要非常大的投加量^[12],且有研究发现净水污泥存在向水体释放氨氮和有机物的风险,造成二次污染^[13].所以对净水污泥改性处理,增加其稳定性和提高磷去除率是有必要的.

镧是自然界中储量丰富的稀土元素,因其良好的磷酸盐吸附性能和选择性,常被负载在吸附剂表面作为除磷材料^[14,15].相比于通常制备吸附剂的热解和煅烧手段,水热炭化的制备温度低(140~280℃),物料含水率不受制约,产生温室气体少,炭化过程更加绿色和节能^[16].目前基于水热炭的除磷材料研究较少,因此本研究以净水污泥为原材料,经过简便的一步水热同时负载镧,首次制备出了镧改性净水污泥水热炭,考察其对水体磷酸根的吸附性能,通过不同表征手段和分析,得出具体吸附机制.同时,将除磷材料直接添加底泥进行调理的底泥原位改良技术常用于控制底泥内源磷的释放^[17].本研究将制备的镧改性净水污泥水热炭以覆盖和混合的方式添加入底泥,通过分析底泥中磷的迁移转化,揭示内源磷的调控机制,旨在为净水污泥的资源化利用和实际应用提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验用净水污泥取自成都市某自来水厂,以铝盐和铁盐作为混凝剂,含水率在75%~78%,其中干基灰分82.02%.取回后60℃烘干,破碎过100目筛网待用.实验用底泥取自成都市郫都区某受污染的小型景观湖,所采集的底泥自然风干,破碎过100目筛后备用,干基磷含量为(803.8±25.5)mg·kg⁻¹.七水合氯化镧、氢氧化钠、盐酸、磷酸二氢钾和碳酸氢钠等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.实验用水为超纯水,所用废水为磷酸二氢钾模拟废水.

1.2 载镧水热炭的制备

按照固液比1:10,取3g净水污泥粉末与27mL的0.2mol·L⁻¹氯化镧溶液混合搅拌均匀,再逐滴加入3mL浓度为12mol·L⁻¹的NaOH溶液混合搅拌30min,随后放于水热反应釜中,于170℃反应3h,反应完成冷却至室温后抽滤,使用1%盐酸、去离子水洗涤至接近中性,60℃烘干,研磨过100目筛网,密封装袋保存,制备的镧改性净水污泥水热炭命名为WTSLa,净水污泥原泥(water treatment sludge)命名为WTS.

1.3 表征与分析

磷浓度测定采用钼锑抗分光光度法,测定波长

700nm.材料的表观形貌采用场发射扫描电镜(SEM,Zeiss Merlin,德国Zeiss公司)测定;比表面积、孔容和平均孔径特征采用全自动比表面积孔径分析仪(BET,Micromeritics Asap 2460,美国)测定;表面官能团采用傅里叶红外光谱仪(FTIR,Nicolet 670,美国)测定;物相特征采用X射线衍射仪(XRD,D8 Advance,Bruker,德国)测定;物质表面元素价态采用X射线光电子能谱仪(XPS,K-Alpha 1063,美国)测定.

1.4 磷吸附实验

1.4.1 pH的影响

分别取0.1g的净水污泥原泥和WTSLa,加入到50mL磷浓度为50mg·L⁻¹的磷酸二氢钾溶液中,用0.1mol·L⁻¹的HCl和NaOH调节溶液pH为2、4、6、7、8和10,在30℃摇床中于150r·min⁻¹振荡48h,结束后离心分离,经0.45μm滤膜过滤后取上清液测定剩余磷浓度,计算对磷的吸附量,每组设置3个平行样,实验结果取平均值.

吸附剂对磷的去除率 η (%)和平衡吸附量 q_e (mg·g⁻¹)按照式(1)和式(2)计算:

$$\eta = (c_0 - c_e) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e) V / m \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别表示溶液中磷的初始浓度和吸附平衡的浓度(mg·L⁻¹), V 为溶液体积(L), m 为吸附剂投加量(g).

1.4.2 吸附等温线

磷酸盐初始浓度分别为100、125、150、175、200、225、250、275和300mg·L⁻¹,WTSLa投加量2g·L⁻¹,吸附温度30℃,pH=4,在30℃振荡48h至吸附平衡后,测定溶液中剩余磷酸盐浓度,计算对磷的吸附量,并对吸附数据进行Langmuir[式(3)]和Freundlich[式(4)]等温吸附模型方程拟合.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L c_e} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中, q_m 为最大吸附量(mg·g⁻¹), K_L 为Langmuir吸附常数(L·mg⁻¹), K_F 为Freundlich吸附常数[(mg·g⁻¹)·(mg·L⁻¹)^{-1/n}], n 为非均质系数.

1.4.3 吸附动力学

吸附剂投加量2g·L⁻¹,磷酸盐初始浓度为150mg·L⁻¹,调节体系pH=4,在30℃下持续振荡,分别于5、15、30、60、120、240、360、480、720、1440、2160和2880min时取水样过滤并测定磷浓度.对所得吸附数据采用准一级动力学方程[式(5)]、准二级动力学方程[式(6)]和颗粒内扩散模型方程[式

(7)]进行拟合分析.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C_3 \quad (7)$$

式中, t 为吸附时间 (min), q_t 为 t 时间的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 和 k_2 分别为准一级、准二级动力学常数, k_3 为颗粒内扩散反应速率常数, C_3 为与边界层厚度相关的常数.

1.5 底泥磷释放模拟实验

模拟培养实验测定 WTSLa 对湖泊底泥中磷的固定作用. 首先在 3 个 500 mL 棕色试剂瓶中各加入风干过筛的底泥 150 g, 1 号瓶中加入 10 g 的载钼水热炭 WTSLa 并与底泥完全混合均匀, 命名为混匀改良组; 2 号瓶中加入 10 g 的 WTSLa 完全平铺覆盖在底泥表面, 命名为平铺覆盖组 (水土界面上覆盖材料的投加量为 $1920 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$); 3 号瓶中加入 10 g 的底泥作为空白对照组. 考虑到天然水体中普遍含有大量的阴阳离子, 配置含 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO₃ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl₂ 的模拟上覆水并调节 pH 至 7.5, 煮沸并超声除氧^[18]. 随后将上述溶液加入到 3 组试剂瓶中, 用橡胶塞和封口膜做密封处理, 模拟底泥的缺氧环境, 放于暗处培养 45 d. 实验周期内向上覆水中添加亚硫酸钠除氧, 保持体系的溶解氧 (DO) 质量浓度不大于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 每隔 5 d 测定上覆水的 pH 值和溶解性活性磷质量浓度 (SRP). 模拟实验结束后, 倒掉上覆水, 取出湿底泥离心获得间隙水和底泥, 测定间隙水的 SRP 和 Fe²⁺ 质量浓度. SRP 测定方法采用钼锑抗分光光度法, Fe²⁺ 测定方法为邻菲罗啉比色法.

1.6 底泥磷形态分级提取

对底泥进行磷的六步连续化学提取法, 沉积物中的磷形态可分为: 易交换态磷 (NH₄Cl-P)、铁结合态磷 (BD-P)、铝结合态磷 (NaOH-IP)、有机碎屑态磷 (Org-P)、钙结合态磷 (HCl-P) 和残渣态磷

(Res-P). 具体方法参考 Rydin^[19] 的方法, 采用不同提取剂连续分步提取得到: ①用 pH = 7 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH₄Cl 溶液在 25℃ 振荡 2.2 h 提取 NH₄Cl-P; ②用 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na₂S₂O₄ 和 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO₃ 的混合溶液在 25℃ 振荡 1 h 提取 BD-P; ③用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液在 25℃ 振荡 16 h 提取 NaOH-IP; ④上述溶液消解后减去 NaOH-IP 的量得到 Org-P; ⑤用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液在 25℃ 振荡 16 h 提取 HCl-P; ⑥用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液在 85℃ 振荡 2 h 提取 Res-P.

通常沉积物的生物有效性磷可具体分为水溶性磷 (WSP)、易解吸磷 (RDP)、藻类可利用磷 (AAP) 和碳酸氢钠可提取磷 (Olsen-P)^[20]. WSP 用去离子水提取; RDP 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl₂ 溶液提取; AAP 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液提取; Olsen-P 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO₃ 溶液提取. 所有溶液通过 $0.45 \mu\text{m}$ 无机滤膜过滤, 并分析滤液的磷浓度.

2 结果与讨论

2.1 改性前后的结构特征

净水污泥原泥 (WTS) 和钼改性碱水热后 (WTSLa) 的扫描电镜 SEM 分析见图 1. 从中可知, 原泥表面平滑, 形貌为结构致密的片层结构, 经过改性处理后, 片状结构表面变得粗糙蓬松且孔隙增多, 结构更加松散. 图 1(c) 和 1(d) 为局部放大图, 负载钼改性后的 WTSLa 表面覆盖有一层致密的活性层, 为进一步了解其化学成分, 对其进行 EDS 能谱扫描, 结果如图 2 和表 1 所示. 相比原泥, 由于有机物的碱水热分解, WTSLa 的 C 含量显著降低, 从原泥的 35.03% 降低到 13.72%, 使得吸附剂的有效孔径变大. 其余元素如 Si、Al、Fe、Na 和 Ca 等都符合净水污泥的成分组成^[21], 碱水热后 Fe 含量降低, Si、Al 和 Ca 含量略微上升. 同时 La 元素的特征峰非常清晰, 根据半定量分析, La 元素的重量占比为 28.41%, 所占比例较大, 表明了 La(OH)₃ 成功负载于净水污泥水热炭的表面.

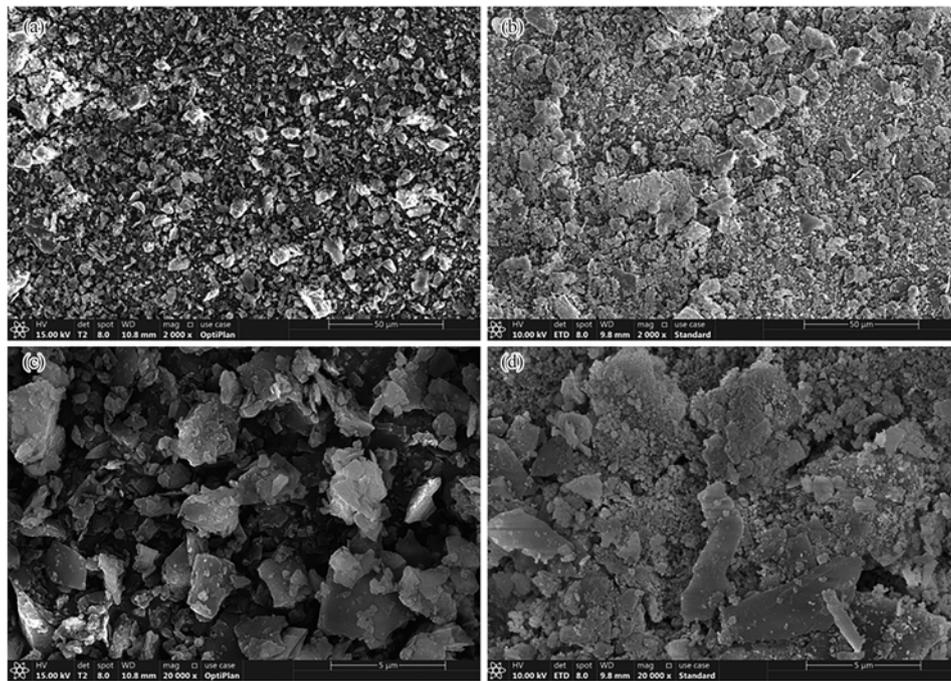
表 1 净水污泥和钼改性净水污泥水热炭的元素含量/%

Table 1 Element content of WTS and WTSLa/%

样品名	Si	Al	La	Fe	Ca	Mg	Na	C	O
WTS	7.26	5.79	0.00	2.59	0.94	0.47	1.58	35.03	45.39
WTSLa	12.69	9.88	28.41	0.85	1.20	0.80	1.03	13.72	31.41

净水污泥改性前后的 N₂ 吸附脱附等温曲线和孔径分布如图 3 所示. 随着相对压力的增大, 吸附量逐渐增大, 且 WTSLa 的吸附量显著高于原泥的吸附量. 材料的 N₂ 吸附脱附等温线符合“IV”型等温线

的特征, 表明孔隙结构主要为介孔, 图中的孔径分布进一步验证了上述推测. 表 2 的 BET 分析结果显示, 原泥的比表面积为 $29.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容为 $0.057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 7.77 nm. 经过负载钼碱



(a) 和 (c) 为净水污泥; (b) 和 (d) 为镧改性净水污泥水热炭 (WTSLa)

图 1 净水污泥和镧改性净水污泥水热炭的 SEM 图

Fig. 1 SEM figures of WTS and WTSLa

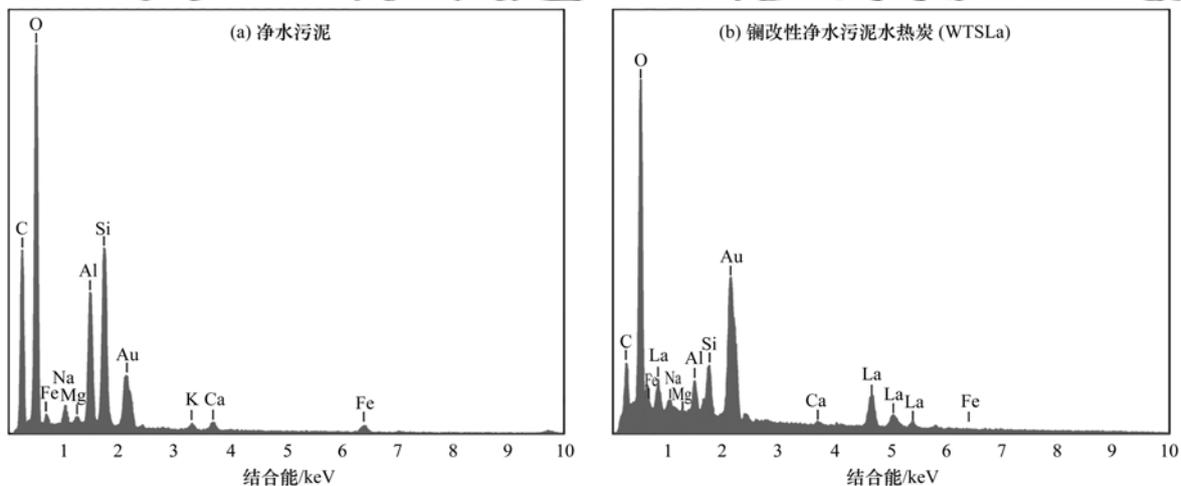


图 2 净水污泥和镧改性净水污泥水热炭的 EDS 图

Fig. 2 EDS figures of WTS and WTSLa

水热后, WTSLa 的比表面积增大为 $56.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容为 $0.254 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 增大了 3.45 倍, 平均孔径为 18.04 nm , 增大了 1.32 倍. 这可能是由于碱水热过程使得原泥中有机质分解, 部分硅铝成分溶解于碱液中, 形貌改变, 孔隙增加, 使结构更为松散^[22,23]. 此结果也与 SEM 的分析结果一致, 说明改性手段使得材料的表面更加粗糙, 内部形成了更大的孔道, 同时镧也成功负载. 因此在吸附过程中可以增大与磷酸根的接触概率, 提供更多的吸附位点, 更强的结合能力, 提高了吸附剂的吸附能力.

2.2 pH 对磷酸盐吸附的影响

不同初始 pH 对净水污泥原泥及 WTSLa 吸附磷

表 2 孔径结构参数

Table 2 Structural parameters of materials			
样品	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
净水污泥	29.39	0.057	7.77
WTSLa	56.18	0.254	18.04

酸盐的影响如图 4 所示. WTSLa 的吸附量和去除率明显优于原泥, 当 $\text{pH} = 4$ 时, WTSLa 的磷酸盐吸附量为 $24.45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率达到 97.8%, 而原泥的吸附量最高只有 $7.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率 28.4%. 随着溶液 pH 由 2 升至 10, 原泥和 WTSLa 的磷酸盐吸附量呈现先升高后下降的趋势, 这种趋势可能是受吸附

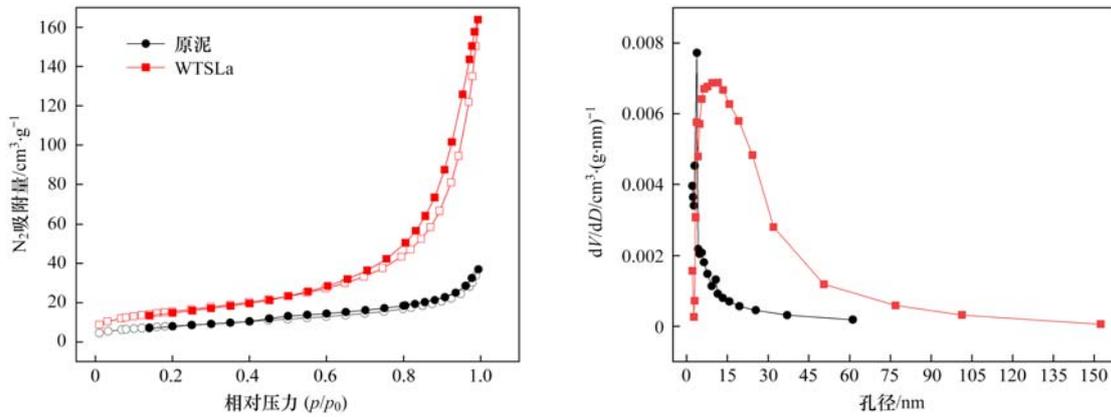


图3 吸附脱附曲线及孔径分布

Fig. 3 N_2 absorption-desorption isotherms and pore size distribution of WTS and WTSLa

剂表面的电荷性质和溶液中磷酸盐离子的存在形式影响^[24]. 磷酸盐为多元酸,可随着 pH 变化有不同解离状态. 当溶液 pH 在 2.1 ~ 7.2 范围内,磷酸盐主要以 $H_2PO_4^-$ 形式存在; pH 在 7.2 ~ 12.3 范围内,主要以 HPO_4^{2-} 形式存在. 有研究表明镧的金属(氢)氧化物对 $H_2PO_4^-$ 的亲合力更强,更易被吸附^[25]. 零电荷点(pH_{pzc})定义为材料表面净电荷为零时溶液对应的 pH 值,同时根据参考方法测定了原泥和 WTSLa 的零电荷点(pH_{pzc})^[26]. 净水污泥原泥的 pH_{pzc} 为 8.3 ~ 8.4; WTSLa 的 pH_{pzc} 为 9.81. 当溶液 pH 小于 pH_{pzc} 时, WTSLa 表面呈正电性,能够以静电引力吸附溶液中的阴离子. 因此,较高的 pH_{pzc} 意味着 WTSLa 在较广泛的 pH 值范围内呈现正电性的概率越高,从而更有利于通过静电引力吸附磷酸盐^[27]. 当溶液 pH 值大于 pH_{pzc} 时, WTSLa 表面带负电荷,与磷酸根产生静电排斥,抑制了对磷酸盐的吸附. 此外碱性环境下体系中 OH^- 含量增多,与磷酸盐竞争

WTSLa 表面的吸附活性位点,也导致了吸附容量降低. WTSLa 吸附磷酸盐前后体系 pH 见表 3. 吸附平衡后溶液 pH 有显著提高, OH^- 含量增多,推测由于磷酸根离子与 WTSLa 表面的 OH^- 发生配体交换导致,磷酸盐通过配体交换被捕获吸附^[28].

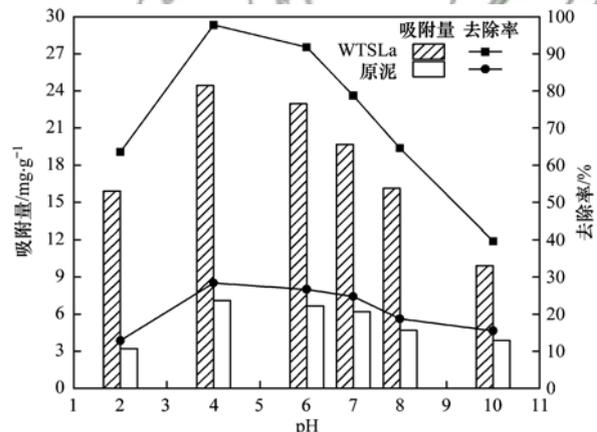


图4 pH 值对除磷效率的影响

Fig. 4 Effects of pH on phosphorus removal

表3 WTSLa 吸附磷酸盐前后体系 pH

Table 3 The pH before and after adsorption

吸附前 pH	2.03	4.00	6.00	7.01	8.00	10.03
吸附后 pH	2.58	9.08	9.51	9.81	10.1	10.22

2.3 吸附等温模型及动力学分析

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对 WTSLa 的磷吸附平衡数据分析见图 5(a) 和表 4. 两种模型均能较好地描述吸附过程, Langmuir 模型 R^2 为 0.9716, Freundlich 模型的 R^2 为 0.9947, 更接近于 1. Freundlich 模型更符合 WTSLa 对磷酸盐的吸附过程,表明吸附发生在非均质表面上^[29]. 方程中的 n 值表示与吸附强度有关的常数,实验的 n 值大于 2,说明 WTSLa 对磷酸盐的吸附属于优惠吸附,吸附容易进行^[30]. 同时根据 Langmuir 拟合,本研究的 WTSLa 对磷的最大吸附量 q_m 达到 $72.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,

相对高于已有报道的载镧材料,如 La 改性多孔沸石 ($15.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[31], La 改性介孔二氧化硅 ($44.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[32], La 改性硅藻土 ($58.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[33], Zn-Al-La 改性凹凸棒 ($62.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[34], La 改性壳聚糖-蒙脱石 ($41.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[35], 低于 La 改性磁性菠萝皮生物炭 ($101.16 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[36], La-UiO-66 复合 MOF 材料 ($113.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[37], 相较于生物炭和 MOF 材料的合成过程复杂和造价昂贵, WTSLa 的合成方法更简便,低能耗,原材料为废弃物且容易得到.

准一级动力学、准二级动力学和颗粒内扩散模

型拟合分析结果见图 5(b)~5(d) 和表 5。在吸附初始阶段, WTSLa 表面吸附位点丰富, 磷酸盐吸附量呈现快速上升趋势, 30 min 即可达到平衡吸附量的 50%。随着吸附量不断增大, 吸附剂活性位点逐渐减少, 磷酸盐浓度也逐渐下降, 导致吸附剂与磷酸盐的碰撞概率降低, 且磷酸盐需扩散至吸附剂内部以接触更多吸附位点, 导致吸附平衡时间较长。整体吸附

表现为快速吸附, 慢速平衡的特点。从拟合结果可看出, 准二级动力学相关系数更高 ($R^2 = 0.9958$), 理论计算平衡吸附量 $q_{e,cal} = 49.456 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 也与实验值 $q_{e,exp} = 49.30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 更接近, 说明吸附更符合准二级动力学模型, 且主要以化学吸附作用为主。颗粒内扩散拟合曲线未经原点, 说明吸附过程由颗粒内扩散和液膜扩散联合控制^[38]。

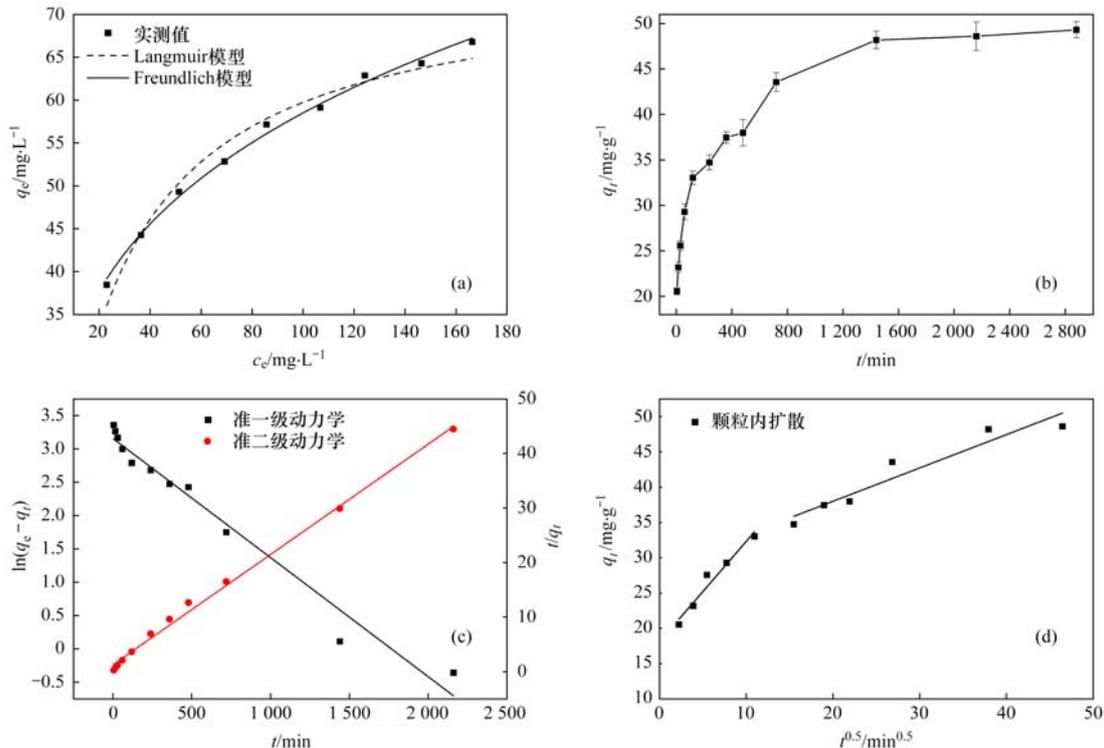


图 5 吸附等温线及吸附动力学分析

Fig. 5 Adsorption isotherms and adsorption kinetic curves

表 4 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 4 Langmuir and Freundlich isotherm adsorption fitting parameters

温度/°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	n	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g})^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$	R^2
30	72.691	0.0406	0.9716	3.6568	16.606	0.9947

表 5 吸附动力学拟合参数

Table 5 Adsorption kinetics parameters

准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型					
k_1	$q_{e,cal}$	R^2	k_2	$q_{e,cal}$	R^2	$C_{3,1}$	$k_{3,1}$	R^2	$C_{3,1}$	$k_{3,2}$	R^2
0.0018	23.479	0.9704	0.0003	49.456	0.9958	18.1156	1.4202	0.9594	28.5622	0.4719	0.9187

2.4 吸附机制分析

WTSLa 吸附磷酸盐前后的 XRD 谱图见图 6(a), 材料主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 等构成, 为净水污泥的标准组成。其中 SiO_2 占主要成分, 2θ 分别在 21.003° 、 26.826° 、 50.373° 和 60.435° 等处出现衍射峰。同时谱图中检测出 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的特征衍射峰^[39], 进一步证明了 La 的成功负载, 与 EDS 结果一致。吸附磷酸盐后, 谱图中出现 PO_4^{3-} 的衍射峰, 表

明磷酸盐被成功吸附在了 WTSLa 表面。FTIR 谱图分析如图 6(b) 所示, 在 3434 cm^{-1} 和 1633 cm^{-1} 的吸收峰是羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动和弯曲振动峰^[40]。 1471 cm^{-1} 的吸收峰是有机物的 C—H 弯曲振动, 碱水热后峰强降低, 表明 WTS 中有机物部分分解, 碳元素含量降低。 1008 cm^{-1} 附近对应的是 Si—O 伸缩振动峰, 798 cm^{-1} 附近是 Si—O—Si 弯曲振动峰。 476 cm^{-1} 附近的是 Al—O 伸缩振动峰。

1 405 cm^{-1} 的特征峰与 La—OH 振动有关, 686 cm^{-1} 附近是 La—O 伸缩振动峰^[41], 吸附磷酸盐后与 La 相关的两个特征峰强度都有所减弱, 这可能是由于 La—OH 中的羟基与磷酸盐交换形成内层络合物所致^[42]. 同时, 吸附后在 607 cm^{-1} 观察到新峰, 归因于磷酸盐基团的 O—P—O 弯曲振动^[43]. 受磷酸盐基团中 P—O 弯曲振动的影响, 1 008 cm^{-1} 处的特征峰峰形变宽, 且移动到了 1 024 cm^{-1} . 3 434 cm^{-1} 的羟基峰也移动到 3 430 cm^{-1} , 可能是由于 La—OH 中的羟基与部分磷酸盐发生配体交换^[44]. 为进一步探究 WTSLa 与磷酸盐之间的相互作用, 用 XPS 分析材料吸附磷酸盐前后结构变化, 结果见图 6(c) 和图 6(d). 如 XPS 全谱图所示, WTSLa 中主要为 C 1s、O 1s、Fe 2p、La 4d 和 La 3d 的峰, 表明 La 元素成功负载. La 3d 谱图中, WTSLa 中的镧氧化物主要为两种形态, 分别为 La_2O_3 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ ^[45]. 吸附磷酸盐后, La 3d_{5/2} 由 839.30 eV 转移到 839.78 eV, La 3d_{3/2} 由 856.18 eV 转移到 856.68 eV. La 3d_{5/2} 和 La 3d_{3/2} 的峰位置分别向高结合能处移动了 0.48 eV

和 0.5 eV, 表明 La 价带上可能发生了电子转移且形成了 La—O—P 的内层络合物, 说明 WTSLa 中 La 是磷酸盐的主要结合位点^[39]. 有研究表明 P—O 键具有强吸电子效应, 其与镧(氢)氧化物结合后, 导致镧电子密度降低, La 3d 电子的结合能升高^[46], 进一步验证了 XPS 中谱图变化. 图 6(e) 中 WTSLa 吸附磷酸盐后在 134.13 eV 处出现 P 2p 峰, 进一步表明成功吸附了磷酸盐. 如图 6(f) 所示, 吸附磷酸盐前后, O 1s 的 XPS 谱图发生了明显的变化. 拟合结果表明, WTSLa 的 O 1s 为 530.46 eV 处的 O^{2-} 、531.99 eV 处的 $\text{OH}^-/\text{O}-\text{P}$ 和 534.41 eV 处的 H_2O 这 3 种氧物种组成. 吸附磷酸盐后, 结合能 531.99 eV 处的 $\text{OH}^-/\text{O}-\text{P}$ 质量分数由 26.21% 增加到 40.87%, 结合能 530.46 eV 处的 O^{2-} 质量分数由 46.54% 减小到 36.5%, 这可能是由于 P 与 O—La 结合所致, 暗示磷酸盐与镧通过 La—O—P 键形成内层络合物.

综上所述, 磷酸盐在 pH 值为 4 条件下通过静电引力与 WTSLa 相结合, 同时通过与氢氧根的配体

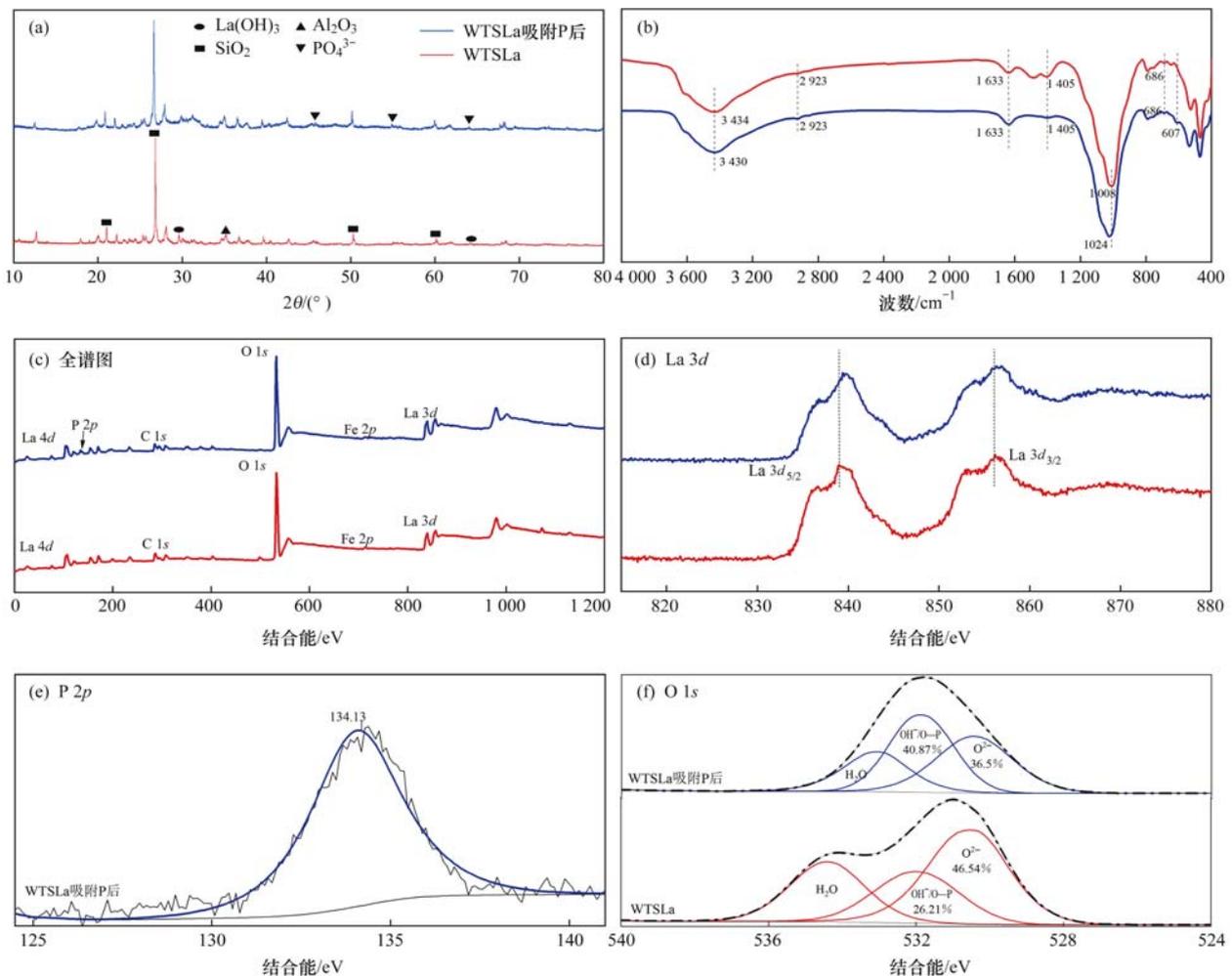


图 6 WTSLa 吸附磷酸盐前后的 XRD 谱图、FTIR 谱图、XPS 谱图、La 3d XPS 谱图、P 2p XPS 谱图和 O 1s XPS 谱图

Fig. 6 XRD spectra, FTIR spectra, XPS spectra, La 3d spectra, P 2p spectra, and O 1s spectra of WTSLa before and after phosphate adsorption

交换形成单齿和双齿内层络合物. WTSLa 吸附磷酸盐过程可能的吸附机制为静电引力与配体交换.

2.5 镧改性净水污泥水热炭对内源磷的控释

2.5.1 上覆水 SRP 和 pH 的变化

镧改性净水污泥水热炭 WTSLa 对底泥上覆水磷释放和 pH 的影响如图 7 所示. 在培养周期的 45 d 内, 空白对照组的上覆水 SRP 浓度随着培养时间持续增大, 从 0 增加到 $1.423 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而混匀改良和平铺覆盖组的上覆水 SRP 浓度只有 $0.067 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.058 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 始终维持在较低水平, 对上覆水 SRP 的削减率分别为 95.28% 和 95.92%. 表明 WTSLa 的添加对底泥中磷向上覆水中渗透存在明显的抑制效果. 本实验体系中溶解氧持续保持在较低水平 ($\text{DO} < 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 说明当底泥处于缺氧条件下时, 底泥会持续向上覆水体释放出大量的磷. 有研究表明, 底泥中 Fe^{3+} 可通过形成羟基磷酸铁络合物或者 FeOOH 絮体而固定底泥中磷, 使磷较难释放入水体^[47]. 但在缺氧条件下, 底泥中 Fe^{3+} 会被微生物还原为 Fe^{2+} , 导致与之结合的磷被释放入间隙水, 从而通过底泥-水界面迁移到上覆水中, 使上覆水磷含量升高^[48,49]. 45 d 培养周期内, 空白对照组 pH 值保持在 7.5 ~ 7.64 之间, 基本稳定不变. 混匀改良和平铺覆盖组的 pH 值随着实验进行而逐渐增大, 到 45 d 时, pH 值分别为 8.23 和 8.31, 对比初始 pH 值上升了 0.73 和 0.81. 这主要归因于 WTSLa 固

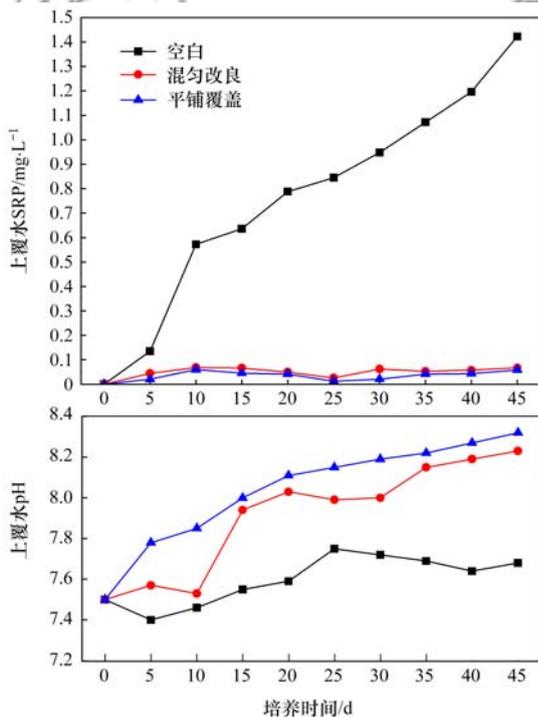


图7 模拟底泥实验上覆水 SRP 浓度和 pH 随时间的变化

Fig. 7 SRP concentration and pH of the overlying water in the simulated sediment experiment

定磷的配体交换机制, 材料表面的镧活性层在吸附磷酸盐时, 会释放羟基到水环境中, 从而使上覆水的 pH 值上升^[50]. 相比空白组的上覆水 pH 值, 添加 WTSLa 会引起上覆水 pH 呈微碱性, 对底泥体系磷释放的影响较少, 根据推测, 厌氧条件下的铁还原和磷释放是造成上覆水 SRP 浓度升高的重要因素. 下文对间隙水的分析也验证了推测.

2.5.2 间隙水 SRP 和 Fe^{2+} 质量浓度的变化

通常底泥中内源磷首先释放进入间隙水中, 再以间隙水为媒介, 通过对流和扩散作用进入上覆水^[51]. WTSLa 对底泥间隙水 SRP 和 Fe^{2+} 的影响如图 8 所示. 培养 45 d 后, 空白对照组间隙水 SRP 质量浓度为 $3.814 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 混匀改良组间隙水 SRP 为 $1.806 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 相比空白组对间隙水 SRP 的削减率为 52.65%, 平铺覆盖组间隙水 SRP 为 $4.124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 反而较空白组磷质量浓度上升. 对比各组的间隙水 Fe^{2+} 质量浓度, 空白对照组为 $1.753 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 混匀改良组为 $1.471 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与空白组相比略微下降, 平铺覆盖组为 $4.640 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于空白组. 分析发现间隙水 SRP 和 Fe^{2+} 质量浓度变化具有相同趋势, 说明厌氧条件下的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 和与 Fe^{3+} 结合的磷同步释放是造成间隙水 SRP 质量浓度升高的重要因素, 进而间隙水的磷通过泥水界面进入到上覆水中. 有研究表明磷通过底泥-水界面的扩散速率与界面两侧间隙水与上覆水中磷的浓度差密切相关, 浓度差越大则磷的界面扩散速率越

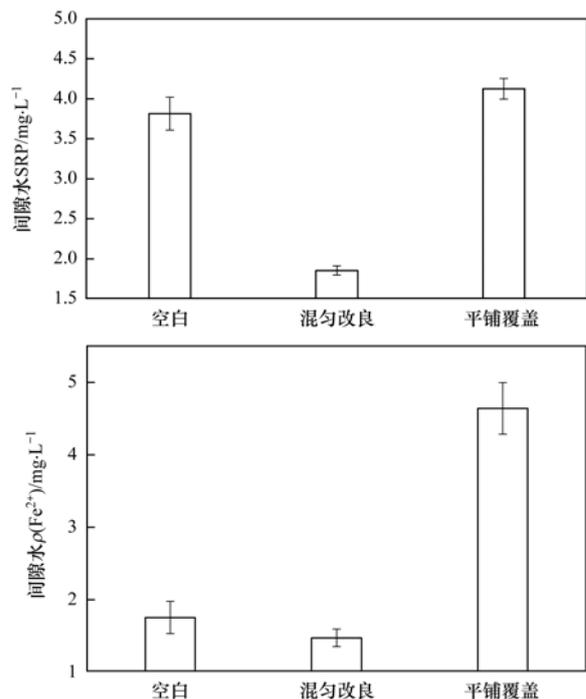


图8 模拟底泥实验间隙水 SRP 浓度和 Fe^{2+} 浓度

Fig. 8 SRP concentration and Fe^{2+} of the interstitial water in the simulated sediment experiment

大^[52]. 由于 WTSLa 对于磷酸盐有非常好的吸附稳定效果, 对于混匀改良组, 底泥释放入间隙水中的磷可以直接被 WTSLa 吸附稳定, 导致间隙水 SRP 浓度大幅下降, 进而降低了间隙水与上覆水之间磷的浓度梯度, 降低了磷的界面扩散速率. 而对于平铺覆盖组, 由于 WTSLa 是非释氧材料, 在底泥表面形成了致密的隔绝层, 导致底泥厌氧状况加剧, 反而促进了铁磷还原同步释放过程, 使得间隙水 SRP 和 Fe^{2+} 质量浓度增大, 但是间隙水中的磷也因为覆盖层而无法往上覆水中扩散, 同样被 WTSLa 吸附并稳定化, 这是物理隔绝和化学吸附的共同作用, 导致上覆水的 SRP 浓度也保持在非常低水平. 但是平铺覆盖组会导致底泥厌氧加剧, 间隙水磷浓度和 Fe^{2+} 浓度累积, 在实际应用时要具体考虑.

2.5.3 底泥磷形态的变化

底泥内源磷的不同存在形态与其释放潜力息息相关. 分析 WTSLa 的添加对底泥磷形态的影响, 也有助于进一步了解其对底泥磷固定的具体机制. 培养 45 d 后, 不同组别底泥磷形态变化及所占总磷的比例如图 9 和图 10 所示. 相比空白对照组, 添加

WTSLa 调理的混合和覆盖组使底泥中磷形态之间发生了转化并重新分配. 其中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-IP 和 Org-P 的含量显著减小, HCl-P 的含量增加, Res-P 含量基本保持不变. 如图 9 所示, 空白组 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 为 $4.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 混匀组为 $1.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 相较空白组削减了 77.1%, 平铺组为 $1.46 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 削减了 70.2%. 空白组 BD-P 为 $19.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 混匀组为 $3.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 削减了 16.5%, 平铺组为 $1.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 削减了 92.8%. 空白组 Org-P 为 $24.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 混匀组为 $11.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 削减了 52.6%, 平铺组为 $10.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 削减了 55.5%. 空白组 HCl-P 为 $438.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 混匀组为 $512.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 增加了 16.7%, 平铺组为 $500.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 增加了 14.1%. 说明添加 WTSLa 对底泥的磷形态影响较大, 显著增加了 HCl-P 的含量, 促使 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-IP 和 Org-P 的含量大幅降低, 固定吸附的磷主要以 HCl-P 的形态存在, 对 Res-P 含量的影响效果较小, 这与相关研究报道的结论相符合^[53].

易交换态磷 ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$) 指被底泥矿物颗粒物理

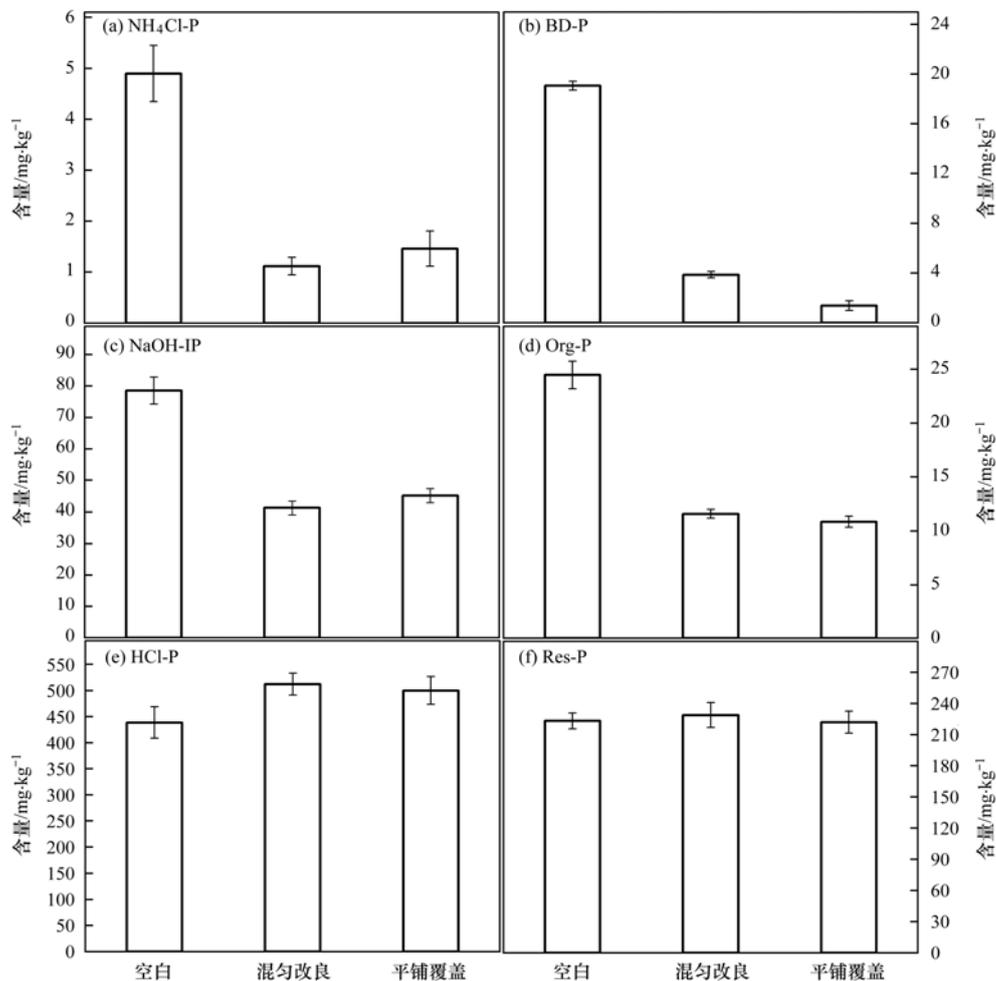


图 9 不同调理方式对底泥磷形态的影响

Fig. 9 Impact on the concentration of various P fractions in sediments under different adding methods of WTSLa

吸附的磷,含量低却极易释放^[18]. 铁结合态磷(BD-P)与底泥好氧与缺氧状态密切相关,缺氧下易发生铁磷同步释放^[54]. 有机碎屑态磷(Org-P)容易被转化而被藻类生长所利用^[55]. 常将 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P和Org-P归为潜在活性磷,即很容易随着外界环境的改变而释放出磷进入水体^[56]. 铝结合态磷(NaOH-IP)和钙结合态磷(HCl-P)较为稳定,不易被重新释放出,残渣态磷(Res-P)非常稳定,很难被重新释放^[52]. 进一步分析添加 WTSLa 后底泥中各种磷形态占总磷比例的变化,结果见图 10. 空白对照组中, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-IP、Org-P、HCl-P 和 Res-P 这 6 种形态磷的占比为 0.6%、2.4%、9.9%、3.1%、55.6% 和 28.3%,其中潜在活性磷的占比为 6.1%. 混匀组的 6 种形态磷的占比为 0.14%、0.48%、5.2%、1.4%、64.1% 和 28.6%,潜在活性磷的占比为 2.02%,相比空白组降低了 66.8%. 平铺组的 6 种形态磷的占比为 0.18%、0.17%、5.8%、1.4%、64.07% 和 28.4%,潜在活性磷的占比为 1.75%,比空白组降低了 71.3%. 潜在活性磷占比的降低意味着添加 WTSLa 改良后,有利于底泥内源磷从易释放态磷向难溶性磷转化,使得 HCl-P 占比增大,趋向于稳定形态,内源磷释放风险大幅降低. 这证实了底泥中潜在活性磷逐渐被 WTSLa 吸附,转化为更稳定的 HCl-P 形态,是 WTSLa 添加稳定底泥内源磷的主要机制.

值得注意的是,培养周期内,3 组的间隙水都含

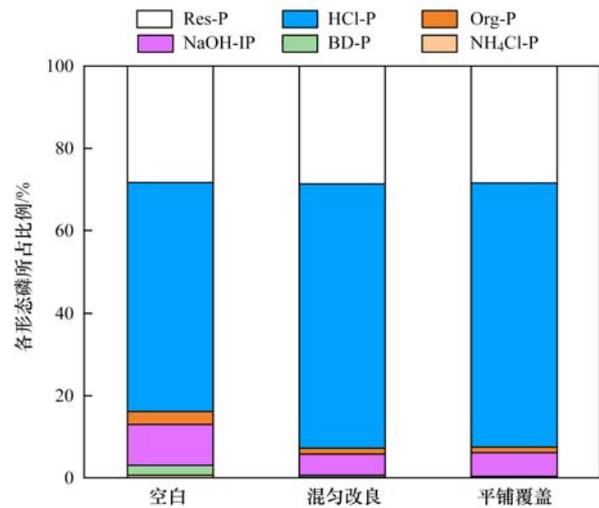


图 10 不同调理方式对底泥中各形态磷占比的影响

Fig. 10 Influence of WTSLa addition on the percentage of different P species in sediments

有 Fe^{2+} ,且平铺组的间隙水 Fe^{2+} 和 SRP 质量浓度最高,同时平铺组底泥中的 BD-P 含量大幅下降,可能是厌氧条件下底泥的铁磷同步释放情况加剧,随后释放的磷又被 WTSLa 吸附固定,转化为了 HCl-P 形态,从而稳定结合,减小了再次释放的风险. 净水污泥吸附或去除的磷常以 BD-P 和 NaOH-IP 的形态存在^[11],有重新释放进入水体的风险,而 WTSLa 结合的磷主要以 HCl-P 为主. 相比净水污泥原泥,WTSLa 用于治理水体磷污染存在明显优势,一方面最大吸附量显著增加,固定效率显著提高,可以大幅减少材料用量,节约成本,另一方

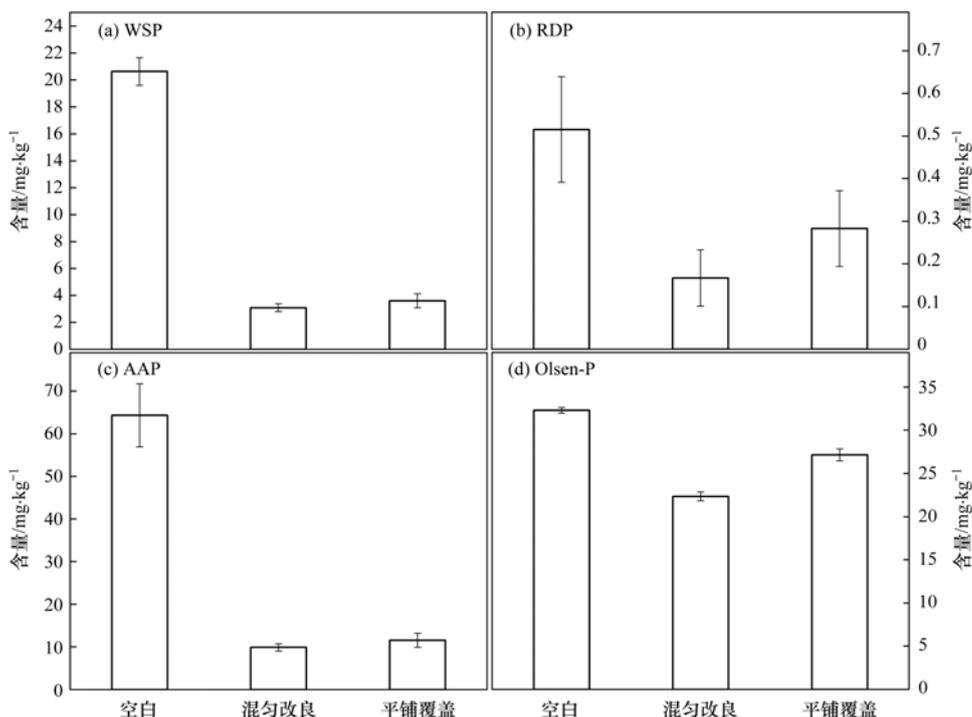


图 11 不同调理方式对底泥中生物有效态磷的影响

Fig. 11 Influence of WTSLa addition on the content of bioavailable P in sediments

面,与 WTSLa 结合的磷形态更为稳定,可以实现对磷的长期固定。

2.5.4 底泥生物有效磷的变化

底泥中通过直接或间接被藻类生长所利用的部分磷常称为生物有效磷^[57]。图 11 为添加 WTSLa 对底泥中各生物有效磷含量的影响。从中可知,原始底泥中各生物有效磷含量的大小排序为: AAP > Olsen-P > WSP > RDP,且 RDP 含量非常小。空白对照组 AAP 为 $64.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,混匀组为 $9.89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相较空白组削减了 84.6%,平铺组为 $11.55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 82.04%。空白组 Olsen-P 为 $33.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,混匀组为 $22.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 32.9%,平铺组为 $27.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 18.5%。空白组 WSP 为 $20.62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,混匀组为 $3.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 85.1%,平铺组为 $3.61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 82.5%。空白组 RDP 为 $0.515 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,混匀组为 $0.167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 67.6%,平铺组为 $0.283 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 45.0%。空白对照组的生物有效磷总量为 $117.76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,混匀组的为 $35.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比空白组削减了 69.9%,平铺组为 $42.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,削减了 63.8%。由此可知,WTSLa 的添加均可以有效降低底泥中 4 种生物有效磷的含量及释放风险,使得底泥中磷的生物有效性大为降低,从而有助于降低上覆水中磷的质量浓度。

3 结论

(1) 以一步水热同时负载的高效方法制备了镧改性净水污泥水热炭,其对水中磷酸盐的吸附去除能力显著强于净水污泥原泥。通过实验和表征结果分析,WTSLa 吸附磷酸盐的主要机制为静电引力和配体交换形成内层络合物。

(2) WTSLa 吸附磷酸盐的过程更符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.99$),以化学吸附为主,吸附过程由颗粒内扩散和液膜扩散共同控制。Langmuir 和 Freundlich 模型均能较好地描述吸附过程,在 30°C 时,WTSLa 对磷的最大吸附量 q_m 达到 $72.69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(3) WTSLa 添加调理底泥,混匀组不仅可降低上覆水 SRP 浓度,也可直接降低间隙水 SRP 浓度。平铺组能有效降低上覆水 SRP 浓度,但加剧了底泥厌氧环境,铁磷同步释放加剧,使间隙水 SRP 上升。

(4) WTSLa 添加稳定底泥内源磷,促使底泥磷形态从不稳定的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 Org-P 向非常稳定的 HCl-P 转变,降低了底泥中潜在活性磷含量。同时 WTSLa 添加也大幅削减了底泥中生物有效磷含量,使得底泥磷释放风险大为降低。

参考文献:

- [1] 黄威,刘星,赵丽,等. 岱海沉积物内源磷释放特征的研究[J]. 环境科学研究, 2020, **33**(9): 2094-2102.
- [2] Huang W, Liu X, Zhao L, et al. Release characteristics of phosphorus in sediment from Daihai Lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, **33**(9): 2094-2102.
- [3] 范中亚,王文才,蒋锦刚,等. 华阳河湖群沉积物内源磷释放风险及控制策略[J]. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1170-1178.
- [4] Fan Z Y, Wang W C, Jiang J G, et al. Risk and control strategy of internal phosphorus release from sediments in Huayang Lakes [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, **33**(5): 1170-1178.
- [5] 丁玉琴,李大鹏,张帅,等. 镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1692-1699.
- [6] Ding Y Q, Li D P, Zhang S, et al. Phosphate control effect and water body remediation of magnesium modified reed biochar [J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1692-1699.
- [7] 周子振,黄廷林,李扬,等. 扬水曝气器对水源水库水质改善及沉积物控制[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(1): 210-217.
- [8] Zhou Z Z, Huang T L, Li Y, et al. Improvement of water quality and sediment control by WLAs in a source water reservoir [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(1): 210-217.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Li J G, Wu B R, Zhou T, et al. Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications [J]. Environmental Technology & Innovation, 2018, **10**: 264-274.
- [12] Cusack P B, Healy M G, Ryan P C, et al. Enhancement of bauxite residue as a low-cost adsorbent for phosphorus in aqueous solution, using seawater and gypsum treatments [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **179**: 217-224.
- [13] Yang L, Wei J, Zhang Y M, et al. Reuse of acid coagulant-recovered drinking waterworks sludge residual to remove phosphorus from wastewater [J]. Applied Surface Science, 2014, **305**: 337-346.
- [14] Zhang X L, Liu X C, Zhang Z, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by chitosan coated and lanthanum loaded biochar derived from urban dewatered sewage sludge: adsorption mechanism and application to lab-scale columns [J]. Water Science & Technology, 2021, **84**(12): 3891-3906.
- [15] Muisa N, Nhapi I, Ruziwa W, et al. Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, **35**, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101187.
- [16] 马宏林,贺涛,洪雷,等. 响应面分析法优化给水污泥吸附除磷工艺[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(2): 546-552.
- [17] Ma H L, He T, Hong L, et al. Optimization of the adsorption of phosphorus by water plant sludge using response surface methodology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(2): 546-552.
- [18] 黄华山,杨志敏,周真明,等. 净水厂污泥覆盖控制底泥氮磷释放效果[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2016, **37**

- (3): 347-351.
Huang H S, Yang Z M, Zhou Z M, *et al.* Efficiency of controlling nitrogen and phosphorus release from sediment using thin-layer capping with water treatment plant sludge[J]. Journal of Huaqiao University (Natural Science), 2016, **37**(3): 347-351.
- [14] Wang Z H, Guo H Y, Shen F, *et al.* Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}) [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 646-653.
- [15] Pham T H, Lee K M, Kim M S, *et al.* La-modified ZSM-5 zeolite beads for enhancement in removal and recovery of phosphate [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, **279**: 37-44.
- [16] Huang R X, Tang Y Z. Speciation dynamics of phosphorus during (hydro) thermal treatments of sewage sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(24): 14466-14474.
- [17] 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.
- [18] 刘婷, 赵钰颖, 林建伟, 等. 铈、镧和镧铈改性沸石添加控制底泥磷释放的对比[J]. 环境科学, 2019, **40**(12): 5411-5420.
Lin T, Zhao Y Y, Lin J W, *et al.* Comparison of the control of sedimentary phosphorus release using zirconium-, lanthanum-, and lanthanum/zirconium-modified zeolites as sediment amendments [J]. Environmental Science, 2019, **40**(12): 5411-5420.
- [19] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [20] 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.
- [21] 程雪莉. 给水厂污泥资源化利用研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
Cheng X L. Utilization of sludge to water resources [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.
- [22] Nguyen V T, Nguyen T B, Chen C W, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons production and tetracycline adsorption behavior of biochar derived from spent coffee ground [J]. Bioresource Technology, 2019, **284**: 197-203.
- [23] Yang L, Wei J, Liu Z Y, *et al.* Material prepared from drinking waterworks sludge as adsorbent for ammonium removal from wastewater [J]. Applied Surface Science, 2015, **330**: 228-236.
- [24] Totlani K, Mehta R, Mandavgane S A. Comparative study of adsorption of Ni (II) on RHA and carbon embedded silica obtained from RHA [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **181-182**: 376-386.
- [25] Tang Q, Shi C H, Shi W M, *et al.* Preferable phosphate removal by Nano-La (III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: role of the host pore structure and point of zero charge [J]. Science of the Total Environment, 2019, **662**: 511-520.
- [26] Zhu X D, Liu Y C, Qian F, *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal [J]. Bioresource Technology, 2014, **154**: 209-214.
- [27] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 [J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, *et al.* Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese Oxide/Biochar Composites [J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [28] 崔婉莹, 艾恒雨, 张世豪, 等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2020, **39**(10): 4210-4226.
Cui W Y, Ai H Y, Zhang S H, *et al.* Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, **39**(10): 4210-4226.
- [29] 仇付国, 孙瑶, 陈丽霞. 给水厂铝污泥特性分析及吸附氮磷性能试验 [J]. 环境工程, 2016, **34**(4): 54-59.
Qiu F G, Sun Y, Chen L X, *et al.* Characteristics of aluminum-based water treatment residual (WTR) and its adsorption performance on ammonium and phosphate [J]. Environmental Engineering, 2016, **34**(4): 54-59.
- [30] 陆燕勤, 朱丽, 何昭菊, 等. 沸石负载氧化铁吸附剂吸附除磷研究 [J]. 环境工程, 2015, **33**(4): 48-52.
Lu Y Q, Zhu L, He Z J, *et al.* Phosphorus adsorption from wastewater by iron-oxide-coated-zeolite [J]. Environmental Engineering, 2015, **33**(4): 48-52.
- [31] He Y H, Lin H, Dong Y B, *et al.* Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: characteristics and mechanism [J]. Applied Surface Science, 2017, **426**: 995-1004.
- [32] Huang W Y, Yu X, Tang J P, *et al.* Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, **217**: 225-232.
- [33] Wu Y, Li X M, Yang Q, *et al.* Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents [J]. Journal of Environmental Management, 2019, **231**: 370-379.
- [34] 陈泳, 王时雨, 康桂英. 凹凸棒负载 Zn-Al-La 类水滑石对磷的吸附 [J]. 兰州理工大学学报, 2016, **42**(4): 74-79.
Chen Y, Wang S Y, Kang G Y. Adsorption of phosphorus with attapulgite coated by Zn-Al-La layered double hydroxides (LDHs) [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2016, **42**(4): 74-79.
- [35] Banu H T, Karthikeyan P, Meenakshi S. Lanthanum (III) encapsulated chitosan-montmorillonite composite for the adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, **112**: 284-293.
- [36] Liao T W, Li T, Su X D, *et al.* La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal [J]. Bioresource Technology, 2018, **263**: 207-213.
- [37] Min X Y, Wu X, Shao P H, *et al.* Ultra-high capacity of lanthanum-doped UiO-66 for phosphate capture: unusual doping of lanthanum by the reduction of coordination number [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **358**: 321-330.
- [38] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **139**(1): 2-10.
- [39] Hu C G, Liu H, Dong W T, *et al.* La(OH)₃ and La₂O₃ nanobelts-synthesis and physical properties [J]. Advanced Materials, 2007, **19**(3): 470-474.
- [40] Nibou D, Khemaissa S, Amokrane S, *et al.* Removal of UO_2^{2+}

- onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172** (1): 296-305.
- [41] Koilraj P, Sasaki K. Selective removal of phosphate using Laporous carbon composites from aqueous solutions; batch and column studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**: 1059-1068.
- [42] Wu B L, Wan J, Zhang Y Y, *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 50-66.
- [43] 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.
- [44] Tang Q, Shi C H, Shi W M, *et al.* Preferable phosphate removal by Nano-La (III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: role of the host pore structure and point of zero charge [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **662**: 511-520.
- [45] Li J P H, Zhou X H, Pang Y Q, *et al.* Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by *in situ* treatment [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21** (40): 22351-22358.
- [46] Yang J, Dai Y, Zhu X Y, *et al.* Metal-organic frameworks with inherent recognition sites for selective phosphate sensing through their coordination-induced fluorescence enhancement effect [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(14): 7445-7452.
- [47] Zak D, Gelbrecht J, Steinberg C E W. Phosphorus retention at the redox interface of peatlands adjacent to surface waters in northeast Germany [J]. *Biogeochemistry*, 2004, **70** (3): 357-368.
- [48] 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.
- [49] Pan F, Guo Z R, Cai Y, *et al.* Cyclical patterns and (im)mobilization mechanisms of phosphorus in sediments from a small creek estuary: evidence from *in situ* monthly sampling and indoor experiments [J]. *Water Research*, 2020, **171**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115479.
- [50] Wu B L, Fang L P, Fortner J D, *et al.* Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable La (OH)₃/Fe₃O₄ nanocomposites [J]. *Water Research*, 2017, **126**: 179-188.
- [51] 丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 等. 滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (10): 3828-3834.
Ding S, Wang S R, Zhang R, *et al.* Concentration of phosphorus in sediments interstitial water as affected by distribution of aquatic plants in Dianchi Lake [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (10): 3828-3834.
- [52] 柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 等. 方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (5): 2281-2291.
Bo X Y, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Regulating effect and mechanism of calcite/chlorapatite mixture addition on transformation and transport of phosphorus in sediments [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (5): 2281-2291.
- [53] Wang C H, Wu Y, Wang Y Q, *et al.* Lanthanum-modified drinking water treatment residue for initial rapid and long-term equilibrium phosphorus immobilization to control eutrophication [J]. *Water Research*, 2018, **137**: 173-183.
- [54] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al.* Sediment amendment with Phoslock[®] in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **93** (1): 185-193.
- [55] Laakso J, Uusitalo R, Heikkinen J, *et al.* Phosphorus in agricultural constructed wetland sediment is sparingly plant-available [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2017, **180** (5): 554-562.
- [56] Christophoridis C, Fytianos K. Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, **35** (4): 1181-1192.
- [57] 黄清辉, 王子健. 淡水环境磷的生物有效性评估方法的发展动态 [J]. *安全与环境学报*, 2006, **6** (3): 132-136.
Huang Q H, Wang Z J. Review on the development trend of the methods assessing phosphorus bioavailability in freshwater environment [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, **6** (3): 132-136.

CONTENTS

Research Status and Trend Analysis of Environmental and Health Risk and Control of Persistent, Mobile, and Toxic Chemicals	ZHANG Shao-xuan, CHEN An-na, CHEN Cheng-kang, <i>et al.</i> (3017)
Assessment of the Multidimensional Performances of Food Waste Utilization Technologies in China	YANG Guang, SHI Bo-fen, ZHOU Chuan-bin (3024)
Spatial Network of Urban Heat Environment in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration Based on MSPA and Circuit Theory	QIAO Zhi, CHEN Jia-yue, WANG Nan, <i>et al.</i> (3034)
Relationship Between Urban Spatial Pattern and Thermal Environment Response in Summer: A Case Study of Hefei City	CHEN Yuan-yuan, YAO Xia-mei, OU Chun, <i>et al.</i> (3043)
Assessment of Emission Reduction Effect of Major Air Pollution Control Measures on PM _{2.5} Concentrations During 13th Five-Year Period in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (3054)
Effect of Clean Heating on Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During the Heating Period in Baoding	LUO Yu-qian, ZHANG Kai, ZHAO Yu-xi, <i>et al.</i> (3063)
Transport Influence and Potential Sources of PM _{2.5} Pollution for Nanjing	XIE Fang-jian, ZHENG Xin-mei, DOU Tao-tao, <i>et al.</i> (3071)
Impact of Atmospheric Circulation Patterns on Ozone Changes in the Pearl River Delta from 2015 to 2020	WANG Yao, LIU Run, XIN Fan (3080)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (3089)
Analysis of Causes and Sources of Summer Ozone Pollution in Rizhao Based on CMAQ and HYSPLIT Models	LIN Xin, TONG Ji-long, WANG Yi-fan, <i>et al.</i> (3098)
Health Benefit Evaluation for PM _{2.5} as Well as O ₃ Pollution Control in Chengdu, China from 2016 to 2020	ZHANG Ying, TIAN Qi-qi, WEI Xiao-yu, <i>et al.</i> (3108)
Impacts of COVID-19 Lockdown on Air Quality in Shenzhen in Spring 2022	LIU Chan-fang, ZHANG Ao-xing, FANG Qing, <i>et al.</i> (3117)
Emission Inventory of Airborne Pollutants from Biomass Combustion in Guizhou Province	WANG Yan-ni, YANG Jing-ting, HUANG Xian-feng, <i>et al.</i> (3130)
Main Chemical Components in Atmospheric Precipitation and Their Sources in Xi'an	ZHOU Dong, HUANG Zhi-pu, LI Si-min, <i>et al.</i> (3142)
Distribution, Respiratory Exposure, and Traceability of Atmospheric Microplastics in Yichang City	LIU Li-ming, WANG Chao, GONG Wen-wen, <i>et al.</i> (3152)
Hydrochemical Evolution in the Yarlung Zangbo River Basin	JIANG Ping, ZHANG Quan-fa, LI Si-yue (3165)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Nitrate in Surface Water of Wuding River Basin	XU Qi-feng, XIA Yun, LI Shu-jian, <i>et al.</i> (3174)
Seasonal Variation Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment of Taipu River	LUO Peng-cheng, TU Yao-jen, SUN Ting-ting, <i>et al.</i> (3184)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Beiyun River Basin in Beijing	JIANG Bao, SUI Shan-shan, SUN Cheng-yi, <i>et al.</i> (3198)
Tracking Riverine Nitrate Sources and Transformations in the Yiluo River Basin by Nitrogen and Oxygen Isotopes	GUO Wen-jing, ZHANG Dong, JIANG Hao, <i>et al.</i> (3206)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Sediments of Lakes in the Lower Reaches of the Huaihe River	WU Yu-sheng, HUANG Tian-yin, ZHANG Jia-gen, <i>et al.</i> (3217)
Characteristics and Driving Mechanisms of Shallow Groundwater Chemistry in Xining City	LIU Chun-yan, YU Kai-ning, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3228)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of the Yarkant River Basin	YAN Zhi-yun, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i> (3237)
Composition Structure and Influence Factors of Bacterial Communities in the Miyun Reservoir	CHEN Ying, WANG Jia-wen, LIANG En-hang, <i>et al.</i> (3247)
Photo-Degradation Mechanism and Pathway for Tetracycline in Simulated Seawater Under Irradiation of Visible Light	XU Heng-tao, FU Xiao-hang, FENG Wei-hua, <i>et al.</i> (3260)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Ammonia Nitrogen in Water by Nano Zero-valent Iron-modified Biochar	CHEN Wen-jing, SHI Jun-ling, LI Xue-ting, <i>et al.</i> (3270)
Removal Performance and Mechanism of Potassium Permanganate Modified Coconut Shell Biochar for Cd(II) and Ni(II) in Aquatic Environment	ZHANG Feng-zhi, WANG Dun-qiu, CAO Xing-feng, <i>et al.</i> (3278)
Phosphorus Adsorption in Water and Immobilization in Sediments by Lanthanum-modified Water Treatment Sludge Hydrochar	HE Li-wenze, CHEN Yu, SUN Fei, <i>et al.</i> (3288)
Factors Affecting Nitrate Concentrations and Nitrogen and Oxygen Isotope Values of Effluents from Waste Water Treatment Plant	ZHANG Dong, GE Wen-biao, ZHAO Ai-ping, <i>et al.</i> (3301)
Effects of Wastewater Treatment Processes on the Removal Efficiency of Microplastics Based on Meta-analysis	FU Li-song, HOU Lei, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (3309)
Assessment of Critical Loads of Nitrogen Deposition in Natural Ecosystems of China	HUANG Jing-wen, LIU Lei, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (3321)
Impacts of Climate Change and Human Activities on NDVI Change in Eastern Coastal Areas of China	JIN Yan-song, JIN Kai, WANG Fei, <i>et al.</i> (3329)
Ecosystem Carbon Storage in Hangzhou Bay Area Based on InVEST and PLUS Models	DING Yue, WANG Liu-zhu, GUI Feng, <i>et al.</i> (3343)
Soil Stoichiometry Characterization in the Oasis-desert Transition Zone of Linze, Zhangye	SUN Xue, LONG Yong-li, LIU Le, <i>et al.</i> (3353)
Vertical Differences in Grassland Bacterial Community Structure During Non-Growing Season in Eastern Ulansuhai Basin	LI Wen-bao, ZHANG Bo-yao, SHI Yu-jiao, <i>et al.</i> (3364)
Distribution Pattern of Bacterial Community in Soil Profile of <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forest in Luya Mountain	MAO Xiao-ya, LIU Jin-xian, JIA Tong, <i>et al.</i> (3376)
Effects of Vegetation Types on Carbon Cycle Functional Genes in Reclaimed Soil from Open Pit Mines in the Loess Plateau	ZHAO Jiao, MA Jing, ZHU Yan-feng, <i>et al.</i> (3386)
Effects of Biochar Application on Soil Bacterial Community Diversity and Winter Wheat Growth in Wheat Fields	YAO Li-ru, LI Wei, ZHU Yuan-zheng, <i>et al.</i> (3396)
Effects of Different Planting Years of <i>Dendrocalamus brandisii</i> on Soil Fungal Community	ZHU Shu-hong, HUI Chao-mao, ZHAO Xiu-ting, <i>et al.</i> (3408)
Effects of Biochar Amendment on N ₂ O Emission and Its Functional Genes in Pepper Growing Soil in Tropical Areas	CHEN Qi-qi, WANG Zi-jun, CHEN Yun-zhong, <i>et al.</i> (3418)
Effects of Mulching and Application of Organic and Chemical Fertilizer on Greenhouse Gas Emission and Water and Nitrogen Use in Summer Maize Farmland	JIANG Hong-li, LEI Qi, ZHANG Biao, <i>et al.</i> (3426)
Effects of Different Types of Plastic Film Mulching on Soil Quality, Root Growth, and Yield	MU Xiao-guo, GAO Hu, LI Mei-hua, <i>et al.</i> (3439)
Pollution Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in a Lead-zinc Smelting City Based on PMF Model	CHEN Ming, WANG Lin-ling, CAO Liu, <i>et al.</i> (3450)
Characterization and Health Risk of Heavy Metals in PM _{2.5} from Road Fugitive Dust in Five Cities of Yunnan Province	HAN Xin-yu, GUO Jin-yuan, SHI Jian-wu, <i>et al.</i> (3463)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Dusts and Surrounding Green Land Soils from Yellow River Custom Tourist Line in Lanzhou	LI Jun, LI Kai-ming, WANG Xiao-huai, <i>et al.</i> (3475)
Source Apportionment and Pollution Assessment of Soil Heavy Metal Pollution Using PMF and RF Model: A Case Study of a Typical Industrial Park in Northwest China	GAO Yue, LÜ Tong, ZHANG Yun-kai, <i>et al.</i> (3488)
Source Analysis of Soil Heavy Metals in Agricultural Land Around the Mining Area Based on APCS-MLR Receptor Model and Geostatistical Method	ZHANG Chuan-hua, WANG Zhong-shu, LIU Li, <i>et al.</i> (3500)
Source Analysis of Heavy Metals in Typical Farmland Soils Based on PCA-APCS-MLR and Geostatistics	WANG Mei-hua (3509)
Characteristics and Risk Evaluation of Heavy Metal Contamination in Paddy Soils in the Three Gorges Reservoir Area	LIU Ya-jun, LI Cai-xia, MEI Nan, <i>et al.</i> (3520)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Heavy Metals in Cultivated Land in Wanjiang Economic Zone	LIU Hai, WEI Wei, SONG Yang, <i>et al.</i> (3531)
Evaluation and Source Analysis of Soil Heavy Metal Pollution in a Planting Area in Wanquan District, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3544)
Heavy Metal Concentration, Source, and Pollution Assessment in Topsoil of Chuzhou City	TANG Jin-lai, ZHAO Kuan, HU Rui-xin, <i>et al.</i> (3562)
Analysis on the Distribution Characteristics and Influence Mechanism of Migration and Transformation of Heavy Metals in Mining Wasteland	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (3573)
Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Mineral Resource Base Based on Soil Parent Materials	WEI Xiao-feng, SUN Zi-jian, CHEN Zi-ran, <i>et al.</i> (3585)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals and Health Risk in Different Vegetables	QI Hao, ZHUANG Jian, ZHUANG Zhong, <i>et al.</i> (3600)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Wheat Grain in the Typical Sewage Irrigated Area of Shandong Province	WANG Fei, FEI Min, HAN Dong-nui, <i>et al.</i> (3609)
Prediction of Cadmium Uptake Factor in Wheat Based on Machine Learning	NIU Shuo, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (3619)