

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析	陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)
中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单	刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)
基于长时间序列的北京 PM _{2.5} 浓度日变化及气象条件影响分析	苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)
2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征	
程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)	
抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析	
周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)	
成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征	蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)
嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析	
沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翥 (2871)	
泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析	张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)
城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例	李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)
桂林市酸雨变化特征及来源分析	郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)
农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH ₃ 和N ₂ O)减排效果比较:以夏玉米季为例	范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)
青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO ₂ 、CH ₄ 和N ₂ O通量的观测	吴建国,周巧富 (2914)
三峡库区香溪河秋末至中冬CO ₂ 和CH ₄ 分压特征分析	张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)
气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析	张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)
三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例	
吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)	
入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例	项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)
库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例	王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)
农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析	李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)
农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究	李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)
三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨	
柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)	
重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究	刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)
深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究	崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)
柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价	卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)
北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析	陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)
昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义	王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)
甯醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示	廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)
漳沱河冲洪积扇地下水中酚酸酯的污染现状与分布特征	昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,肖晋翠 (3041)
雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)
Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制	张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)
Ce ³⁺ 与Cu ²⁺ 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究	张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)
Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究	丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073)
石墨烯-TiO ₂ 光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解	徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)
单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制	阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)
硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性	马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)
膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能	刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)
ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水	吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)
活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探	李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)
低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动	顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)
超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能	马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)
活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响	何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)
山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估	
王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)	
电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征	赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)
我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究	冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)
流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征	李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)
聚羧基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 的吸附特性	朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)
新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价	王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)
纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附	朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)
鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性	
张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)	
不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响	景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)
中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究	王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)
贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响	林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)
不同氨水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响	吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)
《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)	

Zn 系 LDHs 覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制

张翔凌, 黄华玲, 郭露, 陈巧珍, 阮聪颖, 冷玉洁

(武汉理工大学土木工程与建筑学院, 武汉 430070)

摘要: 选择 Zn 系层状双金属氢氧化物(LDHs), 采用水热-共沉淀法合成 3 种不同类型的 Zn-LDHs(FeZn-LDHs、CoZn-LDHs 和 AlZn-LDHs) 并覆膜于常用人工湿地沸石基质表面; 利用模拟垂直流人工湿地小试系统, 对原始沸石及 3 种 Zn-LDHs 覆膜改性沸石基质进行除磷净化实验、等温吸附-解吸实验以及动力学吸附实验, 通过上述实验对以 Zn-LDHs 覆膜改性沸石基质为代表的改性基质除磷机制进行研究. 结果表明, Zn-LDHs 覆膜改性沸石基质对磷素净化效果具有明显的提升功能, 其中以 FeZn-LDHs 覆膜改性基质尤为突出; 改性使基质的饱和吸附容量得以提高, 增强了基质对磷酸盐的解吸性能, 并使沸石基质对磷酸盐的主要吸附类型由物理吸附向化学吸附转换; 通过对沸石基质类型及其改性方式的合理选择, 可达到利用沸石人工湿地强化除磷以高效净化富营养化水体的目的.

关键词: 人工湿地; 沸石; Zn-LDHs; 覆膜改性; 除磷机制

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3058-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.08.029

Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands

ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, CHEN Qiao-zhen, RUAN Chong-ying, LENG Yu-jie

(School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Zn-Layered double hydroxides (LDHs) were selected to carry out the experiment in present work based on the previous research results. According to the co-precipitation method, three kinds of different Zn-LDHs (FeZn-LDHs, CoZn-LDHs and AlZn-LDHs) were synthesized by ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , and CoCl_3 solution in alkaline conditions and Zn-LDHs were in-situ coated on the surface of natural zeolites. With the filling of the natural and three kinds of Zn-LDHs modified zeolites in the columns, test experiments were conducted to study the removal performance of phosphorus in vertical-flow constructed wetlands. The results showed that: compared with the natural zeolites, the removal rates of phosphorus by the three kinds of Zn-modified zeolites were greatly improved, especially for FeZn-LDHs. Moreover, the maximum adsorption capacity and the desorbed performance of phosphate were enhanced by the Zn-LDHs coated modification. The adsorption type of phosphate was converted from physical adsorption to chemical adsorption. Through reasonable selection of the type of zeolite and the method of modification, Zn-LDHs modified zeolites could be used to enhance the removal of nitrogen and phosphorus for the eutrophic water.

Key words: constructed wetlands; zeolites; Zn-LDHs; coated modification; mechanism of phosphorus removal

工业废水、农用化肥、生活污水及家畜禽类粪便排放导致的水体氮磷等营养物质过剩, 是藻类等水生生物大量暴发生长繁殖产生水体富营养化的主要因素之一; 有研究表明, 只有在磷含量充足的情况下, 氮才有可能成为控制藻类生长的决定因素^[1]. 人工湿地技术作为污水除磷廉价而有效的技术^[2], 其基质在磷素污染物净化方面起着重要的作用. 近十余年国内外学者开展了众多研究^[3~12]以寻找高效净化磷素的天然基质, 如沸石、无烟煤、陶粒、石灰石、废砖块、黄铁矿-石灰石、砾石、海蛎壳、火山岩、海沙、钢渣等. 其中, 沸石是一种具有硅铝酸盐骨架结构的物质, 其内部含有可用于交换阳离子的通道以及空洞, 因此沸石表现出良好的氨氮净化效果^[13,14], 但其除磷效果却难以得到进一步的提升.

阴离子型层状双羟基氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs), 是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间填充可交换阴离子所构成的层柱状化合物, 具有层间阴离子可交换性等特点^[15~17]; 其较大的比表面积以及具有比阴离子交换树脂更高的离子交换能力, 近年来已广泛应用于复合材料、催化、环境治理、污水处理等领域^[18~24], 特别是针对主要以阴离子形态存在的水体污染物的净化. 但由于 LDHs 单体粉末状的形态, 将其应用于人工湿地吸附水体污染物, 将面临颗粒小、比重低以及后期难

收稿日期: 2016-01-26; 修订日期: 2016-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(31270573, 31400435, 21476179); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-13-0942)

作者简介: 张翔凌(1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制工程、水环境生态修复, E-mail: ZXLC@126.com

以实现固液分离等问题,因此可考虑将其覆膜于沸石基质表面以发挥其功能,增强沸石基质对磷素的去除效果,提高沸石基质的除磷脱氮功能。

在前期研究成果的基础上^[25, 26],本实验筛选了 Zn 系 LDHs,采用 3 种 3 价金属化合物与 ZnCl₂ 合成 3 种 Zn-LDHs,以沸石基质为基体进行覆膜改性,利用模拟垂直流人工湿地基质实验柱进行磷素去除的净化实验,并对改性前后基质进行等温吸附实验、解吸实验以及动力学吸附实验,揭示了改性基质增强除磷效果的作用机制,通过有针对性和选择性的

LDHs 覆膜改性方式,以期为强化垂直流人工湿地除磷效果的目的提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 改性实验方法

1.1.1 原始沸石基质

进行改性实验、吸附实验及除磷净化实验的沸石基质均为球形颗粒状,经粗筛后的原始沸石基质粒径为 1.0 ~ 3.0 mm; 基质主要特性参数如表 1 所示。

表 1 原始沸石基质特性参数

Table 1 Characteristic parameters of natural zeolites					
项目	平均粒径/mm	真密度/g·cm ⁻³	堆积密度/g·cm ⁻³	孔隙率/%	BET 比表面积/m ² ·g ⁻¹
原始沸石	1.0 ~ 3.0	1.961	1.042	25.340	7.120

1.1.2 改性药剂

氯化锌(AR)、六水合氯化钴(AR)、六水合氯化铁(AR)、六水合氯化铝(AR)和氢氧化钠(AR)采购自国药集团化学试剂有限公司。

1.1.3 基质改性实验方法

Zn-LDHs (FeZn-LDHs、 CoZn-LDHs、 AlZn-LDHs)改性沸石采用碱性条件下水热-共沉淀的方法制备。以制备 FeZn-LDHs 改性沸石为例,将按二价与三价金属元素量比为 2:1 配置的 ZnCl₂ 溶液和 FeCl₃ 溶液同时加入到装有洗净沸石的 1 L 蒸馏水中,加热使水温恒定至 80℃,并不断加入 25% NaOH 将溶液 pH 维持在 11 ~ 12; 持续均匀搅拌 4 h 后取出基质混合物以 1 000 ~ 1 500 r·min⁻¹ 离心分离 10 min; 而后用去离子水将基质洗净至清洗水呈中性; 最后置于 100℃ 的烘箱烘干 16 h 后取出,即得 FeZn-LDHs 覆膜改性沸石基质。

1.1.4 LDHs 覆膜改性沸石的物化特性表征

基质化学成分: X 荧光光谱仪(XRFS, Axios, Panalytical. B. V, Holland); 基质表观特性: 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Zeiss Ultra Plus, Germany); 基质比表面积: 全自动比表面积及孔隙度分析仪(ASAP-2020, Micromeritics, USA)。

1.2 净化实验方法

1.2.1 净化实验装置

模拟垂直流人工湿地小试系统采用 4 根内径为 8 cm, 高度为 25 cm 的 PVC 基质柱, 分别装填 20 cm 的 FeZn-LDHs、 CoZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 改性沸石和原始沸石基质; 原水由管顶进入, 管底排出。

1.2.2 供试原水特性

净化实验中所用原水为武汉市某污水处理厂中途提升泵站粗格栅后出水。供试原水水质检测结果如表 2 所示。

表 2 供试混合原水水质指标/mg·L⁻¹

Table 2 Water quality indexes of test mixed raw waster/mg·L ⁻¹				
主要指标	pH	TP	TDP	SRP
质量浓度	6.800 ~ 7.360	2.149 ~ 3.178	1.663 ~ 2.614	1.376 ~ 1.752
平均值	7.160	2.735	2.111	1.606
标准偏差	0.170	0.388	0.407	0.107

1.2.3 净化实验运行管理方式

基质净化实验系统采用间歇运行方式,每个净化实验周期的水力负荷为 65 L·(m²·d)⁻¹,水力停留时间(HRT)为 24 h; 共进行 10 个净化实验周期。基质实验装置运行时间从 2015 年 3 月至 2015 年 10 月止,历时 8 个月。

1.2.4 净化实验分析指标及方法

水样 pH 值采用 pH 计(Sartorius, PB-10,

Germany)测得; 总磷及溶解性总磷采用过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法; 磷酸盐采用钼锑抗分光光度法^[27]。

1.3 沸石基质磷素吸附实验方法

1.3.1 等温吸附实验

分别对原始沸石及各种改性沸石基质进行基质磷素等温吸附实验: 将采用 KH₂PO₄ 标准溶液配置而成的不同质量浓度(0、1、2、4、8、16、32、64

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 磷溶液移取 100 mL 于 250 mL 具塞锥形瓶中,并同时分别加入 10 g 基质,在温度为 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,将锥形瓶置于恒温振荡器中振荡 24 h;静置、过滤后测定上清液中磷的质量浓度.根据其质量浓度的变化计算基质吸附磷素的数量,并绘制基质磷素吸附等温曲线.

1.3.2 解吸实验

用蒸馏水将上述等温吸附实验后的沸石基质洗涤 2~3 次,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,分别加入 50 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 50 mL $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,在温度为 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 、转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,置于恒温振荡器中振荡 24 h.振荡后静置、过滤,测定上清液中磷的质量浓度.

1.3.3 动力学吸附实验

将 10 g Zn-LDHs 覆膜改性沸石和原始沸石基质分别与 100 mL 初始质量浓度(以 P 计)为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 标准溶液混合后,置于 250 mL 具塞锥形瓶中;在设置的一系列时间点下,将其置于温度为 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,转速为 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡

器中振荡.振荡后静置、过滤,测定上清液中磷的质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 Zn-LDHs 改性沸石的覆膜表征

分别利用 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜和 Axios advanced X 射线荧光光谱仪对原始沸石及 3 种 Zn-LDHs 改性沸石进行基质表观特性观测及化学组成成分分析.图 1 为 3 种改性基质及原始沸石基质的 FE-SEM 图谱;改性前后各沸石基质的主要化学组成成分如表 3 所示.

从图 1 (d) 可以发现,原始沸石表面较为光滑,大部分区域为菱形板片状物质,其端部近似 120° 角;整体呈现杂乱无章堆叠众多块状物质的形态,与斜发沸石的表征极为相似.与之对应,FeZn-LDHs 改性沸石表面 [图 1 (a)] 增加了较多粗糙物质,其中部区域可明显观测到一层细小颗粒物质覆膜于块状物质表面;CoZn-LDHs 改性沸石基质表面 [图 1 (b)] 相对于原始沸石表面而言,积聚了很多细小

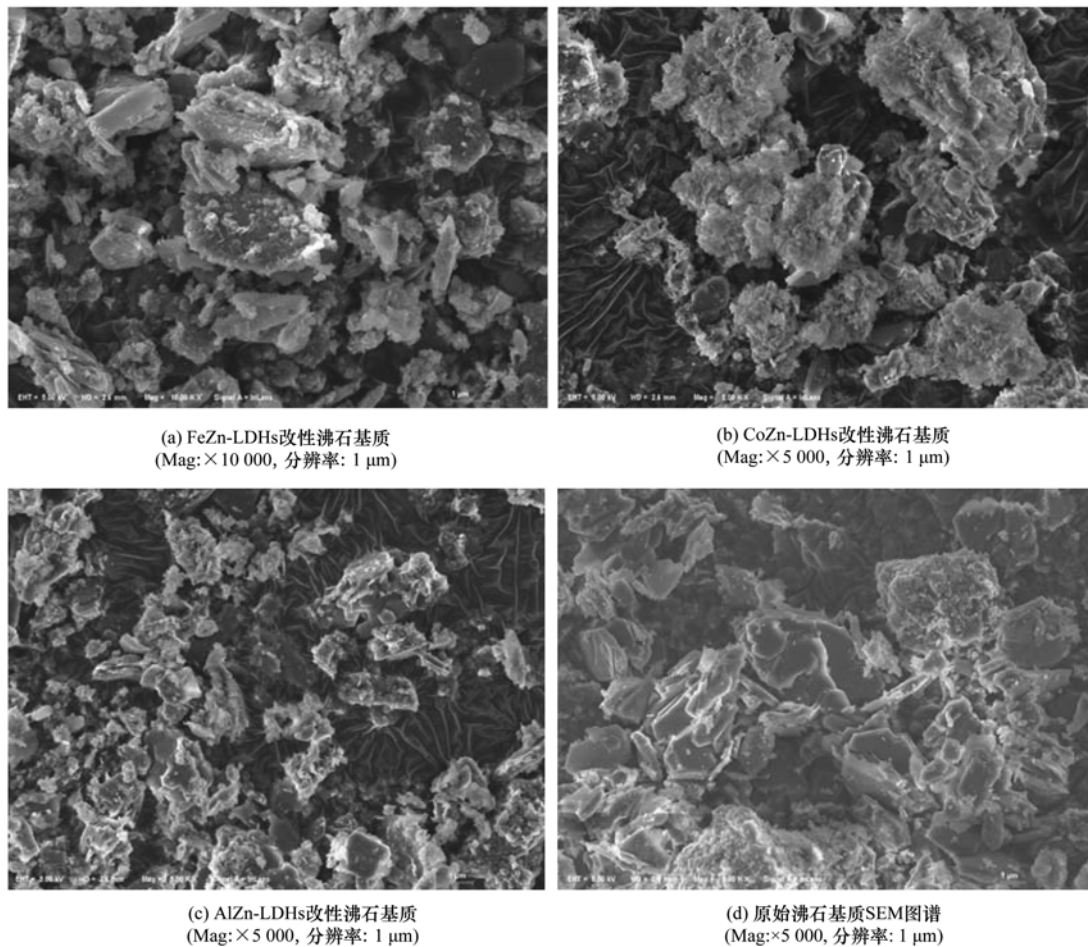


图 1 原始及改性沸石基质 FE-SEM 图谱

Fig. 1 FE-SEM images of natural and modified zeolites

的颗粒物,并以堆状形式存在于基质表面; AlZn-LDHs 改性沸石表面 [图 1 (c)]则主要以细小碎块状的物质呈现,相对于原始沸石而言,其表面呈现的廊道更为复杂. 综合来看,覆膜改性改变了原始沸石表面的形貌.

为进一步验证 Zn-LDHs 覆膜于原始沸石基质表面,采用 X 荧光光谱仪对 Zn-LDHs 改性前后沸石基质进行化学组成成分分析. 从表 3 可知,原始沸石化学成分主要为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O,这一结论与某学者对斜发沸石的化学成分分析结果一致^[28]. 结合原始沸石 FE-SEM [图 1 (d)]的表征可判断本次实验采用的沸石为斜发沸石.

通过对比 3 种改性沸石与原始沸石主要化学成分的质量分数差异可以发现,FeZn-LDHs 改性沸石的 Fe₂O₃ 质量分数增加了 0.300%,ZnO 和 Cl 的质量分数由原始沸石的未检出变为 0.510% 和 0.540%; CoZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 改性沸石的组成成分变化规律也与此类似,ZnO 和 Cl 均由原始沸石的未检出变化为具有一定质量分数,说明采用氯化物进行的 Zn-LDHs 覆膜改性原始沸石,相对地增加了改性所用某些特定化学元素的质量分数,结合 FE-SEM 表征覆膜改性后原始沸石基质表面发生的变化结果可判定,Zn-LDHs 覆膜于原始沸石表面.

表 3 改性前后沸石基质主要化学成分的质量分数/%

成分	Zn-LDHs 改性沸石和原始沸石			
	FeZn-LDHs 改性沸石	CoZn-LDHs 改性沸石	AlZn-LDHs 改性沸石	原始沸石
SiO ₂	73.920	75.050	75.040	76.140
Al ₂ O ₃	17.140	17.020	16.780	17.080
Fe ₂ O ₃	1.310	1.050	1.090	1.010
CaO	0.320	0.280	0.390	0.310
K ₂ O	0.150	0.130	0.170	0.140
Na ₂ O	0.510	0.470	0.420	0.041
Co ₃ O ₄	未检出	0.130	未检出	未检出
ZnO	0.510	0.240	0.300	未检出
Cl	0.540	0.280	0.370	未检出
烧失量	5.370	5.150	5.240	5.020

2.2 沸石基质对各种形态磷的净化效果

2.2.1 原始及改性沸石对总磷净化效果

原始及 Zn-LDHs 改性沸石对 TP 的平均去除率如图 2 所示. FeZn-LDHs、CoZn-LDHs、AlZn-LDHs 改性沸石和原始沸石对 TP 的平均去除率分别为 75.03%、58.94%、61.33% 和 33.42%. 相对于原始沸石对 TP 的去除率,Zn-LDHs 改性沸石对 TP 平均去除率增幅分别达到 41.61% (FeZn-LDHs), 25.52% (CoZn-LDHs) 和 27.91% (AlZn-LDHs); 其中 FeZn-LDHs 改性沸石对 TP 去除的提升效果最为明显. 将 TP 净化实验数据进行单因素方差分析可以发现差异显著 ($P < 0.05$).

与原始沸石相比,Zn-LDHs 改性沸石基质对 TP 去除均有较大的增幅,这主要是因为原始沸石基质内部孔道多用于阳离子的交换,其硅铝结构的构造本身使得其表面带有负电^[29],因此对于类似磷素这样的含氧阴离子污染物,其除磷能力较低;而经 Zn-LDHs 覆膜的沸石基质,一方面增加了某些化学元素的质量分数,从而促进了溶解性磷的沉淀;另一方面,改性还可能改变了沸石内部孔道、表面基团

等特性,进而促进了磷的吸附. 同时,Zn-LDHs (FeZn-LDHs、CoZn-LDHs、AlZn-LDHs) 覆膜后的改性沸石中,SiO₂ 的质量分数相对于原始沸石分别减少了 2.22%、1.09% 和 1.10%; 有研究表明,除磷系统中基质所含 SiO₂ 较高,反而容易使得基质除磷能力低下^[30]. 此外,覆膜 Zn-LDHs 后的改性沸石,其表面负载的 LDHs 具有较强的层间阴离子交换能力,且表面呈现出一定的正电性,从而使得 Zn-LDHs 改性后的沸石基质对 TP 去除效果的大幅度提升成为可能.

2.2.2 原始及改性沸石对溶解性总磷净化效果

4 种基质对溶解性总磷 (TDP) 的平均去除率如图 2 所示. 从中可知,原始沸石对 TDP 的平均去除率仅有 26.80%,而 Zn-LDHs 改性沸石对 TDP 平均去除率分别达到 77.50% (FeZn-LDHs)、56.81% (CoZn-LDHs) 和 59.83% (AlZn-LDHs). 与 Zn-LDHs 改性沸石对 TP 净化效果提升幅度的规律相类似,本实验中不同改性沸石对 TDP 的去除能力强弱排序亦为: FeZn-LDHs > AlZn-LDHs > CoZn-LDHs. 沸石对 TDP 的去除主要依靠吸附和沉淀作用,

而沸石属于阴离子型碱土,因此其对以磷酸盐为主要存在形式的 TDP 的吸附作用会受到一定影响. 相对于原始沸石基质 FE-SEM 图谱 [图 1 (d)] 而言, Zn-LDHs 改性后的沸石基质表面 [图 1(a) ~ 1(c)] 发生了变化,由原来较为光滑的表面变成颗粒物杂乱无章堆叠的形貌,更为粗糙的表面也为磷的进一步沉积和有效吸附提供了有利的空间;另外,原始沸石经过覆膜改性后,改性基质中不同种类的 LDHs 相对地增加了某些二价和三价前驱金属的氧化物,因而使得可溶性的磷有条件转化为不溶性磷而得以去除.

2.2.3 原始及改性沸石对可溶性反应磷的净化效果

从图 2 中可以发现, FeZn-LDHs、CoZn-LDHs、AlZn-LDHs 改性沸石对可溶性反应磷 (SRP) 的平均去除率分别为 79.84%、54.84% 和 59.64%,而原始沸石对 SRP 的平均去除率仅为 18.42%;改性基质对磷酸盐去除的相对增幅分别为: 61.42% (FeZn-LDHs)、36.42% (CoZn-LDHs)、41.22% (AlZn-LDHs); SRP 的平均去除率增幅也是 3 种进行检测的磷指标中最大的,说明 Zn-LDHs 改性沸石除磷效果的提升主要来源于其对 SRP 的高效去除. 对实验数据分析可以发现,改性和未改性基质净化效果之间存在显著性差异 ($P < 0.05$).

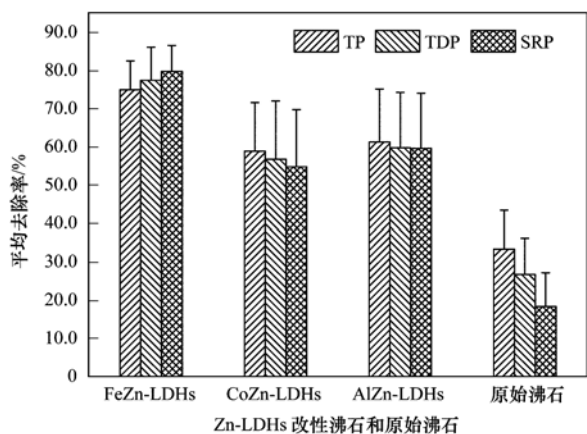


图 2 改性前后基质对各种形态磷的平均去除率

Fig. 2 Average removal rates of TP, TDP and SRP with natural and different modified zeolites substrates

另从图 2 中可以发现,除 FeZn-LDHs 改性沸石外,其它两种改性沸石和原始沸石对 SRP 的去除均波动较大. 有学者指出^[31],当基质中含有较多的游离态氧化铁(氧化铝)或者胶体氧化铁(氧化铝),其所能固定的 Fe-P (Al-P) 也越多,因此基质对磷素的去除也得以提升. 本实验中对原始沸石基质采用 FeZn-LDHs 改性后,原始沸石 Fe_2O_3 质量分数增加,

使得 FeZn-LDHs 改性沸石对磷酸盐去除的提升幅度最大. 因此,相对于其它两种改性方式而言,采用 FeZn-LDHs 覆膜改性的方式对磷酸盐去除的提升幅度更大,改性作用也更为明显,且处理效果稳定.

2.3 沸石基质磷素等温吸附-解吸实验

2.3.1 沸石基质磷素等温吸附曲线方程拟合

为研究原始及 Zn-LDHs 改性沸石基质对磷酸盐的等温吸附特性,对等温吸附实验结果采用常用的 Langmuir 模型 [式 (1)] 和 Freundlich 模型 [式 (2)] 吸附方程进行拟合,表达式如下所示:

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

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (2)$$

式中, c_e 为平衡时溶液中磷酸盐的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e 为磷酸盐平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); q_m 为吸附剂理论最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附常数; K_f 为 Freundlich 等温吸附常数; n 为非线性系数.

根据等温吸附实验结果,绘制等温吸附曲线如图 3 所示;其吸附等温线符合 Freundlich 吸附等温方程和 Langmuir 吸附等温方程. 原始及不同改性沸石基质磷素吸附等温曲线方程的相关参数如表 4 所示.

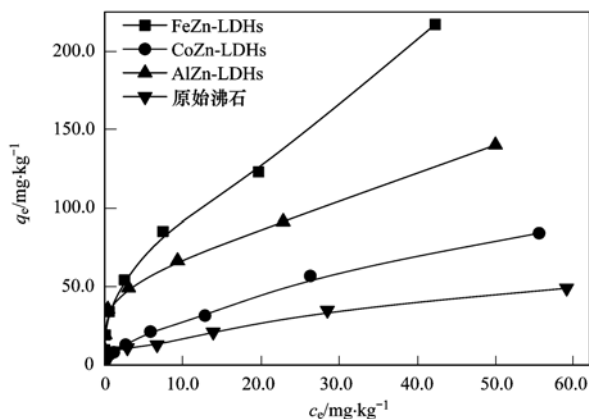


图 3 Zn-LDHs 改性沸石和原始沸石对磷酸盐的等温吸附曲线

Fig. 3 Adsorption isotherms of phosphate by Zn-LDHs modified zeolites and natural zeolites

2.3.2 原始及改性沸石基质磷素吸附特性分析

Zn-LDHs 改性沸石和原始沸石对磷酸盐的等温吸附曲线如图 3 所示. 随着平衡溶液中出水质量浓度 c_e 的增大,吸附剂对磷酸盐的吸附量也相对地增加,其中 FeZn-LDHs 改性沸石基质的斜率最大,而原始沸石基质的斜率最小.

表 4 Zn-LDHs 改性沸石和原始沸石等温吸附方程参数
Table 4 Adsorption isotherm parameters of Zn-LDHs modified zeolites and natural zeolites

吸附剂	Langmuir 等温吸附模型			Freundlich 等温吸附模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	K_L	R^2	K_f	n	R^2
FeZn-LDHs	217.391 3	0.180 1	0.873 2	42.559 8	2.600 1	0.987 2
CoZn-LDHs	105.263 2	0.053 8	0.878 7	8.016 8	1.749 2	0.990 5
AlZn-LDHs	138.888 9	0.244 1	0.930 1	38.699 0	3.368 1	0.980 7
原始沸石	55.865 9	0.075 7	0.884 1	7.404 6	2.311 6	0.962 4

由表 4 可知,相对于 Langmuir 方程曲线拟合方程, Freundlich 方程对原始及 Zn-LDHs 改性沸石基质磷酸盐等温吸附数据的拟合更为精确,相关系数均大于 0.960 0。在 Freundlich 方程中, n 可以粗略表示基质对磷的吸附强度, K_f 值代表吸附能力的大小,其值越大,表明基质对磷的吸附容量越大;从表 4 中可以发现, FeZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 改性基质对应 K_f 值达到了原始基质的 5~6 倍,其吸附能力强弱排序依次为: FeZn-LDHs > AlZn-LDHs > CoZn-LDHs > 原始沸石。同时,通过对 Freundlich 中 n 值的分析可知,改性前后沸石基质所对应的 $1/n$ 值分别为: 0.384 6 (FeZn-LDHs)、0.571 7 (CoZn-LDHs)、0.296 9 (AlZn-LDHs) 和 0.432 6 (原始沸石),说明 FeZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 改性沸石对磷酸盐的吸附较为容易($1/n$ 为 0.1~0.5);另外,结合表 4 中 Freundlich 方程的 K_f 值可以发现,虽然原始沸石的 $1/n$ 小于 0.5,但其 K_f 值较小,说明原始沸石的吸附能力较强,但其吸附容量较小。由此可见, Zn-LDHs 改性主要提高了原始沸石的吸附容量;其中 FeZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 改性沸石在大幅增加吸附容量的同时,也增强了沸石基质的吸附能力。

进一步对 Langmuir 拟合方程中 q_m 值的分析发现, Zn-LDHs 改性沸石(FeZn-LDHs、AlZn-LDHs、CoZn-LDHs)和原始沸石对磷酸盐的理论最大吸附量分别为: 217.391 3、138.888 9、105.263 2 和 55.865 9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这一顺序与 Freundlich 方程中关于 K_f 的分析结论相吻合,也与净化实验中 Zn-LDHs 改性沸石和原始沸石对磷素的去除效果排序一致。

沸石因其比表面积较大,基质表面孔隙发达等特性,对磷酸盐应具有一定的理论吸附量;但不同种类沸石之间的理论吸附量差异较大。如有关学者研究发现,沸石对磷酸盐的最大理论吸附量分别为: 717.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [32] 和 813.700 0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [33],本课题组在前一阶段实验中也发现所用原始沸石的最大理论吸附量达到 1 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上 [25];而本实验原始沸石对磷酸盐的吸附量仅为 55.865 9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,究其

原因应与沸石的种类有关。本实验采用的原始沸石经 SEM 和 XRFs 表征后判定为斜发沸石,对比其他学者采用斜发沸石对磷酸盐的吸附可知,其 q_m 值均在 50~60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间 [8, 34, 35],这也验证了上述对供试原始沸石基质种类的判断,说明沸石基质对磷素的吸附容量与其类型密切相关。除此之外,沸石的吸附性能还与实验所用沸石的粒径有关,基质粒径越大,所具有的比表面积越小,因而对磷酸盐的吸附性能下降,这也得到本实验中原始沸石的 BET 比表面积仅为 7.120 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1) 相印证。

2.3.3 原始及改性沸石基质磷素解吸实验

解吸实验采用等温吸附实验结束后的基质,即等温吸附实验后吸附于基质上的磷酸盐为解吸实验的初始质量浓度,由此得到不同初始质量浓度下各基质对磷酸盐的解吸数据,结果如图 4 所示。另外为评估各基质在同一个初始质量浓度条件下对磷酸

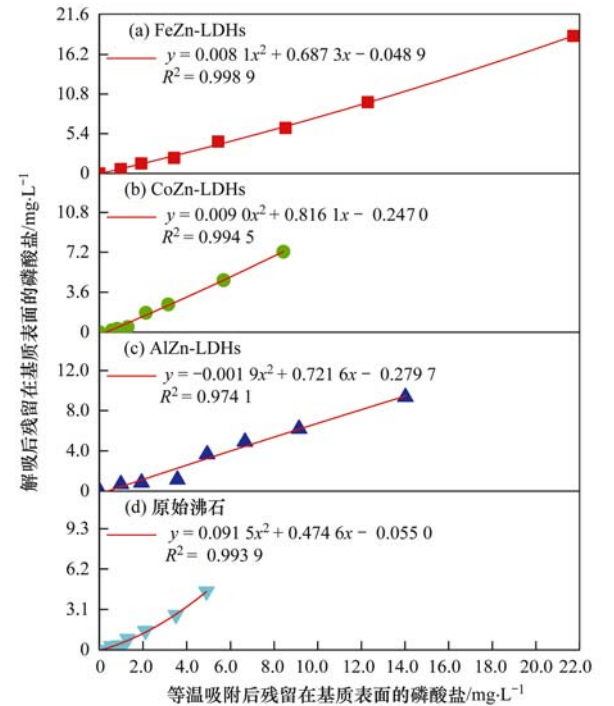


图 4 Zn-LDHs 改性沸石和原始沸石对磷酸盐的解吸实验曲线
Fig. 4 Phosphate desorption curves by the Zn-LDHs modified zeolites and natural zeolites

盐的解吸性能,对实验数据进行二次方程曲线拟合,计算原始和改性基质在初始质量浓度(以 P 计) c_0 为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对磷酸盐的解吸率.

从图 4 中可以发现,除 AlZn-LDHs 基质解吸实验拟合曲线的相关系数只有 0.9741 外,其他基质的相关系数 R^2 均大于 0.99,拟合结果非常好. 通过进一步计算后可知,Zn-LDHs 改性沸石(FeZn-LDHs、CoZn-LDHs、AlZn-LDHs)和原始沸石对磷酸盐的解吸率分别为:29.25%、20.97%、35.59%、17.32%. 由此可见,相对于原始沸石基质而言,经过 Zn-LDHs 改性后,其对磷酸盐的解吸性能得以提升,覆膜改性沸石基质在吸附磷酸盐后更有利于再生,这也为后期进一步地重复使用提供了可能.

2.4 沸石基质磷素吸附动力学研究

2.4.1 沸石基质磷素吸附动力学方程拟合

原始沸石及 Zn-LDHs 改性沸石对磷酸盐的吸附动力学模型可用常规的准一级动力学模型[式(3)]和准二级动力学模型[式(4)]进行模拟,两者表达式如下所示:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303}t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中, q_e 为磷酸盐平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时刻磷酸盐的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 为准一级吸附动力学常数(h^{-1}); k_2 为准二级吸附动力学常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$].

原始及 Zn-LDHs 改性沸石基质对磷酸盐的准一级和准二级吸附动力学方程模拟曲线如图 5 所示,对应的吸附动力学参数如表 5 所示.

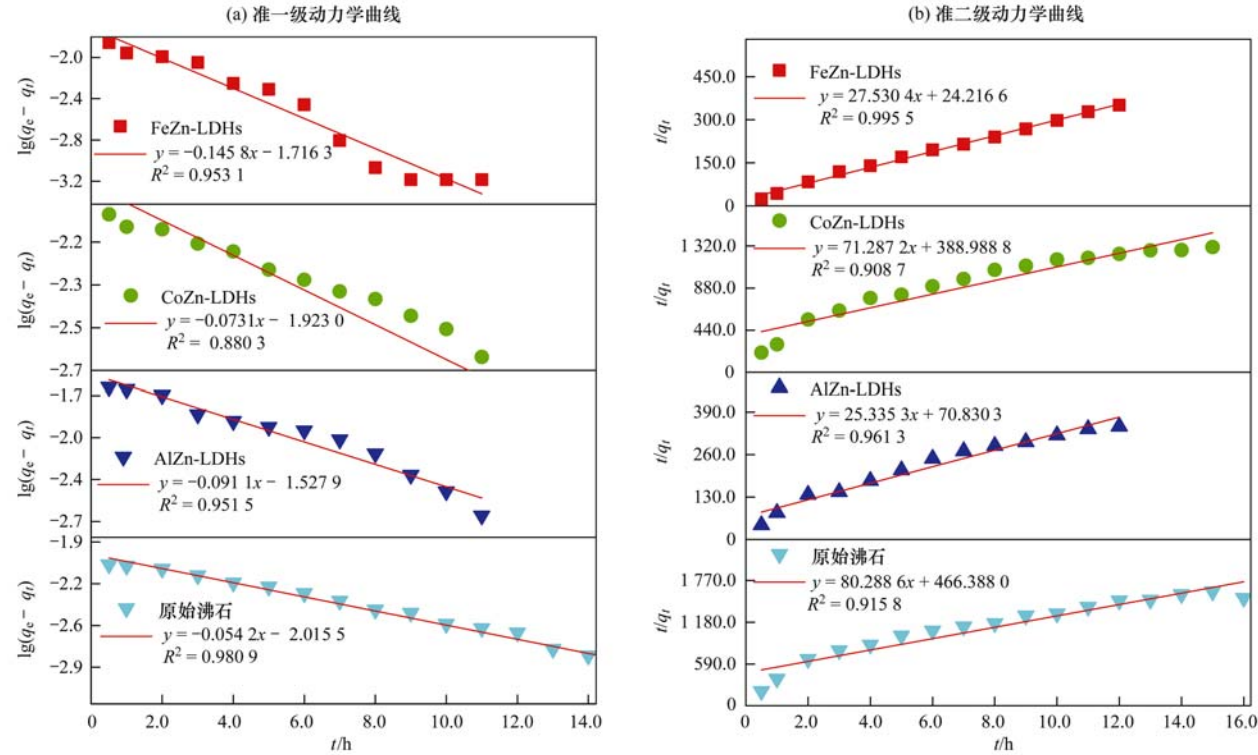


图 5 原始和 Zn-LDHs 改性沸石对磷酸盐的准一级和准二级吸附动力学曲线

Fig. 5 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics for adsorption of phosphate onto natural and Zn-LDHs modified zeolites

表 5 原始和 Zn-LDHs 改性沸石对磷酸盐的动力学吸附模型

Table 5 Kinetic models for phosphate adsorption on Zn-LDHs modified zeolites and natural zeolites

基质	q_e $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_{e, \text{cal}}$ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/h^{-1}	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2 $/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2
FeZn-LDHs	0.034	0.019	0.336	0.953 1	0.036	31.298	0.995 5
CoZn-LDHs	0.011	0.012	0.168	0.880 3	0.014	13.064	0.908 7
AlZn-LDHs	0.035	0.030	0.210	0.951 5	0.039	9.062	0.961 3
原始沸石	0.011	0.010	0.125	0.980 9	0.012	13.882	0.915 8

2.4.2 原始及改性沸石基质磷素吸附动力学特性分析

由图 5 可知,经 Zn-LDHs 覆膜改性后的沸石基质对磷酸盐的动力学吸附趋于准二级吸附动力学模型,而原始沸石基质对磷酸盐的动力学吸附模型则更符合准一级吸附动力学模型;这一结论也与对实验数据采用两种动力学模型拟合后相关系数 R^2 的结论相吻合(表 5)。另从表 5 中还可发现,FeZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 改性沸石基质对磷酸盐的吸附平衡值 q_e 与准二级吸附动力学所计算的 $q_{e,cal}$ 较接近,进一步说明改性沸石基质的吸附特性符合准二级吸附动力学模型,即经 Zn-LDHs 改性后的沸石基质对磷酸盐的吸附类型更趋向于化学吸附。由此可见,通过水热-共沉淀法生成 Zn-LDHs 并将其即时覆膜于原始沸石表面,改变了沸石基质对磷酸盐的动力学吸附特性,增强了其化学吸附的性能。这也应是 Zn-LDHs 改性沸石基质除磷效果增强的主要原因之一。

3 结论

(1)相对于原始沸石基质,Zn 系 LDHs 覆膜改性沸石基质对磷素净化效果的提升功能明显;其中 FeZn-LDHs 改性沸石基质对 TP、TDP、SRP 的平均去除率均超过 75%;供试的 3 种 Zn 系 LDHs 改性基质对磷素综合净化能力排序分别为 FeZn-LDHs > AlZn-LDHs > CoZn-LDHs。

(2)基质对磷素的净化机制主要集中于吸附作用与化学反应;改性提高了基质的饱和吸附容量,增强了基质对磷素的净化能力;同时也改善了基质对磷酸盐的解吸性能;Zn-LDHs 改性沸石对磷酸盐的吸附类型更趋向于化学吸附,使得以物理吸附为主的原始沸石基质的吸附性能具有了进一步提升的空间。

(3)不同类型的原始沸石基质,以及不同金属类型的 Zn 系 LDHs 覆膜改性沸石基质具有不同的除磷效果和吸附性能;可利用沸石本身具有的良好脱氮功能,通过选择合适类型的沸石基质进行适当的 LDHs 覆膜改性以增加其对磷素的吸附容量和吸附能力,达到强化除磷效果和综合净化富营养化水体的目的。

致谢:感谢陈俊杰、胡亮、王晓晓硕士,姜应和、李孟教授,桑稳姣、张世羊、金建华、徐舟影、李翠华、程静老师及课题组其他成员在实验及论文撰写过程中所给予的帮助。

参考文献:

- [1] Kadlec R H. Detention and mixing in free water wetlands[J]. *Ecological Engineering*, 1994, **3**(4): 345-380.
- [2] Westholm L J. Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? [J]. *Water Research*, 2006, **40**(1): 23-36.
- [3] Zhang X L, Zhang S, He F, *et al.* Differentiate performance of eight filter media in vertical flow constructed wetland: removal of organic matter, nitrogen and phosphorus [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2007, **16**(11B): 1468-1473.
- [4] Mateus D M R, Vaz M M N, Pinho H J O. Fragmented limestone wastes as a constructed wetland substrate for phosphorus removal [J]. *Ecological Engineering*, 2012, **41**: 65-69.
- [5] 王振,刘超翔,李鹏宇,等. 废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(12): 4373-4379.
- [6] 张菁,李睿华,李杰,等. 石灰石和黄铁矿-石灰石人工湿地净化河水的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3445-3450.
- [7] 任峰,陆忆夏,刘琴,等. 复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 570-575.
- [8] 王振,刘超翔,董健,等. 人工湿地中除磷填料的筛选及其除磷能力[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(2): 227-233.
- [9] 向衡,韩芸,刘琳,等. 低浓度含磷水体除磷填料的选择研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(12): 3227-3233.
- [10] 武轩韵,栾亚宁,龚小强,等. 3 种基质对污水中总磷的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(1): 257-263.
- [11] 李海宁,陈静,李秋梅,等. 铁锰复合氧化物包覆海砂的吸附除磷研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(3): 880-886.
- [12] Blanco I, Molle P, Sáenz de Miera L E, *et al.* Basic Oxygen Furnace steel slag aggregates for phosphorus treatment. Evaluation of its potential use as a substrate in constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2016, **89**: 355-365.
- [13] 方瑾,孙培德,张轶,等. NanoChem 分子筛对高氨氮废水去除效果的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 111-116.
- [14] Alshameri A, Ibrahim A, Assabri A M, *et al.* The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics[J]. *Powder Technology*, 2014, **258**: 20-31.
- [15] Wu X L, Tan X L, Yang S T, *et al.* Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides[J]. *Water Research*, 2013, **47**(12): 4159-4168.
- [16] 钟琼,李欢. Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO_3^- 吸附性能的研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1566-1575.
- [17] Sheng G D, Hu J, Li H, *et al.* Enhanced sequestration of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron supported on layered double hydroxide by batch and XAFS study[J]. *Chemosphere*, 2016, **148**: 227-232.
- [18] 夏燕,朱润良,陶奇,等. 阴离子表面活性剂改性水滑石吸附硝基苯的特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 226-230.
- [19] 王红宇,刘艳. 类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的

- 吸附[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2585-2589.
- [20] Kameda T, Oba J, Yoshioka T. New treatment method for boron in aqueous solutions using Mg-Al layered double hydroxide: kinetics and equilibrium studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **293**: 54-63.
- [21] Qiu X H, Sasaki K, Osseo-Asare K, *et al.* Sorption of $H_3BO_3/B(OH)_4^-$ on calcined LDHs including different divalent metals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **445**: 183-194.
- [22] Lu Z Y, Qian L, Tian Y, *et al.* Ternary NiFeMn layered double hydroxides as highly-efficient oxygen evolution catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2016, **52**(5): 908-911.
- [23] Phuong N T K, Beak M W, Huy B T, *et al.* Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides[J]. *Chemosphere*, 2016, **146**: 51-59.
- [24] 顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 等. 类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子[J]. 环境科学, 2016, **37**(3): 1000-1007.
- [25] 张翔凌, 陈俊杰, 郭露, 等. 垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4553-4559.
- [26] 张翔凌, 刘小婷, 徐璐, 等. 垂直流人工湿地 MgFe-LDHs 覆膜改性基质净化效果研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(8): 1407-1412.
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 210-285.
- [28] 赵桂瑜, 周琪. 沸石吸附去除污水中磷的研究[J]. 水处理技术, 2007, **33**(2): 34-37.
- [29] 林建伟, 王虹, 詹艳慧, 等. 氢氧化铜-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2016, **37**(1): 208-219.
- [30] Drizo A, Frost C A, Grace J, *et al.* Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems[J]. *Water Research*, 1999, **33**(17): 3595-3602.
- [31] 袁东海, 景丽洁, 张孟群, 等. 几种人工湿地基质净化磷素的机理[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(5): 614-617.
- [32] 史鹏博, 朱洪涛, 孙德智. 人工湿地不同填料组合去除典型污染物的研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(3): 704-711.
- [33] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 51-55.
- [34] 钱锋, 宋永会, 孙杨, 等. 钙型天然斜发沸石同步脱氮除磷特性[J]. 环境科学研究, 2009, **22**(9): 1039-1043.
- [35] 王功, 魏东洋, 方晓航, 等. 3 种湿地填料对水体中氮磷的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治, 2012, **34**(11): 9-13.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China	CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)
Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China	LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)
Diurnal Variation of PM _{2.5} Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date	MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)
Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)
Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang	ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)
Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain	JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)
Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)
Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)
Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case	LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)
Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin	GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)
Assessment of Gaseous Nitrogen (NH ₃ and N ₂ O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation	FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)
Soil CO ₂ , CH ₄ and N ₂ O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons	WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)
Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)
Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir	ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)
Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed	WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)
Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai	XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)
Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River	WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)
Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream	LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)
Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch	LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)
Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area	LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)
Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region	CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China	WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River	CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)
Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland	WANG Qi-dong, SONG Jin-ning, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)
Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)
Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan	CHANG Sheng, ZHAO Xing-nu, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)
Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)
Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)
Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce ³⁺ and Cu ²⁺ Ions	ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)
Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor	DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073)
Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol	XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)
Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO ₂ in Aqueous Solution	YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)
Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)
Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater	LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)
Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)
Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment	LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)
Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia	GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)
Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)
Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid	HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)
Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province	WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics	ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)
Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties	FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)
Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method	LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)
Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions	ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)
Preparation and NH ₄ ⁺ -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges	WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)
Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions	ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)
Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)
Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization	JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)
Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance	LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)
Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils	LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行