

 方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



**2019**

Vol.40 No.3  
第40卷 第3期

目次

2014~2017北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估.....尹晓梅,李梓铭,熊亚军,乔林,邱雨露,孙兆彬,寇星霞(1011)

利用多元线性回归方法评估气象条件和控制措施对APEC期间北京空气质量的影响.....李颖若,汪君霞,韩婷婷,王焱,何迪,权维俊,马志强(1024)

京津冀郊区站点秋冬季大气PM<sub>2.5</sub>来源解析.....王彤,华阳,许庆成,王书肖(1035)

四川省典型工业行业PM<sub>2.5</sub>成分谱分析.....冯小琼,陈军辉,熊文朋,梅林德,徐雪梅,尹寒梅,范武波,姜涛,钱骏,叶宏(1043)

典型物流城市2016年冬季2次污染过程PM<sub>2.5</sub>污染特征及来源解析.....赵雪艳,杨文,王静,刘盈盈,白雯宇,徐艳萍,王歆华,白志鹏(1052)

沈阳市采暖期与非采暖期空气PM<sub>2.5</sub>污染特征及来源分析.....张显,田莎莎,刘盈盈,赵雪艳,余浩,张辉,陈莉,王歆华(1062)

新乡冬季PM<sub>2.5</sub>中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析.....闫广轩,雷豪杰,张靖雯,唐明双,张佳羽,曹治国,李云蓓,王跃思,樊静,李虎(1071)

烟台市环境受体PM<sub>2.5</sub>四季污染特征与来源解析.....刘童,王晓军,陈倩,温杰,黄渤,朱红霞,田瑛泽,冯银厂(1082)

常州市冬季PM<sub>2.5</sub>中类腐殖质昼夜特征分析.....顾远,李清,黄雯倩,赵竹子,马帅帅,叶招莲(1091)

西北某电子垃圾拆解厂室内外重金属污染特征及暴露风险.....曹红梅,赵留元,穆熙,李尧捷,毛潇萱,黄韬,马建民,高宏(1101)

京津冀一次污染过程的星地同步动态监测分析.....邱昀,李令军,姜磊,王新辉,赵文慧,张立坤,鹿海峰(1111)

中国城市O<sub>3</sub>浓度时空变化特征及驱动因素.....黄小刚,赵景波,曹军骥,宋永永(1120)

基于卫星和地面观测的2013年以来我国臭氧时空分布及变化特征.....张倩倩,张兴赢(1132)

舟山市臭氧污染分布特征及来源解析.....王俏丽,董敏丽,李素静,吴成志,王刚,陈必新,李伟,高翔,叶荣民(1143)

中国建筑涂料使用VOCs排放因子及排放清单的建立.....高美平,邵霞,聂磊,王海林,安小栓(1152)

异戊二烯和甲苯二次有机硫踪物的臭氧非均相氧化.....黄亚娟,曹罡,朱荣淑,欧阳峰(1163)

兰州市农牧业源氨排放清单及其时空分布特征.....栗世学,郭文凯,何昕,朱玉凡,陈强(1172)

成都次降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析.....胡月,刘国东,孟玉川,张文江,夏成城(1179)

基于TBL模型的闽江口围垦养虾塘水-大气界面CO<sub>2</sub>扩散通量估算.....张逸飞,杨平,赵光辉,李玲,谭立山,全川(1188)

渤海和北黄海有色溶解有机物(CDOM)的分布特征和季节变化.....刘兆冰,梁文健,秦礼萍,唐建辉(1198)

思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学.....劳心宇,原杰,刘瑜, Khan M. G. Mostofa(1209)

厦门湾海滩微塑料污染特征.....刘启明,梁海涛,锡桂莉,胡欣,葛健(1217)

高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析.....王奇岗,肖琼,赵海娟,王健力,郭永丽,张清华(1222)

鲜水河断裂带拉花盆地地下水化学特征及控制因素.....何锦,张幼宽,赵雨晴,韩双宝,刘元晴,张涛(1236)

成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征.....吴迪,印红玲,李世平,王增武,邓旭,罗怡,罗林(1245)

丹江口库区表层浮游细菌群落组成与PICRUS1功能预测分析.....张菲,田伟,孙峰,陈彦,丁传雨,庞发虎,姚伦广,李玉英,陈兆进(1252)

蓝藻水华对太湖水柱反硝化作用的影响.....刘志迎,许海,詹旭,朱广伟,秦伯强,张运林(1261)

基于微生物生物完整性指数的城市河道生态系统健康评价.....苏瑛,许育新,安文浩,王云龙,何振超,楼颖雯,沈阿林(1270)

生物炭添加对湿地植物菖蒲根系通气组织和根系泌氧的影响.....黄磊,梁根坤,梁岩,罗星,陈玉成(1280)

城市不同材料屋面径流的污染负荷特性.....何湖滨,陈诚,林育青,严晗璐,董建玮,陈求稳(1287)

BiOCl-(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制.....张文海,吉庆华,兰华春,李静(1295)

微米铁复合生物碳源对地下水中1,2-二氯乙烷的高效去除.....吴乃瑾,宋云,魏文侠,王海见,孙仲平(1302)

鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除.....邓曼君,王学江,成雪君,景焕平,赵建夫(1310)

Ca/Mg负载改性渣渣生物炭对水中磷的吸附特性.....易蔓,李婷婷,李海红,黄巧,杨金娥,陈玉成,杨志敏(1318)

两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素.....程扬,沈启斌,刘子丹,杨小莹,张太平,廖志钟(1328)

静止和水动力扰动状态下铅改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响.....俞阳,林建伟,詹艳慧,何思琪,吴小龙,王艳,赵钰颖,林莹,刘鹏茜(1337)

4种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去除及机制.....王大鹏,张烟,颜昌宙(1347)

以膜分离为主的物化法对城市污水中污染因子的去除特性分析.....徐婷,李勇,朱怡嘉,薛梦婷,汤同欢(1353)

进水氨氮浓度对生物除磷颗粒系统的影响.....李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰(1360)

除磷亚硝化颗粒工艺启动及性能恢复.....李海玲,李冬,张杰,刘博(1367)

CAST工艺高温短程硝化的实现及其除磷性能.....马娟,杨蕊春,俞小军,周猛,陈永志(1375)

不同曝气量和好氧时间下SPNDPR系统处理低C/N城市污水的脱氮除磷性能.....袁梦飞,于德爽,巩秀珍,王晓霞,陈光辉,杜世明,甄建园(1382)

ABR除碳-亚硝化耦合厌氧氨氧化处理城市污水.....李田,曹家炜,谢凤莲,沈耀良,吴鹏,宋吟玲(1390)

室温低氨氮基质单级自养脱氮颗粒污泥启动效能与污泥特性.....谢璐琳,王建芳,钱飞跃,张泽宇,沈耀良,齐泽坤(1396)

不同种泥的厌氧氨氧化反应器的启动及动力学特征.....任君怡,陈林艺,李慧春,秦玉洁,姜雁,王桐屿,周少奇(1405)

降温过程中生物膜CANON反应器的运行特征.....付昆明,廖敏辉,周厚田,付巢,姜婍,仇付国,曹秀芳(1412)

IEM-UF同步分离反硝化系统脱氮特性及种群结构分析.....刘子奇,张岩,马翔山,张博康,曹孟京,陈昌明(1419)

温度对硝化杆菌(Nitrobacter)活性动力学影响.....于雪,孙洪伟,李维维,祁国平,马娟,陈永志,吕心涛(1426)

零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化.....牛雨彤,刘吉宝,马爽,李亚明,解立平,魏源送,孟晓山(1431)

牛粪堆肥系统环境因子对抗性基因的影响.....彭磊,王科,谷月,王爱杰(1439)

环境因子对土壤微生物呼吸及其温度敏感性变化特征的影响.....张彦军,郭胜利(1446)

三峡库区典型微生物土壤呼吸及其组分对模拟酸雨的反应.....李一凡,王玉杰,王彬,王云琦(1457)

三峡库区柑橘园施肥量对土壤氮淋失及残留量的影响.....王甜,黄志霖,曾立雄,肖文发,宋文梅(1468)

长期施肥下水稻根际和非根际土壤微生物碳源利用特征.....宁赵,程爱武,唐海明,葛体达,邓扬悟,苏以荣,陈香碧(1475)

不同碳负荷梯度下稻田土壤有机碳矿化特征.....童瑶瑶,王季斐,祝贞科,邓扬悟,陈珊,葛体达,袁红朝,吴金水(1483)

桂林市仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征.....徐广平,李艳琼,沈育伊,张德楠,孙英杰,张中峰,周龙武,段春燕(1491)

缙云山4种森林植被土壤团聚体有机碳分布特征.....王富华,吕盛,黄容,高明,王子芳,徐畅(1504)

大气污染对居民健康影响研究进展.....秦耀辰,谢志祥,李阳(1512)

《环境科学》征订启事(1042) 《环境科学》征稿简则(1162) 信息(1208, 1235, 1286)

## Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性

易蔓<sup>1,2</sup>, 李婷婷<sup>1</sup>, 李海红<sup>1</sup>, 黄巧<sup>1</sup>, 杨金娥<sup>1</sup>, 陈玉成<sup>1,2\*</sup>, 杨志敏<sup>1,2</sup>

(1. 农村清洁工程重庆市工程研究中心, 重庆 400716; 2. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

**摘要:** 为处理含磷废水和实现沼渣资源化利用, 将农业废弃物沼渣制备成生物炭(ZZs), 通过  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  溶液对其进行浸渍改性, 探究改性沼渣生物炭(CMZZs)对水体中磷的吸附特征. 结果表明, 改性后沼渣生物炭钙镁含量分别是改性前的 1.3 和 15.4 倍; SEM-EDS、BET、FTIR 和 XRD 等测定表明, 改性未改变生物炭表面化学官能团种类, 但改性后生物炭出现新的衍射峰, 与标准卡片对比后认为可能存在  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgO}$  等物质. 当温度为 303 K, 溶液 pH 为 9.0 时, CMZZs 最大吸附量为  $76.92 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是改性前的 30.1 倍. 等温吸附实验数据符合 Freundlich 方程, 为多层吸附. 吸附动力学分析发现, 改性后生物炭在 100 min 内基本达到吸附平衡, 吸附过程符合假二级动力学方程, 以化学吸附为主. 上述结果说明钙镁改性沼渣生物炭对于去除水中磷具有潜在价值.

**关键词:** 沼渣; 磷; 生物炭; 等温吸附; 吸附动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1318-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201803152

## Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar

YI Man<sup>1,2</sup>, LI Ting-ting<sup>1</sup>, LI Hai-hong<sup>1</sup>, HUANG Qiao<sup>1</sup>, YANG Jin-e<sup>1</sup>, CHEN Yu-cheng<sup>1,2\*</sup>, YANG Zhi-min<sup>1,2</sup>

(1. Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaning, Chongqing 400716, China; 2. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** In this study, we synthesized Ca/Mg biochar sorbents (CMZZs) by pyrolysis of biogas residue (ZZs) impregnated with calcium chloride and magnesium chloride and investigated their potential to adsorb P from water. The results showed that the content of calcium and magnesium in the modified biochar was 1.3 and 15.4 times, respectively, what they were before the modification. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) patterns showed that the type of chemical functional groups on the surface of biochar had not changed, but several new peaks appeared, indicating that  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{MgO}$  might be present on the surface of the CMZZs. The biochar equilibrium data were well described by the Freundlich model, and the adsorption reached equilibrium after 100 min. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model, and the maximum adsorption capacity of the CMZZs was  $76.92 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  when the pH was 9 and the temperature 303 K. The results revealed that a soaking method can effectively load  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  onto the surface of ZZ, and CMZZs offer a promising adsorbent for P removal with a high adsorption capacity for P from wastewater.

**Key words:** biogas residue; phosphorus; biochar; adsorption isotherms; adsorption kinetics

磷是生命过程中必须元素, 然而, 大量磷素不断从环境过程中流失, 不仅导致水体含氧量降低、毒素增加, 也使水体富营养化问题日趋严重<sup>[1, 2]</sup>. 磷酸盐自然回收率很低, 在水体中形成沉淀后, 会再次释放<sup>[3, 4]</sup>. 因此, 减少磷流失, 回收磷资源具有重要的研究价值<sup>[5]</sup>. 生物体吸附法<sup>[6, 7]</sup>是近几年兴起的一种经济、环境友好的吸附技术, 具有操作简单、二次污染小等优点, 但仍面临吸附剂成本高、去除率低等问题<sup>[8]</sup>. 因此, 寻求低成本、高效的吸附材料具有重要的实际意义.

生物炭是生物残体在缺氧的情况下, 经由高温热解产生的一类难溶的、稳定的、富含碳素的固态物质, 是一种新型、廉价吸附材料<sup>[9, 10]</sup>. 迄今为止, 不少研究者利用污泥<sup>[11]</sup>、松木<sup>[12]</sup>、落叶<sup>[13]</sup>、小麦秸秆<sup>[14]</sup>等材料制备生物炭, 证明了其对氨氮、硫化物、重金属、有机污染物等具有一定吸附作用. 但

传统生物炭表面带负电, 对磷酸盐吸附存在容量低, 吸附效果差等问题<sup>[15]</sup>. 因此, 有学者通过负载金属离子  $\text{Fe}^{[16, 17]}$ 、 $\text{Bi}^{[18]}$ 、 $\text{Al}^{[17, 19]}$  等对生物炭进行改性来提高其对磷酸盐的吸附容量<sup>[20~22]</sup>. 与其他金属改性方法相比,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  是植物所需的中量元素, 吸附磷后的生物炭含有较多的钙镁元素和磷元素, 施入土壤后可作为土壤改良剂, 减小土壤毒性, 不仅有良好的除磷效果, 还具有一定的环境效益.

近年来, 我国沼气工程大规模快速发展, 每年都有大量沼渣产生, 沼渣富含碳源, 是制备生物炭的良好材料<sup>[23]</sup>. 若不及时处理, 不仅影响生态环境

收稿日期: 2018-03-22; 修订日期: 2018-09-08

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2010BAD03B03)

作者简介: 易蔓(1989~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为土壤污染防治, E-mail: 104471801@qq.com

\* 通信作者, E-mail: chenycheng@swu.edu.cn

也浪费资源。但目前利用农业废弃物沼渣制备生物炭的研究还较少。因此,本研究将沼渣制备成生物炭,选用  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  两种离子对其进行改性,增强除磷效果,从影响因素、动力学模型、吸附等温线等方面分析钙镁改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特征,通过获得廉价、高效的吸附剂,以期为其用于水体除磷提供理论研究和实践基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂与仪器

主要化学试剂:磷酸二氢钾(AR)、抗坏血酸(AR)、钼酸铵(AR)、酒石酸锶钾(AR)、过硫酸钾(AR)、无水氯化钙(AR)、六水氯化镁(AR)、氯化钠(AR)、氢氧化钠(AR)、盐酸(AR)、硫酸(AR)等,溶液采用去离子水配制。

主要仪器:粉碎机(C-800Y,浙江);气氛炉(GF11Q-B,南京);电子天平(JA2003A,上海);pH计(PHS-3C,上海);紫外可见/分光光度计(T6新世纪,北京);恒温振荡器(ZHWY-2102C,北京);离心机(TDZ5-WS,北京);电热鼓风干燥箱(DHG-9245A,上海);扫描电子显微镜(SU8010,日本);X射线粉末衍射仪(D8 ADVANCE,德国);红外光谱仪(Nicolet 6700,美国);物理吸附仪(ASAP 2020,美国)。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 生物炭制备

原料沼渣(ZZ)取自重庆市巴南区某养牛场。去除大粗粒后制成  $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  小块,去离子水冲洗,在烘箱中  $75^\circ\text{C}$  烘 24 h。烘干的原料于坩埚中送入气氛炉,于不同条件(终温分别为  $350$ 、 $550$  和  $750^\circ\text{C}$ ;升温速率为  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 在  $\text{N}_2$  (氮气流速为  $300\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 气氛保护下,到达目标温度后恒温保持 4 h,待炭化反应结束后,继续保持炉内  $\text{N}_2$  气氛冷却至室温,取不同终温下所得固体研磨过 40 目( $0.45\text{ mm}$ ) 和 80 目( $0.20\text{ mm}$ ) 筛,保留两筛网之间截留物,残余物即为沼渣生物炭,记为 ZZs (不同终温下 s 分别为  $350$ 、 $550$ 、 $750^\circ\text{C}$ )。

#### 1.2.2 改性生物炭的制备

分别取上述制备好的 ZZ350、ZZ550 和 ZZ750 这 3 种生物炭各  $50.0\text{ g}$  浸渍到  $500\text{ mL}$   $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$  混合改性反应溶液中,室温下振荡反应 24 h,用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤,后将负载了  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  的 ZZ350、ZZ550 和 ZZ750 这 3 种生物炭用去离子水反复清洗,至 pH 值稳定后,在  $105^\circ\text{C}$  下烘干至恒重,所得固体再一次过 40 目和 80 目筛,两筛网之间的截留物装入棕色瓶中保存备用,记为 CMZZs (不同终温下

s 分别为  $350$ 、 $550$ 、 $750^\circ\text{C}$ )。在上述步骤中,为了比较混合改性溶液中  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  的不同浓度比值对生物炭改性效果的影响,将  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$  的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 比值  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  分别设置如下:  $0/3$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ 、 $3/3$  和  $3/0$ ,并以磷吸附量为依据,通过静态吸附实验得到最佳钙镁改性条件。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 不同钙镁比对改性生物炭吸附磷的影响

为了比较混合改性溶液不同  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  比对生物炭吸附磷的影响,分别投加  $1\text{ g}$  的 ZZ550 和 CMZZ550 生物炭到  $150\text{ mL}$  锥形瓶中,加入  $50\text{ mL}$  浓度为  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷溶液,用  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 为  $9.0 \pm 0.1$ 。在  $298\text{ K}$ 、 $180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下恒温振荡 24 h 后,经  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤后,测定其磷浓度。

#### 1.3.2 溶液初始 pH 对除磷效果的影响

分别投加  $1\text{ g}$  的 ZZs 和 CMZZs 生物炭到  $150\text{ mL}$  锥形瓶中,加入  $50\text{ mL}$  浓度为  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的磷溶液,用 HCl、NaOH 调节初始 pH 分别为  $4.0 \sim 10.0$ ,在  $298\text{ K}$ 、 $180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下恒温振荡 24 h 后,经  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤取水样,测定其磷浓度。

#### 1.3.3 初始浓度和温度对生物炭吸附磷的影响

分别投加  $1\text{ g}$  的 ZZs 和 CMZZs 生物炭到  $150\text{ mL}$  锥形瓶中,加入  $1 \sim 250\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷溶液,固液比  $1:50$  条件下,用  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 为  $9.0 \pm 0.1$ 。实验温度分别设为  $288$ 、 $303$  和  $318\text{ K}$ ,在  $180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  下恒温振荡 24 h,  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤,测定其磷浓度。

#### 1.3.4 吸附动力学

吸附实验采用批处理方法,分别称取  $1\text{ g}$  的 ZZs 和 CMZZs 生物炭加入  $150\text{ mL}$  锥形瓶中,加入  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  磷溶液,固液比  $1:50$ ,用  $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 为  $9.0 \pm 0.1$ 。将锥形瓶置于恒温振荡器中,转速  $180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,分别在振荡第  $1$ 、 $3$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $70$ 、 $120$ 、 $170$ 、 $250$  和  $350\text{ min}$  时取样,经  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤后,测定其磷浓度。

#### 1.3.5 解吸实验

称取饱和吸附磷后的生物炭各  $1\text{ g}$ ,分别加入纯水、 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl、 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液,固液比为  $1:50$ ,室温下振荡 24 h,转速  $180\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,滤取剩余溶液,测定其磷浓度,计算生物炭解吸量。

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 改性前后生物炭的表征

采用扫描电镜来观察改性前后生物炭表面和内

部结构变化;比表面积测定仪来测定生物炭的比表面积、孔容和平均孔径;X射线粉末衍射仪和红外光谱仪来测定生物炭表面的物相结构和表面官能团种类.生物炭的等电点  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  采用 Babic 序批平衡法<sup>[24]</sup>测定.

#### 1.4.2 溶液中磷浓度的测定

采用国标(GB 11893-89)钼酸铵分光光度法<sup>[25,26]</sup>测定溶液中磷的含量,每组3个平行,达到吸附平衡后,用式(1)计算生物炭的吸附量.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \quad (1)$$

式中,  $q_e$  为吸附平衡时生物炭的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_0$  和  $c_e$  分别为溶液初始和吸附平衡时磷浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液体积,  $\text{mL}$ ;  $m$  为生物炭质量,  $\text{g}$ .

#### 1.4.3 等温吸附模型

采用 Langmuir 和 Freundlich<sup>[27,28]</sup> 方程对生物炭吸附磷的实验数据进行拟合分析,其表达式如下所示.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

$$\lg q_e = \lg k_f + \frac{1}{n} \times \lg c_e \quad (3)$$

式中,  $q_e$ 、 $c_e$ 、 $q_m$  分别表示平衡吸附量、平衡浓度和饱和吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k$  为平衡常数,  $k_f$  为 Freundlich 方程吸附速率常数,  $n$  表示与吸附强度有关的常数.

#### 1.4.4 动力学模型

为分析改性前后生物炭对磷的吸附动力学情况,采用假一级方程、假二级方程<sup>[29~31]</sup>和颗粒内扩散方程<sup>[32]</sup>进行拟合,并以相关性系数判断各自对方程的适宜性.

假一级方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (4)$$

假二级方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

$$\text{令: } h = k_2 \times q_e^2 \quad (6)$$

颗粒内扩散方程:

$$q_t = k_p \times t^{0.5} + C \quad (7)$$

式中,  $t$  为吸附时间,  $\text{min}$ ;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_{e,\text{exp}}$  为实验测得的平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为理论平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_1$ 、 $k_2$  和  $k_p$  分别为假一级动力学、假二级动力学和颗粒内扩散速率常数;  $C$  是常数,为颗粒内扩散方程的截距;  $h$  为初始吸附速率,  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比对生物炭去除磷的影响

为了考察改性溶液不同  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  比对生物炭吸附磷的影响,实验分析了 ZZ550 和 CMZZ550 对磷的吸附情况.从图 1 中可以看出,ZZ550 吸附量最小,为  $1.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+} = 2:3$  时,CMZZ550 吸附量最大,为  $25.59 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+} = 1:3$  和  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+} = 3:3$  时分别高出  $5.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $11.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比单独钙和镁改性吸附量分别高出  $17.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $10.28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .因此,后续实验均选用改性溶液  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+} = 2:3$  的改性生物炭作为研究对象.

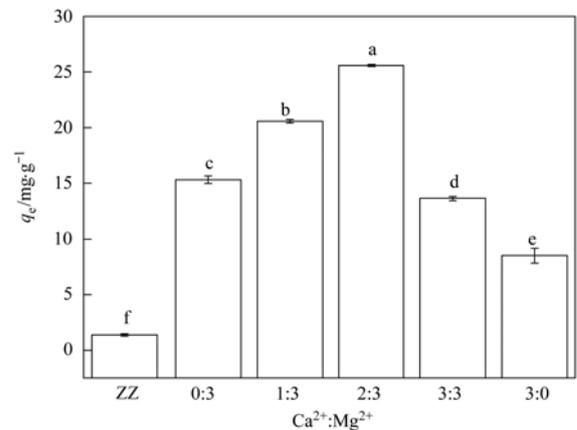


图 1 不同钙镁比例复合改性沼渣生物炭对磷吸附的影响

Fig. 1 Removal efficiencies of biochar samples derived from impregnating solutions at different Ca/Mg ratios

### 2.2 改性前后生物炭表征

使用扫描电子显微镜比较 ZZs、CMZZs 表面结构变化,见图 2.生物炭经过炭化后,产生丰富的孔隙结构,炭化温度越高,呈现更加紊乱无序的排列状态,与物理吸附测试结果一致(表 1).且通过表 1 表面元素分析发现,改性后生物炭 C 元素含量降低,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量增加,占元素集合 3.36% ~ 5.6%,分别是改性前的 1.3 ~ 1.5 和 8.27 ~ 15.42 倍,说明  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  占据了生物炭表面 C 元素,且  $\text{Mg}^{2+}$  比  $\text{Ca}^{2+}$  更好地附着在生物炭表面<sup>[16]</sup>.

从表 1 还可以看出,改性前后炭孔径均在 20 nm 以下,说明含有大量介孔<sup>[33]</sup>.随炭化温度增加,改性后生物炭  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_{\text{tot}}$ 、 $S_{\text{mic}}$  逐渐降低,  $D_p$  逐渐增大.可能是因为生物炭微孔被  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  氧化物所填充,造成生物炭内部原有孔隙结构破坏,内部微孔被堵塞,同时疏通了中孔和大孔,因此,  $S_{\text{BET}}$ 、 $V_{\text{tot}}$ 、 $S_{\text{mic}}$  等减少,但是增大了  $D_p$ <sup>[16]</sup>.

红外光谱图常用来识别炭表面的功能基团,不同吸收峰代表不同基团.从图 3 中可以看出,改性

前后生物炭的红外光谱图趋势基本一致,说明改性前后生物炭含有丰富相似的化学官能团,改性未改变官能团种类<sup>[32, 34]</sup>.

X 射线衍射分析(XRD)是晶体结构定性分析的有效方法.如图3所示,图谱中各衍射峰尖锐且杂峰较多,说明生成的非晶胞产物结晶度较高、纯度较低<sup>[16]</sup>. $2\theta$ 在 $25^\circ$ 附近出现强衍射峰,对比可以

确定是 $\text{SiO}_2$ 晶体<sup>[34]</sup>.改性后生物炭 $2\theta$ 在 $20^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $70^\circ$ 附近出现新衍射峰,对比可能存在 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等物质<sup>[35, 36]</sup>.改性后生物炭上没有明显钙氧化物 $[\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 等特征峰,这可能与钙氧化物负载量少(表1)和颗粒尺寸小有关,且在复合改性材料中复杂的结构也可能会导致其特征峰互相叠加或抵消<sup>[16]</sup>.

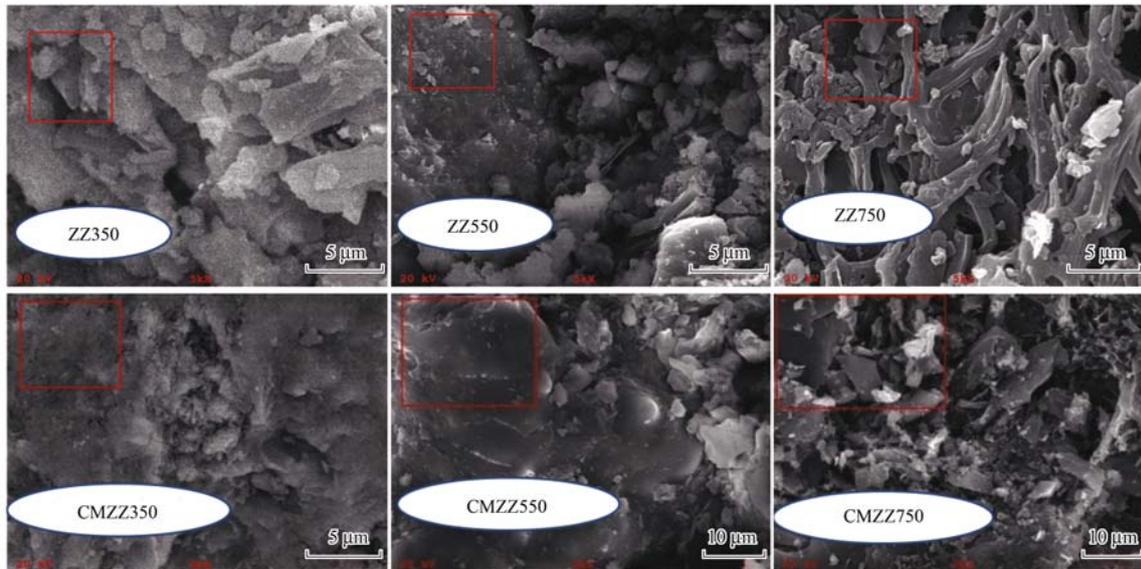


图2 不同终温下生物炭的SEM图

Fig. 2 SEM analyses of the ZZs and CMZZs

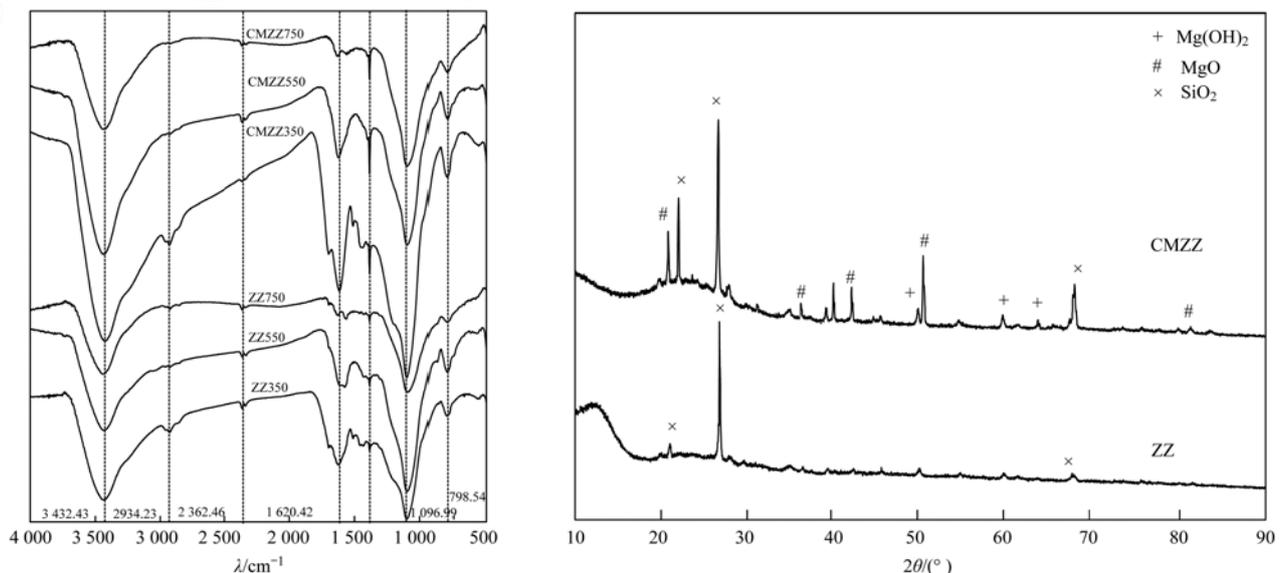


图3 改性前后沼渣生物炭FT-IR及XRD图

Fig. 3 FT-IR and XRD analysis of ZZs and CMZZs biochar

### 2.3 溶液初始pH对吸附磷的影响

溶液初始pH对生物炭除磷效果的影响见图4. 无论是否改性,生物炭对磷吸附量始终随炭化终温升高而增加,说明实验范围内终温变化对生物炭除磷性能影响较大.随着初始pH增大,6种生物炭的吸附量均呈先增大后减少趋势,且在 $\text{pH}=9$ 时达到

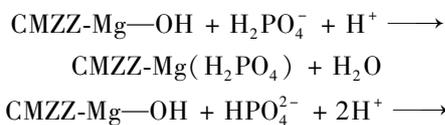
最大值.有研究表明,当溶液pH不同时,磷存在的形态不同,主要有 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 这4种形态<sup>[37]</sup>.在所研究pH值范围内,磷主要以 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 两种形式存在.由于生物炭中可能含有 $\text{MgO}$ 微粒,当pH低于 $\text{MgO}$ 的零点电位时( $\text{pH}_{\text{pzc}}=12$ ),羟基化后的 $\text{MgO}$ 能与 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、

表 1 不同终温下改性前后生物炭的表面元素组成、比表面积和平均孔径

Table 1 Elemental analysis, specific surface area, and average pore size of biochar at different carbonization temperatures

生物炭	元素质量分数/%								$S_{\text{BET}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mic}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{ext}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{tot}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{ext}}$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_p$ /nm
	C	N	O	P	S	Si	Ca	Mg							
ZZ350	73.91	0.00	20.51	0.57	0.16	4.05	0.54	0.31	6.91	0.88	6.03	0.03	0.00	0.03	15.40
ZZ550	88.34	0.00	9.43	0.28	0.15	1.28	0.22	0.27	22.45	6.63	15.82	0.05	0.00	0.05	6.50
ZZ750	91.48	0.00	6.78	0.04	0.10	1.05	0.23	0.37	121.75	72.45	49.31	0.11	0.03	0.08	3.50
CMZZ350	19.65	0.00	72.62	0.68	0.15	1.31	0.83	4.78	9.28	1.17	8.12	0.04	0.00	0.04	17.43
CMZZ550	36.93	0.00	56.65	0.46	0.12	1.66	0.36	3.86	57.16	18.75	38.41	0.08	0.01	0.07	8.52
CMZZ750	63.72	0.00	32.46	0.23	0.12	1.09	0.32	3.06	65.70	21.11	44.59	0.11	0.01	0.10	5.68

$\text{HPO}_4^{2-}$  产生静电吸引, 形成非晶体沉淀<sup>[38]</sup>. 且 CMZZs 生物炭表面的 Zeta 电位为正 ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 10.23$ ), 当  $\text{pH} < 9$  时, 可通过静电作用吸附  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ <sup>[9, 22]</sup>. 其过程如下:



但  $\text{MgO}$  含量有限, 与磷之间的反应也十分有限. 同时,  $\text{pH}$  继续增大,  $\text{OH}^-$  浓度迅速增加, 导致静电排斥力增强, 与磷竞争吸附位点, 与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子反应生成沉淀, 堵塞孔道, 不利于吸附进行<sup>[39]</sup>. 因此,  $\text{pH}$  对磷吸附是磷形态和生物炭性质综合作用的结果.

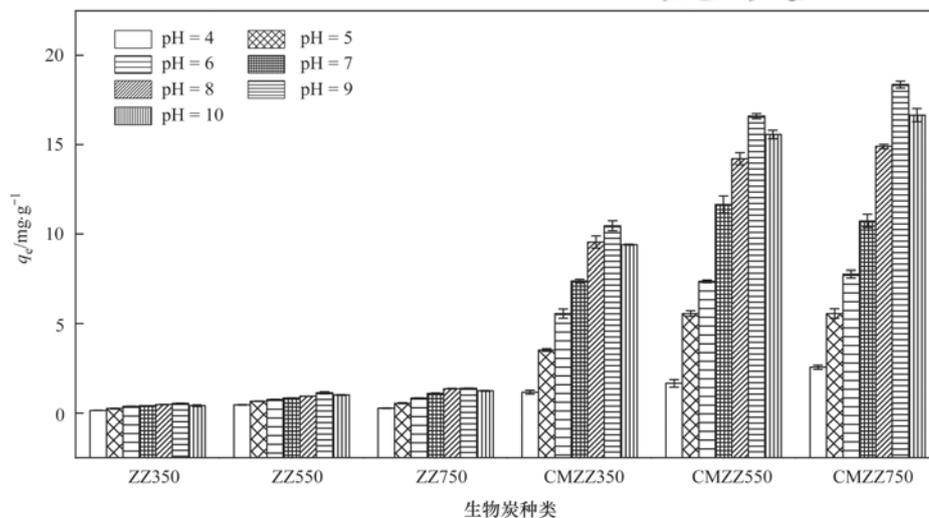


图 4 溶液 pH 对改性前后沼渣生物炭吸附磷的影响

Fig. 4 Effect of the solution pH on ZZs and CMZZs adsorption of P

#### 2.4 溶液初始浓度和温度对生物炭吸附磷的影响

由图 5 可知, 生物炭平衡吸附量随初始磷浓度增加呈先增大后平缓的趋势, 这与初始磷浓度与生物炭表面可吸附利用位点数量比率有关<sup>[32]</sup>. 在 318 K 时, CMZZ750 达到吸附量最大值, 为  $81.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 即, 升高温度有利于生物炭对磷的吸附, 但温度越高能耗越大, 因此综合考虑选择 303K 为宜. 从图 5 中还可以看出, 未改性生物炭对磷的吸附效果很差, 在低浓度 ( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时吸附量出现了负值, 这是由于 ZZ 生物炭本身原料含有一定磷, 有磷溶出的现象.

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合, 结果如表 2 所示. ZZs 和 CMZZs 理论最大饱和吸附量分别为  $1.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $86.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Freundlich 方程的回归系数  $R^2$  均高于 Langmuir 方

程, 说明生物炭对磷的吸附更符合 Freundlich 等温方程, 表面具有异质性<sup>[40]</sup>, 为多层吸附<sup>[41]</sup>. 3 种温度下 Freundlich 方程的  $n^{-1}$  值均在 0 ~ 1 之间, 说明生物炭对磷的吸附容易进行, 强度较高;  $q_m$  和  $k$  值随温度升高而增大, 说明生物炭的平衡吸附量和吸附速率随温度升高而增大<sup>[27]</sup>.

#### 2.5 吸附动力学研究

改性前后沼渣生物炭对磷的吸附随时间变化如图 6 所示, 前期 (1 ~ 50 min) 生物炭对磷的吸附迅速增加, 50 min 后吸附趋势放缓, 所有材料均可在 50 ~ 100 min 内达到吸附平衡. 分别采用假一级方程、假二级方程进行拟合. 由表 3 拟合结果可知, 改性前后生物炭对磷的吸附与假二级动力学拟合程度最好, 相关性系数  $R^2$  最高, 化学键的形成是影响吸附的主要因素<sup>[16, 32]</sup>. ZZs 和 CMZZs 对磷的初

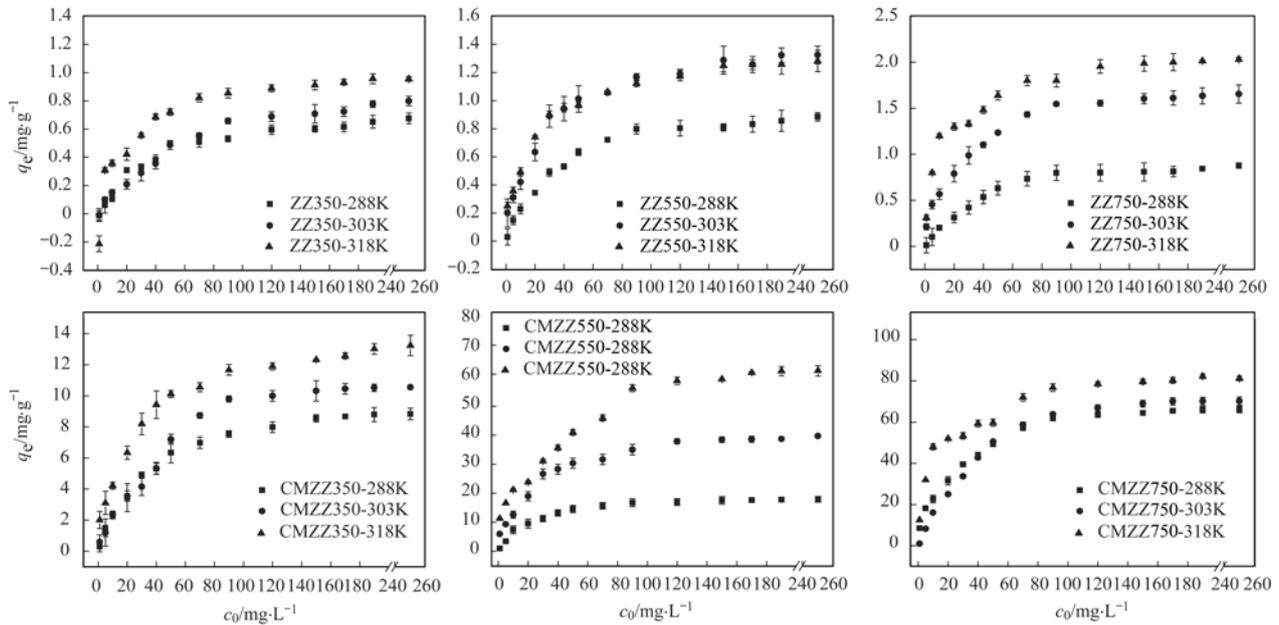


图5 初始浓度和温度对生物炭吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of the initial concentration and temperature on the P adsorption of ZZs and CMZZs

表2 改性前后生物炭对磷吸附等温线的拟合方程参数

Table 2 P adsorption isotherm parameter of ZZs and CMZZs biochar

生物炭	T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$k_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{n-1}$	$n^{-1}$	$R^2$
ZZ350	288	1.43	0.006	0.75	0.03	0.68	0.93
	303	1.10	0.001	0.20	0.01	0.95	0.96
	318	1.37	0.021	0.97	0.06	0.59	0.99
ZZ550	288	1.95	0.005	0.55	0.01	0.84	0.94
	303	1.55	0.009	0.86	0.02	0.75	0.94
	318	2.18	0.005	0.69	0.02	0.77	0.98
ZZ750	288	1.27	0.030	0.83	0.11	0.47	0.97
	303	4.13	0.003	0.61	0.02	0.86	0.98
	318	4.65	0.009	0.87	0.04	0.77	0.97
CMZZ350	288	3.07	0.004	0.95	0.08	0.89	0.97
	303	4.48	0.056	0.94	1.08	0.27	0.96
	318	7.69	0.087	0.94	0.30	0.75	0.96
CMZZ550	288	15.63	0.001	0.86	0.24	0.97	0.96
	303	43.33	0.001	0.86	0.51	0.75	0.98
	318	51.11	0.003	0.69	0.95	0.77	0.98
CMZZ750	288	12.66	0.030	0.94	1.12	0.84	0.95
	303	58.82	0.031	0.94	7.21	0.14	0.95
	318	86.92	0.010	0.93	2.21	0.73	0.98

始吸附速率  $h$  随炭化温度升高而增大, 可以解释为炭化温度升高, 增加了吸附质表面积, 从而增加与吸附剂的接触面, 提高其吸附速率<sup>[32,42,43]</sup>.

为了确定实验中实际控速步骤, 采用颗粒内扩散方程对动力学数据进行拟合. 从图7可看出, 生物炭改性前后对磷的吸附呈多段性: 第一阶段斜率最大, 吸附速率较快; 第二阶段斜率较小, 属于颗粒内扩散阶段<sup>[44]</sup>. 拟合直线的反向延长线不通过原点, 说明颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤, 可能是由表面吸附和颗粒内扩散共同控制<sup>[16]</sup>. 对

所有生物炭的吸附过程(表3),  $k_{p1}$  大于  $k_{p2}$ ,  $C_1$  小于  $C_2$ . 说明在开始阶段磷去除率较大, 随着吸附进行, 生物炭表面逐渐形成了边界层, 吸附剂的吸附能力逐渐丧失, 这时吸附速率主要是由吸附质从颗粒外传输至颗粒内的速率决定<sup>[32]</sup>.

## 2.6 吸附机制

为进一步探讨生物炭对磷的吸附机制, 采用 FTIR 和 XRD 分析吸附前 CMZZ750 和吸附磷后生物炭 P-CMZZ750. 如图8所示, 以  $3428.85\text{ cm}^{-1}$  为中心的 FTIR 谱带与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中  $-\text{OH}$  振动有

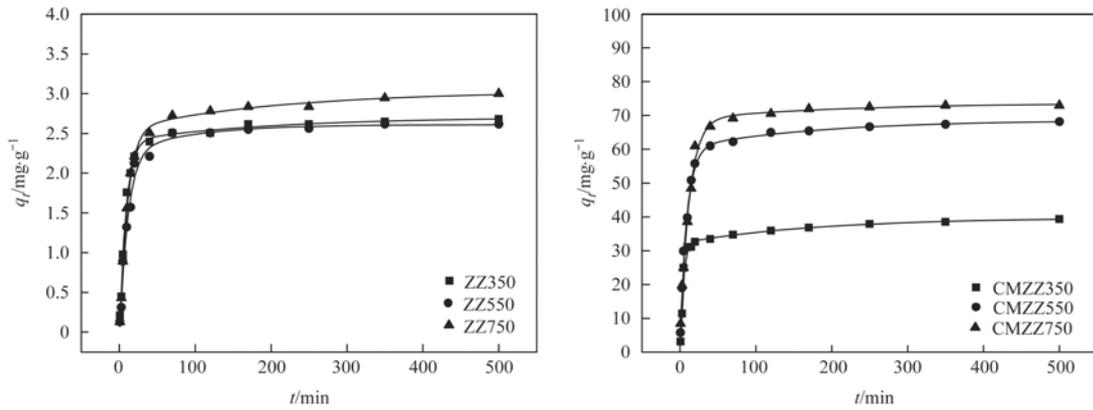


图 6 时间对改性前后生物炭吸附 P 的影响

Fig. 6 Effect of time on the P adsorption of ZZs and CMZZs

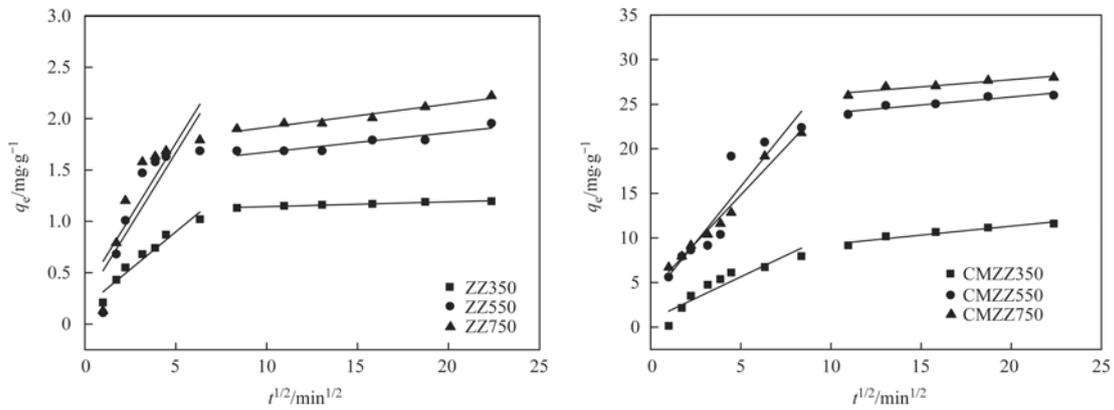


图 7 生物炭颗粒内扩散吸附曲线

Fig. 7 Intraparticle diffusion curve of ZZs and CMZZs

表 3 改性前后生物炭的动力学模型参数

Table 3 Kinetic parameters of the adsorption models

生物炭	$q_{e,exp}$ /mg·g <sup>-1</sup>	假一级动力学模型			假二级动力学模型			颗粒内扩散模型						
		$k_1$ /min <sup>-1</sup>	$q_e$ /mg·g <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_2$ /mg·(g·min) <sup>-1</sup>	$q_e$ /mg·g <sup>-1</sup>	$R^2$	$h$ /g·(mg·min) <sup>-1</sup>	$k_{p1}$	$C_1$	$R_1^2$	$k_{p2}$	$C_2$	$R_2^2$
ZZ350	1.78	0.01	0.90	0.90	2.83	1.66	1.00	0.13	0.15	0.31	0.74	0.02	1.17	0.84
ZZ550	2.05	0.00	0.93	0.78	2.29	1.82	0.99	0.13	0.51	0.22	0.6	0.03	1.11	0.87
ZZ750	2.12	0.00	0.77	0.83	1.15	2.03	1.00	0.21	0.23	0.51	0.51	0.03	1.47	0.88
CMZZ350	22.70	0.01	16.71	0.98	0.00	16.95	1.00	0.86	2.96	-1.78	0.94	0.45	13.64	0.92
CMZZ550	71.30	0.01	30.13	0.90	0.00	76.92	1.00	8.00	14.99	-9.86	0.96	0.51	60.40	0.95
CMZZ750	76.10	0.01	28.31	0.94	0.00	76.92	1.00	11.90	14.40	-1.05	0.95	0.53	65.88	0.86

关<sup>[35]</sup>. 位于1 632.48 cm<sup>-1</sup>处的峰为吸附水的—OH 振动峰, 1 371.38 cm<sup>-1</sup>处为C=C 伸缩振动峰, 说明生物炭制备过程中有芳构化过程发生<sup>[45]</sup>. 900~1 000 cm<sup>-1</sup>附近的峰为 Mg—OH 弯曲振动. 500 cm<sup>-1</sup>附近的峰由 Mg—O 伸缩振动引起<sup>[36]</sup>. 吸附磷后, 464.86 cm<sup>-1</sup>处 Mg—O 伸缩振动峰强度下降, 但很容易观察到, 表明可能存在表面 MgO 与磷 (Mg—O—P) 之间形成新的颗粒外复合物. 900 cm<sup>-1</sup>附近 Mg—OH 振动峰几乎消失, 1 027.20 cm<sup>-1</sup>处 P—O 峰强度增加, 意味着 Mg—OH 和 P 之间形成颗粒内复合物<sup>[35]</sup>. 另外, 从吸附前后 XRD 图谱可以看出, P-CMZZ750 不仅表现出 MgO 和

Mg(OH)<sub>2</sub> 的存在, 还出现了 MgHPO<sub>4</sub> 和 Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 新晶体, 这表明磷与 Mg<sup>2+</sup> 之间发生了沉淀反应<sup>[17, 35]</sup>. 因此, 综合 pH 影响及动力学过程, 可以提出磷酸盐的吸附是由表面静电吸引, 颗粒内复合和沉淀过程结合<sup>[35]</sup>. 在所研究的 pH 值范围内, 磷主要是以 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 两种形式存在. 反应初始, 由于静电作用 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和质子化 MgOH<sup>+</sup> 相吸附, 随着反应继续进行, 磷酸根离子通过 CMZZ750 生物炭表面孔隙或间隙, 通过颗粒内扩散和膜扩散过程进一步进入生物炭基质内, 形成颗粒内复合, 并与 MgO 发生沉淀反应, 形成 MgHPO<sub>4</sub> 和 Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 晶体<sup>[17, 35, 36]</sup>, 见图 9.

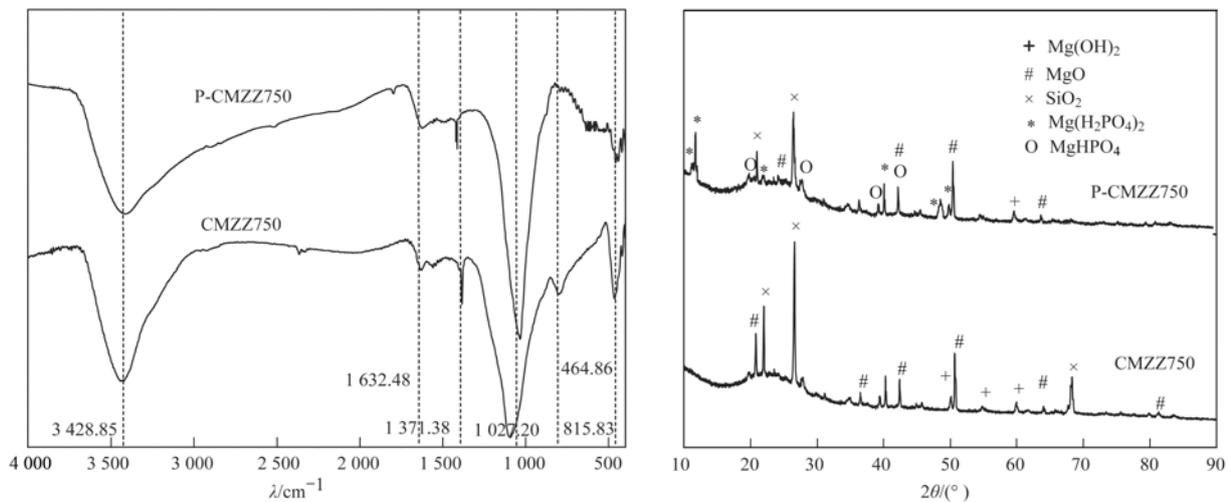


图 8 吸附前后沼渣生物炭 FT-IR 及 XRD 图

Fig. 8 FT-IR and XRD analysis of CMZZ750 and P-CMZZ750 biochar

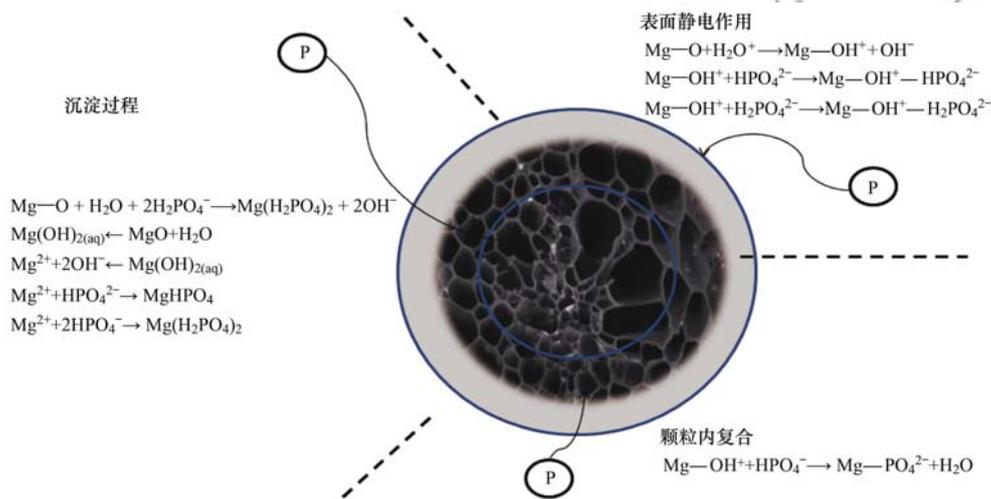


图 9 P 的吸附机制

Fig. 9 Purposed P adsorption mechanism

### 2.7 吸附剂的解吸和再利用

改性前后生物炭吸附磷后分别用水、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 作为解吸剂来使已吸附的磷酸根离子解吸出来。从表 4 中可看出, ZZs 及 CMZZs 解吸效果均不理想, 解吸率不超过 50%。用  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 作为解吸剂时 CMZZ750 解吸量达到最大, 为  $5.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,

表 4 改性前后生物炭上磷的解吸量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

生物炭	纯水	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH	$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl
ZZ350	0.07	0.15	0.01	0.10
ZZ550	0.19	0.36	0.02	0.15
ZZ750	0.22	0.43	0.37	0.21
CMZZ350	0.99	4.00	2.90	2.65
CMZZ550	1.48	5.10	3.62	3.48
CMZZ750	1.48	5.96	2.40	3.69

解吸率为 46.70%。

如图 10 所示, 把  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 解吸的

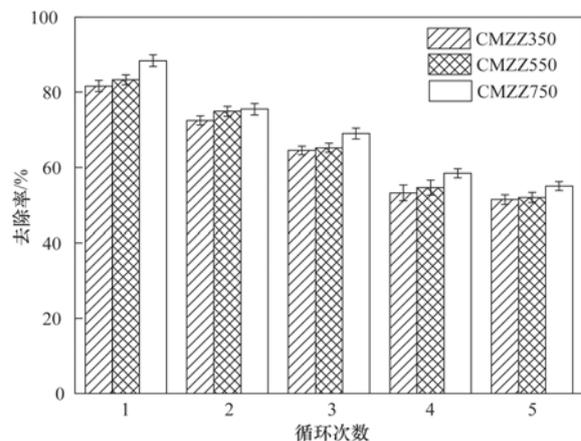


图 10 CMZZs 对 P 的去除率

Fig. 10 Removal rate of phosphate by CMZZs during five successive cycles

CMZZs 从溶液中分离出来,并用纯水洗至中性再循环<sup>[17]</sup>. 结果如图 10, 经过 5 次连续循环后, CMZZ350、CMZZ550 和 CMZZ750 对磷去除率分别从 81.65%、83.31% 和 88.38% 降至 51.45%、52.03% 和 55.05%. 表明改性生物炭中一些活性位在解吸过程中不能完全逆转<sup>[17, 35]</sup>. 虽然生物炭的吸附能力随循环次数的延长而下降, 但经过 5 次连续循环后, 磷去除率仍高于 50%, 表明 CMZZs 生物炭具有较高的重复使用性, 是一种很有前途的磷去除吸附剂.

### 3 结论

(1) 钙镁复合改性未改变沼渣生物炭表面化学官能团种类. XRD 图谱显示改性后生物炭可能存在  $Mg(OH)_2$ 、 $MgO$  等物质, 但钙氧化物 [ $CaO$ 、 $Ca(OH)_2$ ] 没有明显特征峰, 这可能与钙的负载量少和颗粒尺寸小有关.

(2) 在中性偏碱的条件下有利于生物炭 CMZZs 吸附水中磷, 在温度为 303 K,  $pH = 9.00$  时, CMZZ750 可达  $76.92 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

(3) 吸附符合 Freundlich 方程, 为多分子层吸附. 吸附过程符合假二级动力学方程, 生物炭在 100 min 内基本达到吸附平衡, 以化学吸附为主.

(4) 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 作为解吸剂时, CMZZ750 的解吸量为  $5.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  大于植物生长所需的磷量 ( $14 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 经过 5 次连续循环后, 磷去除率仍高于 50%, 说明钙镁复合改性沼渣生物炭对于去除水中磷具有潜在价值.

#### 参考文献:

- [1] Elser J, Bennett E. Phosphorus cycle: a broken biogeochemical cycle[J]. *Nature*, 2011, **478**(7367): 29-31.
- [2] Cordell D, Rosemarin A, Schröder J J, et al. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(6): 747-758.
- [3] 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.
- [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] Bradford-Hartke Z, Lane J, Lant P, et al. Environmental benefits and burdens of phosphorus recovery from municipal wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(14): 8611-8622.
- [6] Melia P M, Cundy A B, Sohi S P, et al. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater [J]. *Chemosphere*, 2017, **186**: 381-395.
- [7] Fox S, Oren Y, Ronen Z, et al. Ion exchange membrane bioreactor for treating groundwater contaminated with high perchlorate concentrations [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **264**: 552-559.
- [8] Zuthi M F R, Guo W S, Ngo H H, et al. Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreactor processes [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **139**: 363-374.
- [9] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1220-1232.  
Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, et al. Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese oxide/biochar composites[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [10] 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 等. 生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性[J]. *环境科学*, 2018, **39**(3): 1212-1219.  
Qiu H, Qin Z F, Liu F L, et al. Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for advanced phosphate removal [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(3): 1212-1219.
- [11] Fan S S, Wang Y, Wang Z, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(1): 601-611.
- [12] Greiner B G, Shimabuku K K, Summers R S. Influence of biochar thermal regeneration on sulfamethoxazole and dissolved organic matter adsorption [J]. *Environmental Science, Water Research & Technology*, 2018, **4**(2): 169-174.
- [13] Sahota S, Vijay V K, Subbarao P M V, et al. Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **250**: 635-641.
- [14] Zhou L, Richard C, Ferronato C, et al. Investigating the performance of biomass-derived biochars for the removal of gaseous ozone, adsorbed nitrate and aqueous bisphenol A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 2098-2104.
- [15] Michalekova-Richveisova B, Frišták V, Pipiška M, et al. Iron-impregnated biochars as effective phosphate sorption materials [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(1): 463-475.
- [16] Zhou H G, Jiang Z M, Wei S Q. A novel adsorbent of nano-Fe loaded biomass char and its enhanced adsorption capacity for phosphate in water [J]. *Journal of Chemistry*, 2013, **2013**: 649868.
- [17] Yang Q, Wang X L, Luo W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **247**: 537-544.
- [18] Zhu N Y, Yan T M, Qiao J, et al. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization [J]. *Chemosphere*, 2016, **164**: 32-40.
- [19] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, et al. Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **559**: 121-129.
- [20] Al-Wabel M I, Al-Omran A, El-Naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J].

- Bioresource Technology, 2013, **131**: 374-379.
- [21] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(10): 6273-6278.
- [22] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(9): 1817-1822.  
Jiang X T, Chi J. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(9): 1817-1822.
- [23] He X M, Zhang T, Ren H Q, *et al.* Phosphorus recovery from biogas slurry by ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> digestion coupled with HFO/biochar adsorption process[J]. Waste Management, 2017, **60**: 219-229.
- [24] 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 等. 改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2195-2201.  
Tang D Y, Huang Y, Xu R C, *et al.* Adsorption behavior of low concentration phosphorus from water onto modified reed biochar [J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2195-2201.
- [25] Qi T, Su Z Q, Jin Y, *et al.* Electrochemical oxidizing digestion using PbO<sub>2</sub> electrode for total phosphorus determination in a water sample[J]. RSC Advances, 2018, **8**(12): 6206-6211.
- [26] Guo Y J, Tang H, Li G D, *et al.* Effects of cow dung biochar amendment on adsorption and leaching of nutrient from an acid yellow soil irrigated with biogas slurry[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**(1): 1820.
- [27] Freundlich H M F. Over the adsorption in solution [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1906, **57**: 385-471.
- [28] Stromer B S, Woodbury B, Williams C F. Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models[J]. Chemosphere, 2018, **193**: 912-920.
- [29] Karunanithi R, Ok Y S, Dharmarajan R, *et al.* Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar [J]. Environmental Technology & Innovation, 2017, **8**: 113-125.
- [30] Dawood S, Sen T K, Phan C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic [J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 76-81.
- [31] Yan L G, Yang K, Shan R R, *et al.* Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@LDHs composites with easy magnetic separation assistance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **448**: 508-516.
- [32] Hou J, Huang L, Yang Z M, *et al.* Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(19): 19107-19115.
- [33] Jung K W, Jeong T U, Kang H J, *et al.* Preparation of modified-biochar from *Laminaria japonica*: simultaneous optimization of aluminum electrode-based electro-modification and pyrolysis processes and its application for phosphate removal [J]. Bioresource Technology, 2016, **214**: 548-557.
- [34] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, *et al.* Biochar-based nanocomposites for the decontamination of wastewater: a review[J]. Bioresource Technology, 2016, **212**: 318-333.
- [35] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute [J]. Bioresource Technology, 2016, **215**: 209-214.
- [36] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **147**: 96-107.
- [37] Jung K W, Ahn K H. Fabrication of porosity-enhanced MgO/biochar for removal of phosphate from aqueous solution: application of a novel combined electrochemical modification method[J]. Bioresource Technology, 2016, **200**: 1029-1032.
- [38] Jung K W, Jeong T U, Hwang M J, *et al.* Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl<sub>2</sub> as electrolyte [J]. Bioresource Technology, 2015, **198**: 603-610.
- [39] Li S M S, Zeng Z X, Xue W L. Adsorption of lead ion from aqueous solution by modified walnut shell: kinetics and thermodynamics [J]. Environmental Technology, 2018, doi: 10.1080/09593330.2018.1430172.
- [40] Gautam S B, Vaishya R C, Devnani G L, *et al.* Adsorption of As (III) from aqueous solutions by iron-impregnated quartz, lignite, and silica sand: kinetic study and equilibrium isotherm analysis [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, **52** (16-18): 3178-3190.
- [41] 陈靖, 李伟民, 丁文川, 等. Fe/Mg 负载改性竹炭去除水中的氨氮[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(11): 5187-5192.  
Chen J, Li W M, Ding W C, *et al.* Removal of ammonia nitrogen by Fe/Mg-modified bamboo charcoal [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9** (11): 5187-5192.
- [42] 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.
- [43] Mahdi Z, Yu Q J, El Hanandeh A. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, **6** (1): 1171-1181.
- [44] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1678-1685.  
Ma F F, Zhao B W, Diao J R, *et al.* Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar[J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1678-1685.
- [45] Wan S, Wang S S, Li Y C, *et al.* Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, **47**: 246-253.

## CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017	YIN Xiao-mei, LI Zi-ming, XIONG Ya-jun, <i>et al.</i>	(1011)
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in Beijing During APEC 2014	LI Ying-ruo, WANG Jun-xia, HAN Ting-ling, <i>et al.</i>	(1024)
Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Qing-cheng, <i>et al.</i>	(1035)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, <i>et al.</i>	(1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City	ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, <i>et al.</i>	(1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, <i>et al.</i>	(1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportionment	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(1071)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM <sub>2.5</sub> During Four Seasons in Yantai City	LIU Tong, WANG Xiao-jun, CHEN Qian, <i>et al.</i>	(1082)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Changzhou	GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, <i>et al.</i>	(1091)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Waste Dismantling Plant, Northwest China	CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, <i>et al.</i>	(1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013: Insight from Satellite and Surface Observation	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying	(1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	WANG Qiao-li, DONG Min-li, LI Su-jing, <i>et al.</i>	(1143)
Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	GAO Mei-ping, SHAO Xia, NIE Lei, <i>et al.</i>	(1152)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HUANG Ya-juan, CAO Gang, ZHU Rong-shu, <i>et al.</i>	(1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	LI Shi-xue, GUO Wen-kai, HE Xin, <i>et al.</i>	(1172)
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	HU Yue, LIU Guo-dong, MENG Yu-chuan, <i>et al.</i>	(1179)
Diffusive CO <sub>2</sub> Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minjiang River Estuary Based on the TBL Model	ZHANG Yi-fei, YANG Ping, ZHAO Guang-hui, <i>et al.</i>	(1188)
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, <i>et al.</i>	(1198)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	LAO Xin-yu, YUAN Jie, LIU Yu, <i>et al.</i>	(1209)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Qi-ming, LIANG Hai-tao, XI Gui-li, <i>et al.</i>	(1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	WANG Qi-gang, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, <i>et al.</i>	(1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, <i>et al.</i>	(1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, <i>et al.</i>	(1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, <i>et al.</i>	(1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI)	SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, <i>et al.</i>	(1270)
Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of <i>Acorus calamus</i> in Relation to Subsurface Flow in a Constructed Wetland	HUANG Lei, LIANG Yin-kun, LIANG Yan, <i>et al.</i>	(1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin, CHEN Cheng, LIN Yu-qing, <i>et al.</i>	(1287)
Preparation of BiOCl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i>	(1295)
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon Source	WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, <i>et al.</i>	(1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	DEND Man-jun, WANG Xue-jiang, CHENG Xue-jun, <i>et al.</i>	(1310)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	YI Man, LI Ting-ting, LI Hai-hong, <i>et al.</i>	(1318)
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	CHENG Yang, SHEN Qi-bin, LIU Zi-dan, <i>et al.</i>	(1328)
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance Conditions	YU Yang, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant	WANG Da-peng, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou	(1347)
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	XU Ting, LI Yong, ZHU Yi-jia, <i>et al.</i>	(1353)
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1367)
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	MA Juan, YANG Rui-chun, YU Xiao-jun, <i>et al.</i>	(1375)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDR System with Different Aeration and Aerobic Times	YUAN Meng-fei, YU De-shuang, GONG Xiu-zhen, <i>et al.</i>	(1382)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	LI Tian, CAO Jia-wei, XIE Feng-lian, <i>et al.</i>	(1390)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low Ammonia Nitrogen Concentration at Room Temperature	XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge: Start-up and Kinetics Characteristics	REN Jun-yi, CHEN Lin-yi, LI Hui-chun, <i>et al.</i>	(1405)
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	FU Kun-ming, LIAO Min-hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i>	(1412)
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrification System	LIU Zi-qi, ZHANG Yan, MA Xiang-shan, <i>et al.</i>	(1419)
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of <i>Nitrobacter</i>	YU Xue, SUN Hong-wei, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(1426)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	NIU Yu-tong, LIU Ji-bao, MA Shuang, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	PENG Jing, WANG Ke, GU Yue, <i>et al.</i>	(1439)
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li	(1446)
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, <i>et al.</i>	(1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG Tian, HUANG Zhi-lin, ZENG Li-xiong, <i>et al.</i>	(1468)
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Management	NING Zhao, CHENG Ai-wu, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst Wetland in Guilin	XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, <i>et al.</i>	(1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	WANG Fu-hua, LÜ Sheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(1504)
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	QIN Yao-chen, XIE Zhi-xiang, LI Yang	(1512)