

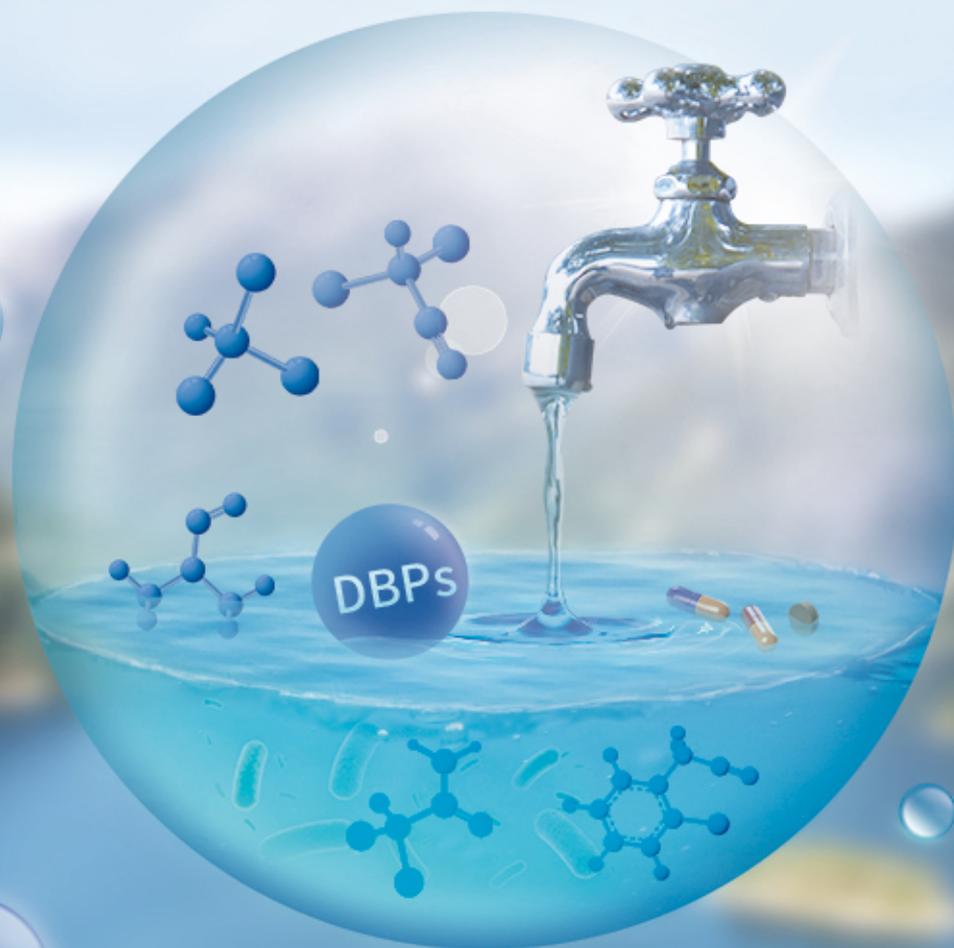
方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

饮用水中的消毒副产物及其控制策略  
楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心  
■ 出版 科学出版社



2021年11月

第42卷 第11期  
Vol.42 No.11

目次

综述与专论

饮用水中的消毒副产物及其控制策略 ..... 楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华(5059)

生物炭吸附硫化氢机制与影响因素研究进展 ..... 徐期勇, 梁铭坤, 许文君, 黄丹丹(5086)

研究报告

1998~2016 中国八大经济区植被覆盖对 PM<sub>2.5</sub> 浓度时空分布的影响 ..... 杨玉莲, 杨昆, 罗毅, 喻臻钰, 孟超, 李岑(5100)

COVID-19 疫情期间北京市两次重霾污染过程大气污染物演变特征及潜在源区分析 ..... 赵德龙, 田平, 周崑, 肖伟, 盛久江, 王飞, 杜远谋, 黄梦宇, 何晖, 丁德平(5109)

汾渭平原临汾市 2019 年春节期间大气污染特征与来源解析 ..... 刘威杰, 胡天鹏, 毛瑶, 许安, 苏业旺, 李星谕, 程铖, 石明明, 梁莉莉, 邢新丽, 张家泉, 祁士华(5122)

石家庄市大气污染物的季节性时空特征及潜在源区 ..... 聂赛赛, 王帅, 崔建升, 刘大喜, 陈静, 田亮, 贺博文, 沈梦宇(5131)

天津市冬季空气湿度对 PM<sub>2.5</sub> 和能见度的影响 ..... 丁净, 唐颖潇, 郝天依, 姚青, 蔡子颖, 张裕芬, 韩素芹(5143)

承德市 PM<sub>2.5</sub> 中碳质组分的季节分布特征及来源解析 ..... 贺博文, 聂赛赛, 王帅, 冯亚平, 姚波, 崔建升(5152)

中国生活源挥发性有机物排放清单 ..... 梁小明, 陈来国, 沈国锋, 卢清, 刘明, 陆海涛, 任璐, 孙西勃, 林奎, 梁明易, 叶代启, 陶澍(5162)

2011~2019 年中国工业源挥发性有机物排放特征 ..... 刘锐源, 钟美芳, 赵晓雅, 卢诗文, 田俊泰, 李银松, 侯墨, 梁小明, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启(5169)

基于 LHS-MC 青岛市工业源 VOCs 排放清单及不确定性 ..... 徐琬莹, 付飞, 吕建华, 李瑞凡, 邵蕊, 和慧, 李淑芬, 左华(5180)

典型橡胶制品业 VOCs 排放特征及对周边环境的影响 ..... 王海林, 辛国兴, 朱立敏, 薛松, 聂磊, 郝润(5193)

沈阳市不同功能区挥发性有机物分布特征及臭氧生成潜势 ..... 库盈盈, 任万辉, 苏枫棋, 于兴娜(5201)

天津城区夏冬季典型污染过程中 BTEX 变化特征及其健康风险评估 ..... 韩婷婷, 李颖若, 蒲维维, 姚青, 刘敬乐, 吴进, 张楠楠, 李梓铭, 马志强(5210)

郑州市大气氨排放清单及驱动力分析 ..... 计尧, 王琛, 卢轩, 张欢, 尹沙沙(5220)

基于 GAMs 模型分析成都市气象因子交互作用对 O<sub>3</sub> 浓度变化的影响 ..... 张莹, 倪长健, 冯鑫媛, 王式功, 张小玲, 张家熙, 李运超(5228)

长江干流表层水体悬浮物的空间变化特征及遥感反演 ..... 李建鸿, 黄昌春, 查勇, 王川, 尚娜娜, 郝维月(5239)

河北省夏季降雨溶解性有机物光谱特征的空间分布、来源解析及氮素响应 ..... 张紫薇, 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 董宛佳, 甄瑞晗, 张馨童, 姚波, 崔建升(5250)

城镇与城郊污染河道中 DOM 成分分布与影响因素 ..... 朱奔, 陈浩, 丁国平, 孙晓楠, 刘辉, 叶建锋(5264)

北京城市河流水和沉积物中微塑料的组成与分布 ..... 胡嘉敏, 左剑恶, 李頔, 谢珍雯, 陈磊(5275)

太湖西岸地表水中中性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估 ..... 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 任晓鸣, 于南洋, 韦斯(5284)

河水-地下水交互带沉积物中抗生素和代谢产物提取方法优化及其分布特征 ..... 李玉琼, 童蕾, 严涵, 尤悦, 卢钰茜, 刘慧(5294)

白洋淀清淤示范区沉积物中抗生素和多环芳烃的分布特征与风险评估 ..... 王同飞, 张伟军, 李立青, 张美一, 廖桂英, 王东升(5303)

雄安新区唐河污水库残留污染物对地下水水化学动态的作用机制 ..... 张志雄, 王仕琴, 张依章, 冯文钊(5312)

基于时间序列模型的饮用水源地重金属健康风险分析与预测 ..... 姬超, 侯大伟, 谢丽, 孙华, 李发志, 周宇, 邓爱萍, 沈红军, 包广静, 王逸南(5322)

千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素 ..... 高煜, 王国兰, 金梓函, 张军, 耿雅妮(5333)

巢湖流域丰水期可溶态重金属空间分布及污染评价 ..... 何苗, 刘桂建, 吴蕾, 齐翠翠(5346)

洪泽湖围栏养殖对表层沉积物重金属含量影响与生态风险评估 ..... 訾鑫源, 张鸣, 谷孝鸿, 阚可聪, 毛志刚, 陈辉辉, 曾庆飞(5355)

成都市地表水天然水化学变化特征及影响因素 ..... 许秋瑾, 赖承钺, 丁瑶, 王照丽, 程中华, 于涛(5364)

雷州半岛地下水化学特征及控制因素分析 ..... 彭红霞, 侯清芹, 曾敏, 黄长生, 师环环, 皮鹏程, 潘羽杰(5375)

粤港澳大湾区陆源氮污染来源结构与空间分布 ..... 董斯齐, 黄翀(5384)

红壤丘陵区小流域典型土地利用的面源氮磷输出特征 ..... 房志达, 苏静君, 赵洪涛, 胡炼, 李叙勇(5394)

减氮条件下不同施肥模式对稻田氮素淋溶流失的影响 ..... 姜海斌, 张克强, 邹洪涛, 马璞骏, 渠清博, 谷艳茹, 沈仕洲(5405)

互花米草入侵对胶州湾湿地土壤磷赋存形态的影响 ..... 沙梦乔, 柴娜, 赵洪涛, 刘春井, 丁文超, 谢文霞(5414)

基于 16S rRNA 高通量测序的北运河水体及沉积物微生物群落组成对比分析 ..... 彭柯, 董志, 邸琰蓉, 郭道宇(5424)

硅改性花生壳生物炭对水中磷的吸附特性 ..... 赵敏, 张小平, 王梁嵘(5433)

高锰酸钾改性桉木生物炭对 Pb(II) 的吸附特性 ..... 莫贞林, 曾鸿鹤, 林华, Asfandiyar Shahab, 石清亮, 张华(5440)

混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能 ..... 卢予沈, 宗莉, 于惠, 牟斌, 王爱勤(5450)

负载型钛凝胶的制备及其吸附去除三价砷的性能 ..... 孙晔洋, 周畅, 甘永海, 吴兵党, 张淑娟(5460)

一体式短程硝化-厌氧氨氧化工艺启动过程的亚硝酸盐调控 ..... 左富民, 郑蕊, 隋倩雯, 钟慧, 陈彦霖, 魏源送(5472)

生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响 ..... 邓华, 高明, 龙翼, 赖佳鑫, 王莹燕, 王子芳(5481)

紫色土旱坡地不同坡位土壤有机碳组含量对施肥管理的响应 ..... 徐曼, 余添, 王富华, 王丹, 王莹燕, 杨文娜, 高明, 王子芳(5491)

南阳盆地东部山区土壤重金属分布特征及生态风险评估 ..... 赖书雅, 董秋瑶, 宋超, 杨振京(5500)

城郊农田土壤多环芳烃污染特征及风险评估 ..... 张秀秀, 卢晓丽, 魏宇宸, 朱昌达, 潘剑君(5510)

我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估 ..... 孙帅, 耿柠波, 郭崔崔, 张保琴, 卢宪波, 张海军, 陈吉平(5519)

典型矿区周边农业用地农产品安全风险及影响因素 ..... 霍彦慧, 王美娥, 谢天, 姜蓉, 陈卫平(5526)

稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区, 以重庆市某区为例 ..... 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 刘安迪, 程先, 符远航, 魏世强, 张进忠(5535)

镉污染大田条件下不同品种水稻镉积累的特征及影响因素 ..... 王宇豪, 杨力, 康愉晨, 陈小红, 耿杰, 李佳欣, 陈文清(5545)

纳米膜覆盖对畜禽粪便好氧堆肥进程及恶臭气体排放的影响 ..... 李永双, 孙波, 陈菊红, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮(5554)

《环境科学》征订启事(5108) 《环境科学》征稿简则(5151) 信息(5249, 5263, 5283)

# 混合金属氧化物/碳复合材料的制备及其对Pb(II)的吸附性能

卢予沈<sup>1,2</sup>, 宗莉<sup>1</sup>, 于惠<sup>1,2</sup>, 牟斌<sup>1</sup>, 王爱勤<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室, 环境材料与生态化学研究发展中心, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘要:** 由金属离子及其类似物可控合成的层状双金属氢氧化物具有丰富的层间离子和表面官能团, 因而在吸附方面得到了广泛研究, 但吸附-脱附应用方式会对环境造成二次污染. 将吸附刚果红的层状双金属氢氧化物通过煅烧碳化制备混合金属氧化物/碳复合材料, 详细研究了对水溶液中重金属离子Pb(II)的吸附性能. 结果表明, 混合金属氧化物/碳复合材料对Pb(II)具有较快的吸附速率和较高的吸附容量. 30 min内吸附量即可达到 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 同时, 其吸附量随层状双金属氢氧化物中引入 $\text{Mg}^{2+}$ 含量的增加而增加, 最大达到 $368 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 混合金属氧化物/碳复合材料对Pb(II)的去除机制主要是表面诱导生成难溶物 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . 研究结果为混合金属氧化物/碳复合材料对含铅土壤的修复奠定了应用基础.

**关键词:** 混合金属氧化物; 复合材料; 吸附; Pb(II); 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)11-5450-10 DOI: 10.13227/j.hjks.202104040

## Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II)

LU Yu-shen<sup>1,2</sup>, ZONG Li<sup>1</sup>, YU Hui<sup>1,2</sup>, MU Bin<sup>1</sup>, WANG Ai-qin<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Center of Eco-Materials and Green Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Layered double hydroxides, which can be synthesized from metal ions and their analogs, have abundant interlayer ions, surface functional groups, and adsorption characteristics that have been extensively studied. But the adsorption-desorption process may cause secondary pollution of the environment. In this study, the layered double hydroxides that adsorbed Congo red were converted into mixed metal oxide/carbon composites by a calcining carbonization method, and its adsorption performance for heavy metal ions Pb(II) in aqueous solution was studied in detail. The results show that the prepared mixed metal oxide/carbon composites have a faster adsorption rate and higher adsorption capacity for Pb(II). The adsorption capacity reached more than  $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  in 30 min, and increased with the content of  $\text{Mg}^{2+}$  introduced into the layered double metal hydroxide, reaching a maximum of  $368 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . The removal mechanism of Pb(II) by mixed metal oxide/carbon composites was caused by the formation of insoluble  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  on the surface. This research lays the foundation for the application of mixed metal oxide/carbon composites in the remediation of lead-containing soils.

**Key words:** mixed metal oxide; composite material; adsorption; Pb(II); adsorption mechanism

长期的工业化过程造成了大量重金属离子暴露在自然环境中, 污染水体和土壤介质. 由于不可降解性, 重金属离子逐渐积累并对所有生命形式都具有致命影响<sup>[1]</sup>. 处理水环境中重金属污染的方法主要包括凝结/絮凝、浮选、膜过滤、化学沉淀、电化学处理和吸附等<sup>[2]</sup>. 考虑到去除效率、可操作性和成本优势, 吸附在重金属污染废水处理中被广泛应用<sup>[3,4]</sup>.

近年来, 由金属离子及其类似物可控合成的层状双金属氢氧化物(LDH)具有丰富的层间离子和表面官能团, 因而在吸附方面得到了广泛研究<sup>[5-7]</sup>. LDH可以通过化学沉淀、表面络合、同构取代和阴离子螯合等方式吸附重金属离子<sup>[6]</sup>. 而LDH和碳基纳米材料结合可进一步提升复合材料对重金属污染物的去除能力<sup>[8]</sup>. 一方面, 电负性的碳材料可以与

重金属离子进行静电相互作用<sup>[9]</sup>; 另一方面, 引入具有独特孔道和丰富表面官能团的碳基材料, 有助于改善复合材料的孔隙结构和表面官能团密度<sup>[10]</sup>. 更重要的是, 碳材料尤其是来源广泛、成本低廉的生物炭可以有效吸附、钝化土壤中的重金属离子, 并改善土壤质量, 提高土壤肥力<sup>[11,12]</sup>. 因而, LDH/碳复合材料在重金属污染土壤修复方面有潜在的应用前景.

目前, LDH/复合材料的制备方法主要包括共沉淀法和共热解法两种<sup>[13]</sup>. 共沉淀法是将碳材料分散到LDH前体溶液中, 然后通过共沉淀法合成LDH

收稿日期: 2021-04-05; 修订日期: 2021-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41601303); 甘肃省自然科学基金重大项目(18JR4RA001)

作者简介: 卢予沈(1995~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为矿物功能材料, E-mail: luyushen206@163.com

\* 通信作者, E-mail: aqwang@licp.cas.cn

材料. 如 Zheng 等<sup>[14]</sup>的研究将氧化石墨烯分散到 NiFe LDH 的阳离子溶液中, 通过一步水热共沉淀法合成具有分层结构的三明治状 GO-NiFe LDH 复合材料, 提升对 Cr(VI) 的吸附能力. 共热解法主要是用金属前体对生物质进行预处理, 合成 LDH 后进行热解. 如 Zhang 等<sup>[15]</sup>的研究通过在白菜和油菜生物质粉末上原位预装 MgAl-LDHs, 然后共热解合成的 LDH/碳复合材料增强对磷酸盐的吸附. 与此同时, 高温煅烧碳化过程(400 ~ 600°C)对 LDH 而言也是有益的改性过程, 其间, LDH 脱水和脱除层间阴离子, 并伴随着结构的坍塌, 形成比表面积更大、吸附位点更多和热稳定性更好的混合金属氧化物<sup>[5,16]</sup>.

LDH 材料本身对阴离子有机污染物具有很强的吸附能力<sup>[17]</sup>, 在吸附后常用的吸附-脱附方式可以对吸附剂进行多次回收利用, 但在循环过程中被吸附物质处置存在二次污染的风险. 因此, 将吸附的有机物作为碳源原位转化为碳材料, 不仅可实现资源进一步转化利用, 而且相比于共沉淀法和共热解法添加外源性材料制备混合金属氧化物/碳复合材料更具成本优势. 因此, 为避免传统吸附-脱附方式对环境造成二次污染的潜在风险, 同时探索吸附废弃物的转化利用途径, 本文以有机酸浸出凹凸棒石黏土矿物中的金属离子为原料合成 LDH 材料, 通过吸附刚果红后煅烧碳化得到混合金属氧化物/碳(MMO/Cs)复合材料. 利用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、热重分析(TG)、扫描电镜(SEM)、元素分析(EDS)和比表面积分析(BET)表征 MMO/Cs 的结构和组分, 并利用吸附等温线和吸附动力学模型评估其对 Pb(II) 的吸附行为, 最后通过 XRD、FTIR 和 X 射线光电子能谱(XPS)详细探究吸附机制, 以期对混合金属氧化物/碳复合材料在含铅土壤修复方面的应用奠定基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 MMO/Cs 复合材料的制备

凹凸棒石黏土矿物取自甘肃省临泽县; 草酸二水合物( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )和无水碳酸钠( $Na_2CO_3$ )购自四川西陇化工有限公司; 氢氧化钠(NaOH)购自天津利安隆博华医药化学有限公司; 氢氧化镁 [ $Mg(OH)_2$ ] 和刚果红( $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ )购自上海麦克林生化科技有限公司; 硝酸铅 [ $Pb(NO_3)_2$ ] 购自成都市科隆化学品有限公司. 所有试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水.

采用已报道的方法利用草酸浸提凹凸棒石黏土矿物中的金属离子<sup>[18]</sup>, 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测得浸出液中的金属离子的浓度分别为:

$Mg^{2+}$  1 141.04  $mg \cdot L^{-1}$ 、 $Al^{3+}$  1 743.77  $mg \cdot L^{-1}$  和  $Fe^{3+}$  1 788.51  $mg \cdot L^{-1}$ . 量取 80 mL 酸性浸出液, 在室温搅拌下, 加入一定质量的  $Mg(OH)_2$ , 调节  $M^{2+}/M^{3+}$  的摩尔比为 2、4 和 6. 然后将 1.37 g NaOH 和 1.00 g  $Na_2CO_3$  加入到上述溶液中调节 pH 至 10, 得到均匀分散的悬浮液, 将其转移到水热反应釜中于 150°C 反应 12 h. 随后离心分离, 用去离子水多次洗涤至上清液为中性, 并在 80°C 烘箱中干燥 12 h, 粉碎过 200 目筛即获得 LDHs 材料(LDHs: LDH2、LDH4 和 LDH6 对应  $M^{2+}/M^{3+}$  摩尔比为 2、4 和 6).

将 LDHs 粉末以 1:500 的质量比置于 2 000  $mg \cdot L^{-1}$  刚果红溶液中, 磁力搅拌 12 h, 并重复 3 次, 至刚果红的浓度不再变化, 得到饱和吸附刚果红的 LDHs 粉末(LDH-CRs). 将烘干后的粉末放入管式炉中, 在氮气流保护下以 10  $^{\circ}C \cdot min^{-1}$  的升温速率升温至 600°C 并保持 2 h, 即制得混合金属氧化物/碳复合材料(MMO/Cs: MMO/C2、MMO/C4 和 MMO/C6 对应  $M^{2+}/M^{3+}$  摩尔比为 2、4 和 6). 作为对比, 按照相同的方法直接煅烧没有吸附刚果红的纯 LDH 粉末得到混合金属氧化物(MMOs: MMO2、MMO4 和 MMO6, 对应  $M^{2+}/M^{3+}$  摩尔比为 2、4 和 6).

### 1.2 吸附实验

(1) LDHs、MMOs 和 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附性能对比实验: 取 10 mg 样品投入装有 20 mL 500  $mg \cdot L^{-1}$  的 Pb(II) 溶液的离心管中, 随后放入恒温振荡器中, 在 25°C 以 160  $r \cdot min^{-1}$  的速度振荡 4 h. 之后将悬浮液离心分离, 用二甲酚橙紫外分光光度法在最大波长为 531 nm 处测定上清液中残留的 Pb(II) 含量.

(2) MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附等温线实验: 10 mg 吸附剂与 20 mL 一定浓度梯度(25 ~ 500  $mg \cdot L^{-1}$ ) 的 Pb(II) 溶液接触 4 h 后, 测定上清液中残留的 Pb(II) 含量.

(3) MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附动力学实验: 10 mg 的吸附剂与 20 mL 500  $mg \cdot L^{-1}$  的 Pb(II) 溶液接触一定的时间(15 ~ 240 min)后, 测定上清液中残留的 Pb(II) 含量.

吸附剂对 Pb(II) 的吸附量( $q_e$ )用[式(1)]计算:

$$q_e = (c_0 - c_e) \times V/m \quad (1)$$

式中,  $c_0$  为 Pb(II) 的初始浓度( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $c_e$  为吸附后的平衡浓度( $mg \cdot L^{-1}$ ),  $V$  为溶液的体积(mL),  $m$  为吸附剂的质量(mg).

### 1.3 表征

使用 X 射线衍射(XRD, SmartLab SE, Rigaku

Co., Japan) 分析样品的晶体结构. 使用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Frontier, PerkinElmer, USA) 研究样品化学键的振动. 使用同步热分析仪 (STA 8000, PerkinElmer, USA) 测定样品热解过程. 使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-6701FJEOL, Ltd., Japan) 观察样品的微观形貌. 使用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, JSM-5600LV, Japanese Electronic Optical Co., Japan) 表征样品表面元素组成. 通过  $N_2$  吸附-脱附实验, 计算样品的比表面积和孔径 (BET, Micromeritics Instrument Co., USA). 使用 Zeta 电位分析仪 (Nano ZS ZEN3600, Malvern, UK) 测定样品的 Zeta 电位. 使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi Thermo Fisher Scientific, USA) 分析样品元素的键合方式.

## 2 结果与讨论

### 2.1 MMO/Cs 复合材料的表征分析

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为 LDHs 和 MMO/Cs 的 XRD 谱图. LDHs 样品在  $2\theta$  为  $10.0^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $34.4^\circ$  和  $60.3^\circ$  附近均出现类水滑石材料典型的 (003)、(006)、(009) 和 (110) 晶面衍射峰<sup>[19]</sup>, 且随着更多  $Mg^{2+}$  的引入, 在 LDH4 和 LDH6 的 XRD 谱图中,  $18.6^\circ$ 、 $32.8^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $50.8^\circ$ 、 $58.6^\circ$ 、 $62.1^\circ$ 、 $68.3^\circ$  和  $72.0^\circ$  处检测到尖锐而强烈的衍射峰, 分别对应于水镁石 [brucite,  $Mg(OH)_2$ , PDF#07-0239] 的 (001)、(100)、(101)、(102)、(110)、(111)、(103) 和 (201) 晶面. 这意味着当反应体系中引入过量的  $Mg^{2+}$  时, 并未进入水滑石的金属层板中, 而是生成  $Mg(OH)_2$  副产物. 吸附刚果红并煅烧后, 类水滑石材料的衍射峰消失, 转变为以  $MgO$  为主的结晶相<sup>[20]</sup>, 且随着  $Mg^{2+}$  含量的增多, 衍射峰强度增加, 说明生成了更多的

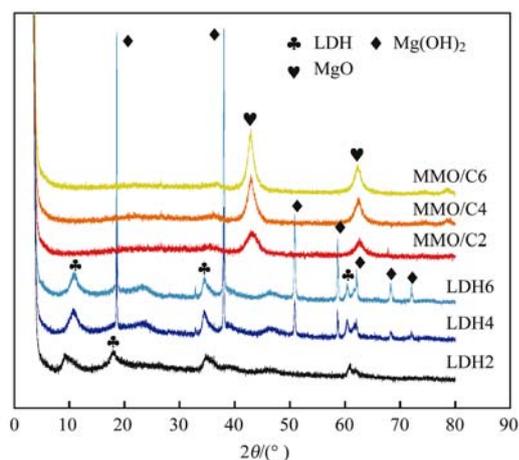


图 1 LDHs 和 MMO/Cs 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of LDHs and MMO/Cs

$MgO$ . 与 Al 和 Fe 有关的金属氧化物特征衍射峰未出现在 XRD 谱图中, 可能与煅烧过程中 Al 和 Fe 向  $MgO$  晶格转变有关<sup>[20]</sup>.

#### 2.1.2 FTIR 分析

图 2 是 LDHs 和 MMO/Cs 的 FTIR 谱图. 在  $3446\text{ cm}^{-1}$  和  $1636\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰是由 LDHs 层间水分子和表面吸附水的羟基伸缩振动引起的.  $1369\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于插层的  $CO_3^{2-}$  离子,  $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的吸收峰归结于层板金属-氧的振动<sup>[16]</sup>. 与 XRD 谱图中展示的结果一样, 在 LDH4 和 LDH6 样品中也在  $3698\text{ cm}^{-1}$  处检测到了类似于  $Mg(OH)_2$  的羟基吸收峰<sup>[21]</sup>. 吸附刚果红并煅烧后在  $1470\text{ cm}^{-1}$  处出现 C—H 弯曲振动峰, 在  $1119\text{ cm}^{-1}$  处出现 C—O 伸缩振动峰, 在  $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$  范围内出现金属氧化物的特征振动峰<sup>[20,22,23]</sup>. 这预示着成功制备了混合金属氧化物/碳复合材料.

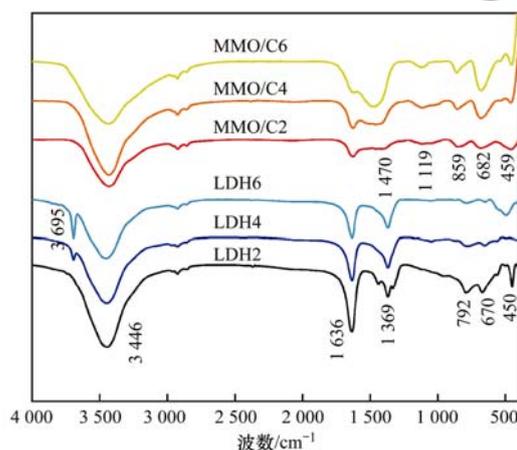


图 2 LDHs 和 MMO/Cs 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of LDHs and MMO/Cs

#### 2.1.3 TG 分析

图 3 是未吸附及饱和吸附刚果红 LDHs 的热重曲线. LDHs 在煅烧过程中依次经历了层间水的去

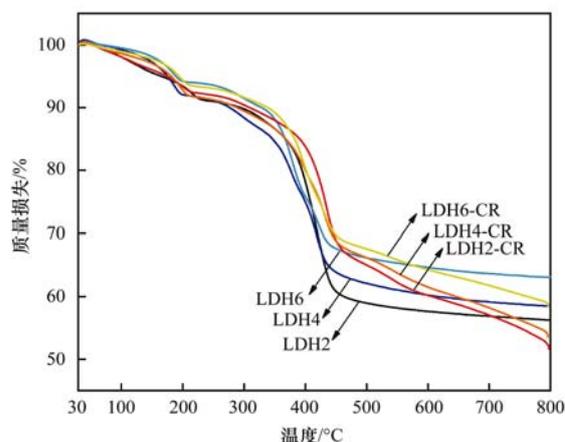


图 3 LDHs 和 LDH-CRs 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of LDHs and LDH-CRs

除(30 ~ 220℃)和层中氢氧根离子的损失(220 ~ 380℃)[包括  $Mg(OH)_2$  的脱羟基反应, 仅适用于 LDH4 和 LDH6], 以及层间插层阴离子的分解(380 ~ 500℃)<sup>[24,25]</sup>, 在 500℃ 以上质量损失趋于平衡. 然而, 由于吸附的刚果红持续碳化分解, LDH-CRs 的质量损失贯穿整个煅烧过程. 由刚果红碳化引起的失重增加在 5% 左右, 占整体质量损失的 10% 左右, 故在所制备的 MMO/Cs 中碳的含量约 10% 左右.

#### 2.1.4 SEM 和 EDS 分析

由图 4 可见, MMO/C2 的主要形态为卷曲的尺

寸较小的薄片, 说明由于结构羟基的脱除以及层间阴离子的分解, 致使 LDH2 的层状结构坍塌并转变为混合金属氧化物<sup>[16]</sup>. 而 MMO/C4 和 MMO/C6 的 SEM 图呈现出较大纳米片层的紧密堆积, 并且随着  $Mg^{2+}$  含量的增多, 显示出类似于纯的 MgO 的六边形的取向结构<sup>[26]</sup>, 表明 MMO/C4 和 MMO/C6 混合金属氧化物中存在较多的 MgO, 这也预示着 MMO/C4 和 MMO/C6 具有更强的碱性<sup>[19]</sup>. 进一步使用 EDS 分析 MMO/Cs 表面的元素组成, 如图 4 所示, MMO/Cs 表面的主要元素是 Mg、Al、Fe、O 和 C. 所有样品表面 C 原子的百分比都大于 30%, 说明刚果红分

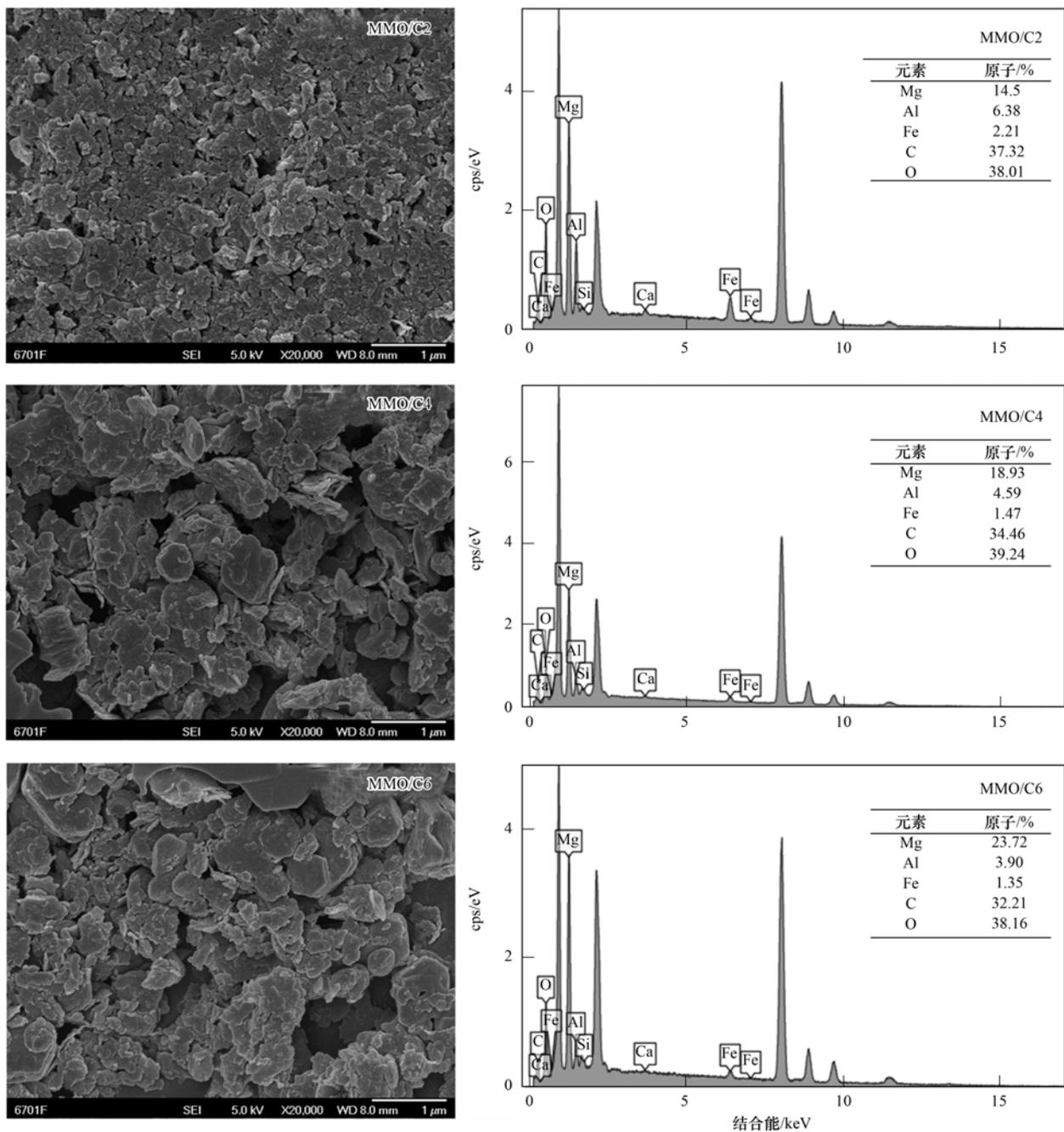


图 4 MMO/Cs 的 SEM 图和 EDS 光谱图

Fig. 4 SEM images and EDS spectra of MMO/Cs

子主要吸附在 LDHs 的表面,并在煅烧过程中有效地转化为碳材料,这也直接证明了 MMO/Cs 复合材料的成功制备. LDHs 前体对刚果红吸附量分别为: LDH2  $839 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、LDH4  $637 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和 LDH6  $588 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 吸附量的差异导致了 MMO/Cs 中碳元素的含量逐渐降低. 原因在于纯度较高的类水滑石材料 LDH2 对刚果红的吸附量更高, 而 LDH4 和 LDH6 中  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的出现和增多则不利于刚果红的吸附.

### 2.1.5 BET 分析

LDHs、MMOs 和 MMO/Cs 的比表面积测试结果如表 1 所示. 从中可知, 随  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  用量逐渐增加, LDHs 比表面积逐渐减小. 煅烧过程可造成 LDHs 层间羟基以及插层阴离子脱除, 层状结构被破坏, 得到的 MMOs 比表面积减小, 孔体积明显增加, 孔径明显增大. 但 LDHs 吸附刚果红并原位碳化转化为碳材料后, 比表面积明显增大, 孔体积和孔径相对减小 (图 5), 但微孔表面积明显增大. 该分析结

果表明, LDHs 吸附刚果红经煅烧形成 MMO/Cs 复合材料后, 进一步结合了 MMO 和碳材料的优点, 因而有利于吸附过程.

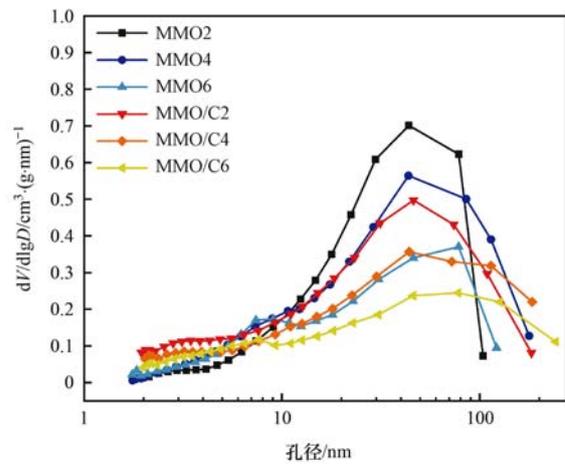


图 5 MMOs 和 MMO/Cs 的孔径分布

Fig. 5 Pore-diameter distribution curves of MMOs and MMO/Cs

表 1 LDHs、MMOs 和 MMO/Cs 的比表面积分析

Table 1 Specific surface area analysis of LDHs, MMOs, and MMO/Cs

样品	比表面积 $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	微孔表面积 $S_{\text{mic}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	微孔体积 $V_{\text{tot}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径 $D_{\text{pore}}/\text{nm}$
LDH2	111.21	1.86	0.40	14.35
LDH4	71.37	1.65	0.30	16.66
LDH6	60.21	—	0.21	13.85
MMO2	92.02	9.24	0.47	20.68
MMO4	91.44	6.87	0.42	18.63
MMO6	77.12	—	0.28	14.47
MMO/C2	131.32	9.16	0.38	11.68
MMO/C4	103.07	13.91	0.27	10.66
MMO/C6	81.64	10.15	0.21	10.22

## 2.2 吸附性能

### 2.2.1 LDHs、MMOs 和 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附性能比较

如图 6 所示, MMO/Cs 去除 Pb(II) 的能力远超过 LDHs, 且优于直接煅烧得到的 MMOs. 吸附剂对 Pb(II) 的吸附能力与 Zeta 电位值总体呈负相关. 如

MMO2 具有较高的 Zeta 电位, 但对 Pb(II) 的吸附能力相对较弱. 主要原因在于电正性的金属氧化物与同样电正性的 Pb(II) 之间存在静电斥力, 阻碍了 Pb(II) 离子的接触. 刚果红吸附煅烧转化为碳材料后, 附着在金属氧化物上屏蔽了部分的正电荷, 并提供了与 Pb(II) 离子之间的静电相互作用<sup>[27]</sup>. 同时,

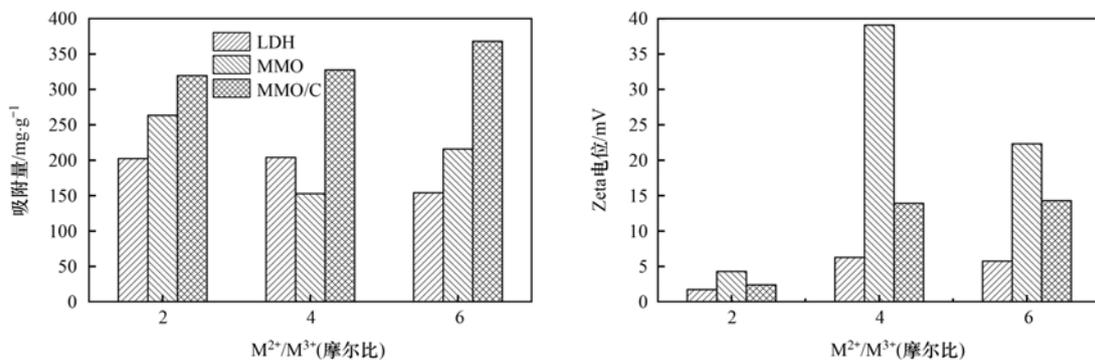


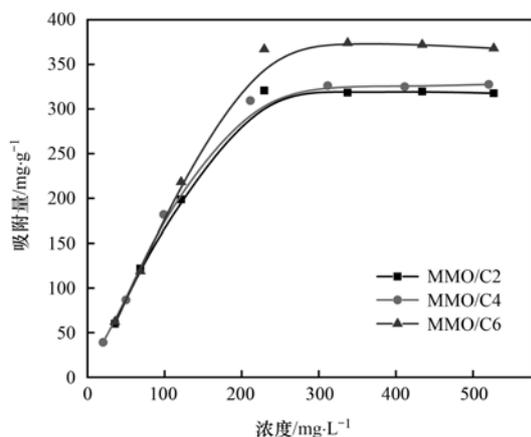
图 6 不同  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  摩尔比的 LDHs、MMOs 和 MMO/Cs 对 Pb(II) 吸附性能以及 Zeta 电位值

Fig. 6 Comparison of Pb(II) adsorption performance and Zeta potential value of LDHs, MMOs, and MMO/Cs with different  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  molar ratio

碳材料的引入使得 MMO/Cs 复合材料的比表面积更大, 孔隙结构更丰富, 有助于提升 MMO/Cs 与 Pb(II) 离子的吸附能力. 因而, MMO/Cs 对 Pb(II) 离子的吸附能力得以提升. 该结果表明有机污染物吸附煅烧转化为碳材料可以提升 LDH 材料对 Pb(II) 离子的去除能力, 这为 MMO/Cs 应用于重金属污染土壤的修复提供了应用基础.

### 2.2.2 初始浓度对吸附性能的影响

图 7 呈现了 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附量随初始浓度的变化曲线. 随着初始浓度的增加, Pb(II)



在 MMO/Cs 上的吸附量逐渐增加. 即在较低的 Pb(II) 浓度下, MMO/Cs 上的吸附位点尚未被完全占据, 而随着污染物的浓度增大, 由浓度梯度形成的驱动力增大, 进而促进吸附过程持续进行. 当初始浓度增加到  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时, MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附量不再变化, 达到吸附平衡. MMO/C2、MMO/C4 和 MMO/C6 对 Pb(II) 的吸附容量分别为  $317$ 、 $327$  和  $368 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 呈现出随 MMO/Cs 中  $\text{Mg}^{2+}$  含量的增加而增加的趋势. 由表 2 可见, 与已报道的同类吸附剂相比, MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附性能明显较好.

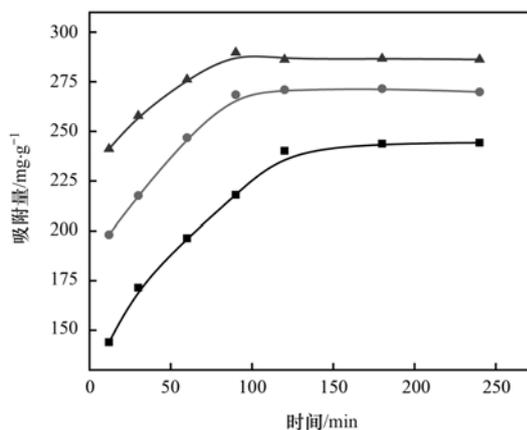


图 7 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附量随初始浓度的变化和随接触时间的变化

Fig. 7 Adsorption quantity of Pb(II) by MMO/Cs varies with the initial concentration and with the reaction time

表 2 MMO/Cs 和其他吸附剂对 Pb(II) 的吸附能力比较

Table 2 Comparison of Pb(II) adsorption capacity between MMO/Cs and other adsorbents

吸附剂	吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
MMO/C6	368	本研究
Mag-LDO/C	359.7	[27]
NC-FeMg LDH	344.8	[28]
CS-LDH	333.3	[29]
$\text{Mg}_2\text{Al-TCAS-LDH}$	205	[30]
phosphorylated chitosan/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite	151.06	[31]
MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite	103	[32]
$\text{CoMo}(\text{CO}_3)\text{LDH}$	73.4	[33]

### 2.2.3 接触时间对吸附性能的影响

MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附量与接触时间之间的关系如图 7 所示. MMO/Cs 可以快速吸附 Pb(II) 离子, 在 30 min 内吸附量即大于  $150 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 随着吸附时间的进一步延长, Pb(II) 的吸附量逐渐增加. 当接触时间达到 120 min 时, MMO/Cs 上的吸附位点已被 Pb(II) 离子完全占据, 形成空间位阻效应, 阻碍溶液中的 Pb(II) 离子继续向 MMO/Cs 扩散, 吸附达到平衡.

### 2.2.4 吸附等温线和吸附动力学

为了揭示吸附行为, 使用 Langmuir 模型 [式 (2)]<sup>[34]</sup> 和 Freundlich 模型 [式 (3)]<sup>[35]</sup> 进行拟合

和分析吸附等温线, 并使用准一级动力学模型 [式 (4)] 和准二级动力学模型 [式 (5)]<sup>[36]</sup> 来分析吸附动力学. 拟合结果示于图 8, 相应的参数列于表 3.

Langmuir [式 (2)] 和 Freundlich [式 (3)] 吸附等温线模型:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \times K_L} \quad (2)$$

$$\lg q_e = \lg K_F + (1/n) \times \lg c_e \quad (3)$$

式中,  $c_e$  为平衡浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q_m$  和  $q_e$  分别代表平衡吸附量和任何时间的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) 和  $K_F$  [ $\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $n$  为吸附程度, 取决于平衡浓度] 分别代表 Langmuir 常数和 Freundlich 常数.

准一级动力学模型 [式 (4)] 和准二级动力学模型 [式 (5)]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - (k_1/2.303)t \quad (4)$$

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

式中,  $q_e$  和  $q_t$  分别代表在平衡和吸附时间  $t$  时的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  [ $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ] 分别代表准一级和准二级动力学模型的速率常数.

如图 8 和表 3 所示, Langmuir 等温吸附模型对

MMO/Cs 吸附 Pb(II) 的数据拟合呈线性相关,且相关系数  $R^2$  均大于 0.99,计算吸附量接近实际吸附量.即 Langmuir 等温吸附模型相比于 Freundlich 等温吸附模型可以更好地描述 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附过程.因此,MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附过程是

在异质表面上的单层吸附<sup>[37]</sup>.动力学拟合数据表明,准二级动力学模型相关系数  $R^2$  均大于 0.99,更能准确地描述 MMO/Cs 吸附 Pb(II) 的动力学行为,说明 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附过程主要是由化学吸附控制<sup>[25]</sup>.

表 3 吸附等温线和吸附动力学拟合参数

Table 3 Adsorption isotherms and adsorption kinetics fitting parameters

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{e,cal}$	$b$	$R_L^2$	$K_F$	$n$	$R_F^2$
MMO/C2	328.9	0.1061	0.9989	13.12	3.1756	0.8369
MMO/C4	333.3	0.1935	0.9995	17.65	3.2829	0.8997
MMO/C6	380.2	0.1351	0.9985	21.42	3.2237	0.7511
吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_{e,cal}$	$k_1$	$R_1^2$	$q_{e,cal}$	$k_2$	$R_2^2$
MMO/C2	231.70	3.25E-02	0.9510	260.2	7.12E-03	0.9979
MMO/C4	45.35	1.88E-02	0.5888	278.7	6.20E-03	0.9993
MMO/C6	34.60	1.21E-02	0.8036	290.2	1.45E-03	0.9997

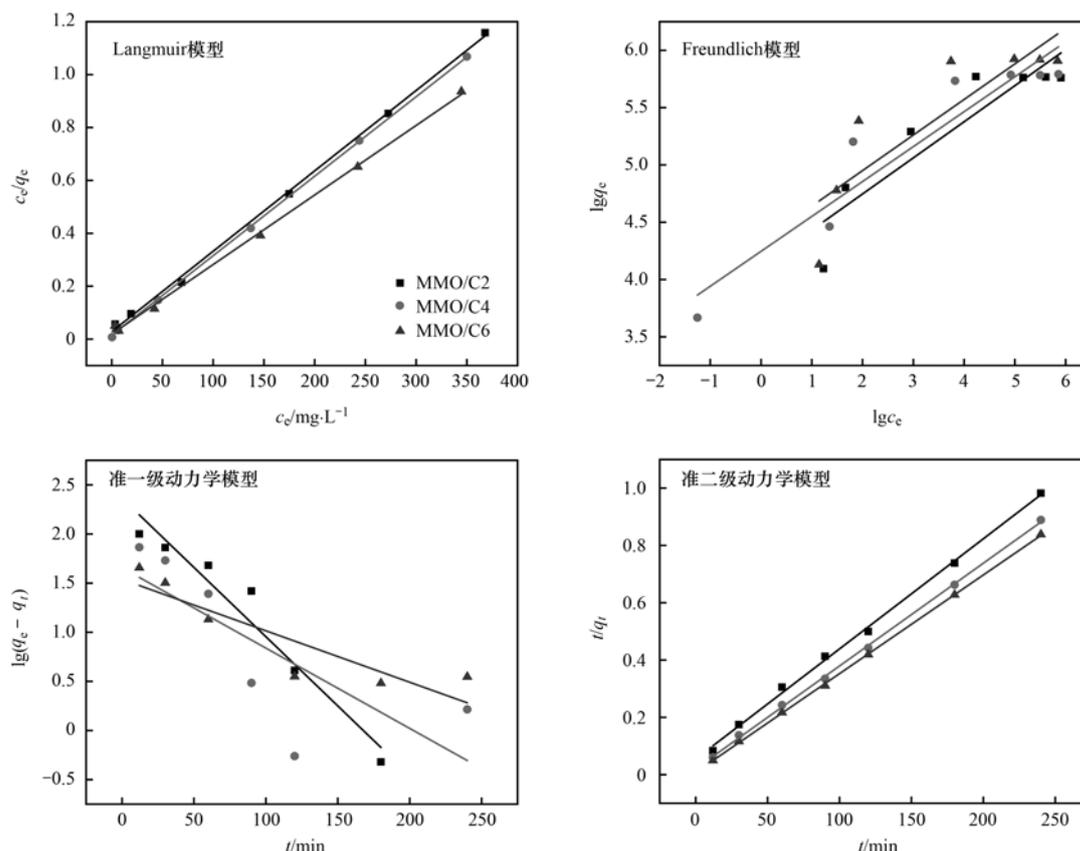


图 8 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附等温线和吸附动力学拟合曲线

Fig. 8 MMO/Cs of Pb(II) adsorption isotherms and adsorption kinetics fitting curve

### 2.2.5 吸附机制

使用 XRD、FTIR 和 XPS 进一步分析了 MMO/Cs 对 Pb(II) 的吸附机制.如图 9(a)所示,在吸附后样品的 XRD 谱图中,在  $19.8^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $24.6^\circ$ 、 $27.0^\circ$ 、 $34.1^\circ$ 、 $40.3^\circ$ 、 $42.6^\circ$ 、 $43.0^\circ$ 、 $49.0^\circ$  和  $54.0^\circ$  处出现了一系列明显的衍射峰,很好地对应了  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  的衍射谱图(PDF#13-0131).随着

体系中  $Mg^{2+}$  含量增加, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  的衍射峰强度逐渐增强,表明更多的 Pb(II) 离子被捕获.由图 9(b)可见, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  的特征吸收峰也出现在吸附后样品的 FTIR 谱图中,如  $1736\text{ cm}^{-1}$  ( $CO_3^{2-}$ )、 $1385\text{ cm}^{-1}$  ( $CO_3^{2-}$ )、 $1044\text{ cm}^{-1}$  ( $OH^-$ )、 $847\text{ cm}^{-1}$  ( $CO_3^{2-}$ ) 和  $683\text{ cm}^{-1}$  ( $CO_3^{2-}$ )<sup>[38]</sup>.另外,还观察到羟基的位移( $3446\text{ cm}^{-1}$  转移到  $3422\text{ cm}^{-1}$ ,

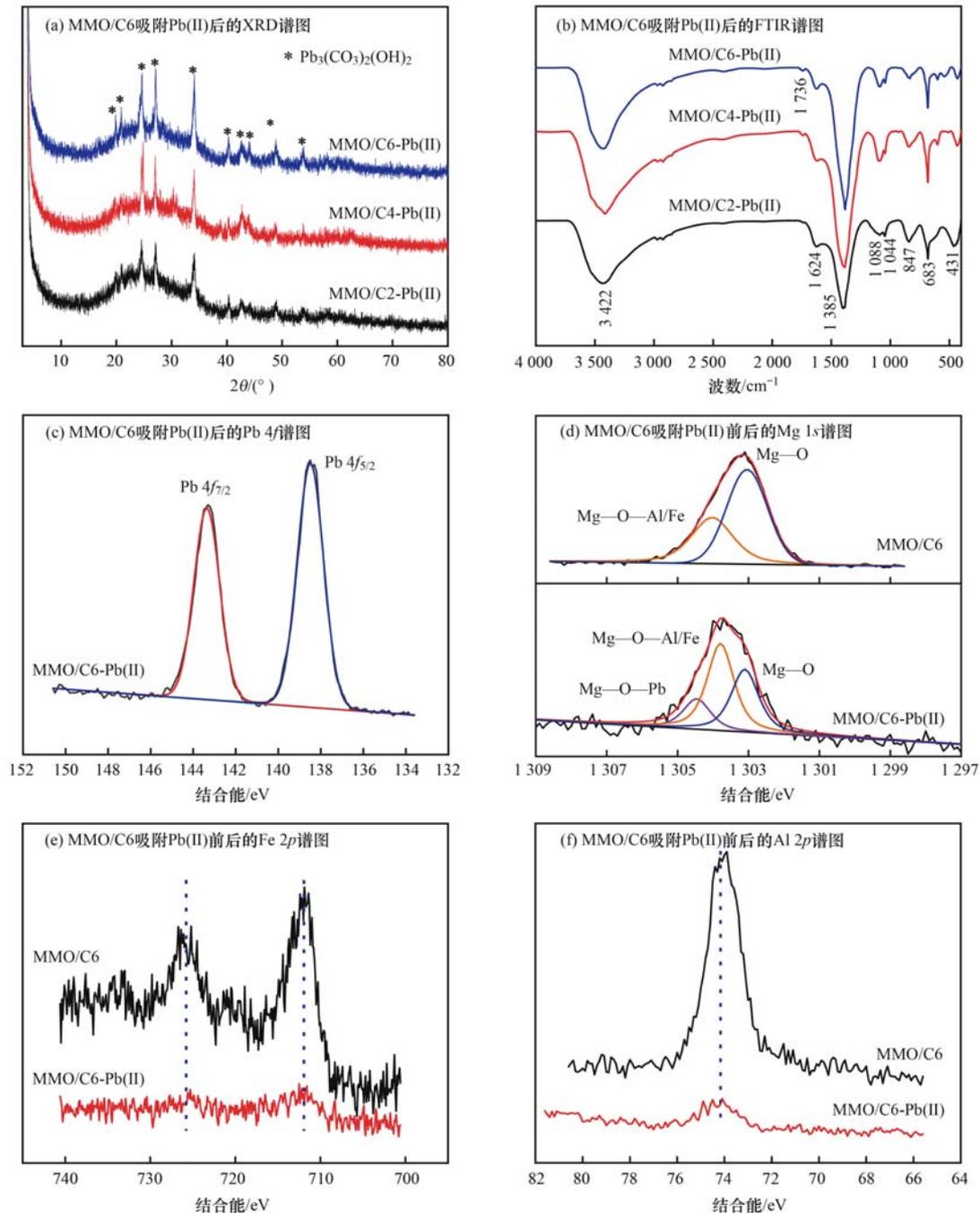


图9 MMO/Cs 吸附Pb(II)后的XRD谱图、红外光谱和XPS谱图

Fig. 9 XRD pattern, FTIR spectrum, and XPS spectra of MMO/Cs after adsorbed Pb(II)

$1636\text{ cm}^{-1}$ 转移到 $1624\text{ cm}^{-1}$ ),表明羟基可能通过表面络合反应参与Pb(II)的吸附过程中<sup>[39]</sup>.在吸附过程中,碱性混合金属氧化物在水溶液中可使pH值升高,在其表面可能形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀<sup>[6]</sup>.更进一步地,它可以与水溶液中溶解的 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子结合形成更稳定的 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ <sup>[40]</sup>.

由图9(c)可见,MMO/C6-Pb(II)的XPS光谱显示出很强的Pd 4f信号,进一步证实了Pb(II)离子被吸附在MMO/C6的表面上.Pb 4f的高分辨率光谱显示两个以143.26 eV和138.40 eV为中心的峰,分别对应于 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的Pb 4f<sub>7/2</sub>和Pb

4f<sub>5/2</sub><sup>[32]</sup>,这与XRD得到结果一致.此外,与MMO/C6相比,MMO/C6-Pb(II)的Mg 1s光谱[图9(d)]向更高能级移动,这可能是由于形成了新的Mg—O—Pb峰,导致电子云密度的降低<sup>[40]</sup>.但Fe 2p和Al 2p的结合能没有像Mg 1s发生移动[图9(e)和6(f)],说明它们并没有参与到Pb(II)的吸附中.这可能是由于 $\text{Mg}^{2+}$ 在水溶液中更容易水解形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,其可以部分解离以生成 $\text{OH}^-$ 离子,分布在MMO/C表面附近,可以与水溶液中的重金属离子Pb(II)结合形成不溶性的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀<sup>[39]</sup>.另一方面,暴露在MgO外部的孤立 $\text{O}^{2-}$ 阴离子是一个很强的Lewis

碱性位点,而类水滑石化合物  $Mg^{2+}-O^{2-}$  中的氧被认为是中等强度的 Lewis 碱性位点<sup>[19]</sup>. 因此,更多的 MgO 产生有助于诱导 Pb(II) 沉淀. 这也可以很好地理解 MMO/Cs 对 Pb(II) 吸附能力随  $Mg^{2+}$  含量的增加而增加的现象.

### 3 结论

本文以有机酸浸出凹凸棒石黏土矿物中的金属离子为原料合成 LDH 材料,通过吸附刚果红后煅烧碳化制备混合金属氧化物/碳复合材料,用于除去水体中的重金属 Pb(II) 离子. 相比于 LDH 材料和混合金属氧化物材料,混合金属氧化物/碳复合材料能够更有效地吸附 Pb(II) 离子,且吸附容量随着体系中  $Mg^{2+}$  含量的增加而增加,最高达  $368 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型,表明吸附是由异质表面上的单层化学吸附控制. 进一步分析表明,混合金属氧化物/碳复合材料对 Pb(II) 的去除机制主要是表面诱导生成  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  沉淀. 本研究为吸附有机污染物废弃吸附剂有效转化利用提供了新途径,为混合金属氧化物/碳复合材料修复含铅污染土壤奠定了实验基础.

#### 参考文献:

- [1] Farooq U, Kozinski J A, Khan M A, *et al.* Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review of the recent literature[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(14): 5043-5053.
- [2] Carolin C F, Kumar P S, Saravanan A, *et al.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(3): 2782-2799.
- [3] 毕景望, 单锐, 韩静, 等. 改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1770-1778.  
Bi J W, Shan R, Han J, *et al.* Preparation of modified watermelon biochar and its adsorption properties for Pb(II)[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1770-1778.
- [4] Vesali-Naseh M, Vesali Naseh M R, Ameri P. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions using carbon nanotubes: a systematic review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **291**, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.125917.
- [5] Zhang R H, Ai Y J, Lu Z H. Application of multifunctional layered double hydroxides for removing environmental pollutants: Recent experimental and theoretical progress[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, **8**(4), doi: 10.1016/j.jece.2020.103908.
- [6] Liang X F, Zang Y B, Xu Y M, *et al.* Sorption of metal cations on layered double hydroxides[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **433**: 122-131.
- [7] 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 等. 不同类型 LDHs 负载改性麦饭石对 Cr(VI) 吸附性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 300-309.

- Zhang X L, Deng L C, Fang C J, *et al.* Adsorption of Cr(VI) in water by maifanite modified with different LDHs coatings[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 300-309.
- [8] Daud M, Hai A, Banat F, *et al.* A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides(LDH)- Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **288**, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110989.
- [9] Huang D L, Liu C H, Zhang C, *et al.* Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar modified with Mg/Al-layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetic acid[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **276**: 127-132.
- [10] Vithanage M, Ashiq A, Ramanayaka S, *et al.* Implications of layered double hydroxides assembled biochar composite in adsorptive removal of contaminants: Current status and future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **737**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139718.
- [11] 马武生, 李霖, 程爱民, 等. 改性生物炭对土壤铜、锌污染的钝化及其作物积累阻控作用[J]. *扬州大学学报(农业与生命科学版)*, 2021, **42**(1): 119-126.  
Ma W S, Li L, Cheng A M, *et al.* Passivation of modified biochar on copper and zinc in contaminated soil and its control of crop accumulation [J]. *Journal of Yangzhou University (Agricultural and Life Science Edition)*, 2021, **42**(1): 119-126.
- [12] 余红, 檀文炳. 生物炭和堆肥产品施用对水稻体系中汞生物有效性的影响[J]. *环境生态学*, 2021, **3**(2): 47-52.  
Yu H, Tan W B. Effect of biochar and compost product application on Hg bioavailability in rice system [J]. *Environmental Ecology*, 2021, **3**(2): 47-52.
- [13] Zubair M, Ihsanullah I, Abdul Aziz H, *et al.* Sustainable wastewater treatment by biochar/layered double hydroxide composites: Progress, challenges, and outlook[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **319**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124128.
- [14] Zheng Y Q, Cheng B, You W, *et al.* 3D hierarchical graphene oxide-NiFe LDH composite with enhanced adsorption affinity to Congo red, methyl orange and Cr(VI) ions [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2019, **369**: 214-225.
- [15] Zhang Z R, Yan L G, Yu H Q, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by vegetable biochar/layered double oxides: Fast removal and mechanistic studies [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **284**: 65-71.
- [16] Li B, Zhang Y X, Zhou X B, *et al.* Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **673**: 265-271.
- [17] Dong W K, Lu Y S, Wang W B, *et al.* A sustainable approach to fabricate new 1D and 2D nanomaterials from natural abundant palygorskite clay for antibacterial and adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122984.
- [18] Lu Y S, Wang W B, Xu J, *et al.* Solid-phase oxalic acid leaching of natural red palygorskite-rich clay: A solvent-free way to change color and properties[J]. *Applied Clay Science*, 2020, **198**, doi: 10.1016/j.clay.2020.105848.
- [19] Kuljiraseth J, Wangriya A, Malones J M C, *et al.* Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid-basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol [J]. *Applied Catalysis B*:

- Environmental, 2019, **243**: 415-427.
- [20] Yao W, Yu S J, Wang J, *et al.* Enhanced removal of methyl orange on calcined glycerol-modified nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **307**: 476-486.
- [21] Salehi M, Maleksaeedi S, Sapari M A B, *et al.* Additive manufacturing of magnesium-zinc-zirconium (ZK) alloys via capillary-mediated binderless three-dimensional printing [J]. Materials & Design, 2019, **169**, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107683.
- [22] Narayanan P, Swami K R, Prathibha T, *et al.* FTIR spectroscopic investigations on the aggregation behaviour of *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide and *N,N*-dioctylhydroxyacetamide in *n*-dodecane during the extraction of Nd(III) from nitric acid medium [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, **314**, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113685.
- [23] Phillipson K, Hay J N, Jenkins M J. Thermal analysis FTIR spectroscopy of poly( $\epsilon$ -caprolactone) [J]. Thermochimica Acta, 2014, **595**: 74-82.
- [24] Wang X B, Bai Z M, Zhao D, *et al.* New synthetic route to Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide using magnesite [J]. Materials Research Bulletin, 2013, **48**(3): 1228-1232.
- [25] Sierra-Fernandez A, Gomez-Villalba L S, Milosevic O, *et al.* Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method [J]. Ceramics International, 2014, **40**(8): 12285-12292.
- [26] Ponnuruvelu D V, Selvaraj A, Suriyaraj S P, *et al.* Ultrathin hexagonal MgO nanoflakes coated medical textiles and their enhanced antibacterial activity [J]. Materials Research Express, 2016, **3**(10), doi: 10.1088/2053-1591/3/10/105005.
- [27] Hou T L, Yan L G, Li J, *et al.* Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123331.
- [28] Ling L L, Liu W J, Zhang S, *et al.* Achieving high-efficiency and ultrafast removal of Pb(II) by one-pot incorporation of a N-doped carbon hydrogel into FeMg layered double hydroxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, **4**(26): 10336-10344.
- [29] Lyu F, Yu H Q, Hou T L, *et al.* Efficient and fast removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, **539**: 184-193.
- [30] Huang G L, Jiang L, Wang D, *et al.* Intercalation of thiocalix [4] arene anion via calcined/restored reaction into LDH and efficient heavy metal capture [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, **220**: 346-353.
- [31] Wu D, Wang Y G, Li Y, *et al.* Phosphorylated chitosan/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite for the efficient removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution: Adsorption performance and mechanism studies [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, **277**: 181-188.
- [32] Li R H, Liang W, Wang J J, *et al.* Facilitative capture of As(V), Pb(II) and methylene blue from aqueous solutions with MgO hybrid sponge-like carbonaceous composite derived from sugarcane leafy trash [J]. Journal of Environmental Management, 2018, **212**: 77-87.
- [33] Mostafa M S, Bakr A S A, El Naggar A M A, *et al.* Water decontamination via the removal of Pb(II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: Co<sup>+2</sup>Mo<sup>+6</sup> LDH [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, **461**: 261-272.
- [34] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [35] Freundlich H M F. Über die adsorption in Lösungen [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, **57**: 385-470.
- [36] Ho Y S, McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents [J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998, **76**(4): 332-340.
- [37] Xu Z P, Zeng H C. Abrupt structural transformation in hydrocalcite-like compounds Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O as a continuous function of nitrate anions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, **105**(9): 1743-1749.
- [38] Belokoneva E L, Al'-Ama A G, Dimitrova O V, *et al.* Synthesis and crystal structure of new carbonate NaPb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH) [J]. Crystallography Reports, 2002, **47**(2): 217-222.
- [39] Kuang M J, Shang Y S, Yang G L, *et al.* Facile synthesis of hollow mesoporous MgO spheres via spray-drying with improved adsorption capacity for Pb(II) and Cd(II) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(18): 18825-18833.
- [40] Xiong C M, Wang W, Tan F T, *et al.* Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **299**: 664-674.

## CONTENTS

Disinfection By-products in Drinking Water and Their Control Strategies; A Review .....	CHU Wen-hai, XIAO Rong, DING Shun-ke, <i>et al.</i>	(5059)
Advances in Mechanism and Influencing Factors Affecting Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochar .....	XU Qi-yong, LIANG Ming-shen, XU Wen-jun, <i>et al.</i>	(5086)
Effect of Vegetation Coverage on the Temporal and Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> Concentration in China's Eight Major Economic Regions from 1998 to 2016 .....	YANG Yu-lian, YANG Kun, LUO Yi, <i>et al.</i>	(5100)
Evolution and Potential Source Apportionment of Atmospheric Pollutants of Two Heavy Haze Episodes During the COVID-19 Lockdown in Beijing, China .....	ZHAO De-long, TIAN Ping, ZHOU Wei, <i>et al.</i>	(5109)
Characteristics and Origin Analysis of Air Pollution During the Spring Festival in Linfen, Fenwei Plain .....	LIU Wei-jie, HU Tian-peng, MAO Yao, <i>et al.</i>	(5122)
Spatio-Temporal Characteristics and Potential Source Areas of Seasonal Atmospheric Pollution in Shijiazhuang .....	NIE Sai-sai, WANG Shuai, CUI Jian-sheng, <i>et al.</i>	(5131)
Impact of Air Humidity on PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration and Visibility During Winter in Tianjin .....	DING Jing, TANG Ying-xiao, HAO Tian-yi, <i>et al.</i>	(5143)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM <sub>2.5</sub> in Chengde .....	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, WANG Shuai, <i>et al.</i>	(5152)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory from Domestic Sources in China .....	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SHEN Guo-feng, <i>et al.</i>	(5162)
Characteristics of Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission in China from 2011 to 2019 .....	LIU Rui-yuan, ZHONG Mei-fang, ZHAO Xiao-ya, <i>et al.</i>	(5169)
VOCs Emission Inventory and Uncertainty Analysis of Industry in Qingdao Based on Latin Hypercube Sampling and Monte Carlo Method .....	XU Wan-ying, FU Fei, LÜ Jian-hua, <i>et al.</i>	(5180)
Emission Characteristics and Environment Impacts of VOCs from Typical Rubber Manufacture .....	WANG Hai-lin, XIN Guo-xing, ZHU Li-min, <i>et al.</i>	(5193)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Different Functional Zones of Shenyang, China .....	KU Ying-ying, REN Wan-hui, SU Cong-cong, <i>et al.</i>	(5201)
Characteristics of BTEX and Health Risk Assessment During Typical Pollution Episodes in Summer and Winter in Tianjin Urban Area .....	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, PU Wei-wei, <i>et al.</i>	(5210)
Atmospheric NH <sub>3</sub> Emission Inventory and Analysis of the Driving Force in Zhengzhou City .....	JI Yao, WANG Chen, LU Xuan, <i>et al.</i>	(5220)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of O <sub>3</sub> Concentrations Based on GAMs Model in Chengdu .....	ZHANG Ying, NI Chang-jian, FENG Xin-yuan, <i>et al.</i>	(5228)
Spatial Variation Characteristics and Remote Sensing Retrieval of Total Suspended Matter in Surface Water of the Yangtze River .....	LI Jian-hong, HUANG Chang-chun, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(5239)
Spatial Distribution Characteristics of the Spectrum, Source Analysis, and Nitrogen Response of Dissolved Organic Matter in Summer Rainfall in the Hebei Province .....	ZHANG Zi-wei, ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i>	(5250)
Distribution and Influencing Factors of DOM Components in Urban and Suburban Polluted Rivers .....	ZHU Yi, CHEN Hao, DING Guo-ping, <i>et al.</i>	(5264)
Composition and Distribution of Microplastics in the Water and Sediments of Urban Rivers in Beijing .....	HU Jia-min, ZUO Jian-e, LI Di, <i>et al.</i>	(5275)
Nontarget Screening and Ecological Risk Assessment of Polar Organic Pollutants in Surface Water on the West Bank of Taihu Lake .....	LU Xin-yan, WANG Fei, ZHANG Li-min, <i>et al.</i>	(5284)
Optimization of Extraction Methods and Distribution Characteristics of Antibiotics and Metabolites in Sediments of a River Water-Groundwater Interaction Zone .....	LI Yu-qiong, TONG Lei, YAN Han, <i>et al.</i>	(5294)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Desilting Demonstration Area in Baiyangdian Lake .....	WANG Tong-fei, ZHANG Wei-jun, LI Li-qing, <i>et al.</i>	(5303)
Dynamic Mechanisms of Groundwater Quality by Residual Contaminants of the Tanghe Wastewater Reservoir in Xiong'an New Area .....	ZHANG Zhi-xiong, WANG Shi-qin, ZHANG Yi-zhang, <i>et al.</i>	(5312)
Analysis and Prediction of Health Risk from Heavy Metals in Drinking Water Sources Based on Time Series Model .....	JI Chao, HOU Da-wei, XIE Li, <i>et al.</i>	(5322)
Spatial Distribution, Risk, and Influencing Factors of River Water-Sediment Heavy Metals in the Lower Reaches of the Qianhe River .....	GAO Yu, WANG Guo-lan, JIN Zi-han, <i>et al.</i>	(5333)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake Basin During the Wet Season .....	HE Miao, LIU Gui-jian, WU Lei, <i>et al.</i>	(5346)
Impact of Enclosure Culture on Heavy Metal Content in Surface Sediments of Hongze Lake and Ecological Risk Assessment .....	ZI Xin-yuan, ZHANG Ming, GU Xiao-hong, <i>et al.</i>	(5355)
Natural Water Chemistry Change in the Surface Water of Chengdu and Impact Factors .....	XU Qiu-jin, LAI Cheng-yue, DING Yao, <i>et al.</i>	(5364)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Groundwater in the Leizhou Peninsula .....	PENG Hong-xia, HOU Qing-qin, ZENG Min, <i>et al.</i>	(5375)
Land-based Nitrogen Pollution Source Structure and Spatial Distribution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area .....	DONG Si-qi, HUANG Chong, <i>et al.</i>	(5384)
Output Characteristics of Nitrogen and Phosphorus from Non-Point Source Pollution of Typical Land Use in a Micro-Watershed in Hilly Red Soil Region .....	FANG Zhi-da, SU Jing-jun, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i>	(5394)
Effects of Different Fertilization Patterns on Nitrogen Leaching Loss from Paddy Fields Under Reduced Nitrogen .....	JIANG Hai-bin, ZHANG Ke-qiang, ZOU Hong-tao, <i>et al.</i>	(5405)
Effects of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil Phosphorus Forms in the Jiaozhou Bay Wetland .....	SHA Meng-qiao, CHAI Na, ZHAO Hong-tao, <i>et al.</i>	(5414)
Contrasting Analysis of Microbial Community Composition in the Water and Sediments of the North Canal Based on 16S rRNA High-Throughput Sequencing .....	PENG Ke, DONG Zhi, DI Yan-ming, <i>et al.</i>	(5424)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution by Si-modified Peanut Shell Biochar .....	ZHAO Min, ZHANG Xiao-ping, WANG Liang-rong, <i>et al.</i>	(5433)
Adsorption Characteristics of Pb(II) on Eucalyptus Biochar Modified by Potassium Permanganate .....	MO Zhen-lin, ZENG Hong-hu, LIN Hua, <i>et al.</i>	(5440)
Preparation of Mixed Metal Oxide/Carbon Composites and Its Adsorption Performance for Pb(II) .....	LU Yu-shen, ZONG Li, YU Hui, <i>et al.</i>	(5450)
Fabrication of Supported Titanium Xerogel Adsorbent and Performance Evaluation for Arsenite Removal .....	SUN Ye-yang, ZHOU Chang, GAN Yong-hai, <i>et al.</i>	(5460)
Nitrite Regulation During Start-up of Combined Partial Nitrification and ANAMMOX Process .....	ZUO Fu-min, ZHENG Rui, SUI Qian-wen, <i>et al.</i>	(5472)
Effects of Biochar and Straw Return on Soil Aggregate and Organic Carbon on Purple Soil Dry Slope Land .....	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(5481)
Response of Soil Organic Carbon Content in Different Slope Positions to Fertilization Management in Purple Soil Sloping Fields .....	XU Man, YU Luo, WANG Fu-hua, <i>et al.</i>	(5491)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin .....	LAI Shu-ya, DONG Qiu-yao, SONG Chao, <i>et al.</i>	(5500)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Farmland Soil .....	ZHANG Xiu-xiu, LU Xiao-li, WEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(5510)
Accumulation Characteristics and Dietary Exposure Estimation of Heavy Metals in Vegetables from the Eastern Coastal Region of China .....	SUN Shuai, GENG Ning-bo, GUO Cui-cui, <i>et al.</i>	(5519)
Security Risk and Influencing Factors of Agro-Products in Farmland Soil Around a Typical Mining Smelter .....	HUO Yan-hui, WANG Mei-e, XIE Tian, <i>et al.</i>	(5526)
Cd Pollution and Safe Planting Zoning in Paddy Soils: A Case Study in a District of Chongqing .....	CAO Shu-zhen, MU Yue, CUI Jing-xin, <i>et al.</i>	(5535)
Characteristics and Influencing Factors of Cadmium Accumulation in Different Rice Varieties Under Cadmium Contaminated Field Conditions .....	WANG Yu-hao, YANG Li, KANG Yu-chen, <i>et al.</i>	(5545)
Effects of Nano-membrane on Aerobic Composting Process and Odor Emission of Livestock Manure .....	LI Yong-shuang, SUN Bo, CHEN Ju-hong, <i>et al.</i>	(5554)