

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于δ ¹⁵ N和δ ¹⁸ O的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对砷酸根 As(Ⅲ) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为

梁舒静, 林建伟*, 詹艳慧*, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强

(上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要: 通过批量吸附实验考察了锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附特征, 并采用分级提取法分析了被改良底泥中锆负载颗粒沸石所吸附磷酸盐的形态分布特征. 结果发现, 与 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型相比, Langmuir 模型可以更好地用于描述改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温行为. 改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程可以较好地采用准二级动力学模型和 Elovich 模型加以描述, 膜扩散和颗粒内扩散共同构成了缓慢吸附阶段速率的限制步骤. 溶液共存的 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 降低了改良底泥对水中磷酸盐的吸附, 而共存的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 却增强了对磷酸盐的吸附, 且 Ca^{2+} 的增强效果大于 Mg^{2+} , 后者的增强效果又大于 Na^+ 和 K^+ . 改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显强于未改良底泥, 前者的最大单位吸附量为 $336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于后者的最大单位吸附量 ($215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 被改良底泥中锆负载颗粒沸石所吸附的磷酸盐主要以较为稳定的 NaOH-P 和最为稳定的 Res-P 形态存在, 不容易被重新释放出来. 上述的研究结果显示, 向底泥中添加锆负载颗粒沸石可以显著增加底泥对水中磷酸盐的吸附能力, 锆负载颗粒沸石是一种有希望的可以用于底泥内源磷释放控制的底泥改良剂.

关键词: 锆负载颗粒沸石; 改良底泥; 磷酸盐; 吸附特征; 磷形态

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4565-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801110

Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment

LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui*, WANG Zhen-hua, LI Ya-ling, HE Si-qi, CHEN Hai-yang, TANG Feng-xia, LI Zhi-qiang

(College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In this study, a zirconium-loaded granular zeolite (ZrGZ) was prepared, characterized and used as a sediment amendment to control internal phosphorus (P) loading in water samples from a heavily polluted river. The adsorption characteristics of phosphate on ZrGZ-amended sediment were investigated using batch experiments, and the stability of P in phosphate-adsorbed ZrGZ was evaluated using a sequential chemical extraction method. Results showed that the Langmuir isotherm model was more suitable for describing the equilibrium adsorption data of phosphate on ZrGZ-amended sediment than the Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The adsorption process of phosphate on ZrGZ-amended sediment could be well described by the pseudo-second-order and Elovich kinetic models, and both film and intra-particle diffusion controlled the adsorption rate during the gradual adsorption stage. The coexistence of SO_4^{2-} and HCO_3^- inhibited the adsorption of phosphate on ZrGZ-amended sediment, while coexisting Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} enhanced the phosphate adsorption, and this promoting effect decreased in the order of $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+/\text{K}^+$. The ZrGZ-amended sediment exhibited a higher phosphate adsorption capacity than the unamended sediment, and the maximum phosphate adsorption capacity derived from the Langmuir isotherm model was found to be $336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was higher than that for the unamended sediment ($215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Sequential tests showed that P in phosphate-adsorbed ZrGZ mainly existed in the form of NaOH-P and Res-P, which was relatively unreactive. These results indicated that ZrGZ addition enhanced the phosphate adsorption capacity of river sediment, and that ZrGZ was a promising amendment for controlling the release of P from river sediment.

Key words: zirconium-loaded granular zeolite; amended sediment; phosphate; adsorption characteristics; phosphorus fractionation

地表水体富营养化已成为世界各国主要的水环境问题之一, 而磷(P)被广泛认为是引起水体富营养化的主要限制因子之一^[1,2]. 因此, 采用有效措施控制上覆水体中磷的浓度已经得到了国内外研究人员的广泛关注. 目前, 上覆水体中磷浓度的削减途径主要包括以下 3 种: 削减外源性磷的输入^[3]、直接去除上覆水中的磷^[4]以及底泥内源磷的释放控制^[3]. 当外源性磷输入得到有效控制之后, 底泥内源磷释放的控制就成为削减上覆水体中磷浓度的

重要手段^[3]. 为此, 国内外学者已经提出了许多方法以用于底泥内源磷的释放, 包括底泥疏浚^[5]、铝盐钝化^[6]、硝酸钙氧化^[7]、曝气供氧^[8]、生态修

收稿日期: 2018-01-11; 修订日期: 2018-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51408354, 50908142); 上海市自然科学基金项目(15ZR1420700); 上海海洋大学优秀本科生进实验室项目

作者简介: 梁舒静(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为底泥钝化剂研发与应用, E-mail: 994035509@qq.com

* 通信作者, E-mail: jwlin@shou.edu.cn; yhzhan@shou.edu.cn

复^[9]、底泥覆盖^[10]和底泥改良^[11~14]等。其中,底泥原位改良技术,即将固态钝化剂材料直接添加进底泥中以增加底泥对磷的钝化能力,同时降低底泥中内源磷的释放风险,近年来已经受到了国内外学者广泛地关注,极具应用前景^[11~14]。

为了成功应用原位改良技术控制内源磷释放,国内外学者已经开发了许多固态钝化剂,以用于地表水体内源磷迁移转化的调控,具体包括锁磷剂(商标名为 Phoslock®)^[15]、给水处理厂废弃铁铝泥^[16]、凹凸棒土^[17]和锆基钝化剂^[11~14]等。锆基钝化剂是将锆负载到天然多孔性矿物材料表面上制备得到的复合材料,不仅可以直接有效去除上覆水中的磷酸盐,而且作为底泥的改良剂可以有效地增强底泥对磷的固定能力并降低内源磷的释放风险^[11~14]。另外,锆基钝化剂的活性组分,也就是水合氧化锆,不溶于水、化学性质非常稳定且环境友好^[18]。因此,利用锆基钝化剂作为改良剂控制地表水体内源磷释放预计应用前景广阔。

但是,已有研究所报道的锆基钝化剂主要是将锆负载到粉末状天然矿物材料上制备得到的^[11~14],而粉末状锆基钝化剂目前存在的一个缺陷是容易被水流冲刷而出现流失现象。如果将锆负载到颗粒状天然矿物材料上,那么所制备得到的体积和质量较大的颗粒状锆基钝化剂预计可以更好地抵抗水流冲刷而不容易出现流失现象。阐明锆基钝化剂改良底泥对水中磷酸盐的吸附特征,有助于精确评估锆基钝化剂控制内源磷释放的效果,进而有助于应用锆基钝化剂作为底泥改良剂控制内源磷的释放。尽管目前国内外关于粉末状锆基钝化剂改良底泥吸附水中磷酸盐的研究已有所报道^[11~14],但是关于颗粒状锆基钝化剂改良底泥对水中磷酸盐吸附行为的研究却鲜见报道。

为此,本研究将锆负载颗粒沸石上制备得到锆负载颗粒沸石(ZrGZ),通过批量吸附实验考察锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附特征,并考察被锆负载颗粒沸石所吸附磷酸盐的形态分布特征,以期应用锆负载颗粒沸石作为底泥改良剂控制内源磷释放提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

天然沸石由浙江省缙云县的浙江神石矿业有限公司所提供,粒径为 60~80 目,通过 X 射线衍射(XRD)分析确定该沸石包含 52% 斜发沸石、16% 丝

光沸石和 32% 石英(质量分数)^[13]。实验所用的八水氧氯化锆、氢氧化钠、盐酸、磷酸二氢钾、氯化钠、氯化钙、氯化镁、氯化钾、硫酸钠和碳酸氢钠等化学试剂,均购自中国国药化学试剂有限公司,均为分析纯。实验所用的溶液均采用去离子水配制。磷酸盐溶液由磷酸二氢钾配制,浓度均以磷计。实验所用的底泥采自上海市金山区的某重污染河道。

1.2 方法

1.2.1 锆负载颗粒沸石的制备与表征

称取 5 g 的八水氧氯化锆和 5 g 粒径为 60~80 目天然沸石一并置于 500 mL 的烧杯中,再向烧杯中加入 100 mL 去离子水,使烧杯中的八水氧氯化锆溶解,再静置 24 h,使之反应充分。然后将烧杯放入电磁炉上进行水浴加热,直至烧杯里的水基本蒸干(需要 3 h 的水浴加热),再将蒸干后的材料放入烘箱里直至最后彻底烘干。之后将烘干后得到的材料用去离子水冲洗 10 遍(每次 25 mL),再将冲洗后的材料放入烘箱里烘干,最终得到锆负载颗粒沸石(ZrGZ)。

原始颗粒沸石和锆负载颗粒沸石的表面采用型号为 Mira 3 场发射电子显微镜(FE-SEM, 泰思肯,捷克)进行观察。原始颗粒沸石和锆负载颗粒沸石的表面化学组成采用型号为 Aztec 能量色散 X 射线光谱仪(EDS, 牛津仪器,英国)进行测定。

1.2.2 吸附实验

通过批量吸附实验考察未改良和锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附特征。典型的实验步骤为:量取 25 mL 磷酸盐溶液置于 50 mL 锥形瓶中,并加入一定质量的未改良底泥,或者加入一定质量的改良底泥(即直接加入一定质量的原始底泥和一定质量的钝化剂),再将锥形瓶置于水浴恒温振荡器($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 298 K)中振荡 24 h,反应结束后采用离心分离的方式获得上清液,再采用钼锑抗比色法测定上清液中磷浓度。采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 溶液对磷酸盐溶液的 pH 值进行调节。

对于钝化剂/底泥质量比影响实验,原始底泥投加量固定为 0.2 g,锆负载颗粒沸石投加量为 10~40 mg,初始磷浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 7,反应时间为 24 h。对于初始磷浓度影响的实验,初始磷浓度为 $1\sim12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,未改良底泥投加量为 0.2 g,改良底泥投加量为 0.22 g(0.2 g 底泥和 0.02 g 锆负载颗粒沸石的混合物),pH 7,反应时间为 24 h。对于吸附动力学实验,初始磷浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,未改良底泥投加量为 0.2 g,改良底泥投加量为 0.22 g

(0.2 g 底泥和 0.02 g 铅负载颗粒沸石的混合物), pH 7, 反应时间为 15 ~ 1 440 min. 对于 pH 影响实验, 初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 未改良底泥投加量为 0.2 g, 改良底泥投加量为 0.22 g(0.2 g 底泥和 0.02 g 铅负载颗粒沸石的混合物), pH 5 ~ 11, 反应时间为 24 h. 对于共存离子影响实验, 初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (共存阳离子的影响)或者 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (共存阴离子的影响), 未改良底泥投加量为 0.2 g, 改良底泥投加量为 0.22 g(0.2 g 底泥和 0.02 g 铅负载颗粒沸石的混合物), pH 7, 反应时间为 24 h. 对于天然沸石、未改良底泥和天然沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的对比实验, 原始底泥和天然沸石的投加量均为 0.2 g, 天然沸石改良底泥的投加量为 0.22 g(0.2 g 底泥和 0.02 g 天然沸石的混合物), 初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7, 反应时间为 24 h. 底泥对水中磷酸盐的单位吸附量分别采用以下公式进行计算:

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

$$Q_t = \frac{V(c_0 - c_t)}{m} \quad (2)$$

式中, Q_e 和 Q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻底泥对水中磷酸盐的单位吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); t 为反应时间(min); c_0 、 c_e 和 c_t 分别为初始时刻、平衡时刻和 t 时刻时溶液中磷酸盐的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为底泥投加量(g).

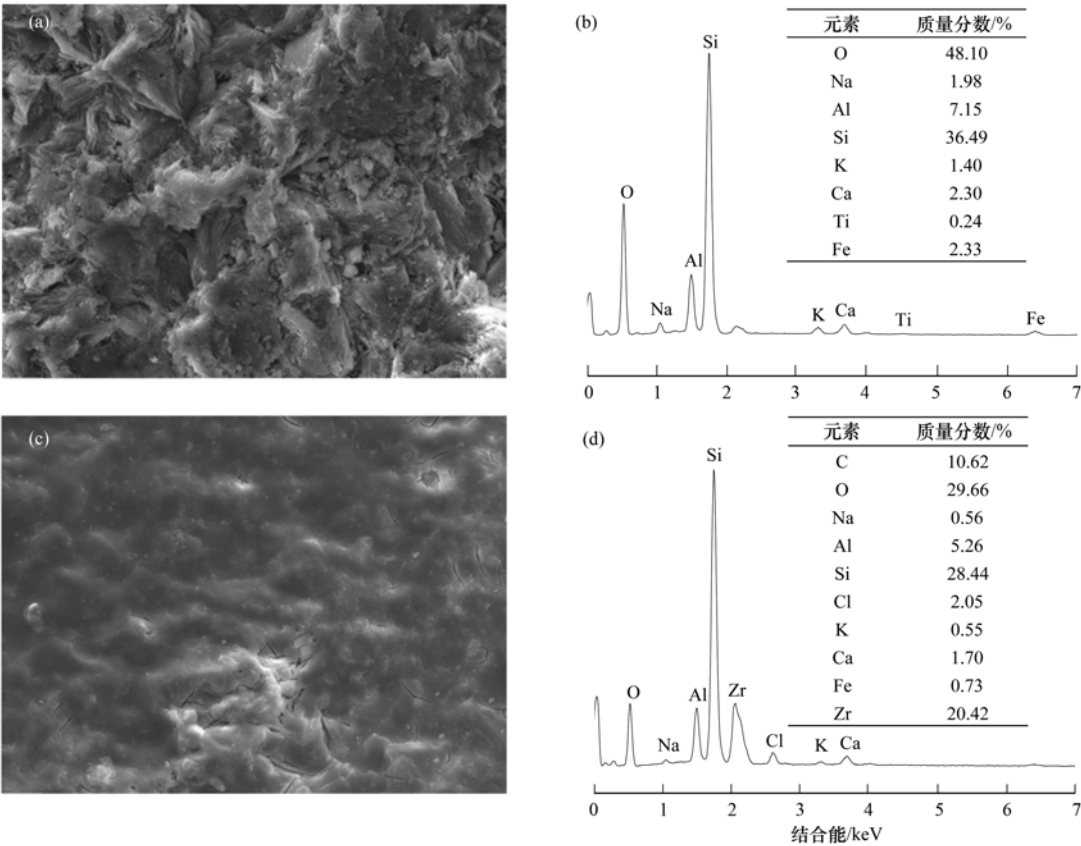
1.2.3 磷形态分析

采用连续化学提取法^[19, 20]对吸附磷酸盐后的未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥中各形态磷含量进行分析, 采用以下的化学试剂溶液对固体样品进行磷形态的顺序提取: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液、 $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ (25°C)、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ (25°C) 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ (85°C), 所提取的磷形态分别为 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-P、HCl-P 和 Res-P.

2 结果与讨论

2.1 铅负载颗粒沸石表征

图 1 为原始颗粒沸石和铅负载颗粒沸石的 SEM/EDS 分析结果. 由图 1(a) 可见, 天然颗粒沸石表面粗糙不平, 并且表面存在很多的小孔. 由图



(a) 原始颗粒沸石的 SEM 图; (b) 原始颗粒沸石的 EDS 结果; (c) 铅负载颗粒沸石的 SEM 图; (d) 铅负载颗粒沸石的 EDS 结果

图 1 原始颗粒沸石和铅负载颗粒沸石的 SEM/EDS 分析结果

Fig. 1 SEM images and EDS spectra of raw zeolite and zirconium-loaded granular zeolite

1(b)可见,天然颗粒沸石表面的化学组成为 O 48.10%、Al 7.15%、Si 36.49%、Fe 2.33%、Na 1.98%、K 1.40% 和 Ca 2.30% 等,这与文献[12]所报道的结果类似.与天然颗粒沸石表面形貌不同的是,锆负载颗粒沸石表面相对光滑,这说明经锆改性后沸石表面被覆盖了一层新的物质.进一步采用 EDS 分析了改性后颗粒沸石表面的化学组分,发现改性后颗粒沸石表面存在大量的锆元素.这证实了采用本研究所用的改性方法已经成功地将锆负载到了沸石表面上.

2.2 锆负载颗粒沸石/底泥质量比对吸附的影响

图2为锆负载颗粒沸石/底泥质量比对改良底泥吸附水中磷酸盐的影响(初始磷浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).从中可见,当锆负载颗粒沸石/底泥质量比由0逐渐增加到0.2时,水中残留的磷浓度由 $1.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐下降到 $0.418 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,也就是,底泥对水中磷酸盐的去除率由45.5%逐渐增加到79.1%.这说明未改良底泥和锆负载颗粒沸石对水中磷酸盐均存在一定的吸附能力.由图2还可见,当锆负载颗粒沸石/底泥质量比由0增加到0.15时,底泥对水中磷酸盐的单位吸附量由114逐渐增加到 $164 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,继续增加锆负载颗粒沸石/底泥质量比时单位吸附量则基本保持不变.这说明改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显强于未改良底泥.这主要是因为改良底泥中锆负载颗粒沸石对水中磷酸盐的吸附能力明显强于原始底泥的缘故.进一步计算得到实验条件下改良底泥中锆负载颗粒沸石对水中磷酸盐的单位吸附量为 $418 \sim 606 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.这说明了位于底泥中的锆负载颗粒沸石对水中磷酸盐具有很好的吸附能力.

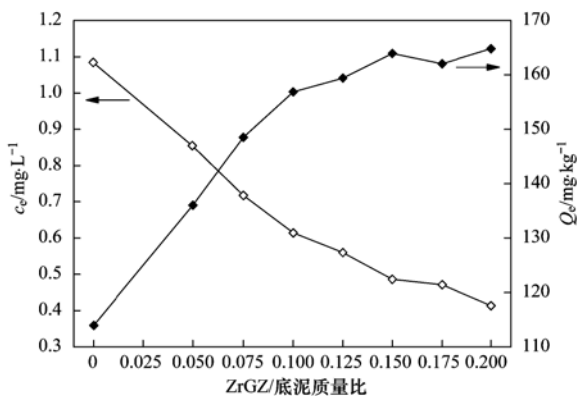


图2 锆负载颗粒沸石/底泥质量比对改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 2 Effect of ZrGZ/sediment ratio on phosphate adsorption onto ZrGZ-amended sediment

2.3 吸附等温线

图3为未改良和锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的等温吸附线.从中可见,未改良和锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量随着水中磷平衡浓度的增加而增加,直至达到最大值.此外,从图3中还可以发现,锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量明显大于未改良底泥,这说明锆负载颗粒沸石改良底泥的钝磷能力明显强于未改良底泥.采用 Langmuir^[21]、Freundlich^[22] 和 Dubinin-Radushkevich (D-R)^[23] 等温吸附模型对图3实验数据进行拟合,相关模型的数学表达式及参数说明见表1,拟合结果则见表2.从表2可见,Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型均可以用于描述未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温行为.此外,由表2还可发现,Langmuir 模型比 Freundlich 和 D-R 模型更适合用于描述未改良和改良底泥对水中磷酸盐的吸附平衡数据,这说明未改良和锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附属于单分子层吸附.根据 Langmuir 模型确定的未改良和改良底泥对水中磷酸盐的最大吸附容量分别为 $215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.显然,锆负载颗粒沸石改良底泥的磷酸盐最大吸附容量明显大于未改良底泥.进一步根据文献[13]所提供的方法确定改良底泥中锆负载颗粒沸石对水中磷酸盐的最大单位吸附量为 $1546 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这说明将锆负载颗粒沸石添加进底泥中后仍然具备良好的吸附水中磷酸盐的能力,且吸磷能力远远大于原始的底泥.

根据 D-R 模型的参数 K_{DR} 和公式 $E = (2K_{DR})^{-0.5}$ 可以计算得到平均吸附自由能 (E ,

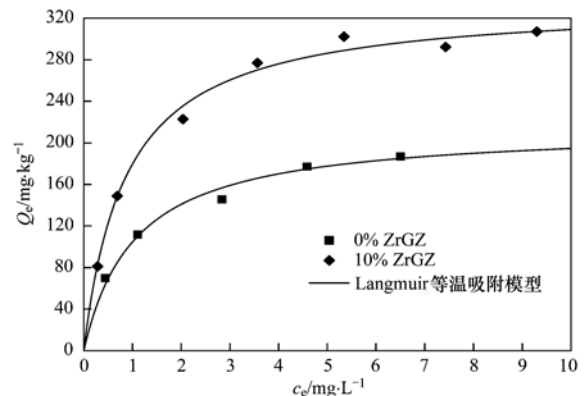


图3 未改良和锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的等温吸附线

Fig. 3 Adsorption isotherms of phosphate on unamended and ZrGZ-amended sediments

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 并且可以根据计算得到的 E 值识别吸附反应的类型, 当 E 值小于 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 该吸附属于物理吸附, 而当 E 值为 $8\sim 16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 该吸附属于化学吸附^[23]. 未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的 E 值分别为 $12.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $12.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 位于 $8\sim 16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 这说明化学吸附是未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的重要机制.

通常, 天然沸石对水中磷酸盐的吸附能力很差, 这是因为沸石的硅铝酸盐骨架结构表面带负电, 很难通过静电吸引作用吸附水中带负电荷的磷酸盐阴离子^[24]. 为证实这个结论, 笔者对本研究所用天然沸石的吸磷能力进行了测试分析, 结果发现, 本研究所用天然沸石对水中磷酸盐的单位吸附量仅为 $12.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 这说明本研究所用天然沸石对水中磷酸盐的吸附能力非常差. 为进一步确定改良底泥中天然沸石对水中磷酸盐的吸附能力, 本研究对比分析了未改良底泥和天然沸石改良底泥对水

中磷酸盐的吸附能力, 结果发现, 未改良底泥和天然沸石改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量分别为 $102\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $109\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 二者无显著区别. 这说明存在底泥时天然沸石对水中磷酸盐的吸附能力同样很差. 由此可得, 位于底泥中铅负载颗粒沸石对水中磷酸盐的吸附作用主要依赖钝化剂中的铅氧化物.

铅氧化物表面的羟基基团 ($\equiv\text{ZrOH}$) 会与水中磷酸盐 (H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-}) 通过配合体交换并形成内层络合物[见反应式(3)~(5)]吸附去除水中的磷酸盐^[25].

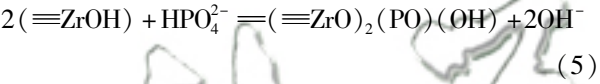
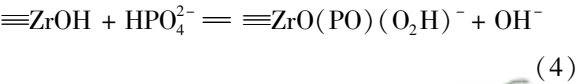
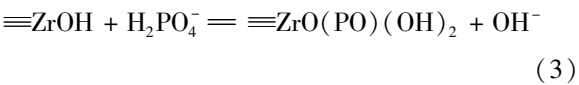


表 1 等温吸附模型的数学表达式及参数

Table 1 Different isotherm models and their parameters			
模型	公式	参数	文献
Langmuir 等温吸附模型	$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L}$	c_e 为溶液中磷的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_e 为底泥对溶液中磷的单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); Q_m 为底泥对溶液中磷的最大单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	[21]
Freundlich 等温吸附模型	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(c_e)$	c_e 为溶液中磷的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_e 为底泥对溶液中磷的单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 常数	[22]
D-R 等温吸附模型	$\ln(Q_e) = \ln(Q_{\text{DR}}) - K_{\text{DR}}\varepsilon^2$	Q_e 为底泥对溶液中磷的单位吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$); Q_{DR} 为底泥对溶液中磷酸盐的最大单位吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$); ε 为 Polanyi 潜能, 等于 $RT\ln(1 + 1/c_e)$, 其中 c_e 为溶液中磷浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); K_{DR} 为 D-R 常数	[23]

表 2 未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐吸附等温线参数和相关系数

Table 2 Isotherm parameters and correlation coefficients for phosphate adsorption onto unamended and ZrGZ-amended sediments			
等温吸附模型	参数	未改良底泥	ZrGZ 改良底泥
Langmuir 模型	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	215	336
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.948	1.15
	R^2	0.995	0.998
	K_F	99.3	153
Freundlich 模型	$1/n$	0.363	0.372
	R^2	0.980	0.933
	$Q_{\text{DR}}/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	23.7	39.1
D-R 模型	$K_{\text{DR}}/\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	0.003 03	0.003 12
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12.9	12.7
	R^2	0.988	0.955

2.4 吸附动力学

图 4(a) 为未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的动力学曲线. 从中可见, 吸附的初期阶段吸附的速率比较快, 这是因为初期的时候

底泥表面可利用的吸附位点较多的缘故; 随着吸附的进行, 单位吸附量的增加变得越来越缓慢, 最终达到吸附平衡. 为了识别吸附机制并确定吸附速率的限制步骤, 进一步采用准一级动力学、准二级动

力学、Elovich 和颗粒内扩散模型进行拟合, 公式见表 3, 拟合结果见表 4 和图 4. 由表 4 可见, 与准一级和准二级动力学模型相比, Elovich 模型更适合用于描述未改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程. 考虑到 Elovich 模型主要是用于描述化学吸附的动力学过程的, 因此笔者推测化学吸附是未改良底泥吸附水中磷酸盐的重要机制. 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学和 Elovich 模型更适合用于描述改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程. 考虑到准二级动力学和 Elovich 模型均主要是用于描述化学吸附的动力学过程的, 因此笔者推测化学吸附同样是改良底泥对磷酸盐的重要吸附机制.

未改良和改良底泥吸附水中磷酸盐的速率限制

步骤要么是膜扩散, 要么是颗粒内扩散. 为此, 本研究采用颗粒内扩散模型对图 4(a) 实验数据进行拟合, 以识别膜扩散和颗粒内扩散是否为吸附速率的限制步骤. 根据颗粒内扩散模型, 如果 q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线为通过原点的直线, 则颗粒内扩散是吸附速率的唯一限制步骤; 如果 q_t 与 $t^{0.5}$ 曲线为不通过原点的直线, 则颗粒内扩散是吸附速率的限制步骤, 但不是唯一的限制步骤^[23]. 由图 4(b) 和表 4 可见, 第一阶段为快速的外表面吸附阶段, 膜扩散为该阶段吸附速率的限制步骤; 第二阶段为缓慢吸附阶段, 膜扩散和颗粒内扩散共同为该阶段的吸附速率, 这是因为拟合曲线为不通过原点的直线; 第三阶段为最终吸附阶段, 该阶段吸附得到平衡.

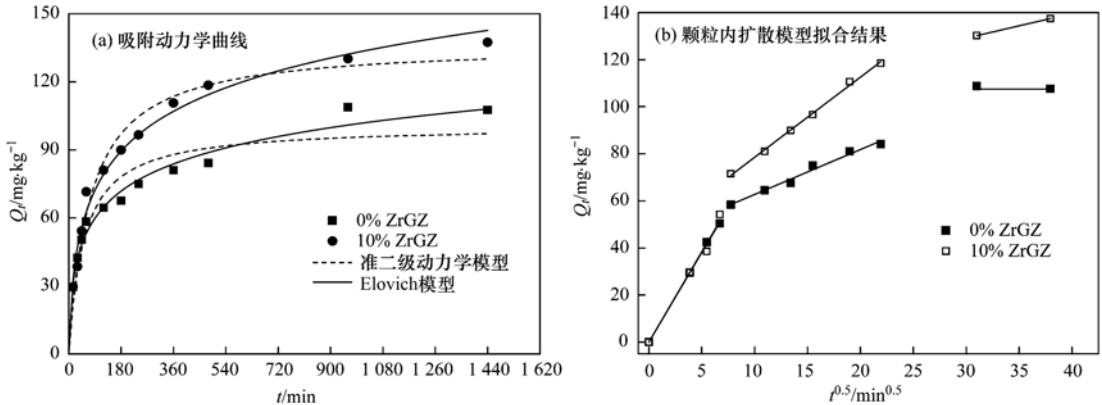


图 4 未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of phosphate on unamended and ZrGZ-amended sediments

表 3 动力学吸附模型的数学表达式及参数

Table 3 Different kinetic models and their parameters

模型	公式	参数	文献
准一级动力学模型	$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时刻时底泥对水中磷酸盐的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); k_1 为准一级动力学速率常数 (min^{-1})	[26]
准二级动力学模型	$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$	k_2 为准二级动力学速率常数 [$\text{kg} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]	[27]
Elovich 模型	$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	a 为 Elovich 模型的初始吸附速率 [$\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{min})^{-1}$]; b 为吸附常数 ($\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$)	[26]
颗粒内扩散模型	$Q_t = k_{ip} t^{0.5} + C_{ip}$	k_{ip} 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$); C_{ip} 为截距 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 它与膜扩散边界层的厚度有关, C_{ip} 值越大, 边界层厚度越大	[23]

2.5 pH 值的影响

图 5 为溶液 pH 值对未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响. 从中可见, 当溶液 pH 值由 5 增加到 8 时, 未改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力基本保持不变, 而当溶液 pH 值由 8 逐渐增加到 11 时, 吸附能力则逐渐下降. 原始底泥中铁和铝含量是决定未改良底泥对水中磷酸盐吸附能力的重要因素^[13]. 溶液 pH 值对未改良底泥吸附磷酸盐的影响可归结为铁铝氧化物表面羟基基团电

荷的变化. 铁氧化物的零电荷点 (pH_{PZC}) 位于 5.7 至 6.2 之间, 而铝氧化物的 pH_{PZC} 则超过了 8.0^[13]. 当溶液 pH 值由 8 增加到 11 时, 未改良底泥表面的负电荷数量急剧增加, 从而增加水中带负电荷磷酸盐阴离子和带负电荷的底泥之间的静电排斥力, 进而不利于水中磷酸盐向底泥表面的迁移, 最终导致了未改良底泥对水中磷酸盐的下降. 需要指出的是, 本研究采用 NaOH 溶液调节磷酸盐溶液的 pH 值至 8 ~ 11. 当溶液 pH 值由 8 逐渐增加到 11 时, 溶液中 Na^+

含量逐渐增加，而溶液共存的 Na^+ 不会抑制底泥对水中磷酸盐的吸附^[13]。因此，当溶液 pH 值由 8 增加到 11 时，溶液中 Na^+ 含量的增加不是未改良底泥吸附水中磷酸盐能力下降的主要原因。

表 4 未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐吸附动力学模型参数和相关系数

Table 4 Kinetics parameters and correlation coefficient for phosphate adsorption onto unamended and ZrGT-amended sediments			
动力学模型	参数 ¹⁾	未改良底泥	铅负载颗粒沸石改良底泥
准一级动力学模型	$Q_{e,exp}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	109	137
	$Q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	88.4	120
	k_1/min^{-1}	0.016 6	0.010 9
	R^2	0.718	0.890
准二级动力学模型	$Q_{e,exp}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	109	137
	$Q_{e,cal}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	101	137
	$k_2/\text{kg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.000 192	0.000 100
	R^2	0.877	0.970
Elovich 模型	$a/\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{min})^{-1}$	5.75	4.39
	$b/\text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.057 0	0.038 6
	R^2	0.974	0.981
颗粒内扩散模型	$k_{ip}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$	1.91	3.41
	$C_{ip}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	43.6	44.5
	R^2	0.982	0.997

1) $Q_{e,exp}$ 和 $Q_{e,cal}$ 分别为 Q_e 的实验值和计算值

从图 5 还可见，当溶液 pH 值由 5 增加到 6 时，铅负载颗粒沸石对水中磷酸盐的单位吸附量下降；继续增加溶液 pH 值由 6 增加到 8 时，单位吸附量基本保持不变；而当溶液 pH 值由 8 增加到 9 时，单位吸附量则继续下降；此后增加溶液 pH 值，单位吸附量基本保持不变。当溶液 pH 值由 8 增加到 9 时， Na^+ 含量的增加不会抑制铅负载沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附^[13]。因此，当溶液 pH 值由 8 增加到 9 时，改良底泥吸附水中磷酸盐能力下降的主要原因可能是：①水中带负电荷磷酸盐与改良底泥之间静电排斥力的增加；② H_2PO_4^- 含量下降而 HPO_4^{2-} 含量增加，而 H_2PO_4^- 跟 HPO_4^{2-} 相比更适合于通过配位体交换作用被底泥中金属氧化物所吸附^[13, 25]。

当溶液 pH 值为 5 ~ 11 时，铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量均明显高于未改良底泥，这说明添加铅负载颗粒沸石明显增强了底泥对水中磷酸盐的吸附能力。特别是，当溶液 pH 值由 9 逐渐增加到 11 时，铅负载颗粒沸石改良底泥与未改良底泥之间磷单位吸附量的差值逐渐增加。这意味着，在强碱性条件下，铅负载颗粒沸石改良底泥的吸附磷酸盐能力对 pH 值变化的抵抗能力明显强于未改良底泥。

2.6 共存离子的影响

图 6 为共存阴离子对未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响。由图 6(a) 可见，当溶液共存的 NaCl 、 Na_2SO_4 或 NaHCO_3 浓度由 0

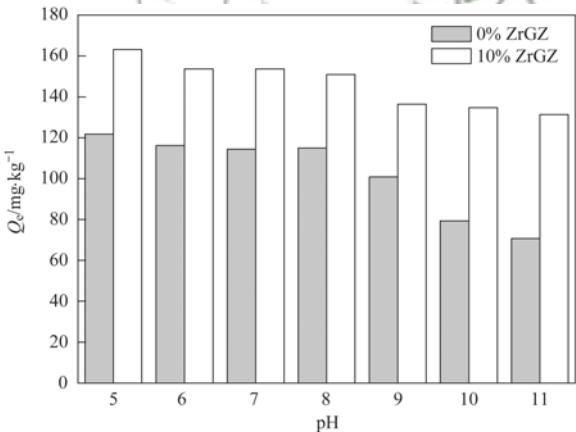


图 5 溶液 pH 值对未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 5 Effect of solution pH on phosphate adsorption onto unamended and ZrGZ-amended sediments

增加到 6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，未改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量由 231 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别下降到 151 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (NaCl)、117 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Na_2SO_4) 和 141 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (NaHCO_3)。这说明溶液共存的 NaCl 、 Na_2SO_4 和 NaHCO_3 等电解质均降低了未改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力。通常，溶液共存的 Na^+ 不会抑制底泥对水中磷酸盐的吸附。因此，溶液共存的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会抑制未改良底泥对水中磷酸盐的吸附。此外，从图 6(a) 还可见，溶液共存的 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 对未改良底泥吸附水中磷酸盐的抑制能力强于 Cl^- 。底泥对水中磷酸盐的吸附能力与底泥中所含的铁铝氧化物或氢氧化物含量密切相关^[28~30]。底泥中铁铝氧化物可以通过配位体交

换和内层配合物形成的方式吸附去除水中的磷酸盐,也可以通过静电吸引作用吸附去除水中的磷酸盐.研究表明,离子强度对吸附剂吸附水中磷酸盐的影响可以被用来识别吸附机制.当磷酸盐被吸附到吸附剂表面上通过静电吸引作用形成外层配合物时,吸附剂对水中磷酸盐的吸附能力随着离子强度的增加而降低;而当磷酸盐被吸附到吸附剂表面上通过配位键作用形成内层配合物时,吸附剂对水中磷酸盐的吸附能力随着离子强度的增加保持不变或者增加^[31].未改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力随着 NaCl 浓度的增加而降低,这意味着静电吸引作用是未改良底泥吸附水中磷酸盐的重要机制.根据动力学和吸附等温的研究结果,化学吸附也是未改良底泥吸附水中磷酸盐的重要机制.因此,未改良底泥对水中磷酸盐的吸附机制主要是静电吸引作用和配位体交换作用.

由图 6(b)可见,当溶液共存的 NaCl 浓度由 0 增加到 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铅负载颗粒沸石对水中磷酸盐的单位吸附量由 $332 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加到 $363 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这说明共存的 NaCl 非但不会抑制改良底泥对水中磷酸盐的吸附,反而会促进改良底泥对水中磷酸盐的吸附.这可以从共存 NaCl 分别影响改良底泥中原始底泥和铅负载颗粒沸石吸附水中磷酸盐这两方面加以解释.共存 NaCl 会抑制原始底泥对水中磷酸盐的吸附[图 6(a)],而共存 Cl^{-} 对水合氧化锆吸附水中磷酸盐的负面影响可以忽略不计^[31],并且共存的 Na^{+} 会促进水合氧化锆对水中磷酸盐的吸附^[25].因此,共存的 Na^{+} 一定是促进了铅负载颗粒沸石对水中磷酸盐的吸附,从而导致溶液共存 NaCl 促进了改良底泥对磷酸盐的吸附.吸附动力学和等温线研究结果证实,化学吸附是改良

底泥吸附水中磷酸盐的重要机制,离子强度影响研究的结果则进一步支持了这个结论.因此,改良底泥吸附水中磷酸盐的机制是:①原始底泥与磷酸盐之间的静电吸引作用和配位体交换作用;②铅负载颗粒沸石与磷酸盐之间的配位体交换作用.与溶液共存 NaCl 相比,溶液共存 Na_2SO_4 或 NaHCO_3 时改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量更低,这说明溶液共存的 SO_4^{2-} 或 HCO_3^{-} 会抑制铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附.这主要归结为 SO_4^{2-} 或 HCO_3^{-} 会与磷酸盐竞争改良底泥表面的吸附位的缘故.

图 7 为共存阳离子对未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响.由图 7(a)可见,溶液共存的 KCl 略微抑制了未改良底泥对水中磷酸盐的吸附,这主要是因为静电吸引是未改良底泥吸附水中磷酸盐的主要机制之一,而共存 Cl^{-} 会对磷酸盐与底泥之间的静电吸引作用产生抑制作用.由图 7(a)还可见,溶液共存的 MgCl_2 对未改良底泥吸附水中磷酸盐无影响,而共存的 CaCl_2 则促进了未改良底泥对水中磷酸盐的吸附.考虑到共存的 Cl^{-} 会抑制未改良底泥对水中磷酸盐的吸附,因此共存的 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 会促进未改良底泥对水中磷酸盐的吸附,且 Ca^{2+} 的促进作用强于 Mg^{2+} .由图 7(b)可见,溶液共存的 KCl 对改良底泥吸附水中磷酸盐无影响,而共存的 MgCl_2 和 CaCl_2 促进了改良底泥对水中磷酸盐的吸附,且 CaCl_2 的促进作用大于 MgCl_2 .这意味着,溶液共存的 K^{+} 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 会促进改良底泥对水中磷酸盐的吸附,且促进能力从大到小依次为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$.

对比分析图 6 以及图 7 的实验结果发现,当存在 NaCl、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 、KCl、 MgCl_2 和 CaCl_2 等

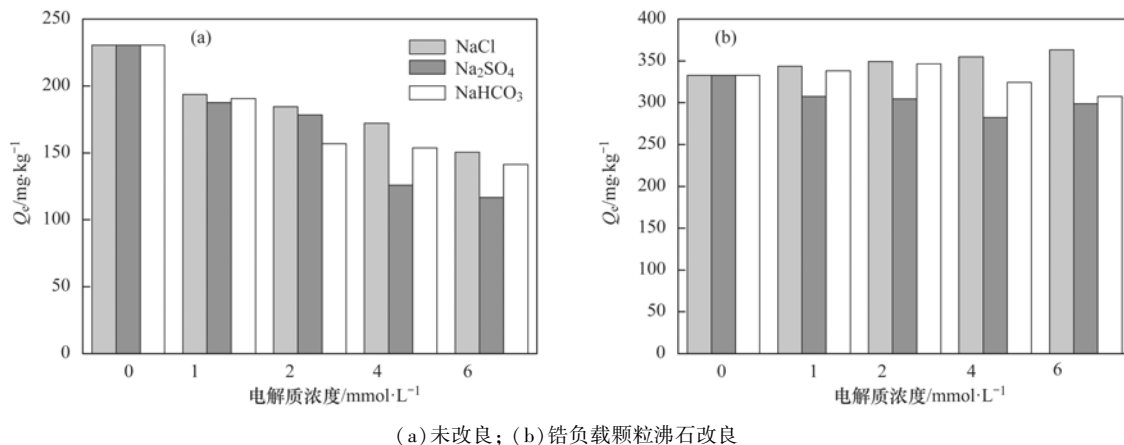
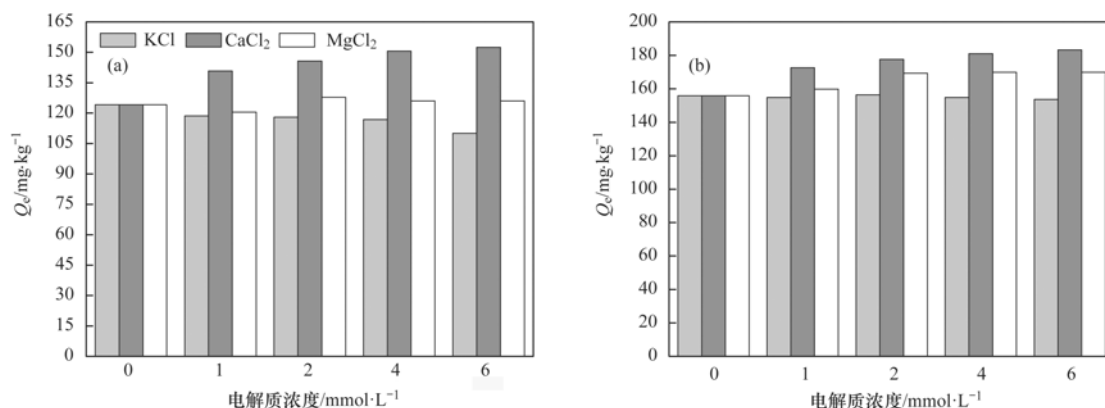


图 6 共存阴离子对未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 6 Effects of anions on phosphate adsorption onto unamended and ZrGZ-amended sediments



(a) 未改良; (b) 铅负载颗粒沸石改良

图7 共存阳离子对未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥吸附水中磷酸盐的影响

Fig. 7 Effects of cation on phosphate adsorption onto unamended and ZrGZ-amended sediments

电解质时, 改良底泥对水中磷酸盐的单位吸附量均明显高于未改良底泥. 这进一步证实了向底泥添加铅负载颗粒沸石显著增强了底泥对水中磷酸盐的吸附能力.

2.7 被铅负载颗粒沸石所吸附磷的赋存特征

改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显优于未改良底泥, 这主要是因为改良底泥中铅负载颗粒沸石对水中磷酸盐具有良好的吸附能力. 为了进一步评估被铅负载颗粒沸石所吸附磷酸盐的稳定性, 本研究对比分析吸附磷酸盐后未改良和改良底泥中各形态磷含量的分布, 结果见图8. 从中可见, 与吸附磷酸盐后未改良底泥相比, 吸附磷酸盐后改良底泥中 HCl-P、BD-P 和 Liabile-P 含量较低, 这意味着被改良底泥中铅负载颗粒沸石所吸附的磷不会以 HCl-P、BD-P 和 Liabile-P 形态存在. 由图8还可见, 吸附磷酸盐后改良底泥中 NaOH-P 和 Res-P 含量明显高于吸附磷酸盐后未改良底泥, 这意味着改良底泥中铅负载颗粒沸石所吸附的磷主要以 NaOH-P 和 Res-P 形态存在. NH₄Cl-P 是底泥中的弱吸附态磷, 主要是指被底泥矿物颗粒表面所吸附的磷酸盐, 当外界环境条件发生变化时这部分磷极易被重新释放出来^[32, 33]. BD-P 是指氧化还原敏感态磷, 主要是指与铁锰水合氧化物所结合的磷, 当氧化还原电位降低时这部分磷容易被重新释放出来^[32, 33]. 底泥中 NaOH-P 主要是指与铝氧化物和氢氧化物所结合的磷, 这部分磷被公认为较为稳定形态的磷^[32, 33]. 底泥中 HCl-P 主要是指钙结合态磷, 这部分磷被认为是无机磷中最稳定的, 通常情况下钙磷不易被重新释放出来^[32, 33]. 底泥中 Res-P 是指最为稳定形态的磷, 也被称为惰性磷^[32]. 因此, 被改良底泥中铅负载颗粒沸石所吸附的磷主要以较为稳定形态的

NaOH-P 和最为稳定形态的 Res-P 形式存在, 不容易被重新释放出来. 吸附磷酸盐后改良底泥中 BD-P 和 Liabile-P 含量低于未改良底泥, 这意味着向底泥中添加铅负载颗粒沸石会促使底泥中不稳定形态的磷向较为稳定或者最为稳定形态的磷转变.

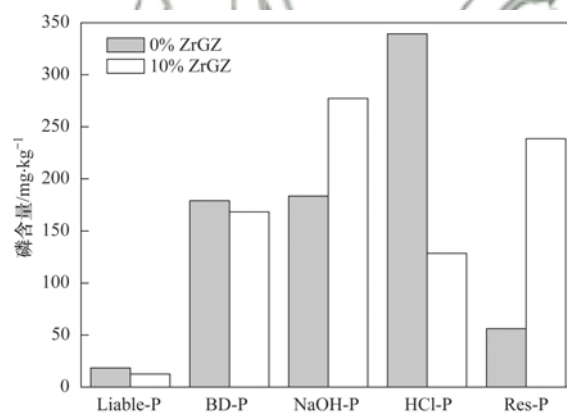


图8 吸附磷酸盐后未改良和铅负载颗粒沸石改良底泥的磷形态赋存特征

Fig. 8 P fractionation of unamended and ZrGZ-amended sediments after phosphate adsorption

3 结论

(1) Langmuir 模型比 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型更适合用于描述铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附等温行为.

(2) 铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附动力学过程可以较好地采用准二级动力学模型和 Elovich 模型加以描述, 膜扩散和颗粒内扩散共同控制了缓慢吸附阶段的速率.

(3) 溶液共存的 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 抑制了铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附, 而共存的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 促进了对磷酸盐的吸附, 且

Ca^{2+} 的促进作用大于 Mg^{2+} , 后者的促进作用又大于 Na^+ 和 K^+ .

(4) 铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附能力明显强于未改良底泥, 前者的最大单层单位吸附量为 $336 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 明显高于后者的最大单层单位吸附量 ($215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 被改良底泥中铅负载颗粒沸石所吸附的磷酸盐主要以较为稳定的 NaOH-P 和最为稳定的 Res-P 形态存在, 不容易被重新释放出来.

参考文献:

- [1] Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems[J]. *Environmental Pollution*, 1999, **100** (1-3): 179-196.
- [2] 罗玉红, 聂小倩, 李晓玲, 等. 香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算[J]. *环境科学*, 2017, **38** (6): 2345-2354.
Luo Y H, Nie X Q, Li X L, *et al.* Distribution and emission flux estimation of phosphorus in the sediment and interstitial water of Xiangxi River[J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (6): 2345-2354.
- [3] Yamada-Ferraz T M, Sueitt A P E, Oliveira A F, *et al.* Assessment of Phoslock® application in a tropical eutrophic reservoir: an integrated evaluation from laboratory to field experiments[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, **4**: 194-205.
- [4] Lüring M, van Oosterhout F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation[J]. *Water Research*, 2013, **47** (17): 6527-6537.
- [5] Yu J H, Ding S M, Zhong J C, *et al.* Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **592**: 662-673.
- [6] Lin J, Sun Q, Ding S M, *et al.* Mobile phosphorus stratification in sediments by aluminum immobilization [J]. *Chemosphere*, 2017, **186**: 644-651.
- [7] Liu X N, Tao Y, Zhou K Y, *et al.* Effect of water quality improvement on the remediation of river sediment due to the addition of calcium nitrate [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **575**: 887-894.
- [8] 胡赐明, 夏晗婷, 曹静, 等. 富营养水体底泥原位控磷技术研究进展[J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2011, **10** (1): 71-76.
Hu C M, Xia H T, Cao J, *et al.* Study on the in situ control phosphorus technology of eutrophic water sediment[J]. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition)*, 2011, **10** (1): 71-76.
- [9] 莫家勇, 钟萍, 刘正文. 生态修复对浅水湖泊沉积物磷形态特征及湖水磷浓度的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2016, **22** (2): 320-325.
Mo J Y, Zhong P, Liu Z W. Effects of ecological restoration on the sediment phosphorus form and the water phosphorus concentration in a shallow lake[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2016, **22** (2): 320-325.
- [10] Xu D, Ding S M, Sun Q, *et al.* Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments[J]. *Science of The Total Environment*, 2012, **438**: 334-341.
- [11] 杨孟娟, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铝和锆改性沸石对太湖底泥-水系统中溶解性磷酸盐的固定作用[J]. *环境科学研究*, 2014, **27** (11): 1351-1359.
Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Immobilization of phosphate in Taihu lake sediment-water systems using aluminum-modified zeolites and zirconium-modified zeolites as amendments [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27** (11): 1351-1359.
- [12] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22** (5): 3606-3619.
- [13] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode[J]. *Ecological Engineering*, 2014, **71**: 223-233.
- [14] Lin J W, Wang H, Zhan Y H, *et al.* Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release[J]. *Environmental Earth Science*, 2016, **75** (11): 942.
- [15] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al.* Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **93** (1): 185-193.
- [16] Wang C H, Bai L L, Pei Y S. Assessing the stability of phosphorus in lake sediments amended with water treatment residuals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, **122**: 31-36.
- [17] 韩梅香, 尹洪斌, 唐婉莹. 热改性凹凸土钝化底泥对水体磷的吸附特征研究[J]. *中国环境科学*, 2016, **36** (1): 100-108.
Han M X, Yin H B, Tang W Y. Phosphorus sorption from aqueous solution by the thermally-treated attapulgite amended sediment [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36** (1): 100-108.
- [18] Wang Z, Xing M C, Fang W K, *et al.* One-step synthesis of magnetite core/zirconia shell nanocomposite for high efficiency removal of phosphate from water[J]. *Applied Surface Science*, 2016, **366**: 67-77.
- [19] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, **34** (7): 2037-2042.
- [20] Wang C H, Bai L L, Jiang H L, *et al.* Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **557-558**: 479-488.
- [21] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, **38** (11): 2221-2295.
- [22] Freundlich H. *Colloid and capillary chemistry* [M]. London: Methuen, 1926.
- [23] Selim A Q, Mohamed E A, Mobarak M, *et al.* Cr(VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Microporous and*

- Mesoporous Materials, 2018, **260**: 84-92.
- [24] Hrenovic J, Rozic M, Sekovanic L, *et al.* Interaction of surfactant-modified zeolites and phosphate accumulating bacteria [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **156**(1-3): 576-582.
- [25] 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.
- [26] Tan K L, Hameed B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, **74**: 25-48.
- [27] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [28] 赵兴敏, 赵兰坡, 李明堂, 等. 水体底泥及岸边土壤有机无机复合体对磷吸附特征对比[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(5): 1285-1291.
- Zhao X M, Zhao L P, Li M T, *et al.* Comparative study of adsorption characteristics of phosphorus by sediment in water and riparian soil and their organic mineral complex components[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(5): 1285-1291.
- [29] 张树楠, 贾兆月, 肖润林, 等. 生态沟渠底泥属性与磷吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 1101-1106.
- Zhang S N, Jia Z Y, Xiao R L, *et al.* Study on phosphorus adsorption characteristic of sediments in an ecological ditch[J]. Environmental Science, 2013, **34**(3): 1101-1106.
- [30] 朱佳美, 曹晓燕, 刘素美, 等. 桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 558-564.
- Zhu J M, Cao X Y, Liu S M, *et al.* Surface property and sorption characteristics of phosphorus onto surface sediments in Sanggou Bay[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 558-564.
- [31] Su Y, Cui H, Li Q, *et al.* Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles[J]. Water Research, 2013, **47**(14): 5018-5026.
- [32] 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3384-3393.
- Li L, Wang S R, Jiao L X, *et al.* Vertical variation of phosphorus forms in lake Dianchi and contribution to release[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3384-3393.
- [33] 陈海龙, 袁旭音, 王欢, 等. 苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 464-470.
- Chen H L, Yuan X Y, Wang H, *et al.* Distributions of phosphorus fractions in suspended sediments and surface sediments of Tiaoxi mainstreams and cause analysis [J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 464-470.



CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox <i>Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)