ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第6期

Vol.39 No.6

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 6 期
2018 年 6 月 15 日

目 次

北京市二次有机气溶胶生成潜势的日变化规律 …… 刘俊, 楚碧武, 贺泓(2505)
太原冬季 $PM_{2.5}$ 影响霾污染的关键尺度谱特征 …… 杨素英, 余欣洋, 赵秀勇, 李义宇, 孙洪娉, 田芷洁, 李岩, 吴尚, 王梓航(2512)
盘锦市冬季 $PM_{2.5}$ 水溶性离子特征及来源分析 …… 张蕾, 姬亚芹, 王士宝, 赵静琦, 张军, 李越洋, 张伟(2521)
广州市天河区 2016 年雨季挥发性有机物污染特征及来源解析 …… 古颖纲, 虞小芳, 杨闻达, 田智林, 李梅, 程鹏(2528)
热带树木燃烧颗粒物中脱水糖和醋菲烯的排放特征 …… 金诚妙, 崔敏, 韩勇, 陈颖军, 唐娇, 李军, 张干(2538)
天津地区污染天气分析中垂直扩散指标构建及运用 …… 蔡子颖, 韩素芹, 张敏, 姚青, 刘敬乐(2548)
亚热带农田和林地大气氮湿沉降与混合沉降比较 …… 朱潇, 王杰飞, 沈健林, 肖润林, 王娟, 吴金水, 李勇(2557)
京津冀地区黄标车政策的总量减排效益评估 …… 卢亚灵, 周佳, 程曦, 张伟, 蒋洪强(2566)
北京北运河河流生态系统健康评价 …… 顾晓昀, 徐宗学, 刘麟菲, 殷旭旺, 王汨(2576)
长江武汉段丰水期水体和沉积物中多环芳烃及邻苯二甲酸酯类有机污染物污染特征及来源分析 …… 董磊, 汤显强, 林莉, 郦超, 黎睿, 吴敏(2588)
福建省敖江下游抗生素抗性基因分布特征 …… 张丹丹, 郭亚平, 任红云, 周昕原, 黄福义, 张娴(2600)
三峡库区支流河口沉积物重金属分布特征及风险评价 …… 方志青, 陈秋禹, 尹德良, 王志康, 孙涛, 王永敏, 谢德体, 王定勇(2607)
三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征 …… 潘婵娟, 黎睿, 汤显强, 夏振尧, 李青云, 杨文俊, 许文年(2615)
基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源 …… 孔晓乐, 王仕琴, 丁飞, 梁慧雅(2624)
天目湖沙河水库热分层变化及其对水质的影响 …… 孙祥, 朱广伟, 笪文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 李恒鹏, 李慧赟(2632)
重庆雪玉洞洞穴滴水水文地球化学时空变化特征及其环境意义…… 曾泽, 蒋勇军, 吕现福, 曾思博, 胡刘婵, 雷佳琪(2641)
岩溶地表河旱季有色溶解有机质组成及来源:以金佛山碧潭河为例 …刘跃, 贺秋芳, 刘宁坤, 刘九缠, 王正雄, 段世辉(2651)
托来河流域不同海拔降水稳定同位素的环境意义 …李永格, 李宗省, 冯起, 肖莲桂, 吕越敏, 桂娟, 袁瑞丰, 张百娟(2661)
五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响 …… 彭文杰, 李强, 宋昂, 靳振江(2673)
西南山区典型河道型水库藻类功能群时空演替特征及其影响因素:以紫坪铺水库为例 …… 张耀文, 李洪, 李嘉, 宋洋, 张陵蕾, 李永, 蒲迅赤, 黄文典(2680)
四明湖水库浮游植物功能类群的季节演替及其影响因子 …… 郑诚, 陆开宏, 徐镇, 郑忠明, 朱津永(2688)
营养盐添加对水华蓝藻——卵孢金孢藻生长和竞争影响的原位实验 …王梦梦, 张玮, 张军毅, 尚光霞, 杜彩丽, 王丽卿(2698)
植物配置与进水碳氮比对沉水植物塘水质净化效果的影响 …… 刘淼, 陈开宁(2706)
江汉平原水稻季灌排单元沟渠中氮磷变化特征及其环境风险…… 华玲玲, 张富林, 翟丽梅, 刘宏斌, 范先鹏, 王洪媛(2715)
冀西北典型北方小城镇污水处理厂中抗生素的分布和去除 …… 柴玉峰, 张玉秀, 陈梅雪, 王瑞, 柳蒙蒙, 郑嘉熹, 魏源送(2724)
臭氧-粉末炭联用作为预处理缓解膜污染的效果与机制 …… 董秉直, 高昊旸, 胡孟柳(2732)
中试 SAD-ASBR 系统处理含盐废水的启动与工艺特性 …… 于德爽, 唐佳佳, 张军, 王晓霞, 赵红, 韩长民, 孙捷(2740)
海藻酸锆/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能 …曾学阳, 骆华勇, 张耀坤, 荣宏伟, 曾子君, 钟广汇(2748)
玉米淀粉废水短程硝化快速启动及其稳定性 …… 龙北生, 刘迅雷, 刘红波, 杨靖新, 袁树森(2756)
硝化细菌的培养及包埋固定化中试 …… 杨宏, 胡银龙(2763)
不同运行策略下厌氧氨氧化的脱氮性能 …… 安芳娇, 彭永臻, 董志龙, 邵兆伟, 赵智超, 黄剑明, 陈永志(2770)
高含固污泥厌氧消化中蛋白质转化规律 …… 詹瑜, 施万胜, 赵明星, 许之扬, 阮文权, 宋联, 朱葛(2778)
污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化…… 李玉, 方文, 祁光霞, 魏勇红, 刘建国, 李润东(2786)
丝状菌污泥膨胀对脱氮除磷功能菌群的影响…… 高晨晨, 游佳, 陈轶, 郑兴灿, 尚巍, 张文安(2794)
同步去除并富集磷酸盐生物膜驯化过程中微生物种群分析 …… 孟璇, 潘杨, 章豪, 廖烜弘, 徐林建, 冯鑫, 单捷(2802)
四环素对人粪便好氧堆肥过程及微生物群落演替的影响 …… 时红蕾, 王晓昌, 李倩, 刘源(2810)
长期定位有机物料还田对关中平原夏玉米-冬小麦轮作土壤 NO 排放的影响…… 袁梦轩, 王晋峰, 谭跃慧, 魏静, 杨学云, 顾江新(2819)
菌渣还田量对紫色水稻土净温室气体排放的影响 …… 祁乐, 高明, 周鹏, 王富华, 高泳钦, 陈仕奇, 吴思琪, 邓静霖, 文婷(2827)
^{13}C脉冲标记法定量冬小麦光合碳分配及其向地下的输入 …… 孙昭安, 陈清, 韩笑, 吴文良, 孟凡乔(2837)
西南喀斯特区植被恢复对土壤氮素转化通路的影响 …… 杨怡, 欧阳运东, 陈浩, 肖孔操, 李德军(2845)
江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布 …… 吕建树, 何华春(2853)
黄河下游典型区域土壤重金属来源解析及空间分布 …… 于元赫, 吕建树, 王亚梦(2865)
典型小城市土壤重金属空间异质性及其风险评价:以临安市为例 …… 郑晴之, 王楚栋, 王诗涵, 林于也, 赵科理, 吴东涛, 傅伟军(2875)
西南某铅锌矿区农田土壤重金属空间主成分分析及生态风险评价 …… 周艳, 陈檣, 邓绍坡, 万金忠, 张胜田, 龙涛, 李群, 林玉锁, 吴运金(2884)
典型山核桃产区土壤重金属空间异质性及其风险评价…… 张红桔, 赵科理, 叶正钱, 许斌, 赵伟明, 顾晓波, 张华锋(2893)
生物炭添加对湿地植物生长及氧化应激响应的影响 …… 黄磊, 陈玉成, 赵亚琦, 肖广全, 杨志敏(2904)
厌氧条件水稻土铁对砷释放的影响…… 王欣, 钟松雄, 陈志良, 何宏飞, 董家华, 陈晓丽(2911)
矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险 …… 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 余元元, 庞瑞, 周浪, 宋波(2919)
硅酸钙和生物腐殖肥复配对葱生长和镉吸收的影响 …… 刘德玲, 尹光彩, 陈志良, 林亲铁, 刘千钧, 钟松雄, 黄玲, 张建强(2927)
吉林四平设施土壤和蔬菜中重金属的累积特征 …… 李莲芳, 朱昌雄, 曾希柏, 李红娜, 叶婧, 李峰, 吴翠霞(2936)
喷施锌肥对油菜镉锌生物可给性的影响 …… 王林, 谷朋磊, 李然, 徐应明, 孙约兵, 梁学峰, 代晶晶(2944)
贵州草海底栖动物汞分布及其对沉积物汞的响应特征…… 许议元, 曾玲霞, 何天容, 陈梦瑜, 钱晓莉, 李振吉(2953)
废旧轮胎翻新过程中多环芳烃排放及健康风险 …… 付建平, 赵波, 黎玉清, 刘沙沙, 尹文华, 黄锦琼, 周长风, 张素坤, 贺德春, 韩静磊(2963)
县级尺度的重庆市碳排放时空格局动态 …… 孙秀锋, 施开放, 吴健平(2971)
颗粒尺寸对纳米氧化物环境行为的影响…… 严玉鹏, 唐亚东, 万彪, 王小明, 刘凡, 冯雄汉(2982)
防晒剂的海洋环境行为与生物毒性 …… 朱小山, 黄静颖, 吕小慧, 杜永芬, 蔡中华(2991)
《环境科学》征订启事(2527) 《环境科学》征稿简则(2723) 信息(2826, 2852, 2910)

海藻酸锆/聚 *N*-异丙基丙烯酰胺半互穿网络凝胶球的除磷性能

曾学阳[1], 骆华勇[1], 张耀坤[2], 荣宏伟[1*], 曾子君[1], 钟广汇[1]
(1. 广州大学土木工程学院, 广州 510006; 2. 深圳市华阳国际工程设计股份有限公司广州分公司, 广州 510655)

摘要: 利用离子交联和自由基聚合反应制备了一种海藻酸锆/聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)半互穿网络凝胶球(ZA/PNIPAM), 用于吸附水中的磷酸盐. 考察了溶液初始 pH、吸附剂投加量、初始磷酸盐浓度和共存阴离子等因素对凝胶球吸附性能的影响. 结果表明:ZA/PNIPAM 在 pH = 2 时可获得较大的吸附能力; 随着投加量的减少、初始磷酸盐浓度的升高, 凝胶球的吸附性能逐渐增大; SO_4^{2-} 对吸附性能影响较 Cl^- 和 NO_3^- 明显. 准二级动力学模型和颗粒内部扩散模型可以较好地拟合动力学吸附数据, 表明表面吸附和颗粒内部扩散是吸附速率的主要控制步骤. 吸附等温线数据可以较好地被 Freundlich 模型描述, 表明吸附过程为非均匀多分子层吸附. FTIR、XPS、零电荷点(pH_{pzc})的结果以及相关吸附数据揭示凝胶球吸附磷酸盐的机制为静电吸附(物理吸附)以及配位交换(化学吸附)的共同作用. 经过 4 次循环再生后, ZA/PNIPAM 吸附性能保持稳定, 具有良好的重复使用性.

关键词:海藻酸锆; *N*-异丙基丙烯酰胺; 凝胶球; 半互穿; 吸附; 磷酸盐
中图分类号: X131.2; TU991 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)06-2748-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201711071

Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly (*N*-isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network

ZENG Xue-yang[1], LUO Hua-yong[1], ZHANG Yao-kun[2], RONG Hong-wei[1*], ZENG Zi-jun[1], ZHONG Guang-hui[1]
(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. Shenzhen Capol Co., Ltd., Guangzhou Branch, Guangzhou 510655, China)

Abstract: Zirconium alginate/poly(*N*-isopropyl acrylamide) hydrogel beads with a semi-interpenetrating network (ZA/PNIPAM) were prepared by using the ionic crosslinking and radical polymerization method and investigated for phosphate removal from aqueous solutions. The effects on the adsorption performance of hydrogel beads, including initial pH, adsorbent dose, initial phosphate concentration, and co-existing anions, were evaluated systematically. Results showed that the ZA/PNIPAM could exhibit a maximum uptake capacity of phosphate at pH 2. The uptake capacity of the adsorbent increased with a decrease in the dose or an increase in the initial phosphate concentration. The presence of SO_4^{2-} had a more negative effect on phosphate removal compared to Cl^- and NO_3^-. The kinetics fitted a pseudo-second-order model and intraparticle diffusion model, suggesting the adsorption rate was mainly controlled by surface adsorption and diffusion into the interior of the hydrogel beads. The isotherm data could be described by the Freundlich model, indicating that the adsorption process was heterogeneous multilayer adsorption. The studies of FTIR, XPS, and zero point of charge with relevant adsorption data revealed that the phosphate adsorption mechanisms could be electrostatic attraction (physical adsorption) and ligand exchange reactions (chemical adsorption). After four cycles of regeneration, ZA/PNIPAM exhibited a stable uptake capacity, indicating favorable reusability.

Key words: zirconium alginate; *N*-isopropyl acrylamide; hydrogel bead; semi-interpenetrating; adsorption; phosphate

近年来, 含磷废水带来的水体富营养化问题日趋严重, 而在自然界有限磷资源日益减少的情况下, 废水中的磷对于农业肥料生产却是一种重要且不可再生的资源[1~3]. 目前, 将废水中的磷加以回收利用已成为研究热点[4]. 吸附法由于具有高效、工艺简便、易于操作以及磷的潜在回收等特性, 在废水除磷领域的应用日益引起关注[5~7]. 该法的关键是寻找和开发具有成本低、高吸附容量和稳定性、便于循环利用、环境友好的新型磷吸附材料. 海藻酸, 一种资源丰富的天然多聚糖物质, 具有价格低廉、亲水、可生物降解、可再生以及快速凝胶化等特性, 已在许多领域有广泛的应用[8]. 当海藻酸钠(海藻酸的衍生物)溶液与二价或多价金属阳离子接触时, 能够快速形成不溶于水的凝胶微球, 而水中的磷酸根离子对金属阳离子具有较强的亲和

收稿日期: 2017-11-07; **修订日期**: 2017-12-19
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51608133, 51778155); 广州大学新进"优秀青年博士"培养计划项目(YB201718); 广州大学科技创新培育基金项目(LHY2-2608); 广州大学大学生创新训练项目(201611078008, CX2017117); 广东省自然科学基金项目(2017A030313310)
作者简介: 曾学阳(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料的制备及其吸附应用, E-mail:183362493@qq.com
* 通信作者, E-mail:rhwcn@139.com

力[9]. 因此，这种离子交联的海藻酸型凝胶球有望成为一种绿色环保生物质除磷吸附剂. 文献[10]制备了具有全互穿网络结构的聚乙烯醇/海藻酸铝凝胶球吸附水中的磷酸盐，结果表明引入聚乙烯醇有利于提高其稳定性，但饱和吸附容量仅为 11.5 $mg\cdot g^{-1}$，这可能由于负载的 Al^{3+} 吸附能力较弱，且所形成全互穿网络结构较紧密，影响水中的磷酸根离子扩散到凝胶球内部的吸附位点，导致吸附效果有限. 本文提出制备具有半互穿网络的海藻酸锆/聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)凝胶球用于提高吸附水中磷酸盐的性能，考察了其吸附效果，并对吸附机制进行探讨，以期为处理含磷废水提供参考.

1　材料与方法

1.1　实验材料

主要试剂：海藻酸钠(SA)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、*N*，*N*，*N*′，*N*′-四甲基乙二胺(TEMED)、氯氧化锆($ZrOCl_2\cdot 8H_2O$)，分析纯，Aladdin 公司；过硫酸铵(APS)、$CaCl_2\cdot 2H_2O$、KH_2PO_4、KNO_3、K_2SO_4、KCl、NaOH、HCl，分析纯，国药集团化学试剂有限公司. 主要仪器：超纯水机(TS-RO-10 $L\cdot H^{-1}$，陶氏水处理设备工程有限公司)、磁力加热搅拌器(MS7-H550-Pro，大龙兴创实验仪器有限公司)、数显气浴恒温振荡器(THZ-82A，常州市金坛科兴仪器厂)、pH 测定仪(HQ40d，美国 HACH 公司)、紫外可见分光光度计(UV-2550，日本 SHIMADZU 公司)、电子分析天平(TE214S，德国 Sartorius 公司)等.

1.2　半互穿凝胶球的制备与表征

将 SA 加入到 50 mL 的去离子水中配制成 2% 质量浓度的溶液后加入 3.84 g NIPAM、0.5 mL TEMED 混合均匀，配制 3% 质量浓度的 $CaCl_2$ 和 0.5% 质量浓度的 APS 混合溶液并通入氮气至少 30 min 以去除溶解氧. 将含有 SA 的溶液通过恒压漏斗均匀地滴入上述混合溶液中，全过程始终通氮气保护，磁力搅拌转速为 450 $r\cdot min^{-1}$. 反应 24 h 后取出凝胶球，用去离子水清洗数次以去除未反应的杂质. 然后将凝胶球放入 3% 质量浓度的 $ZrOCl_2$ 溶液中浸泡 12 h，过滤. 最后，将凝胶球进行冷冻干燥后保存备用. 凝胶球的微观形貌通过日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 型扫描电子显微镜(SEM)进行观测. 凝胶球吸附磷酸盐前后的官能团结构以及元素电子结合能的变化分别由德国 BRUKER 公司的 Tensor27 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)和美国 Thermo ESCALAB 公司的 X 射线光电子能谱仪进行测定. 凝胶球的零电荷点 pH_{pzc} 由溶液的初始 pH(pH_i)和溶液最终的 pH(pH_f)确定，根据溶液中 pH 偏移得出 $\Delta pH = pH_f - pH_i$，pH_{pzc} 为式中 $\Delta pH = 0$ 时的 pH_i 值[11].

1.3　吸附实验

以一定量的 KH_2PO_4 配制 25 ~ 150 $mg\cdot L^{-1}$ 的磷酸盐储备液(浓度以 P 计)，0.5 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 和 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 的溶液用于调节 pH 值(1.0 ~ 10.0). 在影响因素实验中，将 0.05 g 凝胶球(投加量影响的实验除外)加入到 20 mL 磷酸盐溶液中，实验温度为 35℃，恒温振荡下吸附 24 h 后静置分离，用钼蓝分光光度法测定磷酸盐的含量[12]. 其中，投加量对吸附性能的影响实验中，凝胶球投加量为 1.25 ~ 10 $g\cdot L^{-1}$，初始磷酸盐浓度为 100 $mg\cdot L^{-1}$. 共存阴离子影响实验中，通过在 100 $mg\cdot L^{-1}$ 的磷酸盐溶液中加入的一定量的 K_2SO_4、KCl、KNO_3(浓度为 0 ~ 100 $mmol\cdot L^{-1}$)，探究不同浓度下 SO_4^{2-}、Cl^-、NO_3^- 对吸附剂除磷的影响. 吸附动力学实验中，将 0.05 g 凝胶球加入到 40 mL 磷酸盐溶液中，在 35℃ 下置于摇床振荡，每隔一定的时间取出一定体积溶液测定磷酸盐的含量. 凝胶球的吸附量(Q)和磷的去除率(R)分别通过公式(1)和(2)进行计算. 等温吸附实验中初始磷酸盐浓度为 25 ~ 150 $mg\cdot L^{-1}$，反应温度为 25 ~ 45℃. 每组实验为 3 个平行样，取平均值，误差控制在 5% 以内.

$$Q = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \tag{1}$$

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中，Q 为单位质量吸附剂的平均吸附量，$mg\cdot g^{-1}$；c_0 为吸附前溶液中磷酸盐浓度，$mg\cdot L^{-1}$；c_t 为吸附 t 时间后溶液中磷酸盐浓度，$mg\cdot L^{-1}$；V 为磷酸盐溶液的体积，L；m 为吸附剂的质量；R 为磷的去除率，%.

1.4　数据分析

1.4.1　吸附动力学模型拟合

采用 3 种动力学模型，即准一级、准二级和颗粒内部扩散模型，研究整个吸附过程的吸附机制和潜在的限速步骤，3 种模型的方程分别如下所示[13]：

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{3}$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \tag{4}$$

$$Q_t = k_{id}t^{0.5} + c \quad (5)$$

式中，Q_t 为单位质量吸附剂在 t 时间内的平均吸附量，mg·g^{-1}；Q_e 为吸附平衡时的吸附量，mg·g^{-1}；k_1 为准一级反应的吸附速率常数，min^{-1}；k_2 为准二级反应的吸附速率常数，g·(mg·min)$^{-1}$；k_{id}为颗粒内部扩散模型的速率常数，mg·(g·min$^{0.5}$)$^{-1}$；c 为与边界层厚度有关的常数；t 为吸附时间，min.

1.4.2 吸附等温线模型拟合

为了进一步探究吸附机制，采用典型的吸附等温线方程包括 Langmuir 模型(式 6)、Freundlich 模型(式 7)和 Dubinin-Radushkevich (D-R)模型(式 8、9)对 25 ~ 45°C 温度范围内的吸附等温数据进行拟合，模型方程的表达式如下所示[9, 13]：

$$Q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (6)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$Q_e = Q_m \exp\left\{-\beta\left[RT\ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)\right]^2\right\} \quad (8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (9)$$

式中，Q_e 为平衡状态时的吸附量，mg·g^{-1}；Q_m 为理论饱和吸附量，mg·g^{-1}；c_e 为吸附平衡时溶液中剩余磷酸盐浓度，mg·L^{-1}；K_L 为 Langmuir 模型常数，L·mg^{-1}；K_F 为 Freundlich 模型常数，mg·g^{-1}；n_F 为非均质系数，无量纲. β 为 D-R 模型常数，与平均吸附自由能有关，mol^2·kJ^{-2}；R 为理想气体常数，8.314 J·(mol·K)$^{-1}$；T 为绝对温度，K；E 为平均吸附自由能，kJ·mol^{-1}.

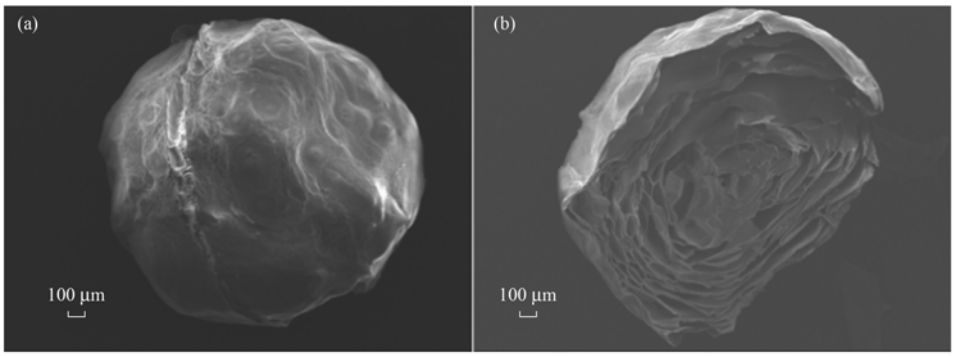
1.5 吸附剂的再生和重复利用

根据文献[10]，将吸附磷酸盐后的凝胶球放入 20 mL HCl 溶液(0.1 mol·L^{-1})中解吸附 12 h. 然后将凝胶球放入 3% 质量浓度的 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶液中浸泡 12 h 激活再生，最后将得到的凝胶球进行下一次循环吸附实验，总共循环再生 4 次.

2 结果与讨论

2.1 凝胶球的表征

半互穿凝胶球(ZA/PNIPAM)的微观形貌图见图 1. 从图 1(a)中可以看出，ZA/PNIPAM 呈球形，表面皱褶，平均直径大约为 2 mm. 将制备好的凝胶球用刀片切开后放入冷冻干燥机干燥，然后进行横截面的观测，结果见图 1(b). 由图 1 可知，ZA/PNIPAM 具有多孔结构，且尺寸大小不一，这可能是由于 Zr^{4+} 与 SA 羧酸基的交联不均一所致[14]. 比表面积表征结果显示，ZA/PNIPAM 的比表面积为 64.75 m^2·g^{-1}，孔隙容积为 0.16 cm^3·g^{-1}. 显然，这种粗糙表面和多孔结构有利于水中磷酸根离子扩散至凝胶球的内部与更多的吸附位点结合，从而增强其吸附能力.



(a)外表面和(b)横截面

图 1 ZA/PNIPAM 凝胶球的 SEM 照片

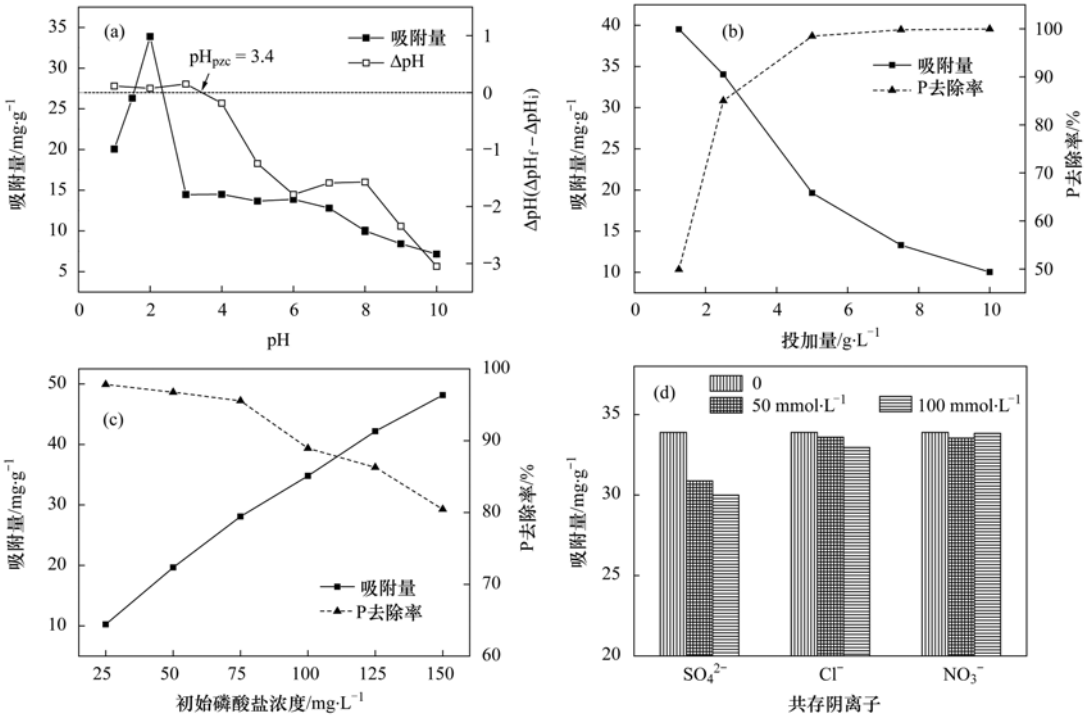
Fig. 1 SEM images of ZA/PNIPAM hydrogel bead

2.2 吸附实验研究

图 2(a)考察了溶液初始 pH 对吸附性能的影响，初始磷酸盐浓度为 100 mg·L^{-1}. 可以看出，在 pH 小于 2 时，ZA/PNIPAM 的吸附量随着 pH 的升高而增大；在 pH 为 2 时达到最大值，之后随着 pH 的增加而逐渐降低. 这可能与在不同 pH 条件下溶液中磷酸盐的存在形式以及 ZA/PNIPAM 的质子化程度有关. 当 pH 小于 2 时，主要以 H_3PO_4 形式存在，pH 在 2 ~ 7 之间主要以 $H_2PO_4^-$ 形式存在，pH 在 7 ~ 10 之间以 HPO_4^{2-} 形式存在[15]. 从图 2(a)中可以看出 $pH_{pzc} = 3.4$，因而当 pH 小于 3.4 时，凝胶球表面的羟基基团因质子化

作用较强而带正电荷. 当 pH 小于 2 时，凝胶球表面虽然带正电荷，但对 H_3PO_4 的吸附能力较弱[16]；当 pH 在 2 附近时，其与 $H_2PO_4^-$ 的静电作用较强，可能在球体外表面形成复合体，从而获得较大吸附量[17]. 随着初始 pH 逐渐增大，质子化作用逐渐减弱，并且溶液中的 OH^- 也会与磷酸根离子产生竞争吸附[18]，因而导致凝胶球吸附性能的下降. 在后续实验中，初始 pH = 2 被选作适合的吸附 pH 条件.

图 2(b)研究了投加量对吸附性能的影响，从中可以发现，ZA/PNIPAM 的吸附量随着投加量的增加而逐渐降低. 这可能由于在一定浓度的磷酸盐溶液中，随着投加量的增加，吸附剂表面会有大量剩余的吸附位点，导致吸附剂单位质量吸附量的下降，而使得其去除率升高. 图 2(c)揭示了初始磷酸盐浓度(25 ~ 150 mg·L^{-1})对吸附性能的影响. 可以看出，ZA/PNIPAM 的吸附量随着磷酸盐浓度的增加而逐渐增大，而相应的去除率逐渐下降. 这可能由于体系中磷酸盐浓度的增加使得其与凝胶球吸附位点结合的概率加大，导致吸附量的增大. 而在高磷酸盐浓度下，吸附位点已达饱和状态，呈现出去除率下降的趋势. 共存阴离子影响实验结果见图 2(d)，可以看出，Cl^-、NO_3^- 对 ZA/PNIPAM 吸附量的影响甚微，而 SO_4^{2-} 的影响较大. 这种现象可能因为与 Cl^-、NO_3^- 相比，SO_4^{2-} 更容易与磷酸根离子产生竞争吸附[19].

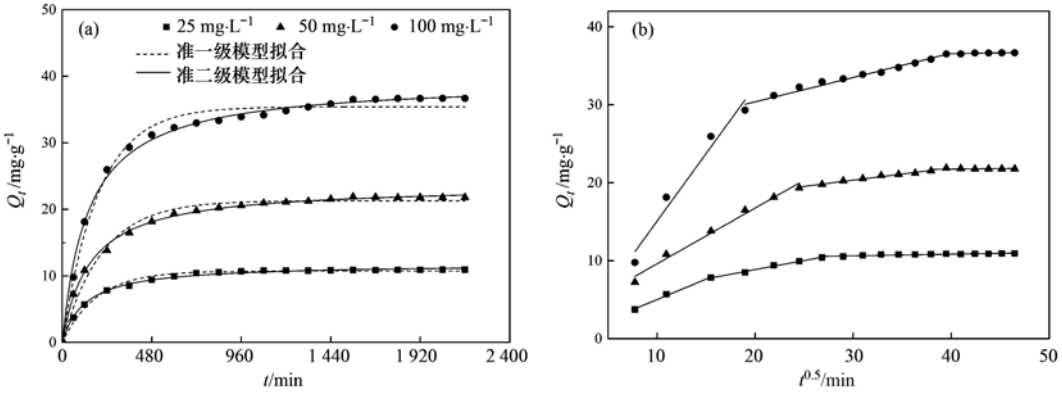


(a)初始 pH 和等电点；(b)投加量；(c)初始磷酸盐浓度；(d)共存阴离子

图 2　ZA/PNIPAM 凝胶球的吸附性能影响因素

Fig. 2　Effects on the adsorption performance of hydrogel beads

ZA/PNIPAM 凝胶球对磷酸盐吸附动力学模型拟合结果见图 3，计算的动力学参数见表 1. 从图 3(a)可以看出，吸附分为两个阶段：快速阶段和慢速阶段. 这是因为在动力学初始阶段吸附剂外表面吸附位点较多，磷容易扩散到固体表面与之结合；随着吸附的进行吸附位点逐渐饱和，吸附速率放缓至平衡[20]. 凝胶球在 24 h 左右达到吸附平衡状态，当磷酸盐浓度为 100 mg·L^{-1} 时，最大吸附量为 35.83 mg·g^{-1}，与文献[21]制备全互穿网络海藻酸铝/聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)凝胶球(16.51 mg·g^{-1})相比，具有较高的吸附能力. 这可能由于所形成半互穿网络结构更加宽松[22]，易于水中的磷酸根离子扩散到凝胶球内部的活性吸附位点，同时引入的锆离子具有较强的吸附能力. 从表 1 发现，准二级模型的相关性系数高于准一级模型，表明吸附过程的速率是由化学吸附所控制[23]. 从图 3(b)看出，颗粒内部扩散模型图呈现多线性，表明颗粒内部扩散不是唯一的限速步骤. 另外，表 1 中的 k_{1d} 和 k_{2d} 具有较高的相关性系数，进一步证实 ZA/PNIPAM 吸附磷酸盐的过程主要受表面吸附和颗粒内部扩散



(a)准一级和准二级模型和(b)颗粒内部扩散模型

图 3 凝胶球吸附磷酸盐的动力学模型拟合

Fig. 3 Fitting curves for kinetic models for phosphate adsorption by hydrogel beads

机制联合控制. 另外, k_{1d}值在不同温度下均高于k_{2d}值, 表明颗粒内部扩散过程的吸附速率低于表面吸附阶段, 而且它的大小决定了整个吸附过程的反应速度和平衡时间[24].

表 1 凝胶球吸附磷酸盐的动力学模型参数

Table 1 Kinetic model parameters for phosphate adsorption by hydrogel beads

动力学模型	参数	初始磷酸盐浓度/mg·L⁻¹		
		25	50	100
准一级模型	k_1	5.43×10^{-3}	4.7×10^{-3}	5.17×10^{-3}
	Q_e	10.73	21.29	35.40
	R^2	0.987 0	0.980 5	0.985 6
准二级模型	k_2	6.85×10^{-4}	2.88×10^{-4}	1.82×10^{-4}
	Q_e	10.79	22.13	36.97
	R^2	0.996 0	0.996 7	0.995 3
颗粒内部扩散模型	k_{1d}	0.52	0.71	1.73
	R^2	0.988 3	0.981 9	0.950 4
	k_{2d}	0.23	0.16	0.31
	R^2	0.991 8	0.982 6	0.970 5

ZA/PNIPAM 吸附磷酸盐的 Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温线的拟合图见图 4, 相关的参数计算结果见表 2. 从图 4 中可以看出平衡吸附量随温度的上升而下降, 从表中可以看出 Freundlich 等温线的相关性系数值(R^2)均高于 Langmuir, 说明 Freundlich 更适合描述磷酸盐在 ZA/PNIPAM 凝胶球的吸附过程. 这种现象证实 ZA/PNIPAM 的吸附过程属于不均匀的多分子层吸附, 是多种作用力综合作用的结果[25]. 吸附常数 K_F 反映吸附能力的强弱, K_F 值越大表明吸附能力越强[26]. 从表 2 中可以看出, K_F 值随着温度的升高而逐渐降低, 说明降低温度有利于 ZA/PNIPAM 凝胶球对水中磷酸盐的吸附. 在 D-R 模型中, E 值的大小可以反映主要的吸附机制, 当 E 值低于 8 kJ·mol⁻¹吸附过程主要为物理吸附, E 值在 8 ~ 16 kJ·mol⁻¹时主要为配位交换[27]. 根据表 2 中 E 值数据可知凝胶球吸附磷酸盐机制可能以物理吸附为主.

表 2 凝胶球吸附磷酸盐的等温线模型参数

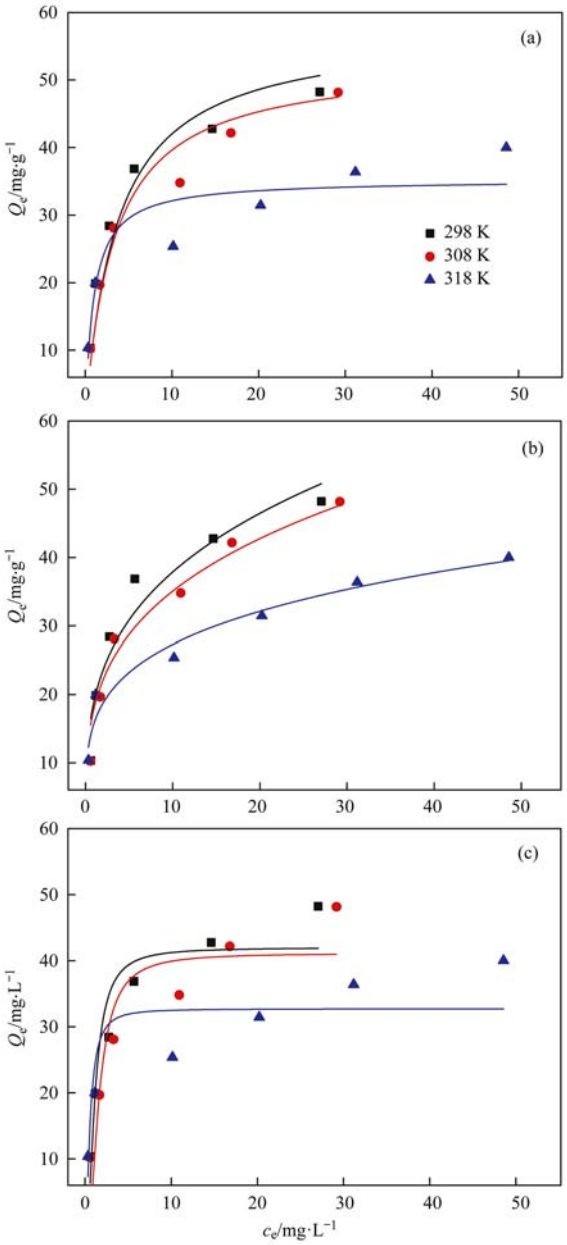
Table 2 Isotherm model parameters for phosphate adsorption by hydrogel beads

吸附等温模型	参数	温度/℃		
		25	35	45
Langmuir	Q_m	57.58	52.88	35.24
	K_L	0.27	0.30	1.03
	R^2	0.925 3	0.949 7	0.854 1
Freundlich	K_F	19.18	18.14	15.93
	n_F	3.39	3.49	4.27
	R^2	0.926 9	0.960 2	0.965 5
D-R	Q_m	41.97	41.12	32.71
	β	0.28	0.47	0.11
	E	1.34	1.03	2.13
	R^2	0.896 3	0.819 7	0.753 5

2.3 吸附机制

为了进一步探究 ZA/PNIPAM 凝胶球对磷酸盐的吸附机制, 采用 FT-IR 和 XPS 分析了凝胶球吸附磷酸盐后官能团结构以及元素电子能的变化. ZA/PNIPAM 吸附磷酸盐前后的 FT-IR 图见图 5 所示. 据文献[19]的报道, P—O 的伸缩振动吸收峰区域位于1 000 ~ 1 100 cm⁻¹, 而从图 5 中发现吸附后的凝胶球在1 041 cm⁻¹处有明显扩大的伸缩振动吸收峰, 表明磷酸盐被吸附到 ZA/PNIPAM 微球中; 此外, 在 518 cm⁻¹出现了对应 Zr-P 的伸缩振动吸收峰, 证实 Zr^{4+}起到了吸附磷酸盐的作用[28].

ZA/PNIPAM 吸附磷酸盐前后的元素电子能的变化图见图 6 所示, 可以看出, 其揭示了 ZA/PNIPAM 凝胶球吸附磷酸盐前后元素电子能的变



(a) Langmuir 等温线模型拟合；(b) Freundlich 等温线模型拟合；(c) D-R 等温线模型拟合

图 4　凝胶球吸附磷酸盐的吸附等温线模型拟合

Fig. 4　Fitting curves for adsorption isotherm models for phosphate adsorption by hydrogel beads

化. 从图 6(a)可以看出，在 100 ~ 600 eV 范围内出现了 C、O、N、Ca、Zr 元素的特征峰，Ca 的出现表明其没有被 Zr 完全取代. 对比图 6(b)，可以看到谱图中出现了一个新的 P2*p* 峰，证实了磷酸盐被吸附到凝胶球中. 从图 6(c)发现，Zr3*d* 的结合能在吸附磷酸盐的过程中由 182.47 eV 增加到 182.55 eV，表明锆参与到磷酸盐的吸附过程当中. 由于锆离子容易在水中水解形成四核或八核种类，并在表面形成羟基离子，这些活性羟基离子可与磷酸根发生配位交换参与到吸附过程[29]. 从图 6(d)可以看出，凝胶球吸附磷酸盐后 P2*p* 的结合能为 133.40 eV，与 NaH_2PO_4 的 P2*p* 的结合能不同（132.90 eV），表明在磷酸盐和凝胶球之间形成了内层配合物[30]. 根据前面 pH_{pzc} 结果，综合 FT-IR 和 XPS 进行分析可知：ZA/PNIPAM 凝胶球在偏酸性条件下吸附水中磷酸盐的机制为静电吸附（物理吸附）以及配位交换（化学吸附）的共同作用，前者发生在球体外表面，后者发生在球体内部[11]. 且 D-R 模型表明静电吸附（物理吸附）可能占主导作用，而吸附动力学表明配位交换（化学吸附）为主要限速步骤.

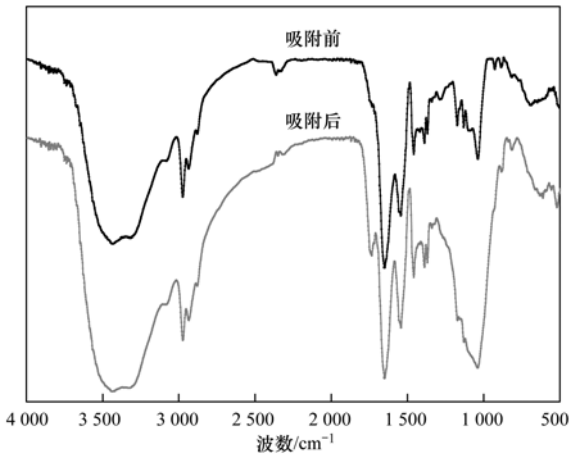


图 5　凝胶球的红外光谱图

Fig. 5　FT-IR spectra of hydrogel beads

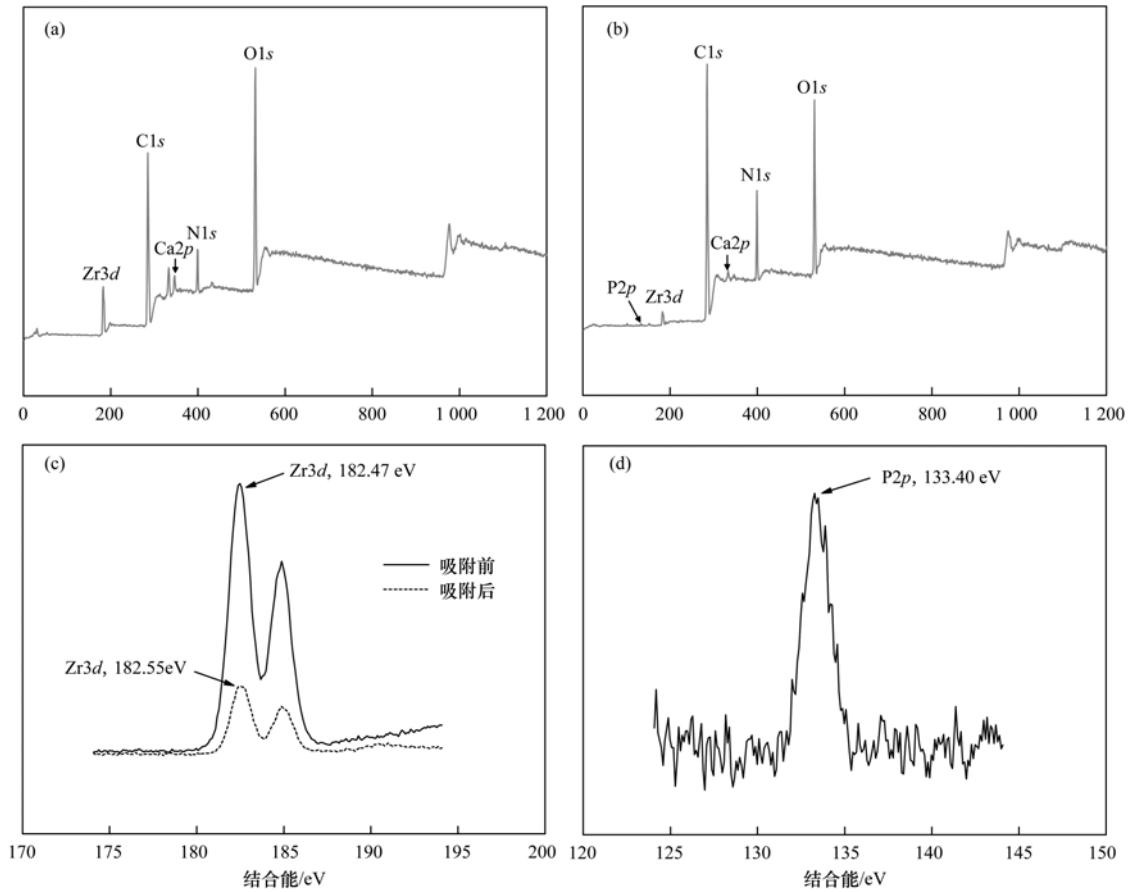
2.4　再生实验

从图 7 中可以看出，凝胶球循环再生 4 次后，其吸附量与第一次相比仅下降了 5% 左右，基本保持稳定，表明 ZA/PNIPAM 凝胶球可通过盐酸浸泡后在含锆的溶液中再生，具有较好的重复利用性，且多次使用后球体结构基本保持完好. 可见本研究所制备的 ZA/PNIPAM 凝胶球对于废水的有效除磷具有一定的实际应用价值.

3　结论

(1)本文制备出了新型具有半互穿网络结构的 ZA/PNIPAM 凝胶球用于吸附水中的磷酸盐. 静态实验研究表明，酸性条件下(pH = 2)有利于磷酸盐的吸附；随着投加量的增加吸附量降低但去除率升高，较高浓度磷酸盐溶液可以促进凝胶球的吸附；共存离子中 SO_4^{2-} 对吸附性能产生消极影响，而 Cl^- 和 NO_3^- 影响较弱；凝胶球具有良好的再生性能，可以多次重复使用.

(2)动力学吸附实验表明凝胶球可获得最大吸附量为 35.83 mg·L^{-1}，且吸附数据符合准二级动力



(a)未吸附的凝胶球；(b)吸附磷酸盐后的凝胶球；(c)凝胶球吸附磷酸盐前后 Zr3*d* 的 XPS 谱图；(d)吸凝胶球附磷酸盐后的 P2*p* XPS 谱图

图 6 凝胶球的 XPS 图

Fig. 6 XPS spectra of hydrogel beads

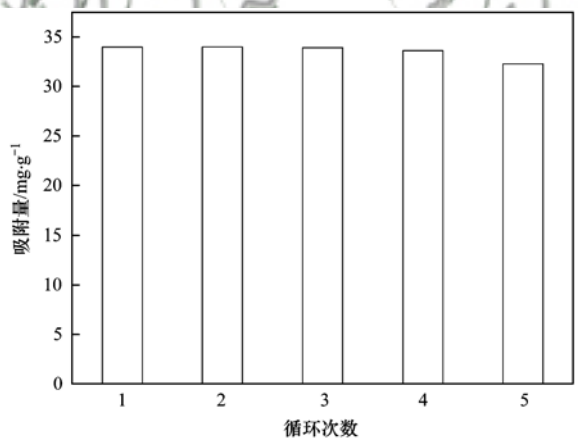


图 7 ZA/PNIPAM 凝胶球吸附磷酸盐的循环使用能力

Fig. 7 Adsorption-desorption capacity of phosphate adsorption by ZA/PNIPAM hydrogel beads

学模型和颗粒内部扩散模型. 等温吸附结果表明 ZA/PNIPAM 凝胶球对磷酸盐的吸附结果更符合 Freundlich 模型，证实吸附过程属于不均匀的多分子层吸附，且降低温度有利于 ZA/PNIPAM 对磷酸盐的吸附.

(3)根据 FT-IR、XPS、零电荷点以及相关吸附实验数据分析，揭示了凝胶球对磷酸盐的吸附过程有静电吸附(物理吸附)以及配位交换(化学吸附)的作用，主要以静电吸附为主.

参考文献：

[1] Qiu G L, Law Y M, Das S, *et al*. Direct and complete phosphorus recovery from municipal wastewater using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor process with seawater brine as draw solution[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(10): 6156-6163.

[2] 唐晓雪, 汪传新, 徐竹兵, 等. 城市污水自养脱氮系统中有机物与磷的回收[J]. 化工学报, 2013, **64**(8): 3017-3022.
Tang X X, Wang C X, Xu Z B, *et al*. Recovery of phosphorus and organic matter in an autotrophic nitrogen removal system[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(8): 3017-3022.

[3] 范艺, 王哲, 赵连勤, 等. 锆改性硅藻土吸附水中磷的研究[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1490-1496.
Fan Y, Wang Z, Zhao L Q, *et al*. Modification of diatomite by zirconium and its performance in phosphate removal from water [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1490-1496.

[4] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, *et al*. Removal and recovery of phosphate from water using sorption[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, **44**

(8)：847-907.

[5] Nguyen T A H, Ngo H H, Guo W S, *et al*. Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): fixed-bed column study[J]. Science of the Total Environment, 2015, **523**: 40-49.

[6] 梁文, 何维, 李满林, 等. 金属氧化物纳米颗粒对磷的吸附及回收潜力[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(7): 2557-2565.
Liang W, He W, Li M L, *et al*. Phosphate adsorption from solution by metal oxide nanoparticles and the potential on phosphate capture[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(7): 2557-2565.

[7] 马锋锋, 赵保卫, 钟金魁, 等. 牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 1156-1163.
Ma F F, Zhao B W, Zhong J K, *et al*. Characteristics phosphate adsorption onto biochars derived from dairy manure and its influencing factors[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(4): 1156-1163.

[8] Pawar S N, Edgar K J. Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications[J]. Biomaterials, 2012, **33**(11): 3279-3305.

[9] Zhou Q S, Lin X Y, Qian J, *et al*. Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions [J]. RSC Advances, 2015, **5**(3): 2100-2112.

[10] Hui B, Zhang Y, Ye L. Preparation of PVA hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced phosphate removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **235**: 207-214.

[11] Lin J W, Zhan Y H, Wang H, *et al*. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **309**: 118-129.

[12] 张蕴, 奚晓青, 许姗妮, 等. 氨基功能化纳米复合材料对磷酸盐的吸附研究[J]. 化学学报, 2012, **70**(17): 1839-1846.
Zhang Y, Xi X Q, Xu S N, *et al*. Adsorption studies on phosphate by amino-functionalized Nano-size composite materials [J]. Acta Chimica Sinica, 2012, **70**(17): 1839-1846.

[13] Jung K W, Jeong T U, Choi J W, *et al*. Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads: batch and fixed-bed column performance [J]. Bioresource Technology, 2017, **244**: 23-32.

[14] Li X L, Qi Y X, Li Y F, *et al*. Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium (IV) and their effective removal for Pb^{2+} in aqueous solutions by using a batch and continuous systems [J]. Bioresource Technology, 2013, **142**: 611-619.

[15] Lu J, Liu H, Zhao X, *et al*. Phosphate removal from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide: Adsorption behaviors and mechanisms [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, **455**(1):11-18.

[16] 王卫东, 郝瑞霞, 张晓娴, 等. 高效磷吸附剂 Mg/Al-LDO 的制备及除磷机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(2): 572-579.
Wang W D, Hao R X, Zhang X X, *et al*. Preparation and phosphorus removal mechanism of highly efficient phosphorus adsorbent Mg/Al-LDO[J]. Environmental Science, 2017, **38**(2): 572-579.

[17] Yang H, Zhou Q, Luo W J, *et al*. The preparation of a cross-linked cerium (Ⅲ)-loaded alginate bead adsorbent for the removal of phosphate from wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, **57**(39): 18354-18365.

[18] Biswas B K, Inoue K, Ghimire K N, *et al*. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(18): 8685-8690.

[19] Liu X, Zhang L F. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies[J]. Powder Technology, 2015, **277**: 112-119.

[20] Zhou Q, Wang X Z, Liu J Y, *et al*. Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **200-202**: 619-626.

[21] Wan J, Tao T, Zhang Y, *et al*. Phosphate adsorption on novel hydrogel beads with interpenetrating network (IPN) structure in aqueous solutions: kinetics, isotherms and regeneration [J]. RSC Advances, 2016, **6**(28): 23233-23241.

[22] Mandal B, Ray S K, Bhattacharyya R. Synthesis of full and semi Interpenetrating hydrogel from polyvinyl alcohol and poly (acrylic acid-*co*-hydroxyethylmethacrylate) copolymer: study of swelling behavior, network parameters, and dye uptake properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, **124**(3): 2250-2268.

[23] Peng X M, Huang D P, Odoom-Wubah T, *et al*. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, **430**: 272-282.

[24] Zheng W, An Q D, Lei Z M, *et al*. Efficient batch and column removal of Cr(VI) by carbon beads with developed Nano-network [J]. RSC Advances, 2016, **6**(106): 104897-104910.

[25] Sowmya A, Meenakshi S. Zr(IV) loaded cross-linked chitosan beads with enhanced surface area for the removal of nitrate and phosphate [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, **69**: 336-343.

[26] 郎印海, 刘伟, 王慧. 生物炭对水中五氯酚的吸附性能研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(8): 2017-2023.
Lang Y H, Liu W, Wang H. Adsorption efficiencies of pentachlorophenol from aqueous solution onto biochars[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(8): 2017-2023.

[27] Luo X B, Wu X, Reng Z, *et al*. Enhancement of phosphate adsorption on Zirconium hydroxide by ammonium modification [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, **56**(34): 9419-9428.

[28] Liu Q, Hu P, Wang J, *et al*. Phosphate adsorption from aqueous solutions by Zirconium (Ⅳ) loaded cross-linked chitosan particles [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, **59**: 311-319.

[29] Biswas B K, Inoue J I, Inoue K, *et al*. Adsorptive removal of As(Ⅴ) and As(Ⅲ) from water by a Zr(Ⅳ)-loaded orange waste gel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 1066-1074.

[30] Wan J, Zhu C, Hu J, *et al*. Zirconium-loaded magnetic interpenetrating network chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogels for phosphorus recovery from the aquatic environment [J]. Applied Surface Science, 2017, **423**: 484-491.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 6

Jun 15, 2018

CONTENTS

Diurnal Variation of SOA Formation Potential from Ambient Air at an Urban Site in Beijing ····· LIU Jun, CHU Bi-wu, HE Hong (2505)
Characteristics of Key Size Spectrum of $PM_{2.5}$ Affecting Winter Haze Pollution in Taiyuan ····· YANG Su-ying, YU Xin-yang, ZHAO Xiu-yong, *et al.* (2512)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in $PM_{2.5}$ During Winter in Panjin ····· ZHANG Lei, JI Ya-qin, WANG Shi-bao, *et al.* (2521)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Rainy Season of Guangzhou City ····· GU Ying-gang, YU Xiao-fang, YANG Wen-da, *et al.* (2528)
Emission Characteristics of Dehydrated Sugar and Acephenanthrylene in Particles from Tropical Forest Burning ····· JIN Cheng-miao, CUI Min, HAN Yong, *et al.* (2538)
Construction and Application of Vertical Diffusion Index for Analyzing Weather During Pollution Events in Tianjin ····· CAI Zi-ying, HAN Su-qin, ZHANG Min, *et al.* (2548)
Comparison Between Atmospheric Wet-only and Bulk Nitrogen Depositions at Two Sites in Subtropical China ····· ZHU Xiao, WANG Jie-fei, SHEN Jian-lin, *et al.* (2557)
Emission Reduction Benefits When Eliminating Yellow-label Vehicles in the Jing-jin-ji Region ····· LU Ya-ling, ZHOU Jia, CHENG Xi, *et al.* (2566)
Health Assessment of the Stream Ecosystem in the North Canal River Basin, Beijing, China ····· GU Xiao-yun, XU Zong-xue, LIU Lin-fei, *et al.* (2576)
Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalic Acid Esters During High Water Level Periods in the Wuhan Section of the Yangtze River, China ····· DONG Lei, TANG Xian-qiang, LIN Li, *et al.* (2588)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Downstream Areas of the Aojiang River, Fujian Province ····· ZHANG Dan-dan, GUO Ya-ping, REN Hong-yun, *et al.* (2600)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of the Estuary of the Tributaries in the Three Gorges Reservoir, SW China ····· FANG Zhi-qing, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, *et al.* (2607)
Assessment of Physico-chemical Properties and Phosphorus Fraction Distribution Characteristics in Sediments after Impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m ····· PAN Chan-juan, LI Rui, TANG Xian-qiang, *et al.* (2615)
Source of Nitrate in Surface Water and Shallow Groundwater Around Baiyangdian Lake Area Based on Hydrochemical and Stable Isotopes ····· KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, DING fei, *et al.* (2624)
Thermal Stratification and Its Impacts on Water Quality in Shahe Reservoir, Liyang, China ····· SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, *et al.* (2632)
Spatial and Temporal Variation Characteristics of Drip Water Hydrogeochemistry in the Xueyu Cave of Chongqing and Its Implications for Environmental Research ····· ZENG Ze, JIANG Yong-jun, LÜ Xian-fu, *et al.* (2641)
Distinguishing the Compositions and Sources of the Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Typical Karst River During the Dry Season: A Case Study in Bitan River, Jinfo Mountain ····· LIU Yue, HE Qiu-fang, LIU Ning-kun, *et al.* (2651)
Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation at Different Altitudes in the Tuolai River Basin ····· LI Yong-ge, LI Zong-xing, FENG Qi, *et al.* (2661)
Spatial-Temporal Variations of CO_2 and CH_4 Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir ····· PENG Wen-jie, LI Qiang, SONG Ang, *et al.* (2673)
Spatiotemporal Succession Characteristics of Algal Functional Groups and Its Impact Factors for a Typical Channel-Type Reservoir in a Southwest Mountainous Area ····· ZHANG Yao-wen, LI Hong, LI Jia, *et al.* (2680)
Seasonal Succession of Phytoplankton Functional Groups and Their Driving Factors in the Siminghu Reservoir ····· ZHENG Cheng, LU Kai-hong, XU Zhen, *et al.* (2688)
Effects of Nutrient Addition on the Growth and Competition of Bloom Forming Cyanobacterium *Chrysosporum ovalisporum*: An In-situ Experiment ····· WANG Meng-meng, ZHANG Wei, ZHANG Jun-yi, *et al.* (2698)
Purification Effect of Submerged Macrophyte System with Different Plants Combinations and C/N Ratios ····· LIU Miao, CHEN Kai-ning (2706)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Concentration Dynamics in Natural Ditches Under an Irrigation-Drainage Unit in the Jianghan Plain ····· HUA Ling-ling, ZHANG Fu-lin, ZHAI Li-mei, *et al.* (2715)
Distribution and Treatment of Antibiotics in Typical WWTPs in Small Towns in China ····· CHAI Yu-feng, ZHANG Yu-xiu, CHEN Mei-xue, *et al.* (2724)
Effects and Mechanism of the Combination of Ozone-PAC as a Pretreatment for the Reduction of Membrane Fouling ····· DONG Bing-zhi, GAO Hao-yang, HU Meng-liu (2732)
Start-up and Process Characteristics of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) in a Pilot-scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR) ····· YU De-shuang, TANG Jia-jia, ZHANG Jun, *et al.* (2740)
Phosphate Removal on Zirconium Alginate/Poly(*N*-isopropyl acrylamide) Hydrogel Beads with a Semi-interpenetrating Network ····· ZENG Xue-yang, LUO Hua-yong, ZHANG Yao-kun, *et al.* (2748)
Shortcut Nitrification Rapid Start and Stability of Corn Starch Wastewater ····· LONG Bei-sheng, LIU Xun-lei, LIU Hong-bo, *et al.* (2756)
Nitrifying Bacteria Culture in Entrapment Immobilization ····· YANG Hong, HU Yin-long (2763)
Performance of the Removal of Nitrogen During Anaerobic Ammonia Oxidation Using Different Operational Strategies ····· AN Fang-jiao, PENG Yong-zhen, DONG Zhi-long, *et al.* (2770)
Transformation of Protein in Sludge During High Solids Anaerobic Digestion ····· ZHAN Yu, SHI Wan-sheng, ZHAO Ming-xing, *et al.* (2778)
Changes in Heavy Metal Speciation and Release Behavior Before and After Sludge Composting Under a Phosphate-rich Atmosphere ····· LI Yu, FANG Wen, QI Guang-xia, *et al.* (2786)
Effect of Denitrification and Phosphorus Removal Microorganisms in Activated Sludge Bulking Caused by Filamentous Bacteria ····· GAO Chen-chen, YOU Jia, CHEN Yi, *et al.* (2794)
Microbial Population Dynamics During Domestication and Cultivation of Biofilm to Remove and Enrich Phosphate ····· MENG Xuan, PAN Yang, ZHANG Hao, *et al.* (2802)
Effects of Elevated Tetracycline Concentrations on Aerobic Composting of Human Feces: Composting Behavior and Microbial Community Succession ····· SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian, *et al.* (2810)
Effect of Long-term Organic Amendments on Nitric Oxide Emissions from the Summer Maize-Winter Wheat Cropping System in Guanzhong Plain ····· YUAN Meng-xuan, WANG Jin-feng, TAN Yue-hui, *et al.* (2819)
Effects of Mushroom Residue Application Rates on Net Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil ····· QI Le, GAO Ming, ZHOU Peng, *et al.* (2827)
Estimation of Winter Wheat Photosynthesized Carbon Distribution and Allocation Belowground via ^{13}C Pulse-labeling ····· SUN Zhao-an, CHEN Qing, HAN Xiao, *et al.* (2837)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Nitrogen Pathways in a Karst Region of Southwest China ····· YANG Yi, OUYANG Yun-dong, CHEN Hao, *et al.* (2845)
Identifying the Origins and Spatial Distributions of Heavy Metals in the Soils of the Jiangsu Coast ····· LÜ Jian-shu, HE Hua-chun (2853)
Source Identification and Spatial Distribution of Heavy Metals in Soils in Typical Areas Around the Lower Yellow River ····· YU Yuan-he, LÜ Jian-shu, WANG Ya-meng (2865)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in Lin'an City and Its Potential Risk Evaluation ····· ZHENG Jing-zhi, WANG Chu-dong, WANG Shi-han, *et al.* (2875)
Principal Component Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils around a Pb-Zn Mine in Southwestern China ····· ZHOU Yan, CHEN Qiang, DENG Shao-po, *et al.* (2884)
Spatial Variation of Heavy Metals in Soils and Its Ecological Risk Evaluation in a Typical *Carya cathayensis* Production Area ····· ZHANG Hong-ju, ZHAO Ke-li, YE Zheng-qian, *et al.* (2893)
Influence of Biochar Application on Growth and Antioxidative Responses of Macrophytes in Subsurface Flow Constructed Wetlands ····· HUANG Lei, CHEN Yu-cheng, ZHAO Ya-qi, *et al.* (2904)
Effect of Iron on the Release of Arsenic in Flooded Paddy Soils ····· WANG Xin, ZHONG Song-xiong, CHEN Zhi-liang, *et al.* (2911)
Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metal Contents in Soil and Rice of Mine Contaminated Areas ····· TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, ZHAGN Yun-xia, *et al.* (2919)
Effect of Calcium Silicate-biological Humus Fertilizer Composite on Uptake of Cd by Shallots from Contaminated Agricultural Soil ····· LIU De-ling, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, *et al.* (2927)
Accumulation Characteristics of Heavy Metals in Greenhouse Soil and Vegetables in Siping City, Jilin Province ····· LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, ZENG Xi-bai, *et al.* (2936)
Effect of Foliar Zinc Application on Bioaccessibility of Cadmium and Zinc in Pakchoi ····· WANG Lin, GU Peng-lei, LI Ran, *et al.* (2944)
Mercury Distribution of Benthonic Animals and Response to Mercury in Sediments in Caohai Wetland, Guizhou Province ····· XU Yi-yuan, ZENG Ling-xia, HE Tian-rong, *et al.* (2953)
Discussion of Emissions and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Retreading Process of Waste Tires ····· FU Jian-ping, ZHAO Bo, LI Yu-qing, *et al.* (2963)
Spatiotemporal Dynamics of CO_2 Emissions in Chongqing: An Empirical Analysis at the County Level ····· SUN Xiu-feng, SHI Kai-fang, WU Jian-ping (2971)
Impact of Size on Environmental Behavior of Metal Oxide Nanoparticles ····· YAN Yu-peng, TANG Ya-dong, WAN Biao, *et al.* (2982)
Fate and Toxicity of UV Filters in Marine Environments ····· ZHU Xiao-shan, HUANG Jing-ying, LÜ Xiao-hui, *et al.* (2991)