

HCl 改性沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果及机理研究

林建伟¹, 朱志良^{1*}, 赵建夫¹, 詹艳慧², 马红梅¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400044)

摘要: 提出了 HCl 改性沸石和方解石复合覆盖控制底泥氮磷释放的新方法, 利用摇床振荡试验和底泥氮磷释放控制模拟试验, 设计了 5 种底泥处理方案, 重点针对 HCl 改性沸石和方解石复合覆盖技术研究了其抑制底泥氮磷释放的效果及机理。结果表明, 方解石覆盖层可以较好地抑制底泥磷的释放, 而对底泥氨氮释放的抑制效果较差。天然沸石和方解石复合覆盖层不仅可以有效地抑制底泥氨氮的释放, 而且可以有效地抑制底泥磷的释放。采用 HCl 对沸石进行改性, 可以提高沸石和方解石复合覆盖层抑制底泥磷释放的效率, 模拟期间复合覆盖层对底泥磷释放通量的抑制率由天然沸石的 84% 提高到 HCl 改性沸石的 91%。采用 HCl 对沸石进行改性, 降低了沸石和方解石复合覆盖系统有效控制底泥氮磷释放的持续时间, 与天然沸石相比, 相同投加量条件下 HCl 改性沸石有效控制底泥氮磷释放的持续时间缩短了 1/3 左右。采用 HCl 对沸石进行改性增强了复合覆盖系统抑制底泥磷释放效率的机理与 HCl 改性降低了沸石 Na^+ 的交换量并提高了沸石 H^+ 的交换量相关。

关键词: 底泥; 复合覆盖层; HCl 改性沸石; 方解石; 氮磷

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0551-05

Efficiency and Mechanism of Compound Barrier with HCl Modification Zeolite and Calcite to Control Nitrogen and Phosphorus Release from Sediments

LIN Jian-wei¹, ZHU Zhi-liang¹, ZHAO Jian-fu¹, ZHAN Yan-hui², MA Hong-mei¹

(1. School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Resource & Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: A novel compound barrier constructed with HCl modification zeolite and calcite was reported to control phosphorus and nitrogen release from sediments. Using short-term batch experiments and long-term sediment incubation experiments, the efficiency and mechanism of the compound barrier under anaerobic condition was investigated. For sediment incubation experiments, five kinds of active barrier conditions were applied respectively. The results showed that the calcite barrier reduced the phosphorus release from the sediment effectively, but not for the ammonia release from sediments. The compound barrier constructed with natural zeolite and calcite can reduce both the phosphorus and the ammonia release from sediments. In comparison to natural zeolite, the novel compound barrier constructed with HCl modification zeolite and calcite can control phosphorus released from sediments more effectively. Application of 40 g natural zeolite and 100 g calcite barrier resulted in 84% reduction of phosphorus flux from sediments for 80 days, but 91% reduction was obtained by compound barrier with 40 g HCl modification zeolite and 100 g calcite. In comparison with the natural zeolite, the duration of ammonia release control from sediments was shortened to two-thirds for the compound barrier with HCl modification zeolite. Reduction of Na^+ and increment of H^+ released from HCl modification zeolite were the possible reasons for the higher efficiency of the compound barrier to control the phosphorus release from the sediments.

Key words: sediments; compound barrier; HCl modification zeolite; calcite; phosphorus and nitrogen

底泥覆盖, 即于污染底泥上部覆盖一层或多层覆盖层使底泥与上覆水隔开以阻止底泥污染物释放的方法, 是目前受到广泛重视的一种底泥污染控制技术^[1~5]。通常采用的覆盖材料包括清洁的沉积物、沙子和砾石等, 国内外已经做了大量的研究^[5~9]。为了更有效地控制底泥污染物的释放, Jacobs 等提出底泥活性覆盖层的概念, 即采用可以吸附或共沉淀污染物的材料构造的底泥覆盖系统^[10]。天然沸石和方解石是 2 种可以用来构造底泥活性覆盖系统的天然材料。天然沸石构造的活性覆盖系统可以有效抑

制底泥氨氮和重金属阳离子等污染物的释放^[10~13], 而方解石覆盖系统可以较为有效地抑制底泥磷的释放^[14,15]。若采用沸石和方解石构造复合覆盖系统可能不仅可以有效地抑制底泥氨氮的释放, 而且可以有效地抑制底泥磷的释放。目前国内外对于沸石和方解石复合覆盖系统抑制底泥氮磷释放效果及机理

收稿日期: 2006-03-20; 修订日期: 2006-07-04

基金项目: 科技部小城镇科技发展重大项目(2003BA808A17); 国家自然科学基金项目(50478103)

作者简介: 林建伟(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制原理与技术, E-mail: linjianwei_1978@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn

的研究还鲜见报道。为此,本研究主要考察了 HCl 改性沸石和方解石复合覆盖系统抑制底泥氮磷释放的效果及机理,可以为地表水体底泥污染物氮磷的释放控制提供理论与技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

利用自制的底泥采样器采集同济大学三好坞富营养化景观水体的底泥样品,再送至实验室进行底质分析和氮磷的释放控制模拟试验。底泥的本底值分析指标包括 pH 值、有机质、总氮、总磷以及氨氮。氨氮和总氮采用智能化土壤肥力测定仪分析测定;pH 值、总磷和有机质采用《土壤农业化学常规分析方法》推荐的方法测定^[16]。天然沸石购自浙江省缙云县鸿达沸石厂。底泥和天然沸石的性质见参考文献[13]。HCl 改性沸石的制备方法:将粒径 3~5 mm 天然沸石置于 1 mol/L 的 HCl 溶液中,水固比为 2.5:1,振荡 5 d 后倒出上清液,并用去离子水洗涤 5 遍,再置于 105℃ 下烘干。方解石购自浙江长兴南方微粉厂,粒径为 300 目。模拟试验反应器采用 1 L 的广口试剂瓶(直径约 10 cm)。

1.2 试验方法

1.2.1 沸石与铵之间离子交换特性试验研究

称取 2.5 g 沸石置于聚乙烯瓶中,并分别加入氨氮初始浓度为 80、200、400、600 mg/L 的氯化铵溶液 100 mL,再置于摇床上振荡 72 h(速度 150 r/min,温度 25℃),离心后采用纳氏试剂比色法测定各平衡氨氮浓度,采用 ICP-AES 测定 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度。

1.2.2 方解石除磷性能试验研究

称取 2.0 g 方解石于具塞锥形瓶中,分别加入 pH 值为 5、6、7、8 和 9(pH 值采用 NaOH 和 HCl 加以调节)的初始磷浓度为 10 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液 100 mL,置于摇床上振荡(速度 150 r/min,温度 30℃)48 h 后离心分离,再采用钼锑抗比色法测定上清液磷酸盐浓度。

1.2.3 HCl 改性沸石和方解石复合覆盖层抑制底泥氮磷释放模拟试验研究

通过模拟试验,研究 HCl 改性沸石与方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果。模拟试验的步骤为:①将完全混合均匀的新鲜底泥自反应器顶部加入,使底泥层厚度保持约为 4 cm,并用黑纸遮住反应器以避免阳光的影响;②分别对底泥加以不同的处理,共设计 5 个处理方案:处理方案 1 为无覆盖

作为空白对照,处理方案 2 为单纯 100 g 方解石覆盖,处理方案 3 为天然沸石 40 g 和 100 g 方解石混合均匀覆盖,处理方案 4 为 HCl 改性沸石 40 g 和 100 g 方解石混合均匀覆盖,处理方案 5 为 HCl 改性沸石 70 g 和 100 g 方解石混合均匀覆盖;③模拟期间上覆水保持厌氧状态(采用氮气吹脱实现),到第 80 d 取各模拟反应器上覆水测定总磷浓度(钼锑抗比色法)和氨氮浓度(纳氏试剂比色法)。

2 结果与讨论

2.1 HCl 改性对沸石与铵之间离子交换特性的影响

图 1 为 HCl 改性对沸石氨氮吸附性能的影响。从图 1 可以看出,HCl 改性沸石对氨氮的单位吸附量随着初始浓度的增加而增加,氨氮初始浓度从 80 mg/L 增加到 600 mg/L,对应的氨氮单位吸附量从 1.8 mg/g 增加到 5.6 mg/g。从图 1 还可以发现,与天然沸石相比,HCl 改性沸石对氨氮的单位吸附量明显下降,且氨氮单位吸附量的降低率随氨氮初始浓度的增加而增加,氨氮初始浓度 80、200、400、600 mg/L 条件下,HCl 改性沸石与天然沸石相比,氨氮的单位吸附量分别下降了约 18%、24%、33% 和 36%。采用 $c/q = c/q_m + 1/(q_m \cdot K)$, 式中, q 为单位吸附量 (mg/g); q_m 为饱和单位吸附量 (mg/g); c 为平衡浓度 (mg/L); K 为常数,对天然沸石和 HCl 改性沸石的试验数据进行拟合,结果见表 1。从表 1 可以看出,Langmuir 公式可以较好地描述 HCl 改性沸石和天然沸石对氨氮的等温吸附行为,且 HCl 改性沸石比天然沸石的氨氮饱和吸附容量下降了 41% 左右。已有文献报道,采用低浓度的 HCl (≤ 0.2 mol/L) 改性可以略微提高沸石对氨氮吸附能力,而超过 0.2 mol/L 以后,随着 HCl 浓度的增加,沸石对氨氮的去除能力反而下降^[17]。本研究结果与上述文献的结果是一致的。

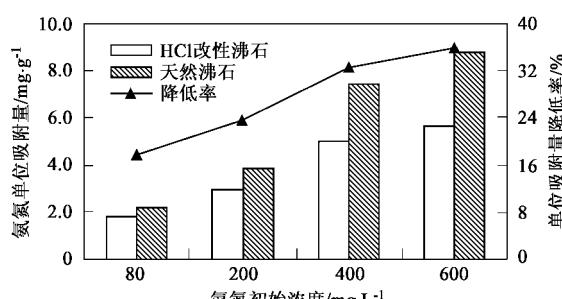


图 1 HCl 改性对沸石氨氮吸附性能的影响

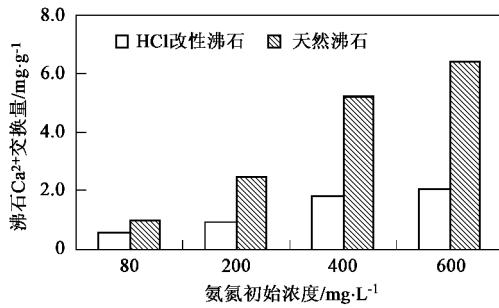
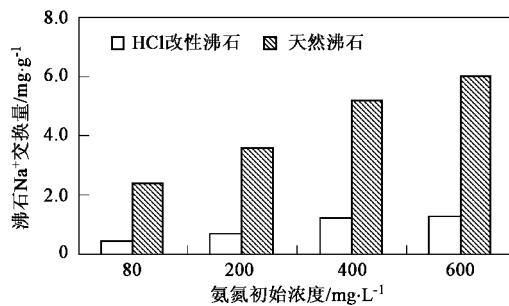
Fig. 1 Effect of HCl modification on ammonium sorption on zeolite

表 1 拟合结果(25℃)

Table 1 Fitting results (25℃)

沸石类型	$q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	相关系数 R^2
HCl 改性沸石	7.3	0.007 09	0.968
天然沸石	12.5	0.006 05	0.913

通过试验研究发现,浙江缙云产天然沸石与铵之间的离子交换主要以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为主,极少量 K^+ 参与交换,而 Mg^{2+} 则基本不参与交换。图 2 和图 3 分别为 HCl 改性对沸石 Ca^{2+} 和 Na^+ 交换量的影响。从图 2 和图 3 可以看出,采用 HCl 改性不仅会降低沸石 Ca^{2+} 的交换量(氨氮初始浓度 80、200、400、600 mg/L 条件下,沸石 Ca^{2+} 交换量分别下降了 41%、62%、65% 和 68%),而且会降低沸石 Na^+ 的交换量(氨氮初始浓度 80、200、400、600 mg/L 条件下,沸石 Na^+ 交换量则分别下降了 80%、81%、76% 和 78%)。

图 2 HCl 改性对沸石 Ca^{2+} 交换量的影响Fig. 2 Effect of HCl modification on Ca^{2+} release from zeolite图 3 HCl 改性对沸石 Na^+ 交换量的影响Fig. 3 Effect of HCl modification on Na^+ release from zeolite

进一步对比分析天然沸石及 HCl 改性沸石反应前后溶液当中的铵、 Na^+ 、 Ca^{2+} 及 K^+ 总当量浓度的变化,结果见图 4。从图 4 可以看出,粒径 3~5 mm 天然沸石中 Na^+ 、 Ca^{2+} 及 K^+ 与铵之间的离子交换基本满足等当量交换原则($y = 0.981x$),而 HCl 改性沸石中 Na^+ 、 Ca^{2+} 及 K^+ 与铵之间的离子交换当量不满

足等当量交换原则,沸石所吸附的铵当量浓度要大于所交换出来的 Na^+ 、 Ca^{2+} 及 K^+ 总当量浓度。

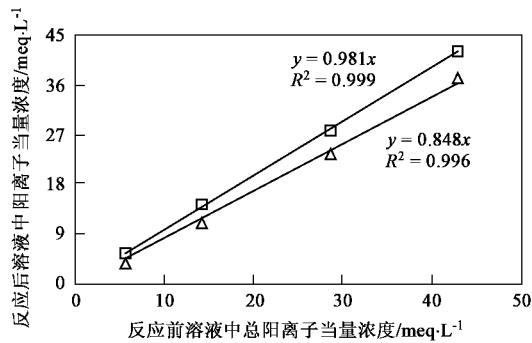


图 4 HCl 改性对沸石阳离子交换当量浓度的影响

Fig. 4 Effect of HCl modification on Na^+ , Ca^{2+} and K^+ release from zeolite

再进一步分析 HCl 改性对溶液 pH 值的影响,结果见图 5。从图 5 可以看出,HCl 改性沸石吸附氨氮之后的溶液 pH 值要远远地低于天然沸石,说明 HCl 改性沸石与铵发生离子交换释放出 H^+ ,从而导致溶液 pH 值的下降。结合图 4 和图 5 的结果分析以及参考文献[17],可以得出,采用 HCl 对天然沸石进行改性会使半径小的 H^+ 置换了孔道中原有的半径大的阳离子,使孔道的有效空间拓宽,HCl 改性沸石对氨氮的作用机理包括物理吸附作用及 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 H^+ 的离子交换作用。

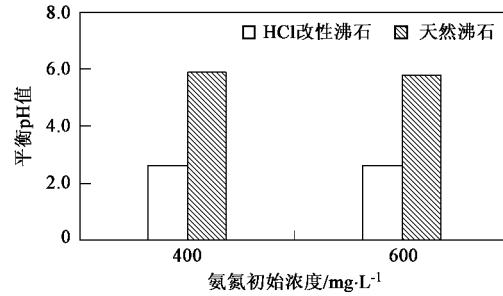


图 5 天然沸石和 HCl 改性沸石对氯化铵溶液 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of HCl modification zeolite and natural zeolite on pH value in NH_4Cl solution

2.2 pH 值及 Na^+ 对方解石去除磷酸盐性能的影响

图 6 为 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCO}_3^-) = 0 \text{ mmol/L}$ 的条件下 pH 值对方解石去除磷酸盐性能影响的试验结果。从图 6 可以看出,pH 值对方解石去除磷酸盐的性能影响较大,且随着 pH 值的增加,方解石的效率下降(pH 值从 5 增加到 9,方解石对磷的去除率从 73% 下降到 21%)。这可以从方解石去除磷酸盐的机制方面加以解释。碳酸钙饱和指数(SI_{CaCO_3})决定

了方解石去除磷酸盐的机制:当 $SI_{CaCO_3} \geq 0$ 时,方解石去除磷的机理主要是吸附和与碳酸钙同时共沉淀作用,以及以方解石作为结晶核的钙磷化合物的结晶作用;当 $SI_{CaCO_3} < 0$ 时,方解石溶解会导致 Ca^{2+} 浓度的增加,进而促进钙磷化合物沉淀的生成^[14, 18, 19]。 $SI_{CaCO_3} < 0$ 的条件下,pH 值增加会使方解石溶解所释放的 Ca^{2+} 量减少,进而导致通过结晶作用去除的磷酸盐量减少。

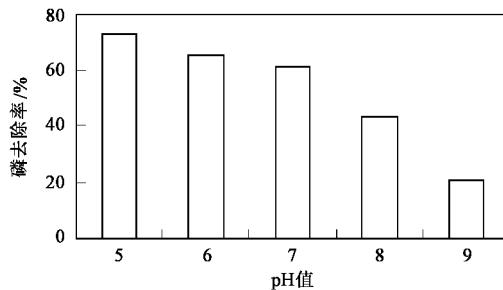


图 6 pH 值对方解石去除磷酸盐的影响

Fig.6 Effect of pH value on phosphorus removal by calcite

通过试验研究,考察了 Na^+ 浓度对方解石去除磷酸盐的影响(试验条件: $pH = 7.5$ 、初始磷浓度 $10 mg/L$ 、 Na^+ 浓度分别为 0 和 $1000 mg/L$ 、方解石 $2.0 g$ 、溶液 $100 mL$, 试验方法见 1.2.2), 结果发现: Na^+ 浓度为 $0 mg/L$ 条件下方解石对磷的去除率为 70% , 而 Na^+ 浓度为 $1000 mg/L$ 条件下方解石对磷的去除率仅为 19% , 说明 Na^+ 会抑制方解石对磷的去除。

2.3 HCl 改性沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氨氮磷释放的效果及机理分析

2.3.1 控制底泥氨氮释放的效果及机理分析

表 2 为不同类型覆盖作用下上覆水氨氮浓度的情况。从表 2 可以看出,厌氧条件下底泥释放出氨氮,到第 $80 d$ 上覆水的氨氮浓度达到 $23.5 mg/L$ 。采用方解石覆盖对底泥氨氮释放的控制效果较差,第 $80 d$ 上覆水的氨氮浓度 $22.6 mg/L$, 与厌氧状态下无覆盖相比,仅下降 3.8% 。方解石覆盖的基础上再投加天然沸石(沸石和方解石混合均匀),可以明显抑制底泥氨氮的释放,到第 $80 d$ 抑制了 94% 的底泥氨氮释放通量。

方解石和沸石复合覆盖层控制底泥氨氮释放的机理主要为沸石的物理吸附作用和离子交换作用,所以沸石的氨氮吸附容量会直接影响到复合覆盖层有效控制底泥氨氮释放的持续时间。为此,进一步考察了方解石存在条件下 HCl 改性对沸石氨氮吸附性能的影响(氨氮初始浓度 $1000 mg/L$ 的氯化铵溶液

$100 mL$, 沸石投加量 $2.5 g$, 方解石 $2 g$, 试验方法见 1.2.1), 试验结果见图 7。从图 7 可以看出,方解石存在条件下 HCl 改性沸石的氨氮单位吸附量比天然沸石下降了 32% 。这说明沸石投加量一定的条件下 HCl 改性沸石覆盖层控制底泥氨氮释放的持续时间与天然沸石覆盖层相比有所下降。

表 2 不同类型覆盖作用下上覆水氨氮浓度(第 $80 d$)/ $mg \cdot L^{-1}$

Table 2 NH_3-N concentration of overlying water under different barriers / $mg \cdot L^{-1}$

覆盖类型	100 g 方解石	100 g 方解石 + 40 g 天然沸石	100 g 方解石 + 40 g HCl 改性沸石	无覆盖层
氨氮浓度	22.6	1.31	1.34	23.5

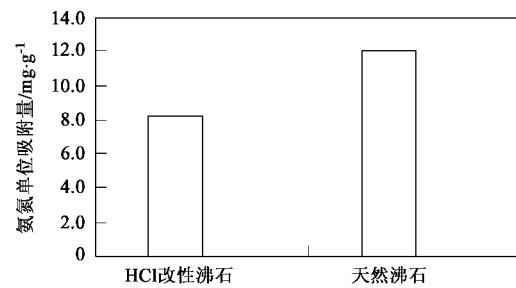


图 7 方解石存在条件下 HCl 改性对沸石吸附氨氮性能的影响

Fig.7 Effect of HCl modification on ammonium sorption of zeolite with calcite existence

2.3.2 控制底泥磷释放的效果及机理分析

表 3 为不同类型覆盖作用下上覆水总磷浓度。从表 3 可以看出,厌氧状态下底泥磷逐渐得到释放,这主要是厌氧条件下不溶性的 $Fe(OH)_3$ 会变成可溶性 $Fe(OH)_2$, 可使与铁结合态磷大量进入水体的缘故^[20, 21]。方解石覆盖可以明显抑制底泥磷的释放,到第 $80 d$ 对底泥磷释放通量的抑制率达到 69.5% 。从表 3 还可以看出,方解石覆盖的基础上再投加天然沸石(沸石和方解石混合均匀),可以提高覆盖层对底泥磷释放控制的效果($100 g$ 方解石和 $40 g$ 天然沸石对底泥磷释放通量的抑制率为 83.6% , 而单纯的 $100 g$ 方解石覆盖条件下的抑制率为 69.5%)。原因可能包括以下 2 个方面:一方面,天然沸石的投加增加了覆盖层的厚度,延长了底泥所释放的磷穿过覆盖层到达上覆水的时间,不仅可以使覆盖层的机械阻挡作用增强,而且会使方解石与磷的反应时间变长,从而对底泥磷释放的控制效果更好;另一方面,天然沸石与底泥释放的氨氮进行离子交换而释放出一定的 Ca^{2+} , 促进了方解石对磷的去除。

表3 不同类型覆盖作用下上覆水总磷浓度(第80 d)/mg·L⁻¹Table 3 TP concentration of overlying water under different barriers/mg·L⁻¹

覆盖类型	100 g 方解石	100 g 方解石 + 40 g 天然沸石	100 g 方解石 + 70 g HCl 改性沸石	无覆盖层
总磷浓度	0.803	0.432	0.227	0.061
				2.635

采用 HCl 对沸石进行改性可以进一步提高复合覆盖层控制底泥磷释放的效果(对底泥磷释放通量的抑制率由天然沸石的 83.6% 提高到 HCl 改性沸石的 91.4%),且沸石投加量越多,控制效果越好(见表 3)。原因可能是:一方面,HCl 改性沸石与铵离子交换释放出来的 H⁺ 促进方解石的溶解,从而使得方解石释放出来的 Ca²⁺ 量增加,进而强化了复合覆盖层对底泥磷释放的控制效果;另一方面,HCl 改性降低了沸石释放 Na⁺ 的量,因而降低了 Na⁺ 对方解石固定磷酸盐的影响,从而提高了 HCl 改性沸石与方解石复合覆盖层控制底泥磷释放的效率。

3 结论

(1)提出了一种利用 HCl 改性沸石和方解石复合覆盖控制底泥氮磷释放的新方法。

(2)采用 HCl 对沸石进行改性,可以提高沸石和方解石复合覆盖层抑制底泥磷释放的效率,模拟期间复合覆盖层对底泥磷释放通量的抑制率由天然沸石的 84% 提高到 HCl 改性沸石的 91%。

(3)采用 HCl 对沸石进行改性,沸石和方解石复合覆盖系统有效控制底泥氨氮释放的持续时间下降,与天然沸石相比,相同投加量条件下 HCl 改性沸石有效控制底泥氨氮释放的持续时间缩短了 1/3 左右。

(4)采用 HCl 对沸石进行改性增强了复合覆盖系统抑制底泥磷释放效率,可能的机理与 HCl 改性降低了沸石 Na⁺ 的交换量和提高沸石 H⁺ 的交换量相关。

参考文献:

- [1] 朱广伟,陈英旭,田光明.水体沉积物的污染控制技术研究进展[J].农业环境保护,2002,21(4): 378~380.
- [2] 敖静.污染底泥释放控制技术的研究进展[J].环境保护科学,2004,30(126): 30~35.
- [3] 陈华林,陈英旭.污染底泥修复技术进展[J].农业环境保护,2002,21(2): 179~182.
- [4] Murphy T P, Lawson A, Kumagai M, et al. Review of emerging issues in sediment treatment [J]. Aquatic Ecosystem Health and Management, 1999, 2: 419~434.
- [5] Palermo M R. Design considerations for in-situ capping of contaminated sediments[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(6-7): 315~321.
- [6] Azcue J M, Zeman A J, Mudroch A, et al. Assessment of sediment and porewater after one year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamilton Harbour, Canada[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(6-7): 323~329.
- [7] Bona F, Cecconi G, Maffiotti A. An integrated approach to assess the benthic quality after sediment capping in Venice lagoon[J]. Aquatic Ecosystem Health and Management, 2000, 3: 379~386.
- [8] Liu C H, Jennifer A J, Raveendra I, et al. Capping Efficiency for Metal-contaminated Marine Sediment under Conditions of Submarine Groundwater Discharge[J]. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 2334~2340.
- [9] Mohan R K, Brown M P, Barnes C R. Design criteria and theoretical basis for capping contaminated marine sediments[J]. Applied Ocean Research, 2000, 22: 85~93.
- [10] Jacobs P H, Förstner U. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier system (ABS) using natural and modified zeolite[J]. Water Research, 1999, 33(3): 2083~2087.
- [11] Jacobs P H, Waite T D. The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite[J]. Chemosphere, 2004, 54: 313~324.
- [12] Stuart L S, Ian D P, Ben R M, et al. Considerations for Capping Metal-Contaminated Sediments in Dynamic Estuarine Environments[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 3772~3778.
- [13] 林建伟,朱志良,赵建夫.天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素[J].环境科学,2006,27(5): 58~62.
- [14] Berg U, Neumann T, Donnert D, et al. Sediment capping in eutrophic lakes-efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 1759~1771.
- [15] Barry T H, Simon R, Robert J, et al. Active barrier to reduce release from sediments: effectiveness of three forms of CaCO₃[J]. Aust. J. Chem., 2003, 56: 207~217.
- [16] 中国土壤学会农业化学专业委员会编.土壤农业化学常规分析方法[M].北京:科学出版社,1983.
- [17] 江喆,宁平,普红平,等.改性沸石去除水中低浓度氨氮的研究[J].安全与环境学报,2004,4(2):40~43.
- [18] Plant L J, House W A. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 203: 143~153.
- [19] Song Y H, Weidler P G, Berg U, et al. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 236~243.
- [20] 王雪蕾,王金生,王宁,等.四平市二龙湖底泥磷释放研究[J].环境污染治理技术与设备,2005,6(9): 47~50.
- [21] 董浩平,姚琪.水体沉积物磷释放及控制[J].水资源保护,2004,20(6): 20~23.