

铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征

蒋旭涛^{1,2}, 迟 杰^{1*}

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中水北方勘测设计研究有限责任公司, 天津 300222)

摘要: 利用农作物残体小麦秸秆为原料制备生物炭, 并用氯化铁溶液改性, 考察了改性后生物炭元素组成和表面官能团的变化、改性和吸附后生物炭中磷形态变化特征以及溶液初始 pH 的影响, 分析了铁改性生物炭对磷的吸附机理。结果表明, 生物炭经氯化铁溶液改性后 C 的质量分数大幅下降, O 和 Fe 的质量分数大幅上升; 表面的羧基含量增加, 碱性官能团含量显著降低。铁改性使生物炭对磷的吸附平衡时间由改性前的 60 min 增至 120 min; 铁改性后, 生物炭的理论最大吸附量为 $10.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是改性前的 19.4 倍。改性前生物炭对磷的吸附主要是物理吸附, 表现为交换态磷含量大幅增加, 占吸附总量的 82.1%; 而铁改性生物炭主要是化学吸附, 表现为铁结合态磷的增幅最大, 占吸附总量的 66.7%, 交换态磷仅占 26.6%。随溶液初始 pH 的增加, 铁改性生物炭对磷的去除率先增加后下降, pH=7 时去除率最高, 去除率随 pH 的变化与交换态磷含量密切相关; 随着 pH 升高, 铁结合态磷有向闭蓄态磷转化的趋势。

关键词: 铁改性生物炭; 吸附; 磷形态; pH

中图分类号: X71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)09-1817-06 doi:10.11654/jaes.2014.09.020

Phosphorus Adsorption by and Forms in Fe-modified Biochar

JIANG Xu-tao^{1,2}, CHI Jie^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China. 2. China Water Resources Beifang Investigation, Design and Research CO. LTD, Tianjin 300222, China)

Abstract: Biochar has great potential to adsorb phosphorus, and its phosphorus forms are important for phosphorus release and bioavailability. In this study, wheat straw derived biochar was used to examine the changes of elements and surface functional groups, phosphorus adsorption and forms in biochar after modification. Modification obviously decreased C mass fraction, but increased O and Fe mass fractions in the biochar. The content of carboxyl in biochar significantly increased, while basic functional groups decreased after modification. Modification led to the equilibrium time of phosphorus adsorption by biochar increasing from 60 min to 120 min. The maximum adsorption capacity of phosphorus by Fe-modified biochar was $10.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which was 19.4 times that of unmodified biochar. The content of exchangeable phosphorus in unmodified biochar accounted for 82.1% of the total adsorption, suggesting that the adsorption mechanism was mainly physical adsorption. However, the content of iron-bound phosphorus in Fe-modified biochar was 66.7% of the total adsorption, while exchangeable phosphorus only 26.6%, implying that phosphorus was adsorbed by chemical adsorption. Increasing initial pH enhanced the removal percentage of phosphorus by Fe-modified biochar until pH7, and then decreased. The pH dependence of phosphorus removal rates was closely related to the content of exchangeable phosphorus. Increased pH might promote iron-bound phosphorus transform into occluded phosphorus.

Keywords: Fe-modified biochar; adsorption; phosphorus forms; pH

随着社会经济的发展和人类活动的增加, 水体富营养化问题越来越严重, 致使水质恶化, 危害人类和动物的健康。磷是产生水体富营养化的主要因素, 磷

的去除对于控制水体富营养化具有重要的意义。国内外去除水中磷的方法主要有化学法^[1]、结晶化法^[2]、生物法^[3]和吸附法^[4]等, 吸附法被认为是高效、快速、无二次污染且成本低的方法。

生物炭是生物残体在缺氧情况下经高温热解产生的一类富含碳素的固态混合物, 是一种新型、廉价的吸附材料。由于生物炭对磷的吸附容量低, 有学者通过对生物炭进行改性来提高吸附容量。负载铁盐是

收稿日期: 2014-01-21

基金项目: 国家重大水专项(2014ZX07203-009)

作者简介: 蒋旭涛(1989—), 男, 硕士研究生, 从事环境污染控制研究。

E-mail: jxt1989@hotmail.com

* 通信作者: 迟 杰 E-mail: cjiechi@yahoo.com

比较常用的改性方法^[5-6]。改性后生物炭表面会负载铁的氧化物和羟基氧化物,其对磷的结合能力很强,从而显著提高生物炭对磷的吸附能力。磷的环境行为与其赋存形态密切相关,研究磷的形态特征可以深入认识磷的循环及其影响机制,这对于了解和预测生物炭所吸附磷的再释放及生物有效性具有重要意义。目前国内外关于生物炭吸附磷的报道只考察了磷吸附总量,并未探讨磷的形态及其变化特征。 pH 通常被认为是影响磷形态转化最为重要的因素,也是影响生物炭对磷吸附容量大小的关键指标,因此有必要开展相关内容的研究。

本文以小麦秸秆为原料在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备生物炭,并用氯化铁溶液对其进行负载铁的改性。在此基础上,考察了改性前后生物炭元素组成和表面官能团的变化、改性前后和吸附前后生物炭中磷形态变化特征以及溶液初始 pH 的影响,并分析了铁改性生物炭对磷的吸附机理。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备及改性

生物炭原材料为小麦秸秆,用蒸馏水冲洗若干次后烘干,粉碎备用。将碎小麦秸秆填满于带盖的铁盒中,加盖密闭,放入马弗炉中热解 4 h ,热解温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。研磨热解产物,过 80 目筛,用蒸馏水清洗若干次,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,即制得生物炭 M-400^[7]。

准确称取一定质量的 M-400 浸泡于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中(铁炭质量比为 $0.56:1$),搅拌均匀,经 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干后移入坩埚中,加盖,置于马弗炉中 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 。然后,用蒸馏水清洗后烘干,即得到氯化铁改性生物炭 M-400-Fe^[6]。

1.2 吸附实验和样品分析

1.2.1 生物炭表征

M-400 和 M-400-Fe 中 C、H、N 元素的质量分数用元素分析仪测定,Fe、Ca、Mg 的质量分数用原子吸收分光光度计测定,O 的质量分数用差减法得到。生物炭的表面官能团可以由红外光谱仪扫描定性,并利用 Boehm 滴定法定量^[8]。

1.2.2 生物炭对磷的吸附动力学

分别称取 0.1 g 的 M-400 和 M-400-Fe 于一系列离心管中,加入 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 10 mL ,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡。分别于 $5、10、15、20、30、60、90、120、150\text{ min}$ 取出离心管,每次取出 3 支用于平行实验。溶液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,依据

GB 11893—1989 钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度。

过滤后的生物炭于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,依据朱广伟等^[9]提出的分步提取法测定吸附前后 M-400 和 M-400-Fe 中交换态磷、铁结合态磷和闭蓄态磷的含量。交换态磷即弱吸附态磷,是各形态磷中最不稳定、最容易释放的形态,易被植物吸收^[10]。铁结合态磷通常以磷酸铁的形式存在,其吸收和释放易受环境氧化还原电位影响^[11]。闭蓄态磷是指 Fe_2O_3 胶膜所包蔽的磷酸铁和磷酸铝,只有在强酸环境或强还原条件下才可能溶解。

1.2.3 生物炭对磷的吸附等温线

分别称取 0.1 g 的 M-400 和 M-400-Fe 于一系列离心管中,分别加入浓度为 $20、30、40、50、60、80、100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 10 mL ,每个浓度 3 次重复,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 2 h 后取出离心管,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,依据 GB 11893—1989 钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度。

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合数据,研究生物炭的平衡吸附行为。模型方程如下:

$$\text{Langmuir 方程: } q_e = KQc_e / (1 + Kc_e)$$

$$\text{Freundlich 方程: } q_e = K_f c_e^{1/n}$$

式中: q_e 为平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K 为 Langmuir 平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; Q 为理论最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_f 为 Freundlich 常数; n 为与吸附相关的常数。

1.2.4 溶液初始 pH 对铁改性生物炭磷吸附的影响

分别称取 1.0 g 的 M-400-Fe 于一系列锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液,初始 pH 分别调节至 $3、5、7、9$ 和 11 ,每个 pH 做 3 次重复,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 2 h 后取出锥形瓶,经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,依据 GB 11893—1989 钼酸铵分光光度法测定滤液中磷的浓度。按同样的方法处理 M-400 作对照。

过滤后,取初始溶液 pH 为 $3、7$ 和 11 时的 M-400 和 M-400-Fe 于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,然后依据朱广伟等^[9]提出的分步提取法测定吸附后 M-400 和 M-400-Fe 中不同形态磷的含量。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

2.1.1 生物炭的元素组成

M-400 和 M-400-Fe 的元素分析结果见表 1。H/C 和 (N+O)/C 可以表征吸附剂的芳香性和极性大小,即 H/C 越小则芳香性越高、(N+O)/C 越大则极性越

大。由表 1 可知,M-400 经改性后 C 的质量分数大幅下降,O 和 Fe 的质量分数大幅上升,说明 M-400-Fe 负载了铁的氧化物和羟基氧化物。改性后 H/C 的比值变化不大,表明铁改性不影响生物炭的芳香性;(N+O)/C 显著增加,表明改性后生物炭的极性增大。

2.1.2 生物炭的表面官能团

图 1 为 M-400 和 M-400-Fe 的红外光谱图。M-400 改性前后官能团的特征吸收峰位置基本相同,说明其表面基团种类大致相同,但特征吸收峰的数量存在差异,说明改性前后含有的官能团的丰富程度不同。通常波数 3400 cm⁻¹ 附近的吸收峰被认为是酚式羟基-OH 伸缩振动产生的吸收峰,波数 1600 cm⁻¹ 附近的吸收峰被认为是-C=O 的伸缩振动所产生,波数

800 cm⁻¹ 至 500 cm⁻¹ 附近的峰为-(CH₂)_n- (n>4)的振动所产生。M-400 和 M-400-Fe 均在波数 3400 cm⁻¹、1600 cm⁻¹、800 cm⁻¹ 至 500 cm⁻¹ 附近有吸收峰,说明 M-400 和 M-400-Fe 的表面均有羰基、羧基、酚羟基等官能团的存在,且存在较长的碳链。

图 2 为 M-400 和 M-400-Fe 表面各官能团的含量。M-400 改性后表面羧基含量增加,内酯基和酚羟基含量基本不变,酸性官能团(羧基、内酯基和酚羟基)总量增加,碱性官能团含量显著降低,表面官能团总量减少。这表明,氯化铁改性对生物炭表面官能团含量影响明显。

2.2 生物炭对磷的吸附动力学

图 3 为 M-400 和 M-400-Fe 对磷吸附的动力学

表 1 生物炭的元素分析
Table 1 Elemental composition of biochars

生物炭	C/%	N/%	H/%	O/%	Fe/%	Ca/%	Mg/%	H/C	(N+O)/C
M-400	62.4	4.04	3.03	26.3	2.17	1.43	0.632	0.584	0.372
M-400-Fe	30.8	3.27	1.60	48.9	13.9	1.07	0.489	0.624	1.28

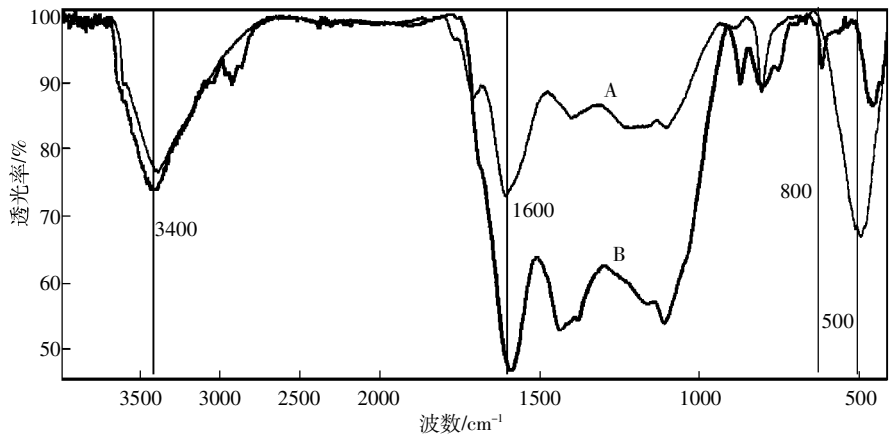


图 1 M-400-Fe(A)和 M-400(B)的红外光谱图

Figure 1 Infrared spectra of biochar M-400-Fe(A) and M-400(B)

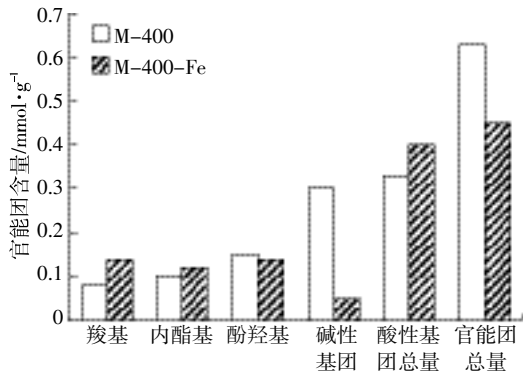


图 2 M-400 和 M-400-Fe 表面各官能团的含量

Figure 2 Contents of surface functional groups of biochar M-400 and M-400-Fe

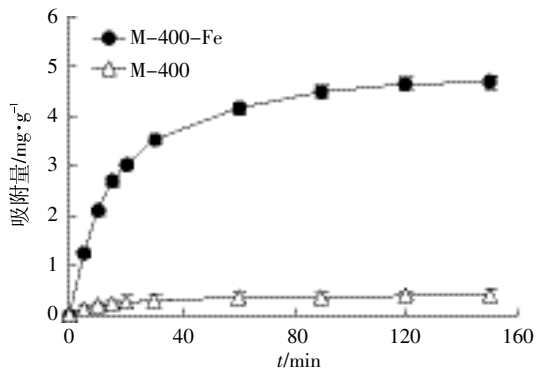


图 3 生物炭对磷的吸附动力学曲线

Figure 3 Kinetic curves of phosphorus adsorption by biochars

曲线。可以看出 M-400 和 M-400-Fe 对磷的吸附分别在 60 min 和 120 min 左右达到平衡。此时, M-400 对磷的吸附量仅为 $0.376 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 M-400-Fe 为 $4.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是 M-400 的 12.4 倍。

吸附前后 M-400 和 M-400-Fe 中各形态磷含量如图 4 所示。吸附前后 M-400 中交换态磷含量变化最大, 其增幅占吸附总量的 82.1%; 铁结合态磷含量略有增加, 而闭蓄态磷含量基本不变。这表明, M-400 对磷的吸附主要是通过静电吸引结合在一起, 为物理吸附。

吸附前后 M-400-Fe 中交换态磷、铁结合态磷和闭蓄态磷含量均显著增加。其中, 铁结合态磷的含量增幅最大, 占吸附总量的 66.7%, 而交换态磷和闭蓄态磷分别占吸附总量的 26.6% 和 7.20%。这表明, M-400-Fe 对磷的吸附主要是化学吸附, 铁改性生物炭与磷酸根通过化学键结合, 生成磷酸铁沉淀于生物炭的表面和孔隙。

2.3 生物炭对磷的吸附等温线

采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合数据, 拟合所得的吸附等温线参数见表 2。M-400 和 M-400-Fe 的吸附等温线均更符合 Langmuir 方程。M-400 的理论最大吸附量 Q 仅为 $0.521 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 M-

400-Fe 却达到了 $10.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是改性前的 19.4 倍, 铁改性的效果很明显。通过下式可求得一个无量纲平衡常数 R_L :

$$R_L = 1 / (1 + Kc_0)$$

式中: K 为 Langmuir 平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; c_0 为溶液初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

如果 R_L 在 0 到 1 之间, 则说明为有利吸附^[12], 吸附容易进行。经过计算, M-400 的 R_L 值在 0.17 至 0.51 之间, M-400-Fe 的 R_L 值在 0.09 至 0.34 之间, 因此 M-400 和 M-400-Fe 对磷的吸附均为有利吸附。

2.4 溶液初始 pH 对铁改性生物炭磷吸附效果的影响

溶液初始 pH 对 M-400 和 M-400-Fe 除磷效果的影响见表 3。M-400 对磷的去除率很低, 且随着初始 pH 的升高逐渐下降; 随着溶液初始 pH 的升高, M-400-Fe 对磷的去除率先升高后下降, 最适宜的初始 pH 为 7。pH 不仅影响溶液中磷酸根的存在形态 [H_3PO_4 的酸解离常数分别为 2.12 ($\text{p}K_{a1}$), 7.21 ($\text{p}K_{a2}$) 和 12.67 ($\text{p}K_{a3}$)], 同时还影响生物炭表面的带电情况^[4, 13]。生物炭对磷的吸附过程与溶液中磷酸根的酸碱解离过程处于动态平衡状态, 因此 pH 对生物炭除磷效果的影响与达平衡时溶液的 pH 密切相关。

当溶液 pH 小于 M-400 的零电荷点 (pH_{ZPC}) 时, 表面带正电, 反之则带负电。M-400 的 pH_{ZPC} 在 4 左右^[14], 吸附达平衡时溶液的 pH 在 4.78~9.46 之间 (表 3), 高于 pH_{ZPC} 值, 因此吸附达平衡时 M-400 的表面带负电荷, 对阴离子的吸附能力较弱, 磷去除率相应很低。随着 pH 的升高, M-400 表面的正电荷减少, 负电荷增

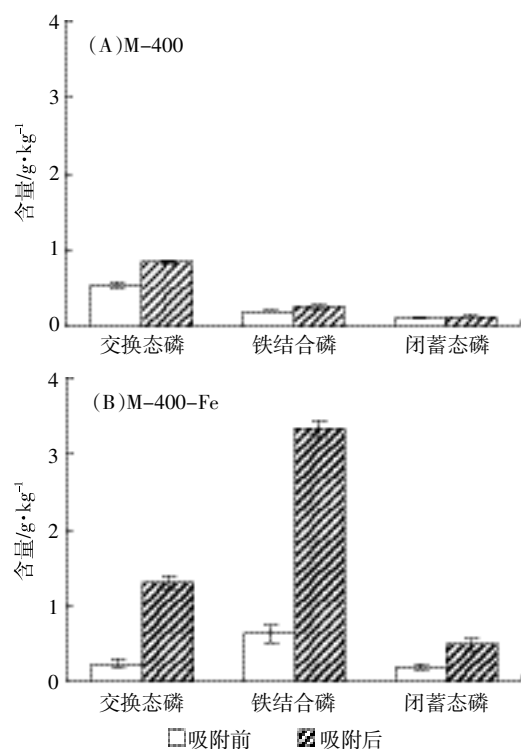


图 4 吸附前后 M-400 和 M-400-Fe 中各形态磷的含量

Figure 4 Contents of different phosphorus forms in M-400 and M-400-Fe before and after adsorption

表 2 吸附等温线参数

Table 2 Parameters for isotherm models

生物炭	Langmuir			Freundlich		
	$Q/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_f	n	R^2
M-400	0.521	0.049	0.981	0.105	3.17	0.941
M-400-Fe	10.1	0.098	0.993	0.496	2.01	0.979

表 3 溶液初始 pH 对磷去除率的影响和吸附平衡时溶液 pH

Table 3 Effect of initial solution pH on phosphorus removal percentages and equilibrium pH

溶液初始 pH	M-400		M-400-Fe	
	去除率/%	平衡时 pH	去除率/%	平衡时 pH
3	8.62	4.78	79.3	2.23
5	7.31	6.42	92.0	2.85
7	6.25	7.65	94.0	3.29
9	5.32	8.53	90.9	4.31
11	4.07	9.46	86.2	5.44

多,且 OH^- 的浓度大幅增加,产生竞争吸附,因此磷的去除率呈下降趋势。

M-400-Fe 的 pH_{ZPC} 在 8 左右^[13]。经测定,吸附达平衡时溶液的 pH 在 2.23~5.44 之间(表 3),远小于 pH_{ZPC} 值,因此吸附达平衡时 M-400-Fe 的表面带正电荷,对阴离子有较强的吸附能力。吸附达平衡时溶液中离子态磷的主要形态是 H_2PO_4^- 。当溶液初始 pH 由 3 升至 7 时,达平衡时溶液中 H_2PO_4^- 的浓度随 pH 的升高而显著上升,摩尔分数由 0.563 上升到 0.937,因此去除率呈上升趋势;当初始 pH 由 7 升至 11 时,达平衡时溶液中 H_2PO_4^- 的浓度变化不明显,摩尔分数仅由 0.937 上升到 0.982,但是 OH^- 的浓度却增加了 2 个数量级,与 H_2PO_4^- 产生竞争吸附,因而导致磷的去除率下降。

溶液初始 pH 为 3、7 和 11 时吸附后 M-400 和 M-400-Fe 中各形态磷的含量见图 5。随着初始 pH 升高,M-400 和 M-400-Fe 中铁结合态磷含量均降低,而闭蓄态磷含量均升高,两者间存在显著负相关性($r_A = -0.988, P < 0.05; r_B = -0.957, P < 0.05$),表明随着 pH 升高,铁结合态磷会向闭蓄态磷转化。该结果与郭志勇等^[15]在碱性条件下沉积物中铁结合态磷向闭蓄态磷转化的研究结果相吻合。闭蓄态磷只有在强酸环

境或强还原条件下才可能溶解,因此通常很难被释放,生物有效性低。溶液初始 pH 为 7 时 M-400-Fe 中交换态磷含量最高,酸性或碱性条件下交换态磷含量均降低,与磷吸附总量的变化一致;M-400 中交换态磷含量变化的趋势也与磷吸附总量一致,说明溶液初始 pH 对磷吸附的影响与交换态磷含量密切相关。

3 结论

(1)铁改性后 M-400 的 C 质量分数大幅下降,O 和 Fe 的质量分数大幅上升;芳香性变化不大,但极性增强;表面的羧基含量增加,内酯基和酚羟基含量基本保持不变,碱性官能团含量显著降低,表面官能团总量减少。

(2)铁改性后,生物炭对磷的吸附平衡时间由 60 min 增至 120 min 左右。吸附前后 M-400 中交换态磷的含量增幅最大,主要是物理吸附;而 M-400-Fe 中铁结合态磷含量增幅最大,主要是化学吸附。M-400 的理论最大吸附量仅为 $0.521 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 M-400-Fe 为 $10.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是改性前的 19.4 倍。M-400 和 M-400-Fe 对磷的吸附均为有利吸附,表明吸附容易进行。

(3)随 pH 升高,M-400 对磷的去除率逐渐下降,M-400-Fe 则先升高后下降,溶液最佳初始 pH=7。吸附后 M-400 和 M-400-Fe 中交换态磷含量随 pH 的变化情况与磷吸附总量的变化一致。随着 pH 的升高,铁结合磷有向闭蓄态磷转化的趋势。

参考文献:

- [1] 汪 恩. 亚铁盐化学除磷在昆山港东污水处理厂的应用[J]. 中国给水排水, 2008, 24(4): 31-33.
WANG Zhi. Application of chemical phosphorus removal by ferrous salt in Kunshan Gangdong WWTP[J]. *China Water and Wastewater*, 2008, 24(4): 31-33.
- [2] Wang J, Song Y, Yuan P, et al. Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(7): 1182-1187.
- [3] Dassanayake C, Irvine R. An enhanced biological phosphorus removal (EBPR) control strategy for sequencing batch reactors (SBRs)[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(3): 183-189.
- [4] Yao Y, Gao B, Inyang M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1): 501-507.
- [5] 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.
- [6] 罗舒君. 改性竹炭去除废水中磷的研究[D]. 南京: 南京林业大学,

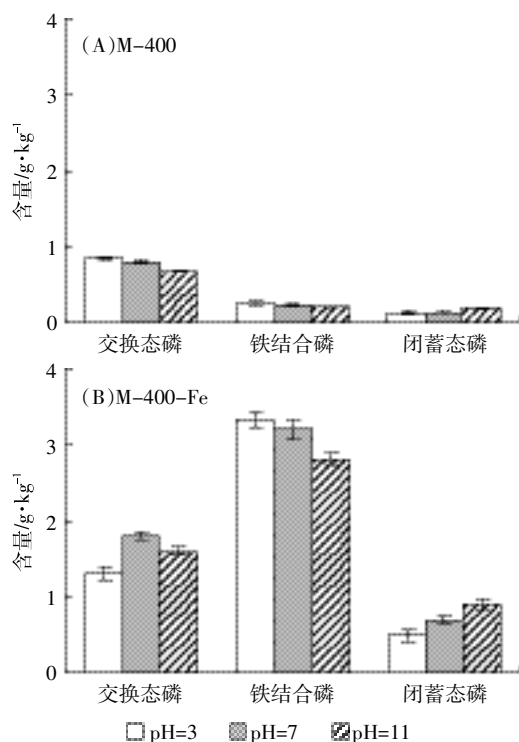


图 5 吸附后 M-400 和 M-400-Fe 中各形态磷的含量

Figure 5 Contents of different phosphorus forms in M-400 and M-400-Fe after adsorption at different pH

- 2010.
- LUO Shu-jun. Research of phosphate removal from waste water by Fe modified bamboo charcoal[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2010.
- [7] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附菲的影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(1): 125-128.
- WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Effects of pyrolytic temperature of phenanthrene on its adsorption to black carbon[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(1): 125-128.
- [8] Boehm H P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment[J]. *Carbon*, 2002, 40(2): 145-149.
- [9] 朱广伟, 秦伯强. 沉积物中磷形态的化学连续提取法应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 349-352.
- ZHU Guang-wei, QIN Bo-qiang. Chemical sequential extraction of phosphorus in lake sediments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(3): 349-352.
- [10] 张路, 范成新, 朱广伟, 等. 长江中下游湖泊沉积物生物可利用磷分布特征[J]. 湖泊科学, 2006, 18(1): 36-42.
- ZHANG Lu, FAN Cheng-xin, ZHU Guang-wei, et al. Distribution of Bioavailable Phosphorus (BAP) in lake sediments of the middle and lower reaches of the Yangtze River[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2006, 18(1): 36-42.
- [11] Zhou Q, Gibson C E, Zhu Y. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(2): 221-225.
- [12] Chatterjee S, Woo S H. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2): 1012-1018.
- [13] Krishnan K A, Haridas A. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 527-535.
- [14] 安增莉, 侯艳伟, 蔡超, 等. 水稻秸秆生物炭对 Pb(II) 的吸附特性[J]. 环境化学, 2011, 30(11): 1851-1857.
- AN Zeng-li, HOU Yan-wei, CAI Chao, et al. Lead(II) adsorption characteristics on different biochars derived from rice straw[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1851-1857.
- [15] 郭志勇, 李晓晨, 王超, 等. pH 值对玄武湖沉积物中磷的释放及形态分布的影响[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(3): 873-877.
- GUO Zhi-yong, LI Xiao-chen, WANG Chao, et al. Influence of pH value on the release and the chemical fractions of phosphorus in sediments of Xuanwu Lake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(3): 873-877.