

目次

中国城市碳排放强度的时空演变、动态跃迁及收敛趋势 杨清可, 王磊, 朱高立, 李颖, 范业婷, 王雅竹 (1869)

交通运输业碳排放效率时空演变及趋势预测 郑琰, 蒋雪梅, 肖玉杰 (1879)

基于扩展STIRPAT模型LMDI分解的碳排放脱钩因素 张江艳 (1888)

基于LEAP模型的工业园区碳达峰路径:以南京某国家级开发区为例 李慧鹏, 李荔, 殷茵, 何文大, 宿杰, 赵秋月 (1898)

高校碳排放核算与分析:以北京A高校为例 曹睿, 封莉, 张立秋 (1907)

北京市制造业减排降碳协同效应分析和驱动因素 俞珊, 韩玉花, 牟洁, 张双, 张增杰 (1917)

碳排放权交易价格与全要素生产率:来自中国的证据 吴雪萍 (1926)

中国城市PM_{2.5}和PM₁₀时空分布特征和影响因素分析 李江苏, 段良荣, 张天娇 (1938)

2017~2021年苏皖鲁豫交界区域PM_{2.5}和O₃时空变化特征及影响因素 陈伟, 徐学哲, 刘文清 (1950)

疫情管控期西安PM_{2.5}和O₃污染特征及成因分析 原晓红, 张强, 李琦, 谢文豪, 刘跃廷, 樊亭亭, 姜旭朋 (1963)

苏南五市秋冬季PM_{2.5}化学组成特征和空间差异 冯蔚, 丁峰, 尚玥, 谢鸣捷 (1975)

湖北咸宁细颗粒物PM_{2.5}来源 罗怡, 朱宽广, 陈璞琬, 田军, 谢旻, 战杨志豪, 赵润琪 (1983)

邢台氨减排对京津冀PM_{2.5}改善的溢出效益 边泽君, 闻超玉, 郎建垒, 范晓茜, 夏祥晨, 周颖 (1994)

聊城市冬季PM_{2.5}载带金属元素污染特征、风险评价及来源分析 张敬巧, 朱瑶, 曹婷, 燕丽, 王淑兰, 刘铮 (2003)

高原城市拉萨典型VOCs排放源成分谱特征 郭淑政, 叶春翔, 林伟立, 陈熠, 曾立民, 尹晴晴, 刘雪莉 (2011)

北京市工业园区VOCs污染特征及健康风险评估案例:高新技术产业的环境影响 王洁, 姚震, 王敏燕, 陈速敏, 龙腾, 王海滨, 李红, 郭秀锐, 郝江虹, 聂磊 (2019)

高温极端天气影响下的成都平原一次典型臭氧污染过程分析 雷丽娟, 张懿, 罗伊娜, 张潇, 冯森 (2028)

水环境中抗病毒毒物的存在、行为与风险 葛林科, 李璇艳, 曹胜凯, 郑金帅, 张蓬, 朱超, 马宏瑞 (2039)

黄河小浪底水库地表水中重金属的时空变化与概率健康风险 王亮, 邓雪娇, 王潇磊, 李明, 刘奕尧, 姜亚敏, 涂响, 张坤锋 (2054)

藏东多曲河流域总富集水化学特征及控制因素 李敬杰, 连晟, 王明国, 张智印, 张涛 (2067)

西北内陆区降水稳定同位素时空分布特征及其水汽来源 张炎炎, 辛存林, 郭小燕, 张博, 陈宁, 史延飞 (2080)

基于水化学和氢氧同位素的泰安城区岩溶地下水补给来源及演化过程 孟令华 (2096)

丹江流域山区地表水-地下水水化学特征及其影响因素 张子燕, 伏永朋, 王宁涛, 谭建民, 刘亚磊 (2107)

金塔盆地鸳鸯池灌区地下水水化学特征及控制因素 王晓燕, 韩双宝, 张梦南, 尹德超, 吴玺, 安永会 (2118)

德阳市平原区浅层地下水水化学特征与健康风险评价 刘楠, 陈盟, 高东东, 吴勇, 王橹橹 (2129)

典型城市河网沉积物微塑料时空分布特征 许万璐, 范一凡, 钱新 (2142)

抚仙湖流域尺度氮排放清单构建及关键源解析 王延杰, 梁启斌, 王艳霞, 侯磊, 陈奇伯, 王伟, 李晓琳, 高俊淑 (2150)

过氧化钙/海泡石海藻酸钠缓释凝胶复合材料的制备及其对内源磷的控制性能 曲思彤, 单苏洁, 王崇铭, 吴玲子, 李大鹏, 黄勇 (2160)

矿物超细颗粒的形成机制、结构特征及其环境行为和效应 刘振海, 张展华, 袁语欣, 朱盼盼, 陈威, 张彤 (2171)

生物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展 孙淑玉, 黄梦鑫, 孔强, 张焕新, 刘继伟 (2185)

微塑料对沸石吸附水体氨氮的影响及其机制 练建军, 谢诗婷, 吴培, 孟冠军, 陈波 (2195)

紫外老化作用对纳米生物炭吸附环丙沙星的影响机制 马锋锋, 薛之一, 赵保卫 (2203)

土地利用影响下永定河流域浮游植物群落与环境因子响应 郭善嵩, 胡思, 丁一桐, 张嘉渭, 孙长顺, 卢悦, 潘保柱 (2211)

鄱阳湖湿地细菌群落多样性和可培养细菌功能基因丰度 喻江, 王淳, 龙永, 刘贵花, 李春杰, 范国权, 于镇华 (2223)

典农河沉积物细菌群落结构特征及其与重金属的关系 刘双羽, 蒙俊杰, 邱小琼, 周瑞娟, 李霖 (2233)

污水处理厂尾水排放对受纳河流细菌和真菌微生物群落的影响 郭有顺, 余仲, 郝文彬, 孟凡刚 (2246)

宏基因组学分析深度处理阶段污水中细菌的赋存特征及其功能 胡健双, 王燕, 周政, 汪雅琴, 王秉政, 李激 (2259)

大别山区生境质量时空特征及自然-人为因素驱动机制 郑亚平, 张俊华, 田惠文, 朱航成, 刘舒, 丁亚鹏 (2268)

基于连续小波变换、SHAP和XGBoost的土壤有机质含量高光谱反演 叶森, 朱琳, 刘旭东, 黄勇, 陈蓓蓓, 李欢 (2280)

秸秆还田、覆膜和施氮对旱地麦田土壤质量的影响 叶子壮, 王松燕, 陆潇, 史多鹏, 吕慎强, 李嘉, 杨泽宇, 王林科 (2292)

长期施用有机肥对土壤微塑料赋存及迁移特征的影响 王长远, 马啸驰, 郭德杰, 刘新红, 马艳, 罗佳 (2304)

土壤盐分变化对N₂O排放影响:基于Meta分析 黄艺华, 余冬立, 史祯琦, 胡磊, 潘永春 (2313)

基于土地利用/覆被动态变化的粤港澳大湾区碳储量评价与预测 郑慧玲, 郑辉峰 (2321)

基于InVEST模型的伏牛山地区生态系统碳储量时空变化模拟 张哲, 时振钦, 朱文博, 孙梓欣, 赵体侠, 邓文萍, 刘志强 (2332)

防护林建设过程中土壤微生物养分限制与有机碳组分之间的关系 徐凤璟, 黄懿梅, 黄倩, 申继凯 (2342)

长期秸秆还田褐土有机碳矿化特征及其驱动力 赵宇航, 殷浩凯, 胡雪纯, 解文艳, 刘志平, 周怀平, 杨振兴 (2353)

冬绿肥覆盖对土壤团聚体及有机碳和AMF多样性的影响 鲁泽让, 陈佳钰, 李智贤, 李永梅, 罗志章, 杨锐, 田明洋, 赵吉霞, 范茂攀 (2363)

辽河流域氮素时空分布及其对土地利用和降雨的响应 周波, 李晓光, 童思陈, 吕旭波, 郭朝臣, 雷坤 (2373)

高强度农业种植区不同景观池塘氧化亚氮排放特征 张欣悦, 肖启涛, 谢晖, 刘臻婧, 邱银国, 罗菊花, 徐向华, 段洪涛 (2385)

生物炭与不同类型氮肥施肥对菜地土壤反硝化细菌群落的影响 柳晓婉, 刘杏认, 高尚洁, 李贵春 (2394)

大岳山不同林龄人工油松林土壤微生物特征 马义淑, 曹亚鑫, 牛敏, 张明昱, 程曼, 文永莉 (2406)

基于稀疏样点的土壤重金属含量模拟方法 张佳琦, 潘瑜春, 高世臣, 赵亚楠, 景胜强, 周艳兵, 郇允兵 (2417)

基于特定源-风险评估模型的兰州黄河风情线绿地土壤重金属污染优先控制源分析 李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 台喜生, 臧飞, 陈伟, 脱新颖 (2428)

西南不同类型紫色土pH变化、重金属累积与潜在生态风险评估 张海琳, 张雨, 王顶, 谢军, 张跃强, 张宇亭, 王洁, 石孝均 (2440)

重庆某铁矿周边耕地土壤重金属污染评价及来源解析 廖泽源, 李杰芹, 沈智杰, 李彩霞, 罗程钟, 梅楠, 张成, 王定勇 (2450)

金属矿区周边农田土壤与农作物重金属健康风险评估 魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思 (2461)

赤泥基纳米零价铁对多金属污染土壤修复效果 刘龙宇, 杨世利, 赵黄诗雨, 常凯威, 余江 (2473)

施锌对碱性土壤-小麦幼苗体系累积镉的影响 张瑶, 王天齐, 牛硕, 杨阳, 陈卫平 (2479)

过氧化钙/海泡石海藻酸钠缓释凝胶复合材料的制备及其对内源磷的控制性能

曲思彤^{1,2}, 单苏洁^{1,2}, 王崇铭^{1,2}, 吴玲予^{1,2}, 李大鹏^{1,2*}, 黄勇^{1,2}

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

摘要: 以载纳米过氧化钙海泡石为基本骨架, 采用海藻酸钠包覆和镧离子交联研制了 CPS60@SA/La 复合材料, 通过批量吸附实验和表征分析考察了其富营养化水体中磷的去除效果及机制. 结果表明, 所制材料具有良好的释氧性和除磷能力, 纳米过氧化钙和镧位点是其主要的活性组分. 随着缓释凝胶用量增加, 磷的去除率也相应增加; CPS60@SA/La 对高浓度磷的去除过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型描述, 最大吸附容量为 $198.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (20°C); CPS60@SA/La 在 pH 3~9 范围内均对磷酸盐有良好的去除能力, F^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 HA 的共存对 CPS60@SA/La 的除磷效果有轻微抑制作用; 在实际河道水体中, 该复合材料可缓慢释氧, 保持水体溶解氧浓度大约为 $8.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 为泥水界面处的好氧微生物提供良好条件, 对上覆水和间隙水中的磷酸盐均有良好的去除和固定能力, 去除效果稳定, 其使用有望提升水体自净能力.

关键词: 富营养化控制; 过氧化钙; 镧(La); 缓释凝胶; 磷(P); 海藻酸钠(SA)

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)04-2160-11 DOI: 10.13227/j.hj.kx.202303132

Preparation of Lanthanum Crosslinked Calcium Peroxide/Sepiolite/Sodium Alginate Composite Hydrogels and Their Elimination Performance for Endogenous Phosphorus

QU Si-tong^{1,2}, SHAN Su-jie^{1,2}, WANG Chong-ming^{1,2}, WU Ling-yu^{1,2}, LI Da-peng^{1,2*}, 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: CPS60@SA/La composites were developed through sodium alginate coating and lanthanum ion crosslinking using nano-calcium peroxide-loaded sepiolite as the basic skeleton. Then, their phosphorus removal performance and mechanisms in eutrophic water bodies were investigated through batch adsorption experiments and characterization analyses. The results showed that as-prepared composites had good oxygen release and phosphorus removal ability, and nano-calcium peroxide and lanthanum sites were recognized as the main active components. With the increase in the CPS60@SA/La hydrogel dosage, the phosphorus removal efficiencies increased accordingly. The removal process of CPS60@SA/La for high-concentration phosphorus followed the description of the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm model, with a maximum adsorption capacity of $198.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (20°C). The as-prepared CPS60@SA/La exhibited good phosphate removal performance in the pH range of 3-9, and the coexistence of F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , and HA had a slight inhibition effect on the phosphorus removal by CPS60@SA/La. In the actual river water, CPS60@SA/La composites could slowly release oxygen and maintain the concentration of dissolved oxygen of approximately $8.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which could provide good conditions for the aerobic microorganisms at the sediment-water interface, with good removal and inactivation ability for phosphate in both overlying and pore water, and their removal performance was stable. Thus, its use is expected to enhance the self-purification ability of surface water bodies.

Key words: eutrophication control; calcium peroxide; lanthanum; slow-release hydrogels; phosphate; sodium alginate(SA)

作为湖泊富营养化的关键限制因子^[1], 有效控制水体中磷的含量对控制水体富营养化具有重大意义. 除了限制外源性磷的输入^[2]外, 减少或固定上覆水和底泥中内源性营养物质的释放也非常关键^[3,4]. 目前, 常用于地表水体中内源性营养物质(尤其是磷)的控制手段包括水生植物控制技术、供氧技术、原位处理技术和覆盖处理技术^[5-7]. 其中, 原位覆盖技术由于操作简便、处理效果稳定, 吸引了广泛的关注^[8], 其关键在于寻找或开发对低浓度磷具有良好选择性、吸附容量高、抗干扰能力强的覆盖或钝化材料.

过氧化钙(CaO_2)是一种常见、安全的固体无机过氧化物, 对磷酸盐表现出较强的吸附亲和力, 在应用过程中, CaO_2 还可与水反应释放大量氧气,

提高水体中溶解氧的含量, 避免因泥水界面出现厌氧情况导致内源磷或其它污染物的释放, CaO_2 也被广泛用于净化土壤和地下水^[9, 10].

海泡石是一种纳米纤维状水合硅酸镁天然黏土矿物, 具有高表面积(约 $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[11]、量大和廉价等优势, 可作为载体提高纳米粒子的分散性^[12], 被包埋后也可提升凝胶材料的机械强度^[13-15]. 将 CaO_2 纳米颗粒负载到海泡石上, 可增加其分散性和吸附位点, 改善吸附位点的利用率, 提高其除磷性能. 用海藻酸钠(sodium alginate, SA)包覆复合材料形成

收稿日期: 2023-03-16; 修订日期: 2023-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51778393)

作者简介: 曲思彤(1998-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境功能材料的制备和内源磷污染控制, E-mail: aqu9826@163.com

* 通信作者, E-mail: ustslp@163.com

缓释凝胶粒子, 减少 CaO_2 纳米颗粒与水的接触机会, 有望改善 CaO_2 粉末释氧速率过快的现象^[16,17]. 并且, SA 具有较高的孔隙率^[18]和丰富的羟基和羧基基团, 其与高价金属阳离子交联结合后有望引入新的活性位点增强磷的去除^[19,20]. 在众多金属离子中, 镧(La) 由于环境友好和对磷的选择性较高 [$\text{p}K_{\text{sp}}(\text{LaPO}_4) = 26.14$], 在磷去除方面引起广泛关注, 故选择以镧离子交联 SA 有望进一步提升复合吸附剂对磷的选择性及吸附能力^[21]. 基于此, 本研究拟通过海泡石、 CaO_2 纳米颗粒与 SA 交联成功制备了一种复合缓释凝胶, 改善 CaO_2 易于团聚和长期应用效果差的缺点, 可作为富营养化水体长期原位修复的一种有效磷钝化及释氧剂, 以期原位修复技术提供理论依据及数据支撑.

1 材料与方法

1.1 材料制备

1.1.1 海泡石的预处理

称取 20 g 海泡石与 5% 硫酸溶液混合并煮沸 1 h, 浸泡 12 h 后抽滤, 用蒸馏水洗涤至中性, 置于 75℃ 真空干燥箱中烘干, 冷却后研磨过 100 目筛备用.

1.1.2 载纳米过氧化钙海泡石的制备

称取 3 g CaCl_2 于三口烧瓶中, 加入 40 mL 去离子水, 配制成 CaCl_2 溶液. 之后, 向 CaCl_2 溶液中加入 5 g 预处理后的海泡石, 以 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速快速搅拌形成悬浊液, 搅拌 1 h 后, 向悬液中逐滴滴加 18 mL 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 15 mL 聚乙二醇(PEG200)溶液, 继续搅拌反应 10 min, 缓慢加入过量的(16 mL) 30% H_2O_2 溶液, 可观察到悬浊液颜色由白色转为淡黄色. 继续搅拌反应 2 h, 完成后通过离心收集所得产物, 并用去离子水清洗数次, 置于 60℃ 真空干燥箱干燥, 研磨备用. 考虑到原料中 Ca^{2+} 与海泡石的质量比 [$m(\text{Ca}^{2+}):m(\text{海泡石})$] 为 0.6:1, 为方便表述, 将所合成的材料记为 CPS60 复合材料.

1.1.3 CPS60@SA/La 复合材料的制备

称取 0.6 g 海藻酸钠固体溶于 50 mL 去离子水中, 形成 SA 黏液, 向其中加入 0.3 g CPS60 复合材料, 以 800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 快速搅拌 30 min 使其完全分散在 SA 溶液中, 用 5 mL 注射器抽取所得浆料, 匀速垂直滴入质量分数 5% $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 交联固化反应 1 h, 将所得直径约为 0.5 cm 凝胶小球用滤网收集, 并用去离子水清洗数次, 置于 50℃ 真空干燥箱干燥, 所得即为镧交联过氧化钙/海藻酸钠缓释凝胶复合材料(CPS60@SA/La).

1.2 所制复合材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 蔡司 SigmaHD 型)

来观察海泡石和 CPS60@SA/La 除磷前后的微观形貌和结构特征; 采用 SEM 耦合的 X 射线能谱仪(EDS, Thermo, 美国)来表征海泡石、CPS60 和所制缓释凝胶材料表面的元素分布情况; 采用 X 射线衍射分析仪(XRD, 布鲁克 D2 PHASER)来表征海泡石和所制材料除磷前后的晶体结构和相组成; 采用比表面积孔径分析仪(BET, 康塔 Auto sorb-IQ-MP)来测试所制材料的比表面积及孔径分布; 采用傅里叶红外光谱(FTIR, 赛默飞 IN10)来分析 CPS60@SA/La 除磷前后的表面官能基团变化.

1.3 CPS60@SA/La 对磷的吸附实验

1.3.1 吸附动力学实验

将 15 mg CPS60@SA/La 分别加入 150 mL 浓度为 5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐溶液的具塞锥形瓶(200 mL)中, 置于恒温摇床振荡(25℃、180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$), 反应时间为 0、15、30、60、90、120、180、240、300、360、540 和 720 min 时分别取上清液, 过 0.45 μm 水系滤膜后测定剩余磷浓度. 本研究中, 磷酸盐的测定均采用国标法, 即钼锑抗分光光度法(GB 11893-89).

1.3.2 吸附等温线实验

称取 15 mg CPS60@SA/La 加入 200 mL 具塞锥形瓶中, 分别加入 150 mL 不同初始浓度(以 P 计, 1、5、10、20、40、60、80 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的磷酸盐溶液, 置于 25、45 和 60℃ 恒温振荡器中以 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速反应 12 h, 取上清液, 过 0.45 μm 水系滤膜后测定剩余磷浓度.

1.3.3 溶液初始 pH 值的影响

将 15 mg CPS60@SA/La 加入 200 mL 具塞锥形瓶中, 加入 150 mL 浓度为 65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液, 并用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液和/或 NaOH 溶液将其初始 pH 值调至 3、5、7、9、11 和 13, 于 25℃、转速 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡反应 12 h, 取上清液, 过 0.45 μm 水系滤膜后测定剩余磷浓度.

1.3.4 共存物质的影响

配置 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl、NaF、 NaNO_3 、 NaHCO_3 和 Na_2SO_4 溶液和浓度为 0、10、20、30 和 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 腐殖酸溶液, 将其与 150 mL 0.65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐溶液混合并加入至 200 mL 具塞锥形瓶中, 加入 0.15 g CPS60@SA/La 并置于 25℃、转速 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡器中振荡反应 12 h, 取上清液过 0.45 μm 水系滤膜后测定剩余磷浓度.

1.4 所制复合材料对实际河道水体内源磷的控制

1.4.1 CPS60@SA/La 用量对上覆水除磷效果的影响

称取一定量 CPS60@SA/La 加入 150 mL 0.65

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 实际河道水体中,使复合凝胶材料用量分别为0.05、0.10、0.15、0.20和0.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,于25℃、180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡器内振荡反应12 h,每隔一段时间取上清液过0.45 μm 水系滤膜测定剩余磷浓度.

1.4.2 CPS60@SA/La对实际水体中磷的原位去除模拟实验

实验前,利用抓斗式沉积物采样器在太湖(120°09'9.45"E,31°27'19.48"N)采集表层约8 cm的沉积物和上覆水.将取回的上覆水运回实验室经过抽滤后避光储存.实验装置为内径120 mm,高300 mm的透明亚克力管,管壁留有Rhizon管取样孔用于采集底泥内的间隙水.实验时,在装置中加入15 cm预处理后的底泥,设置5个实验组(E0、E1、E2、E3和E4)进行实验.其中,E0为空白组,不投加任何材料;E1中,底泥表面覆盖0.1 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ CPS60@SA/

La,约含5.2 g CPS60复合材料;E2中,底泥表面均匀覆盖0.1 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ CPS60@SA/Ca,约含5.2 g CPS60复合材料;E3中,底泥表面均匀覆盖约5.2 g CPS60复合材料;E4中,底泥表面均匀覆盖5.2 g纯CaO₂粉末.为避免引起底泥扰动,将所采集的实际上覆水样(300 mL,0.45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以虹吸的方式添加至实验装置中.所有覆盖实验均在室温下进行,周期为30 d,此期间定时取上覆水样测量pH值、溶解氧(DO)和溶解性无机磷(DIP)浓度.同时,每隔3 d测定间隙水中DIP浓度.每日取样结束后,以虹吸方式添加原水,补充上覆水损失.底泥与上覆水的理化性质见表1.其中DO和pH值采用多参数水质测量仪(Muti 9430-IDS)测定,DIP和NH₄⁺-N测定分别采用钼锑抗分光光度法(GB 11893-89)和纳氏试剂分光光度法(HJ 535-2009).

表1 采样点底泥和上覆水的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of sediments and overlying water from sampling site

项目	上覆水				底泥	
	pH	$\rho(\text{DO})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{DIP})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	含水率/%	烧失量/%
数值	7.45	3.48	0.48	9.32	59.69	6.18

2 结果与讨论

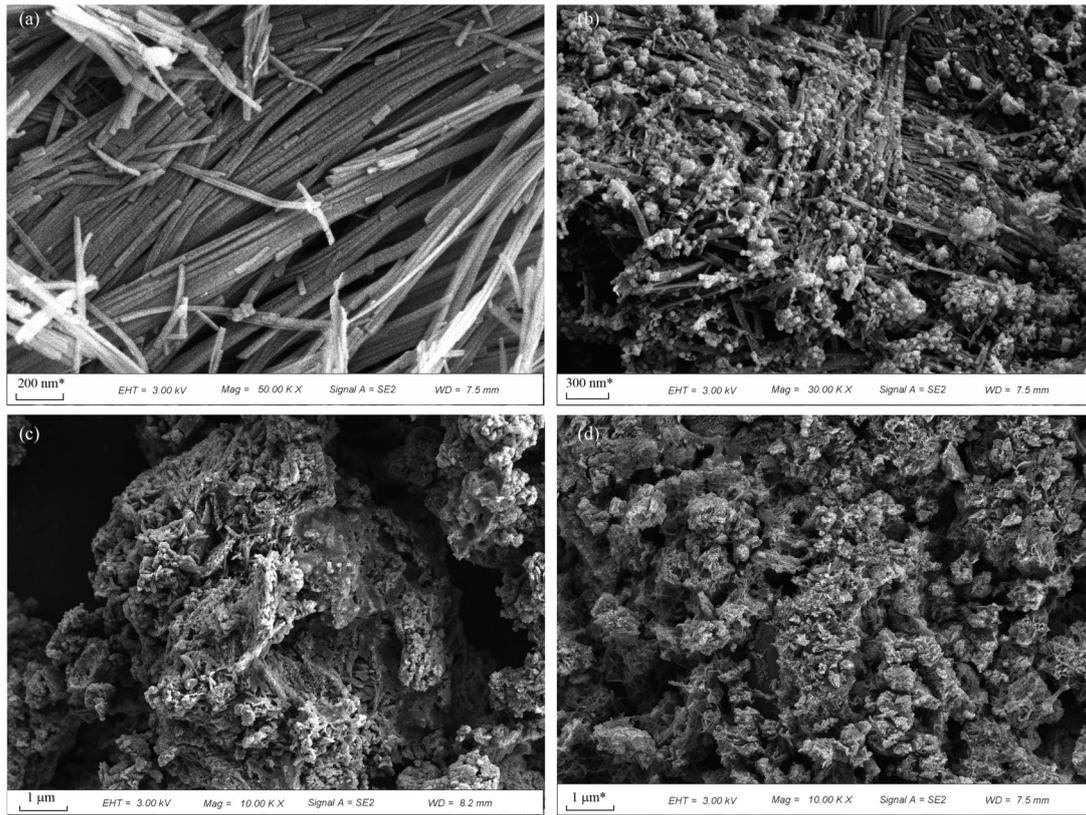
2.1 所制CPS60@SA/La复合材料的表征

海泡石的微观结构形貌如图1(a)所示.从中可看出,海泡石载体为表面光滑的纳米纤维棒状结构,其长度从数百纳米至数微米不等.负载过氧化钙纳米颗粒后,海泡石表面出现了大量分散均匀的纳米球体,其直径约为100 nm,使海泡石的表面变得较为粗糙,形成了球状与棒状交错的微纳米复合结构[图1(b)]^[22,23].将载纳米CaO₂海泡石包覆进海藻酸钠微球后,可形成直径约为5 mm的水凝胶小球.脱水干燥后,小球表面出现大量蜂窝状孔隙结构[图1(c)和1(d)],整个材料变得更加疏松多孔^[24].由于吸附剂表面是吸附过程的主要场所^[25],故其疏松多孔的特性有利于对磷的吸附及去除.BET分析结果显示,采用SA对CPS60复合材料进行包覆后,其比表面积增加了6.58 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,有可能为磷酸盐的吸附去除提供更多有效位点.同时,由于凝胶小球表面在干燥脱水过程中形成很多褶皱,相邻空间间隙减少,且CPS60复合材料中的部分孔隙被SA充填,包埋后的孔容减少了0.017 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,孔径也缩小了6.10 nm.

图2为海泡石、CPS60复合材料、CPS60@SA/Ca和CPS60@SA/La在吸附磷酸盐前后的XRD图谱.从图2可知,预处理后海泡石的特征衍射峰与Mg₃Si₈O₂₂(OH)₂、Mg₂Si₅Al₄O₁₈和SiO₂的XRD标准图谱

相对应.负载CaO₂粒子,并通过钙离子(Ca²⁺)和镧离子(La³⁺)与SA交联复合后,所形成的CPS60、CPS60@SA/Ca和CPS60@SA/La复合材料在30.27°、47.31°和53.21°均出现了新的特征衍射峰,可与CaO₂的XRD标准图谱(PDF No. 03-0865)相对应,表明CaO₂已被成功负载并包埋进CPS60@SA/Ca和CPS60@SA/La中.磷吸附后,CPS60@SA/La在18.78°、28.13°、28.97°、42.03°和48.10°处出现了新的特征衍射峰,可被索引为Ca₅(PO₄)₃(OH);在7.41°、47.31°和53.21°处出现了新的特征衍射峰,可被索引为LaPO₄.这些磷沉淀产物衍射峰的出现证实了磷酸盐已被成功吸附至CPS60@SA/La.并且,在吸附过程中,Ca和La金属中心均作为去除磷酸盐的活性位点.

海泡石、CPS60、CPS60@SA/Ca及CPS60@SA/La复合材料吸附磷酸盐前后的EDS分析结果如图3和表2所示.从图3(a)可知,海泡石表面主要由Si、O、Mg及少量的Al和Ca(0.01%)构成.负载CaO₂纳米颗粒后,CPS60复合材料表面检测到了大量Ca元素,其含量为13.33%[图3(b)].将CPS60复合材料进一步包覆进SA后,与Ca²⁺交联后所形成的CPS60@SA/Ca表面出现了更高比例的Ca元素(28.57%);而与La³⁺交联后,所形成CPS60@SA/La表面则出现了大量的Ca和La元素,其含量分别为3.35%和42.54%,表明CPS60复合材料已被成功包覆进SA凝胶内部,且Ca²⁺和La³⁺可与SA中的含氧基团进行交联^[26]固化[图



(a)海泡石、(b)CPS60 复合材料、(c)CPS60@SA/Ca 和 (d)CPS60@SA/La
 图 1 海泡石、CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca 和 CPS60@SA/La 的 SEM 图像
 Fig. 1 SEM images of sepiolite, CPS60, CPS60@SA/Ca, and CPS60@SA/La composites

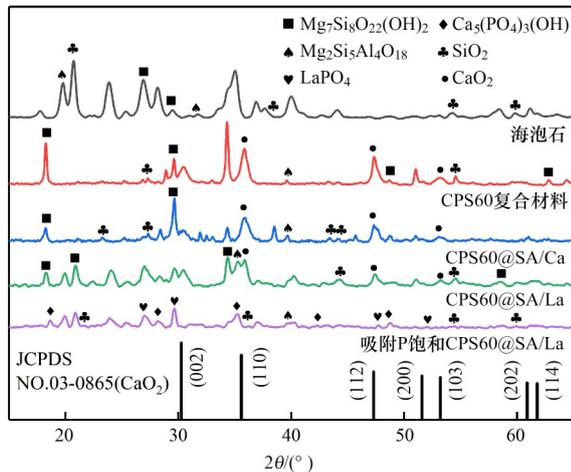


图 2 海泡石、CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca 和 CPS60@SA/La 吸附磷酸盐前后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of sepiolite, CPS60 composite, CPS60@SA/Ca, and CPS60@SA/La composites before and after phosphate adsorption

3(c)和图 3(d)]. 吸附磷酸盐后, CPS60@SA/La 中检测到了磷的特征峰[图 3(e)], 含量为 2.85%, 表明磷酸盐已被成功吸附至 CPS60@SA/La 表面, 其具有良好的除磷性能.

图 4 所示为海泡石、CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca 及 CPS60@SA/La 在吸附磷酸盐前后的 FTIR 图谱. 从中可知, CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca 和

CPS60@SA/La 在 874、871 和 873 cm^{-1} 波数处的特征峰为 CaO_2 中的 O—O 键^[27], 证实了 CaO_2 已被成功负载并包覆至凝胶复合材料中; CPS60@SA/La 在 474 cm^{-1} 处的特征峰为 La—O 键的伸缩振动, CPS60@SA/Ca 在 545 cm^{-1} 处的特征峰为 Ca—O 键的伸缩振动, 表明 La 和 Ca 两种金属已成功与 SA 交联固化; 在 1 436、1 431 和 1 499 cm^{-1} 处的吸收峰对应着 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动^[28], 这是因为 La^{3+} 和 Ca^{2+} 也对 CO_2 表现出较强的亲和力, 因此在开放的制备体系中 CO_2 也部分参与了反应. 以上结果证实, 通过 La 和 Ca 交联, CPS60 复合材料已被成功包覆进 SA 并形成 CPS60@SA/Ca 与 CPS60@SA/La 复合材料. 吸附磷酸盐后, CPS60@SA/La 在 873 和 1 499 cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失不见^[25], 表明磷去除过程中 CaO_2 中的 O—O 键完全断裂, 且 CO_3^{2-} 与磷酸盐发生了离子交换作用^[29]. 由此可推测, CPS60@SA/La 对磷酸盐的去除过程中存在表面沉淀^[30]和内层络合作用.

2.2 CPS60@SA/La 对磷的吸附性能

2.2.1 吸附动力学

为了考察所制 CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附速率, 对其进行了动力学研究, 所得实验数据采用准一级和准二级动力学方程进行拟合, 其结果如图 5 和表 3 所示. 从图 5 可知, 准一级和准二级动力学方

表 2 海泡石及所制复合材料表面 EDS 元素分析结果

Table 2 EDS surface elemental analyses of sepiolite and as-prepared composites

样品	质量分数/%							总量
	O	Mg	Al	Si	P	Ca	La	
海泡石	52.90	16.83	0.75	29.43	0.07	0.01	—	100
CPS60 复合材料	55.24	7.7	0.84	22.72	0.18	13.33	—	100
CPS60@SA/Ca	58.97	0.55	0.33	11.46	0.12	28.57	—	100
CPS60@SA/La	38.43	2.14	0.29	13.08	0.17	3.35	42.54	100
吸附 P 饱和 CPS60@SA/La	39.01	2.46	0.37	14.87	2.85	4.01	36.43	100

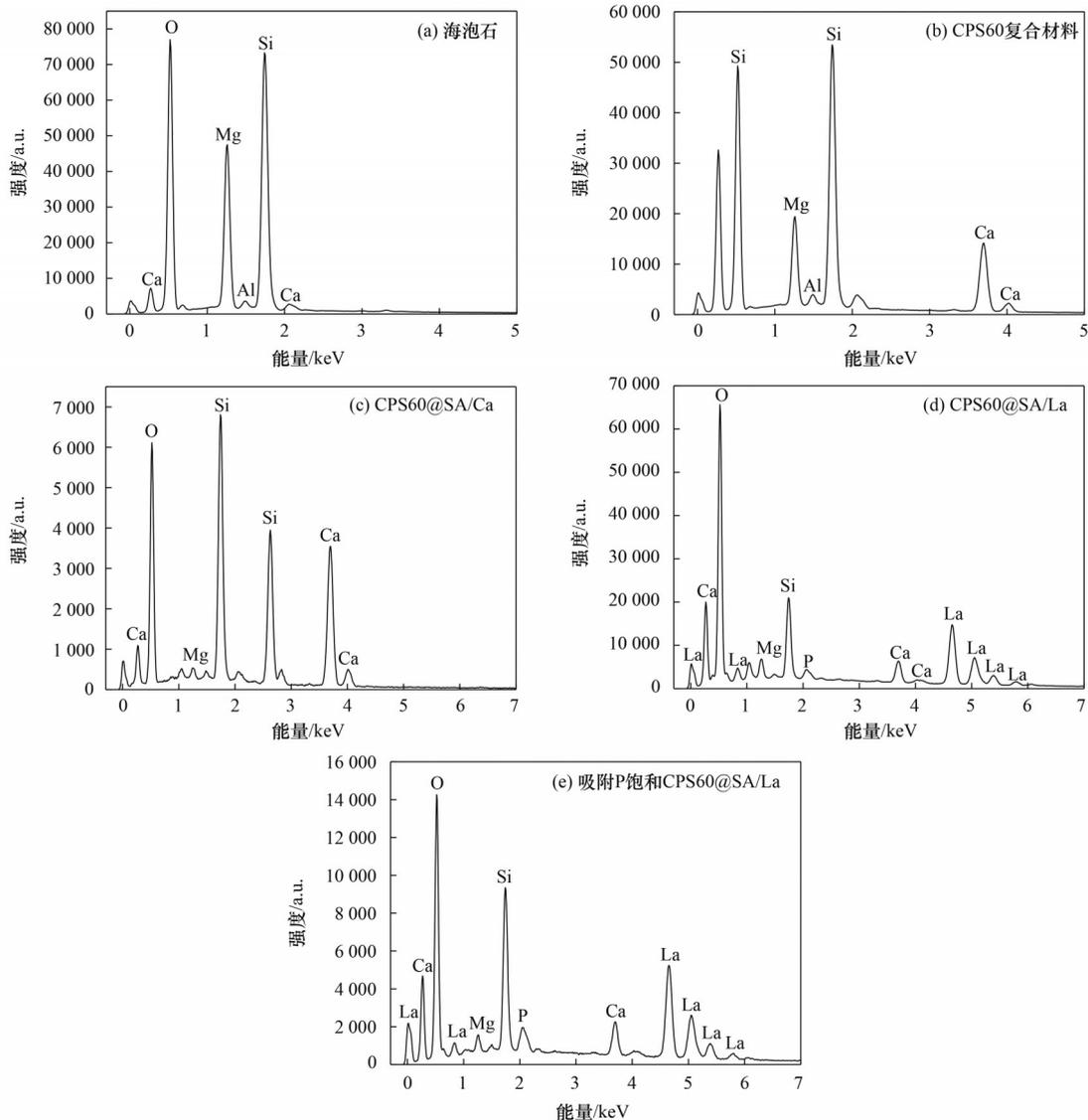


图 3 海泡石、CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca 及 CPS60@SA/La 吸附磷酸盐前后的 EDS 图谱

Fig. 3 EDS spectra of sepiolite, as-prepared CPS60, CPS60@SA/Ca, and CPS60@SA/La composites before and after phosphate adsorption

程均可用于描述 CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附过程, 表明其对磷酸盐的吸附中物理吸附和化学吸附同时存在, 且由于固定吸附位点数目限制, 吸附常数随初始浓度增加而降低. 在吸附初始阶段, 磷酸盐可与 CPS60@SA/La 表面大量的有效吸附位点迅速结合, 吸附速率快速增加; 之后, 随着吸附剂表面有效吸附位点被磷酸根占据并达到饱和, 部分磷酸根离子可通过孔道扩散至吸附剂内部, 占据内部有

效活性位点的磷酸盐越多, 扩散阻力越大, 进而影响磷酸根离子向吸附剂内部扩散, 使吸附速率下降, 吸附达到平衡.

2.2.2 等温吸附曲线

CPS60@SA/La 在不同温度下对磷酸盐的吸附等温线如图 6 所示. 可以看出, 随着平衡磷浓度增加, CPS60@SA/La 对磷的吸附量逐渐上升. 采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对实验数据进行拟合(表

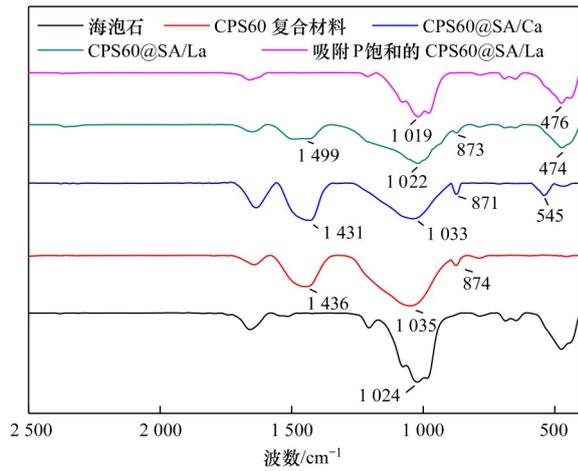


图4 海泡石、CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca 及 CPS60@SA/La 吸附磷酸盐前后的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR patterns of sepiolite, CPS60 composite, CPS60@SA/Ca, and CPS60@SA/La before and after adsorption

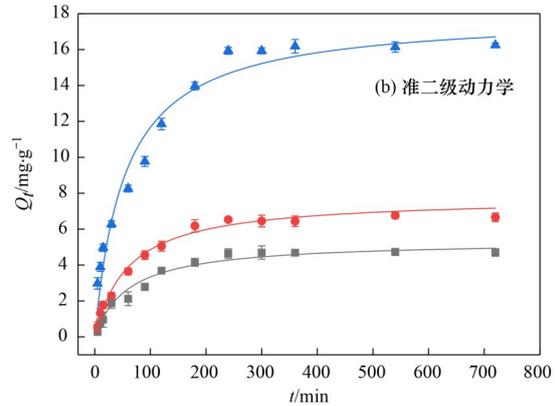
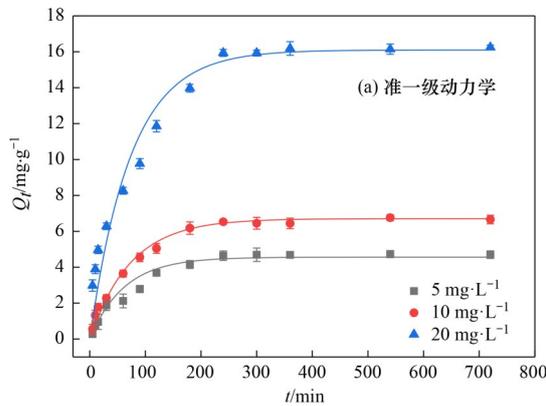


图5 不同浓度下 CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附动力学

Fig. 5 Adsorption kinetics of phosphate on CPS60@SA/La at different phosphate concentrations

表3 CPS60@SA/La 吸附磷酸盐的动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters of phosphate adsorption by CPS60@SA/La

浓度 /mg·L ⁻¹	拟合准一级动力学			拟合准二级动力学		
	q_e /mg·g ⁻¹	K_1 /min ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	R^2
5	4.56	0.016	0.990	5.35	0.003	0.993
10	6.70	0.014	0.989	7.76	0.002	0.982
20	16.10	0.014	0.987	17.96	0.001	0.969

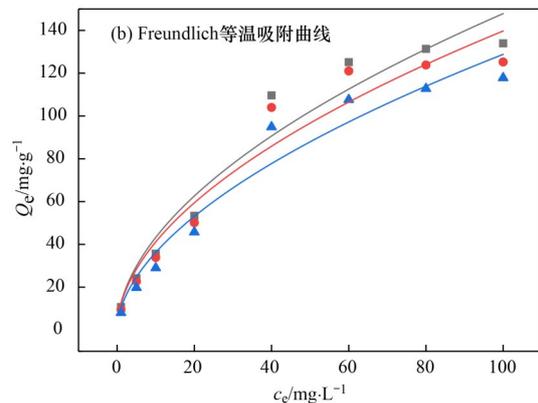
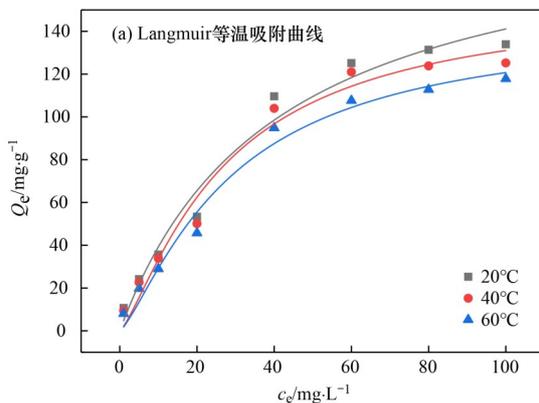


图6 不同温度下 CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附等温线

Fig. 6 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption curves of phosphate by CPS60@SA/La at different temperatures

4), 结果表明 Langmuir 模型比 Freundlich 模型更适合用于描述 CPS60@SA/La 对磷酸盐的等温吸附过程, 其最大吸附量可达 198.25 mg·g⁻¹ (20°C). 因此, CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附模式应为单分子层吸附^[31], 这与 La/壳聚糖水凝胶珠吸附材料的研究结果一致^[32]. 此外, 随着反应温度增加, CPS60@SA/La 对磷的吸附能力略有下降, 表明所制缓释凝胶对水体中磷的吸附过程属于放热反应, 升高温度不利于吸附反应的进行.

2.2.3 溶液初始 pH 的影响

不同初始 pH 下 CPS60@SA/La 对磷的去除效果如图 7 所示. 从中可知, 当溶液初始 pH 由 3.0 增加至 5.0 时, CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附性能明显增强, 并在 pH 5.0~9.0 范围内保持较高的磷酸盐去除水平, 之后, 随着 pH 的进一步增加, CPS60@SA/La

表 4 CPS60@SA/La 吸附磷酸盐的附等温模型拟合参数

Table 4 Phosphorus isothermal adsorption model fitting parameters of CPS60@SA/La

温度 /°C	Langmuir 模型拟合			Freundlich 模型拟合		
	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L / \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$	R^2
20	198.25	0.025	0.974	0.534	12.631	0.945
40	155.26	0.014	0.968	0.531	12.090	0.937
60	144.79	0.013	0.976	0.551	10.188	0.948

对磷酸盐的去除率逐渐下降. 对吸附后溶液 pH 的监测结果显示, CPS60@SA/La 在除磷过程会导致水体 pH 轻微增加, 这可能是因为复合材料中负载的 CaO_2 在水中反应并释放了 OH^- . CPS60@SA/La 对磷去除时所表现出的 pH 依赖行为可由不同 pH 下磷酸盐的存在形态和其表面的溶解和荷电特性等解释. 通常, 在 pH 4~7 范围内, 对吸附剂表面具有较高亲和力的单价态 H_2PO_4^- 是最主要的磷存在形式^[33,34], 而在 pH 7~9 范围内二价 HPO_4^{2-} 是最主要的磷酸盐形式^[35,36], 此时, CPS60@SA/La 中的 CaO_2 与 H_2PO_4^- 结合形成羟基磷酸钙沉淀, La^{3+} 也可与 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 发生络合作用, CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸附作用较强. 当 pH>9 后, 溶液中 OH^- 离子的含量逐渐增加, 其可与磷酸盐竞争相同的活性位点, 导致吸附性能下降^[37]. 当 pH = 11.0 时, CPS60@SA/La 对磷酸盐的去除率仍可达 51.9%, 表明 CPS60@SA/La 对磷的去除可能包含多种作用机制, 其对磷的吸附效果较为稳定.

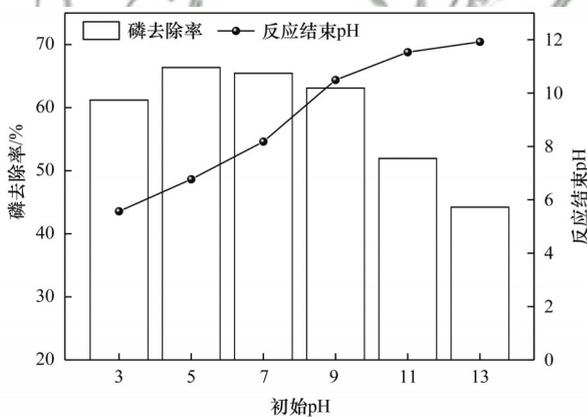


图 7 溶液初始 pH 对除磷效果的影响

Fig. 7 Effect of initial solution pH on the phosphate adsorption performance

2.2.4 共存物质的影响

由于富营养化水体中通常还包含诸如 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等在内的很多干扰离子和天然有机物[如腐殖酸(HA)等], 它们可能会与磷酸盐竞争相同的吸附位点, 故考察了常见共存物质对 CPS60@SA/La 吸附除磷性能的影响, 结果如图 8 (a) 所示. 可以看出, Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的存在对 CPS60@SA/La 的除磷效果无明显影响, 而 F^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的共存则可导致 CPS60@SA/La 对磷酸盐的吸

附容量略微下降. 其原因可能是复合材料中的 Ca^{2+} 、 La^{3+} 位点对 F^- 、 HCO_3^- 也有较高的亲和力^[38,39], 可与 F^- 、 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 反应生成 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 CaCO_3 、 LaF_3 和 CaF_2 等沉淀, 对磷酸盐的去除产生了部分抑制. 在 La 基、Ca 基材料对磷酸盐的去除过程中, 也观察到类似的 F^- 和 HCO_3^- 的抑制作用^[40,41]. 除此之外, 高浓度 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子共存时可导致溶液 pH 明显增加, 也是造成 CPS60@SA/La 磷吸附容量部分下降的可能原因. 有研究表明, HA 可与磷酸盐竞争相似的吸附活性位点^[42], 随着 HA 浓度增加, 该抑制作用逐渐增强^[43]. 图 8(b) 所示为 HA 对 CPS60@SA/La 除磷效果的影响. 从中可知, HA 低浓度 (<5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 由于 CPS60@SA/La 表面含有足够多的活性位点可供磷和腐殖酸同时吸附, HA 的共存对磷去除无影响. 然而, 当 HA 浓度增至 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及以上时, 由于 HA 与磷酸盐间的竞争吸附加剧, CPS60@SA/La 对磷酸盐的去除表现出明显的下降趋势. 但与空白组相比, 其对磷酸盐的去除效率稳定, 表明 CPS60@SA/La 具有一定的抗干扰能力.

2.3 CPS60@SA/La 对实际河道水体中内源磷的去除

2.3.1 CPS60@SA/La 用量对除磷效果的影响

不同投加量下, 所制 CPS60@SA/La 对实际富营养化河道水体中磷的去除效果如图 9 所示. 从中可知, CPS60@SA/La 对实际河道水体中磷的去除速率与其投量密切相关. 当投加量为 0.05 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附 6 h 后河水中 $\rho(\text{P})$ 可分别由 0.65 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 0.38 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.22 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 下降趋势明显. 进一步增加投加量至 0.15、0.20 和 0.40 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 6 h 后水体剩余 $\rho(\text{P})$ 可分别降至 0.08、0.07 和 0.06 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 折合磷去除率为 87.37%、89.09% 和 89.62%; 去除效果显著, 表现出良好的应用潜力. 相比之下, 海泡石对磷的去除能力较差. 因此, CPS60@SA/La 可用于低浓度磷污染水体的有效修复, 以高效去除水中的磷.

2.3.2 复合材料对实际水体中内源磷的控制效果

使用 CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca、CPS60@SA/La 和 CaO_2 粉末覆盖对实际水体进行模拟修复时, 实验过程中上覆水中 pH 和 DO 的变化情况

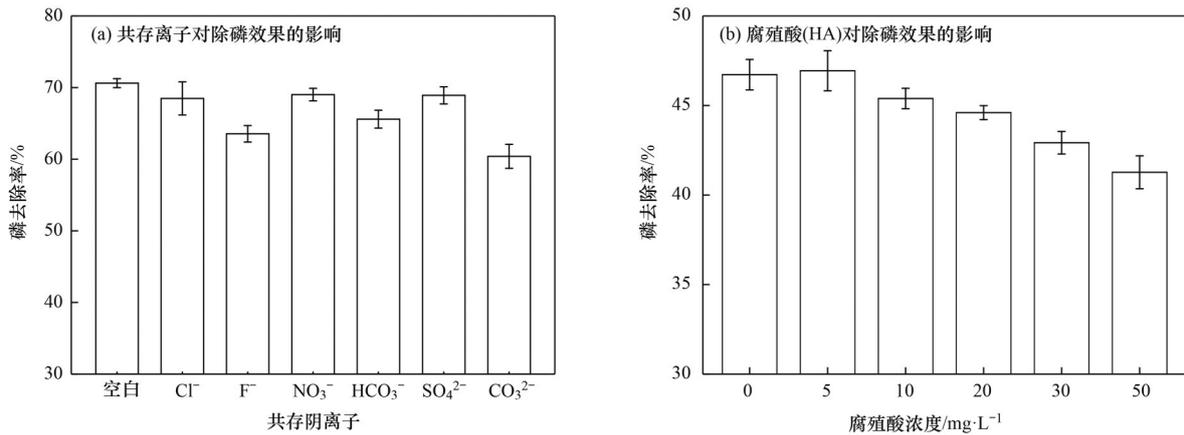


图 8 共存离子和腐殖酸(HA)对除磷效果的影响

Fig. 8 Effects of co-existing ions and humic acid (HA) on phosphate adsorption

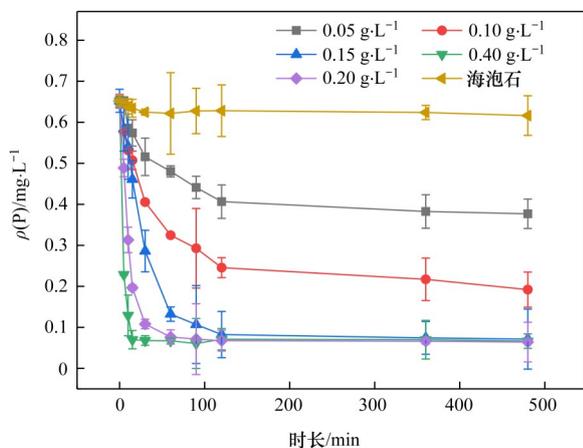


图 9 CPS60@SA/La 投加量对河水除磷效果的影响

Fig. 9 Phosphate removal from real river water by CPS60@SA/La at different dosages

如图 10 所示. 由图 10(a) 可知, 无外加材料时, 对照组的 pH 值在整个实验周期内较为稳定, 平均值约为 7.44. 采用 CaO_2 粉末进行覆盖后, 由于 CaO_2 与水反应可放出大量 OH^- , CaO_2 组上覆水的 pH 值在第 1~7 d 内迅速增加并达到最大值 11.62, 之后缓慢下降并维持在稳定值 ~10.63. CPS60 复合材料覆盖组中, 上覆水的 pH 值在前 7 d 也呈现出快速上升的趋势, 之后逐渐稳定并维持在 pH 值约 9.39. 由于该复合材料中 CaO_2 的比例更低, 其相较于 CaO_2 组对水体的 pH 值影响更小. 采用 SA 包覆后, 可发现 CPS60@SA/Ca 与 CPS60@SA/La 实验组中上覆水的 pH 值仅在前 5 d 内缓慢上升, 之后便呈下降趋势, 并在整个实验周期内保持在 7.82~8.59, 对上覆水 pH 值的影响远小于 CPS60 复合材料和 CaO_2 粉末.

由图 10(b) 可知, 无外加材料时, 上覆水的 $\rho(\text{DO})$ 较为稳定, 其平均值约为 $2.93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于实验组. 采用 CaO_2 等材料覆盖后, 由于 CaO_2 与水反应释氧, 各实验组上覆水中 DO 浓度大幅上升. 其

中, CaO_2 组上覆水的 DO 浓度增幅最为明显, 实验开展 7 d 时 $\rho(\text{DO})$ 可急剧增加至 $10.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 之后再逐步降低至 $6.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. CPS60 复合材料组上覆水的 DO 浓度变化趋势与 CaO_2 组较为相似, 但由于其存在更低的 CaO_2 比例, 其上覆水中 $\rho(\text{DO})$ 最高可达 $9.42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 不同于两种粉末材料, CPS60@SA/Ca 与 CPS60@SA/La 缓释凝胶组中上覆水的 DO 浓度先缓慢上升, 再稳定维持在较高水平. 本实验开始第 21 d 后, 两个凝胶组上覆水的 DO 浓度均反超 CaO_2 与 CPS60 复合材料组, 保持如此稳定的有氧环境可能有利于底泥及各微生物等对磷的保留和吸附. 以上结果表明, SA 的包埋作用可使 CaO_2 与水的接触过程减慢, 进而降低释氧速率, 形成 DO 缓释效应, 这与殷瑶等^[44]和方兴斌^[45]的研究结论一致. 这表明 CPS60@SA/Ca 与 CPS60@SA/La 的应用可减少材料投加对上覆水环境或底泥微环境的影响或冲击.

本实验过程中, 上覆水 DIP 浓度的变化如图 11 (a) 所示. 从中可知, 在 CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca、CPS60@SA/La 和 CaO_2 粉末覆盖下, 上覆水的 DIP 浓度均低于对照组且保持在稳定水平. 其中, CaO_2 实验组上覆水中 DIP 浓度下降最快, 残余磷浓度最低, 除磷效果最为显著, 但自第 21 d 起其 DIP 浓度有上升趋势; 其次为 CPS60 复合材料、CPS60@SA/La 和 CPS60@SA/Ca 缓释凝胶. 由于复合材料中所含 CaO_2 比例降低, 且 SA 包埋减少了 CaO_2 与水的接触面积, 可观察到复合材料组中上覆水中 DIP 浓度下降的速率更为缓慢. 自第 18 d 起, CPS60@SA/Ca 组的 $\rho(\text{DIP})$ 维持在 $0.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 而 CPS60@SA/La 组 DIP 浓度在实验周期结束前仍能继续稳定下降, 可能原因为镧离子对磷酸盐具有更强的亲和力, 上覆水中的磷酸盐可通过静电吸引、表面沉淀和络合作用等与 CPS60@SA/La 中的活性位点相结合, 并固定在其表

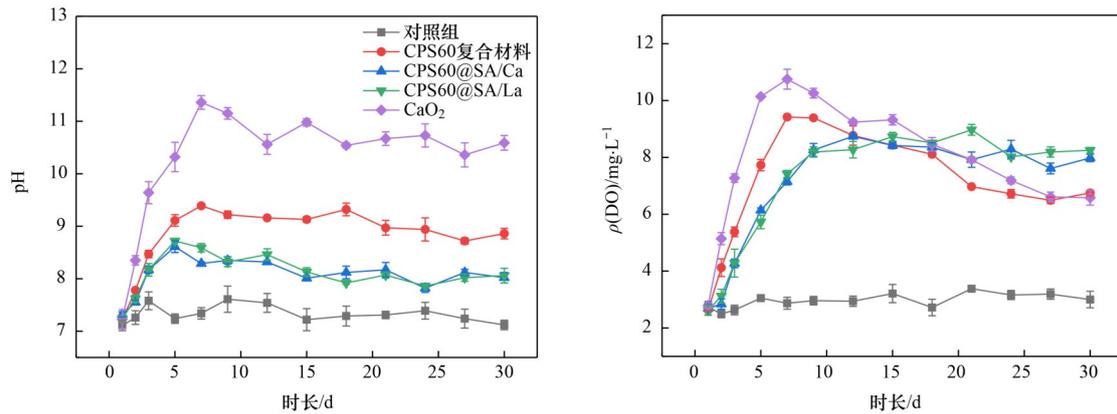


图 10 CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca、CPS60@SA/La、CaO₂ 与对照组中上覆水 pH 和 DO 变化情况对比

Fig. 10 Variations in pH and DO levels in overlying water capped with CaO₂, CPS60, CPS60@SA/Ca, and CPS60@SA/La composites

面, 增加了对磷的去除潜力.

由图 11(b)可知, 在 CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca、CPS60@SA/La 和 CaO₂ 粉末覆盖下间隙水中的 DIP 浓度变化. 在实验周期中, CPS60@SA/Ca 实验组间隙水中的 $\rho(\text{DIP})$ 在 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 在第 18 d 时呈现缓慢上升的趋势, CPS60@SA/La 实验组间隙水中的 $\rho(\text{DIP})$ 在 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 基本维持稳定. 而 CaO₂ 实验组和 CPS60 复合材料实验组中间隙水中的 DIP 不断上升, CaO₂ 实验组上升速率明显高于 CPS60 复合材料实验组与对照组. CaO₂ 实验组间隙水 DIP 的

急速增加是因为 CaO₂ 氧化性较强, 将沉积物中固定的一部分有机磷或聚磷酸盐转化为正磷酸盐, 但吸附位点不足, 导致部分磷被释放到上覆水中, 而 CPS60 复合材料实验组因为 CaO₂ 被负载在海泡石表面后 CPS60 复合材料吸附位点增加, 有利于 CaO₂ 对磷酸盐的去除. CPS60@SA/Ca 和 CPS60@SA/La 使上覆水处于好氧环境利于吸附剂吸附磷, 底泥表面被氧化, 且 CPS60@SA/La 中镧位点对磷具有较高的亲和力, 能对磷酸盐产生固定作用, 使缓释凝胶对磷的吸附效果更稳定.

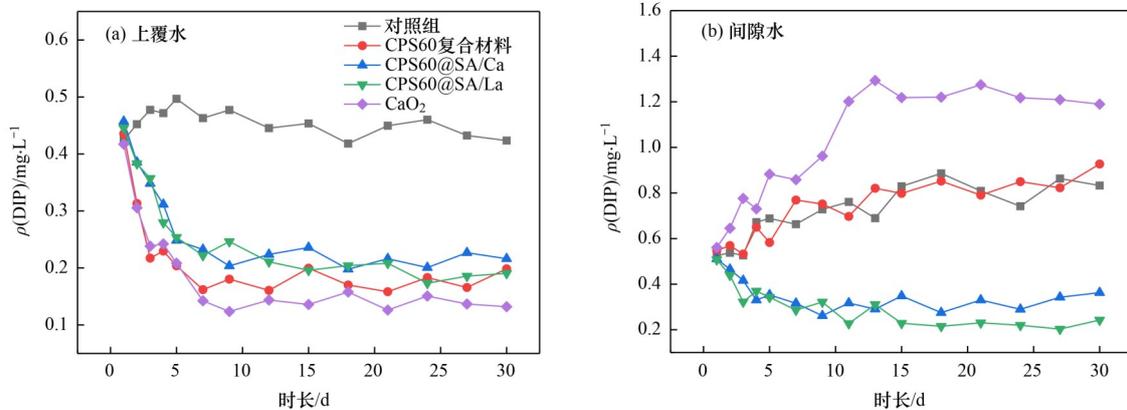


图 11 CPS60 复合材料、CPS60@SA/Ca、CPS60@SA/La 与 CaO₂ 覆盖下上覆水和间隙水中 DIP 浓度变化趋势

Fig. 11 DIP in overlying water and pore water with CPS60 composite, CPS60@SA/Ca, CPS60@SA/La, CaO₂, and control

3 结论

以镧离子交联海藻酸钠包覆载纳米 CaO₂ 海泡石制备的 CPS60@SA/La 复合材料, 兼具缓慢释氧和高效除磷的性能. 其可通过物理吸附及化学吸附共同作用高效去除水中的磷酸盐, 去除过程中, CaO₂ 和镧位点是主要的吸附中心, Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的共存对 CPS 缓释凝胶除磷效果的影响不大, 而 F⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 和 HA 可明显抑制所制凝胶对磷的去除, 高 pH 条件可造成 CPS60@SA/La 对磷的去除效

率降低. 在实际河道水体修复中, 采用 CPS60@SA/La 进行覆盖时, 其对上覆水和间隙水中的磷酸盐均有良好去除效果, 弥补了纯 CaO₂ 粉末吸附能力不足的缺陷. 修复过程中, CPS60@SA/La 可持久地提供氧气, 使上覆水 DO 含量维持在较高水平, 保证上覆水-底泥微界面呈好氧状态, 对抑制底泥磷的二次释放有明显作用. 综上, CPS60@SA/La 复合材料可为富营养化水体的治理提供一种新的选择.

参考文献:

- [1] Lewis Jr W M, Wurtsbaugh W A, Paerl H W. Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication

- of inland waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(24): 10300-10305.
- [2] 夏德春, 郑翔, 吕树光, 等. 复配缓释凝胶吸附处理剂的制备及其除磷释氧性能[J]. *水利水电科技进展*, 2021, **41**(1): 41-48.
- Xia D C, Zheng X, Lv S G, *et al.* Preparation of composite slow-release gel agent and its performance on phosphorus removal and oxygen release[J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2021, **41**(1): 41-48.
- [3] Yin H B, Wang J F, Zhang R Y, *et al.* Performance of physical and chemical methods in the co-reduction of internal phosphorus and nitrogen loading from the sediment of a black odorous river[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **663**: 68-77.
- [4] Chen M S, Cui J Z, Lin J, *et al.* Successful control of internal phosphorus loading after sediment dredging for 6 years: a field assessment using high-resolution sampling techniques[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **616-617**: 927-936.
- [5] 陈舒蕾, 唐雨, 刘冬妹, 等. 曝气及生物制剂对营养化湖水净化实验研究[J]. *山东化工*, 2019, **48**(22): 265-267, 270.
- Chen S L, Tang Y, Liu D M, *et al.* Experimental study on purification of nutrient lake water by aeration and biological agents[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, **48**(22): 265-267, 270.
- [6] 夏红霞, 朱启红. 自动供氧型湿地系统除磷效果研究[J]. *西南农业学报*, 2015, **28**(2): 805-808.
- Xia H X, Zhu Q H. Study on phosphorus removal efficiency of self-aeration constructed wetlands [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2015, **28**(2): 805-808.
- [7] 周真明, 黄廷林, 苑宝玲. 生物沸石薄层覆盖削减富营养化水体磷负荷[J]. *湖泊科学*, 2016, **28**(4): 726-733.
- Zhou Z M, Huang T L, Yuan B L, *et al.* Biozeolite thin-layer capping for reducing the phosphorus load in eutrophic water body [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016, **28**(4): 726-733.
- [8] 徐硕, 夏夜, 邹本东, 等. 镧铝复合改性膨润土的制备及其对磷酸盐吸附性能的研究[J]. *稀土*, 2023, **44**(1): 198-206.
- Xu S, Xia Y, Zou B D, *et al.* Preparation and phosphate adsorption performance of lanthanum aluminum composite modified bentonite [J]. *Chinese Rare Earths*, 2023, **44**(1): 198-206.
- [9] 周彦波, 王英秀, 周振华, 等. 过氧化钙缓释氧剂的制备及其释氧特性研究[J]. *中国给水排水*, 2012, **28**(7): 64-67.
- Zhou Y B, Wang Y X, Zhou Z H, *et al.* Preparation and oxygen release properties of calcium peroxide-based oxygen slow-release composite[J]. *China Water & Wastewater*, 2012, **28**(7): 64-67.
- [10] 徐柳, 邹炎, 王可心, 等. 海泡石负载纳米铁去除水中三氯乙烯实验研究[J]. *水处理技术*, 2018, **44**(3): 45-48.
- Xu L, Zou Y, Wang K X, *et al.* Experimental study on removal of TCE in water by S-NVZI [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, **44**(3): 45-48.
- [11] Wang B L, Zheng S B, Huang Z K, *et al.* Fabrication of H₂O₂ slow-releasing composites for simultaneous *Microcystis* mitigation and phosphate immobilization [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **798**, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.149164.
- [12] 张克峰, 梁玉龙, 李兴国, 等. 海藻酸钠负载纳米零价铁材料的制备及其对Cr(VI)的去除[J]. *水处理技术*, 2023, **49**(2): 70-74, 80.
- Zhang K F, Liang Y L, Li X G, *et al.* Preparation of Nano-Zero-Valent iron supported by sodium alginate and its removal of Cr(VI) [J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, **49**(2): 70-74, 80.
- [13] 石稳民, 付有为, 许智, 等. 镧负载多孔陶粒用于低浓度含磷废水的处理[J]. *环境科学与技术*, 2018, **41**(11): 110-114.
- Shi W M, Fu Y W, Xu Z, *et al.* Treatment of wastewater containing low concentration of phosphate by lanthanum doped porous ceramics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **41**(11): 110-114.
- [14] Wang B, Zhang W, Li L, *et al.* Novel talc encapsulated lanthanum alginate hydrogel for efficient phosphate adsorption and fixation[J]. *Chemosphere*, 2020, **256**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127124.
- [15] 靳苏皖, 牛维亚, 张玲, 等. 镧氧化物/膨胀石墨复合吸附剂的制备、除磷性能及机理[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2021, **27**(4): 686-695.
- Jin S W, Niu W Y, Zhang L, *et al.* Preparation, phosphorus removal performance and mechanism of lanthanum oxide/expanded graphite composite adsorbents [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2021, **27**(4): 686-695.
- [16] Shan S J, Chen Z H, Yuen Koh K, *et al.* Development and application of lanthanum peroxide loaded sepiolite nanocomposites for simultaneous removal of phosphate and inhibition of cyanobacteria growth[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **624**: 691-703.
- [17] 陈晨, 赵东华, 邢思阳, 等. PVA/CaO₂底泥原位修复材料的制备及其应用[J]. *环境科学与技术*, 2022, **45**(2): 112-120.
- Chen C, Zhao D H, Xing S Y, *et al.* Preparation of PVA/CaO₂ and its application to in-situ bottom mud remediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **45**(2): 112-120.
- [18] Keliri E, Adamou P, Efstathiou N, *et al.* Calcium peroxide (CaO₂) granules enclosed in fabrics as an alternative H₂O₂ delivery system to combat *Microcystis* sp. [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, **11**, doi: 10.1016/j.cej.2022.100318.
- [19] 傅明连, 郑君龙, 薛丽贞. 壳聚糖/海藻酸钠复合絮凝剂的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(11): 6486-6490.
- Fu M L, Zheng J L, Xue L Z. Adsorption performance of chitosan and sodium alginate composite flocculant [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(11): 6486-6490.
- [20] 宋志伟, 卿卓霖, 钱锋, 等. 海藻酸钠/钙/钙水凝胶的制备及其对磷的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(3): 151-161.
- Song Z W, Qing Z L, Qian F, *et al.* Preparation of sodium alginate/zirconium@calcium hydrogel and its sorption behavior to phosphate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(3): 151-161.
- [21] 汪云云. 镧基复合材料的制备及其选择性水体除磷/磷的性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
- Wang Y Y. Preparation of lanthanum based composites and application of selective phosphorus/phosphine removal from water [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2022.
- [22] 于生慧, 王翼远, 王艳, 等. 海泡石改性制备磁性纳米复合材料对Pb(II)去除的研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2023, **41**(3): 20-28, 36.
- Yu S H, Wang Y Y, Wang Y, *et al.* Study on removal ability to Pb(II) of magnetic nanocomposite derived from sepiolite [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2023, **41**(3): 20-28, 36.
- [23] 梁伟夏, 林香凤. 基于正交实验的KOH改性海泡石纤维对亚甲基蓝吸附性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2023, **35**(5): 1162-1169.
- Liang W X, Lin X F. Methylene blue adsorption properties of sepiolite fiber modified by KOH based on orthogonal experiment [J]. *Chemical Research and Application*, 2023, **35**(5): 1162-1169.
- [24] 吕婕, 李北罡. 磁性La-Al双离子交联SA聚合物凝胶球的制备及吸附性能[J]. *稀土*, 2023, **44**(2): 24-37.
- Lv J, Li B G. Preparation and adsorption properties of magnetic La-

- Al double Ion-crosslinked SA polymer gel spheres [J]. Chinese Rare Earths, 2023, **44**(2): 24-37.
- [25] 杨学子, 刘玉忠. 粉煤灰陶粒对水体中磷的吸附性能研究[J]. 环境生态学, 2022, **4**(11): 103-107, 114.
Yang X Z, Liu Y Z. Study on the adsorption properties of fly ash ceramsite for phosphorus in water [J]. Environmental Ecology, 2022, **4**(11): 103-107, 114.
- [26] 王波, 唐勇, 杨景龙, 等. 镧-钙双金属凝胶微球对水中低磷含量的去除性能[J]. 水处理技术, 2021, **47**(4): 86-90, 105.
Wang B, Tang Y, Yang J L, *et al.* Removal performance of low content phosphorus in water by lanthanum-calcium bimetallic gel microspheres[J]. Technology of Water Treatment, 2021, **47**(4): 86-90, 105.
- [27] Zeglinski J, Piotrowski G P, Piękos R. A study of interaction between hydrogen peroxide and silica gel by FTIR spectroscopy and quantum chemistry[J]. Journal of Molecular Structure, 2006, **794** (1-3): 83-91.
- [28] 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.
- [29] 吴华威. 碳酸镧除磷剂的制备及其吸附性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
Wu H W. Preparation of lanthanum carbonate adsorbents and studies of their phosphate removal performances [D], Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [30] 赵亚丽, 宋永会, 钱锋, 等. 不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(5): 1755-1760.
Zhao Y L, Song Y H, Qian F, *et al.* Effect of carbonate on calcium phosphate precipitation at different Ca/P ratios for phosphorus recovery[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(5): 1755-1760.
- [31] Chen N, Feng C P, Zhang Z Y, *et al.* Preparation and characterization of lanthanum (III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, **43**(5): 783-789.
- [32] Lin Y, Sheng X, Dong Y H, *et al.* Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH [J]. Desalination, 2012, **289**: 66-71.
- [33] Ahmed S, Lo I M C. Phosphate removal from river water using a highly efficient magnetically recyclable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{La}(\text{OH})_3$ nanocomposite [J]. Chemosphere, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128118.
- [34] Haghseresht F, Wang S B, Do D D. A novel lanthanum-modified bentonite, phoslock, for phosphate removal from wastewaters [J]. Applied Clay Science, 2009, **46**(4): 369-375.
- [35] Lei Y, Song B N, Van Der Weijden R D, *et al.* Electrochemical induced calcium phosphate precipitation: Importance of local pH [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(19): 11156-11164.
- [36] Yin C, Huang Q L, Zhu G P, *et al.* High-performance lanthanum-based metal-organic framework with ligand tuning of the microstructures for removal of fluoride from water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **607**: 1762-1775.
- [37] 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.
- [38] Zhang X T, Sun F L, He J J, *et al.* Robust phosphate capture over inorganic adsorbents derived from lanthanum metal organic frameworks [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **326**: 1086-1094.
- [39] 卞晓彤. Y型分子筛负载氢氧化镧对水中氟离子的吸附性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [40] 许润, 石程好, 唐倩, 等. 氢氧化镧改性介孔稻壳生物炭除磷性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1834-1841.
Xu R, Shi C H, Tang Q, *et al.* Phosphate removal using rice husk Biochars modified with lanthanum hydroxide [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1834-1841.
- [41] 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 CaO_2 -loaded magnetic diatomite [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 792-800.
- [42] 张欣桐. 镧基吸附剂高效除磷及对水质生物稳定性控制效能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
Zhang X T. Lanthanum-based adsorbent for highly efficient removal of phosphate and its effect on the biological stability of water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [43] 黄筹. 锌基 ZIFs 材料吸附废水中磷酸盐的性能及机理研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [44] 殷瑶, 朱煜. 过氧化钙缓释氧颗粒的制备及缓释氧过程调控 [J]. 净水技术, 2019, **38**(S1): 199-203.
Yin Y, Zhu Y. Preparation of calcium peroxide-based oxygen slow-releasing granules and regulation of oxygen slow-releasing process [J]. Water Purification Technology, 2019, **38**(S1): 199-203.
- [45] 方兴斌. CaO_2 缓释剂释氧性能及对底泥有机质去除效果研究 [J]. 广州化工, 2019, **47**(8): 47-49.
Fang X B. Study on oxygen release performance of CaO_2 slow oxygen release agent and its effect on removal of organic matter from sediment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, **47**(8): 47-49.

CONTENTS

Spatio-temporal Evolution, Dynamic Transition, and Convergence Trend of Urban Carbon Emission Intensity in China	YANG Qing-ke, WANG Lei, ZHU Gao-li, <i>et al.</i> (1869)
Spatio-temporal Evolution and Trend Prediction of Transport Carbon Emission Efficiency	ZHENG Yan, JIANG Xue-mei, XIAO Yu-jie (1879)
Research on Carbon Emission Decoupling Factors Based on STIRPAT Model and LMDI Decomposition	ZHANG Jiang-yan (1888)
Carbon Peak Pathways of Industrial Parks Based on the LEAP Model: A Case Study of a National Development Zone in Nanjing	LI Hui-peng, LI Li, YIN Yin, <i>et al.</i> (1898)
Accounting and Analysis of Carbon Emissions in Universities: A Case Study of Beijing A University	CAO Rui, FENG Li, ZHANG Li-qiu (1907)
Synergy Effects and Driving Factors of Pollution and Carbon Emission Reduction in Manufacturing Industry in Beijing	YU Shan, HAN Yu-hua, MU Jie, <i>et al.</i> (1917)
Carbon Emissions Trading Prices and Total Factor Productivity: Evidence from China	WU Xue-ping (1926)
Analysis of Spatio-temporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and PM ₁₀ in Chinese Cities	LI Jiang-su, DUAN Liang-rong, ZHANG Tian-jiao (1938)
Spatial-temporal Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and Ozone in the Border Area of Jiangsu, Anhui, Shandong, and Henan from 2017 to 2021	CHEN Wei, XU Xue-zhe, LIU Wen-qing (1950)
Analysis of the Characteristics and Causes of PM _{2.5} and O ₃ Pollution in Xi'an During the Epidemic Lockdown Period	YUAN Xiao-hong, ZHANG Qiang, LI Qi, <i>et al.</i> (1963)
PM _{2.5} Chemical Composition and Spatial Variability in the Five Cities of Southern Jiangsu During Fall and Winter	FENG Wei, DING Feng, SHANG Yue, <i>et al.</i> (1975)
Source Apportionment of Fine Particles in Xianning, Hubei	LUO Yi, ZHU Kuan-guang, CHEN Pu-long, <i>et al.</i> (1983)
Spillover Benefits of Ammonia Emission Reduction in Xingtai Area to the Improvement of Atmospheric PM _{2.5} Concentration in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	BIAN Ze-jun, WEN Chao-yu, LANG Jian-lei, <i>et al.</i> (1994)
Characteristics, Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, ZHU Yao, CAO Ting, <i>et al.</i> (2003)
Composition Characteristics of Typical VOCs Sources in the Highland City of Lhasa	GUO Shu-zheng, YE Chun-xiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (2011)
VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment in Typical Industrial Parks in Beijing: Environmental Impact of High and New Technology Industries	WANG Jie, YAO Zhen, WANG Min-yan, <i>et al.</i> (2019)
Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in the Chengdu Plain Under the Influence of High Temperature Extremes	LEI Li-juan, ZHANG Yi, LUO Yi-na, <i>et al.</i> (2028)
Presence, Behavior, and Risk of Antiviral Drugs in the Aqueous Environment	GE Lin-ke, LI Xuan-yan, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (2039)
Spatio-temporal Variation and Probability Health Risk of Heavy Metals in Surface Water of Xiaolangdi Reservoir in the Yellow River	WANG Liang, DENG Xue-jiao, WANG Xiao-lei, <i>et al.</i> (2054)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Strontium Enrichment of the Duoqu River Basin in Eastern Xizang	LI Jing-jie, LIAN Sheng, WANG Ming-guo, <i>et al.</i> (2067)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Its Moisture Sources in the Inland Regions of Northwest China	ZHANG Yan-yan, XIN Cun-lin, GUO Xiao-yan, <i>et al.</i> (2080)
Recharge Source and Evolution Process of Karst Groundwater in Tai'an Urban Area Based on Hydrochemistry and Hydrogen and Oxygen Isotopes	MENG Ling-hua (2096)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors of Surface Water and Groundwater in the Mountainous Area of Danjiang River Basin	ZHANG Zi-yan, FU Yong-peng, WANG Ning-tao, <i>et al.</i> (2107)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Yuanyangchi Irrigation Area, Jinta Basin	WANG Xiao-yan, HAN Shuang-bao, ZHANG Meng-nan, <i>et al.</i> (2118)
Hydrochemical Characteristics and Health Risk Assessment of Shallow Groundwater in the Plain Zone of Deyang City	LIU Nan, CHEN Meng, GAO Dong-dong, <i>et al.</i> (2129)
Spatial and Temporal Distribution of Microplastics in the Sediments of Typical Urban River Network	XU Wan-lu, FAN Yi-fan, QIAN Xin (2142)
Construction of Nitrogen Emission Inventory at Sub-basin Scale and Analysis of Key Sources in Fuxian Lake Watershed	WANG Yan-jie, LIANG Qi-bin, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (2150)
Preparation of Lanthanum Crosslinked Calcium Peroxide/Sepiolite/Sodium Alginate Composite Hydrogels and Their Elimination Performance for Endogenous Phosphorus	QU Si-tong, SHAN Su-jie, WANG Chong-ming, <i>et al.</i> (2160)
Formation Mechanism, Structural Characteristics of Ultrafine Mineral Particles, and Their Environmental Effects	LIU Zhen-hai, ZHANG Zhan-hua, YUAN Yu-xin, <i>et al.</i> (2171)
Research Progress in Application of Biochar-immobilized Bacteria Composites in Environmental Remediation	SUN Shu-yu, HUANG Meng-xin, KONG Qiang, <i>et al.</i> (2185)
Effect of Microplastics on Ammonia Nitrogen Adsorption by Zeolite in Water and Its Mechanism	LIAN Jian-jun, XIE Shi-ting, WU Pei, <i>et al.</i> (2195)
Mechanism of Ultraviolet Aging Effect on the Adsorption of Ciprofloxacin by Nano-biochar	MA Feng-feng, XUE Zhi-yi, ZHAO Bao-wei (2203)
Response of Phytoplankton Communities and Environmental Factors Under the Influence of Land Use in the Wuding River Basin	GUO Shan-song, HU En, DING Yi-tong, <i>et al.</i> (2211)
Bacterial Community Diversity and Functional Gene Abundance of Culturable Bacteria in the Wetland of Poyang Lake	YU Jiang, WANG Chun, LONG Yong, <i>et al.</i> (2223)
Bacterial Community Structure and Its Relationship with Heavy Metals in Sediments of Diannong River	LIU Shuang-yu, MENG Jun-jie, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i> (2233)
Impacts of Treated Wastewater on Bacterial and Fungal Microbial Communities in Receiving Rivers	GUO You-shun, YU Zhong, HAO Wen-bin, <i>et al.</i> (2246)
Metagenomics Reveals the Characteristics and Functions of Bacterial Community in the Advanced Wastewater Treatment Process	HU Jian-shuang, WANG Yan, ZHOU Zheng, <i>et al.</i> (2259)
Spatio-temporal Characteristics of Habitat Quality and Natural-human Driven Mechanism in Dabie Mountain Area	ZHENG Ya-ping, ZHANG Jun-hua, TIAN Hui-wen, <i>et al.</i> (2268)
Hyperspectral Inversion of Soil Organic Matter Content Based on Continuous Wavelet Transform, SHAP, and XGBoost	YE Miao, ZHU Lin, LIU Xu-dong, <i>et al.</i> (2280)
Effects of Straw Retention, Film Mulching, and Nitrogen Input on Soil Quality in Dryland Wheat Field	YE Zi-zhuang, WANG Song-yan, LU Xiao, <i>et al.</i> (2292)
Effects of Long-term Application of Organic Fertilizer on the Occurrence and Migration Characteristics of Soil Microplastics	WANG Chang-yuan, MA Xiao-chi, GUO De-jie, <i>et al.</i> (2304)
Effect of Different Soil Salinities on N ₂ O Emission: A Meta-analysis	HUANG Yi-hua, SHE Dong-li, SHI Zhen-qi, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Prediction of Carbon Storage Based on Land Use/Land Cover Dynamics in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	ZHENG Hui-ling, ZHENG Hui-feng (2321)
Simulation of Temporal and Spatial Changes in Ecosystem Carbon Storage in Funiu Mountains Based on InVEST Model	ZHANG Zhe, SHI Zhen-qin, ZHU Wen-bo, <i>et al.</i> (2332)
Relationship Between Microbial Nutrient Limitation and Soil Organic Carbon Fraction During Shelterbelts Construction	XU Feng-jing, HUANG Yi-mei, HUANG Qian, <i>et al.</i> (2342)
Characteristics and Driving Forces of Organic Carbon Mineralization in Brown Soil with Long-term Straw Returning	ZHAO Yu-hang, YIN Hao-kai, HU Xue-chun, <i>et al.</i> (2353)
Effects of Winter Green Manure Mulching on Soil Aggregates, Organic Carbon, and AMF Diversity	LU Ze-rang, CHEN Jia-yan, LI Zhi-xian, <i>et al.</i> (2363)
Spatial and Temporal Distribution of Nitrogen in the Liaohe River Basin and Its Responses to Land Use and Rainfall	ZHOU Bo, LI Xiao-guang, TONG Si-chen, <i>et al.</i> (2373)
Nitrous Oxide Emissions from Ponds in Typical Agricultural Catchment with Intensive Agricultural Activity	ZHANG Xin-yue, XIAO Qi-tao, XIE Hui, <i>et al.</i> (2385)
Effects of Biochar Combined with Different Types of Nitrogen Fertilizers on Denitrification Bacteria Community in Vegetable Soil	LIU Xiao-wan, LIU Xing-ren, GAO Shang-jie, <i>et al.</i> (2394)
Investigation of Soil Microbial Characteristics During Stand Development in <i>Pinus tabulaeformis</i> Forest in Taiyue Mountain	MA Yi-shu, CAO Ya-xin, NIU Min, <i>et al.</i> (2406)
Simulation of Heavy Metal Content in Soil Based on Sparse Sample Sites	ZHANG Jia-qi, PAN Yu-chun, GAO Shi-chen, <i>et al.</i> (2417)
Identification Priority Source of Heavy Metal Pollution in Greenspace Soils Based on Source-specific Ecological and Human Health Risk Analysis in the Yellow River Custom Tourist Line of Lanzhou	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (2428)
Heavy Metal Accumulation and Assessment of Potential Ecological Risk Caused by Soil pH Changes in Different Types of Purple Soils in Southwest China	ZHANG Hai-lin, ZHANG Yu, WANG Ding, <i>et al.</i> (2440)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Arable Land Around an Iron Ore Mining Area in Chongqing	LIAO Ze-yuan, LI Jie-qin, SHEN Zhi-jie, <i>et al.</i> (2450)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around Metal Mines	WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (2461)
Effect of Red Mud-based Nano Zero-valent Iron on Remediation of Polymetallic Contaminated Soil	LIU Long-yu, YANG Shi-li, ZHAO Huang-shi-yu, <i>et al.</i> (2474)
Effects of Zinc Application on Cadmium Accumulation in Alkaline Soil-Wheat Seedling Systems	ZHANG Yao, WANG Tian-qi, NIU Shuo, <i>et al.</i> (2480)