

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近 3 年太原市夏季降水的化学特征研究 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布
..... 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京 10 个常绿树种颗粒物吸附能力研究 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析
..... 张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李翎,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力
..... 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评估
..... 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评估 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV 协同 ClO₂ 去除三氯生及其降解产物的研究 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中 As(V) 的去除机制研究 康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO₂@ 酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 王菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO₂/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb²⁺ 特性的研究 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂 TiO₂ 催化剂 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁 TiO₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚 A 的研究 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载 Fe/Co 催化 H₂O₂ 氧化降解阳离子红 3R 马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧 EBPR 系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O 池溶解氧水平对石化废水 A/O 工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响
..... 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应
..... 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田 N₂O 排放的影响 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究 刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1 株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS 量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对 Cu²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中 Na⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401) 《环境科学》征稿简则(437) 信息(489,522,726,735)

长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性

金晓丹¹, 吴昊¹, 陈志明¹, 宋红军¹, 何义亮^{2*}

(1. 广西壮族自治区环境保护科学研究院, 南宁 530022; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 为了对长江河口青草沙水库沉积物磷形态分布、磷吸附特性和磷释放特性进行分析, 2011 年 4 月~2012 年 1 月对沉积物进行实地调查分析. 磷形态分析结果表明沉积物总磷含量范围为 535.07~910.9 mg·kg⁻¹, 以无机磷为主, 有机磷含量相对较低. 无机磷主要以钙结合态的磷存在, 钙结合态磷占总磷的 75.57%. 磷吸附特性结果表明沉积物磷的等温吸附特征符合修正的 Langmuir 模型, 沉积物磷的最大吸附量为 9.78~39.84 mg·kg⁻¹, 沉积物-水界面平衡浓度 EPC₀ (equilibrium phosphorus concentration) 范围为 0.024~0.12 mg·L⁻¹, 均高于上覆水体中相应的磷含量, 因此, 沉积物有向上覆水体释放磷的趋势. 磷的释放特性结果表明沉积物最大释放量为 11.03 mg·kg⁻¹, 在 6 h 左右达到最大值. 沉积物磷释放量来自沉积物的铁/锰结合态的磷、钙结合态磷和有机磷, 其中, 铁/锰结合态磷和沉积物释放量呈相关性 ($P < 0.01$). 总体上, 青草沙水库沉积物呈现释放状态, 影响水库水体磷含量.

关键词: 长江; 水库; 沉积物; 磷形态; 吸附; 释放

中图分类号: X131.2; X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0448-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.011

Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China

JIN Xiao-dan¹, WU Hao¹, CHEN Zhi-ming¹, SONG Hong-jun¹, HE Yi-liang^{2*}

(1. Environmental Protection Research Institute of Guangxi, Nanning 530022, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: To analyze the sediment phosphorus (P) fractions and sorption characteristics and P release from sediment of reservoir in Yangtze estuary, the sediment was investigated during April, 2011 to January, 2012. Results of chemical fractionation analysis showed that total P (TP) content in sediment ranged from 535.07 to 910.9 mg·kg⁻¹, inorganic P (IP) was a dominant component of TP and the content of organic P (OP) was low. IP presented in the form of P bounded to calcium (HCl-P) and dominated 75.57% of TP. The batch experiments showed that sediments had the maximum P adsorption capacity from 9.78 to 39.84 mg·kg⁻¹, sorption data fitted the modified Langmuir isotherm model. However, EPC₀ (equilibrium phosphorus concentration) in all sampling sites was higher than the soluble-reactive P concentration in water column, which was from 0.024-0.12 mg·L⁻¹. Accordingly, the sediments from those sampling sites would release phosphorus into the overlying water as a P release source. The maximum released amount from sediment was 11.03 mg·kg⁻¹ about 6 hours. Correlation between P released amount and NaOH-P was found ($P < 0.01$), and sediment P release would mainly originate from the NaOH-P, OP and HCl-P fraction. It is evident that the inherent phosphorus present in sediments would be a major threat to the water quality in Yangtze River estuary reservoir.

Key words: Yangtze River; reservoir; sediment; phosphorus fraction; adsorption; release

根据 SMT (standards measurements and testing) 方法, 沉积物磷分为总磷 (TP)、无机磷 (IP)、钙结合态磷 (HCl-P)、铁/锰结合态磷 (NaOH-P) 和有机磷 (OP)^[1,2]. 沉积物不同磷形态影响其对水体中磷的吸附特性, 沉积物对磷的吸附是影响沉积物-水界面磷交换的重要过程, 其最大吸附量则采用修正的 Langmuir 方程计算^[3]. 沉积物对磷的吸附与其组分之间存在一定的内在联系, 沉积物成分如钙、锰和铁元素及其氧化物和氢氧化物影响磷吸附过程. 氢氧化铁胶体吸附的水体磷在表面生成铁结合态磷, 表面的铁结合态磷阻止了氢氧化铁再进一步吸附水体磷. 沉积物自身含有一定的内源磷, 其对磷的吸附过程伴随着内源磷释放过程. 沉积物总磷形态代

表磷素在沉积物中的污染程度以及潜在释放风险, 但并不是沉积物所有形态的磷都能被释放至水体^[4]. 沉积物中磷形态分布影响水体中磷的含量分布. 一般情况下, 沉积物中钙结合态磷稳定存在环境, 在酸性条件下容易分解释放至水体; 铁/锰结合态磷在溶解氧、氧化还原电位、pH 值变化等环境条件下易分解; 有机磷通过生物矿化作用释放磷至水体. 磷的赋存形态决定了沉积物磷的吸附和释放

收稿日期: 2014-06-04; 修订日期: 2014-09-04

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2014ZX07206001)

作者简介: 金晓丹 (1983~), 女, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: jinxiaodan0773@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ylhe@sjtu.edu.cn

特性及其稳定矿化程度,也就直接影响着水体中磷的浓度,导致水体富营养化风险。

长江口的青草沙水库位于长江口中央区域,是国内最大的蓄淡避咸水库,具有流域与海流域交汇的典型物理、化学和生物特殊性质。最近几年,国内外沉积物磷形态在不同地区的湖泊、水库和河流研究均有报道^[5],而长江口水库沉积物磷形态、沉积物的磷吸附和释放过程特性未见报道。本文主要研究长江河口青草沙水库沉积物磷形态、吸附和释放特性,探索沉积物-水界面磷的吸附作用和释放作

用,以期青草沙水库的富营养化治理提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集与测定

2011年4月~2012年1月在长江河口青草沙水库区域(31°28'N,121°37'E,图1)进行每月一次的现场调查和采样分析,时间为每月中旬,每次使用GPS进行定位。用VG型挖斗式采泥器采集0~5 cm的表层沉积物样品。

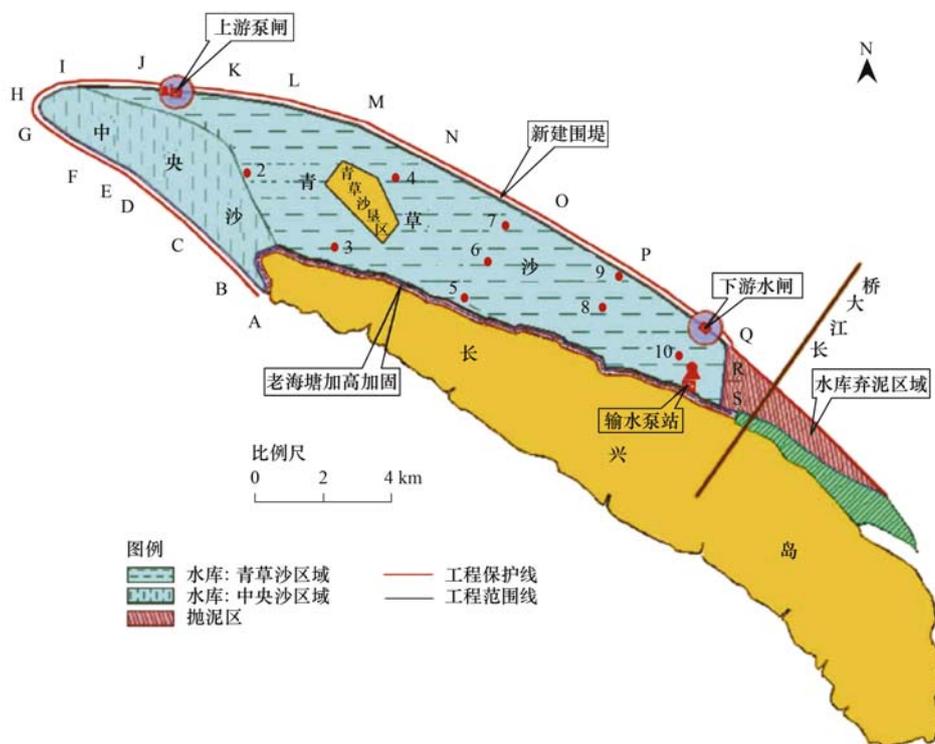


图1 青草沙水库采样点分布示意

Fig. 1 Location map of sampling sites in the Qingcaosha (QCS) reservoir

库区共设置9个沉积物采样点,分别标示为S2~S10;S2、S3、S4位于库区上游;S5、S6、S7位于库区中游;S8、S9、S10位于库区下游,S10位于库区出水口处。

沉积物样品运回实验室后,立刻取一部分除去动植物残体和石子等异物,搅匀,自然风干,研磨过100目筛,另一部分放在4℃的冰柜中保存备用。沉积物金属含量采用Agilent 7500a ICP-MS测定:称取0.25 g沉积物加入5 mL HNO₃ + 10 mL HF + 2 mL HClO₄于200℃电热板消解测定总金属Fe_T、Ca_T、Mn_T和Mg_T;称取1 g沉积物加入20 mL醋酸于25℃振荡溶解测定活性金属Fe_{act}、Ca_{act}、Mn_{act}和Mg_{act}。沉积物磷形态分析采用SMT (standards

measurements and testing)方法^[2]。

1.2 沉积物磷吸附特性实验

以9个采样点的沉积物为磷吸附实验对象,分析过程如下:称取过100目筛子的0.5 g沉积物分别在一系列50 mL离心管中,准确加入30 mL不同浓度的KH₂PO₄溶液,初始浓度分别为0.09、0.13、0.19、0.37、0.54、1.02、2.27、4.64 mg·L⁻¹,加塞混合均匀后,在140 r·min⁻¹,25℃下恒温振荡24 h,取上清液过0.45 μm微孔滤膜,测定溶解性反应磷浓度,根据磷浓度的变化计算磷吸附量。

1.3 沉积物磷释放特性实验

称取9个采样点沉积物过100目筛子的0.5 g沉积物分别在一系列50 mL离心管中,准确加入30

mL 超纯水(无初始磷浓度),加塞混合均匀后,在 $140 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 25°C 下恒温振荡 8 h,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜,测定溶解性反应磷浓度,根据磷浓度的变化计算磷吸附量。

2 结果与讨论

2.1 沉积物金属元素含量和活性金属元素含量分布

沉积物中金属铁、锰、钙和镁由于对磷的吸附作用强而成为磷吸附的主要金属元素,其中活性铁和活性钙对沉积物磷吸附能力更强,为此,对水库沉积物的铁、锰、钙和镁总含量以及活性铁和活性钙含量分布进行分析,结果如表 1。从中可见,库区沉积物的铁、锰、钙和镁的总含量平均值分别为 18.32 、 1.27 、 19.08 和 $6.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,总铁和总钙含量在长江口水库沉积物中分布差异不明显。库区沉积物的活性铁和活性钙含量平均值分别为 1.3

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $10.17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,活性钙占总钙的百分比(质量分数,下同)平均值高于活性铁占总铁的百分比平均值。为防止青草沙水库的富营养化,水库人工放养鲢鱼、鳙鱼等大型鱼类和浮游动物进行生态抑制藻类生长,鱼类和藻类生物死亡后残骸富含活性钙组分最终沉降到沉积物,这可能是库区沉积物活性钙来源之一,也可能是青草沙水库沉积物中活性钙含量高于活性铁含量原因之一。

活性铁及其氧化物、氢氧化物的比表面积大,具有较强的磷吸附能力;而活性钙结合态磷化合物的溶度积大使其更容易吸附磷元素,尤其在碱性水体中,活性钙与碳酸盐形成碳酸钙系列化合物后更易结合磷。库区沉积物中活性钙的含量比活性铁含量大,活性钙占总钙比率比活性铁占总铁的比率高,因此,钙与磷结合几率比铁与磷结合的几率大。

表 1 水库沉积物铁、锰、钙和镁元素总含量,铁和钙含量及其活性百分比分布¹⁾

Table 1 Total content of Fe, Ca, Mn, Mg and active Fe, Ca in sediment

采样点	沉积物总金属含量 (以 dw 计)/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$				沉积物活性金属含量 (以 dw 计)/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		$\text{Fe}_{\text{act}}/\text{Fe}_{\text{T}}$ /%	$\text{Ca}_{\text{act}}/\text{Ca}_{\text{T}}$ /%
	Fe_{T}	Ca_{T}	Mn_{T}	Mg_{T}	Fe_{act}	Ca_{act}		
S2	19.35	24.37	1.27	7.24	1.54	10.91	7.96	44.77
S3	9.64	33.69	1.92	11.32	0.56	14.64	5.81	43.46
S4	29.61	24.84	2.03	7.82	1.74	14.01	5.88	56.4
S5	10.0	11.49	0.61	4.8	0.74	10.33	7.39	89.9
S6	22.57	9.64	1.45	4.3	2.0	4.96	8.86	51.45
S7	15.79	14.94	0.92	4.2	1.09	9.36	6.9	62.66
S8	15.7	26.88	0.84	7.55	0.96	8.81	6.11	32.76
S9	18.35	10.96	1.01	5.42	0.89	7.6	4.85	69.31
S10	23.86	14.9	1.42	6.84	2.18	10.91	9.14	73.22

1) T 表示总金属含量; act 表示活性金属含量

2.2 沉积物磷形态时空分布特征分析

2.2.1 总磷(TP)

对水库沉积物总磷 TP 进行分析,结果统计如图 2,库区沉积物 TP 的含量范围为 $535.07 \sim 910.9$

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $695.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。TP 最大值出现在 7 月的 S6 采样点; TP 最小值出现在 1 月的 S7 采样点。

根据总磷含量与污染水平关系,自然湖泊的沉

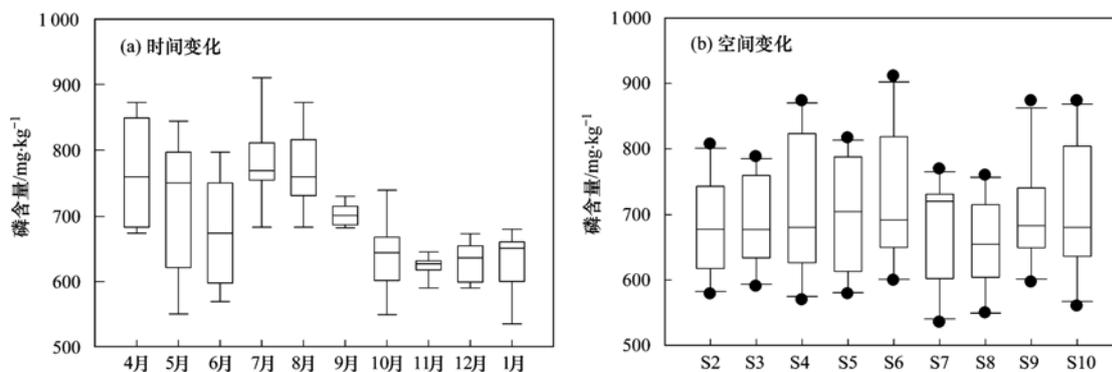


图 2 水库沉积物总磷含量时间变化和空间变化分布

Fig. 2 Seasonal variation and temporal variation of total phosphorus in sediments

积物总磷含量范围为 $10 \sim 10\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 沉积物的污染水平根据总磷的含量分为三级^[6]. 重污染水平: $\text{TP} > 1\,300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 中等污染水平: $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} < \text{TP} < 1\,300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 轻度污染水平: $\text{TP} < 500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 世界各地沉积物总磷分布情况不一致, 比如地中海土耳其 Antalya 的 TP 含量^[7] 为 $152.18 \sim 275.12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 非洲东南部的尼亚萨湖 TP 含量^[8] 为 $812.7 \sim 1\,738 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 印度西南部 Cochin 河口 TP 含量^[9] 为 $319.54 \sim 2\,938.83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 沉积物总磷含量在国内沉积物中也有不少报道, 如白洋淀湖泊 TP 含量^[10] 为 $443 \sim 611 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 三峡水库 TP 含量^[4] 为 $390 \sim 810 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 岳湖 TP 平均含量^[11] 为 $1491 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 由于库区沉积物的总磷含量范围为 $535.07 \sim 910.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 库区沉积物总磷含量均低于 $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与世界各地沉积物总磷含量分布比较而言, 青草沙水库沉积物磷的含量处于中等污染水平, 容易发生富营养化.

2.2.2 无机磷(IP)

对水库的沉积物无机磷 IP 分析结果统计如图 3, 库区沉积物 IP 含量范围为 $416.79 \sim 711.64$

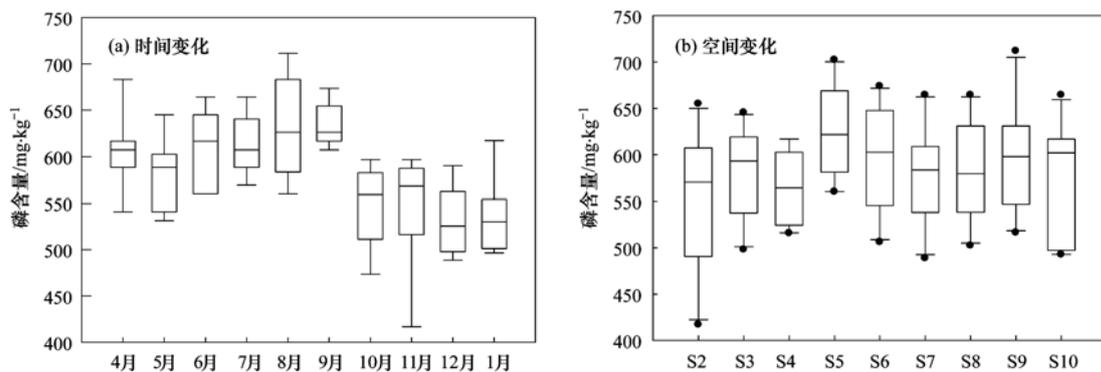


图3 水库沉积物无机磷含量时间变化和空间变化分布

Fig. 3 Seasonal variation and temporal variation of inorganic phosphorus in sediments

2.2.3 钙结合态磷(HCl-P)

对水库的沉积物钙结合态磷 HCl-P 分析结果统计如图 4. 库区沉积物 HCl-P 的含量范围为 $328.28 \sim 671.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $525.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 水库中沉积物 HCl-P 是沉积物磷的主要形态, 占总磷含量平均百分比为 75.57% . 水库活性钙含量比重高(如表 1), 则吸附磷的含量多, 因此, 沉积物中钙结合态磷 HCl-P 的百分比含量高. HCl-P 含量最大值出现在 8 月的 S5 采样点; HCl-P 含量最小值出现在 1 月 S10 采样点. HCl-P 含量在库区沉积物中较稳定, 随着时间和空间的变化规律不

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $584.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. IP 最大值出现在 8 月的 S9 采样点; IP 最小值出现在 12 月的 S8 采样点. 库区沉积物总磷含量随着时间和空间的变化不明显. 水库中无机磷占总磷含量百分比平均值为 84.03% , 无机磷是总磷最主要形态.

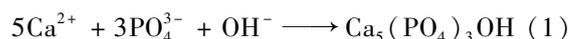
以 2011 年 4 月沉积物的采样数据为例, 水库沉积物无机磷和总磷含量之间有一定的相关性. 采用线性方程拟合, 方程表达式如下:

$$Y = aX + b \quad (1)$$

式中, X 为总磷含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Y 为无机磷含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; a 和 b 为经验参数. 由数据拟合得到, 总磷和无机磷之间的相关系数 $R^2 = 0.913$, 相关方程为 $Y = 0.274X + 383.44$. 库区沉积物总磷和无机磷之间的相关性可用直线方程预测, 在相同的条件下, 通过测定沉积物总磷含量可间接计算无机磷含量. 这与 Wang 等^[12] 研究结果不同, 沉积物磷形态含量相关性采用指数式方程来拟合沉积物无机磷和总磷的关系. 青草沙水库沉积物总磷和无机磷之间的关系符合线性关系, 可通过线性关系来推算青草沙水库沉积物总磷或者无机磷含量.

明显.

在水库中, 沉积物中活性钙含量较高, 活性钙通过化学沉淀吸附反应过程对库区水体磷含量去除起到非常重要作用. 钙和磷的反应如下:



另外, 这部分钙结合态磷的分子式表达为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, X 可能是 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等离子. 由于河口水库遭遇海水入侵, 水库 pH 值偏碱性, 由反应式(1)可见, 高 pH 值促进沉积物活性钙和水体磷的反应, 有利于去除水体磷含量^[13]. 据报道, 世界上许多河口地区沉积物以钙结合态磷为主,

如印度的西南岸河口^[14]、尼亚萨湖 Nyanza 海湾^[15]、西班牙海岸盐沼^[16]、佛罗里达运河^[17]、土耳其哥科瓦 Gökova 海湾^[18]。在国内,由于处于碱性环境下的白洋淀湖泊沉积物钙含量相对高,其沉积

物 HCl-P 是磷的主要形态, HCl-P 含量占总磷含量比值的范围为 41.48% ~ 60.3%^[10]。青草沙水库是河口水库,与世界上许多河口地区沉积物类似,沉积物主要以钙结合态磷 HCl-P 为主。

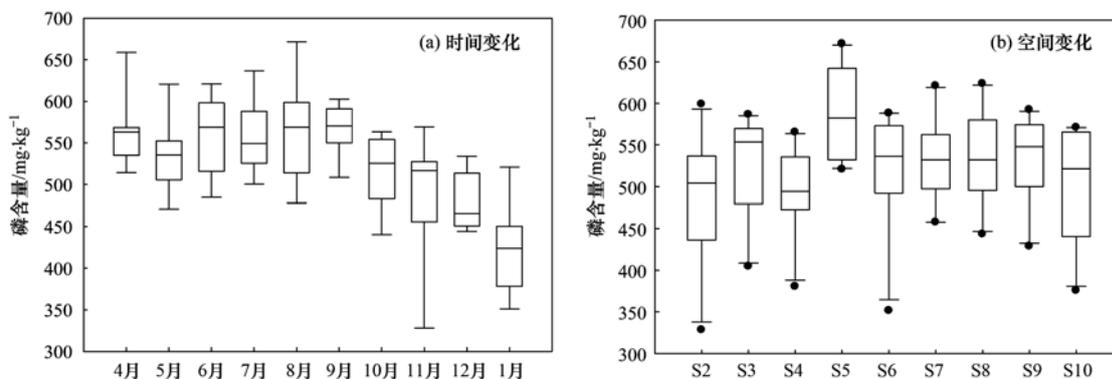


图4 水库沉积物 HCl-P 含量时间变化和空间变化分布

Fig. 4 Seasonal variation and temporal variation content of HCl-P in sediments

2.2.4 铁/锰结合态磷(NaOH-P)

对水库的沉积物铁/锰结合态磷 NaOH-P 含量统计如图 5。库区沉积物 NaOH-P 的含量范围为 23.68 ~ 148.48 mg·kg⁻¹, 平均值为 58.09 mg·kg⁻¹, NaOH-P 占沉积物总磷含量百分比为 8%。水库活性铁含量比重低(如表 1), 则吸附磷的含量少, 因此, 沉积物铁/锰结合态磷 NaOH-P 百分比含量低。NaOH-P 最大值出现在 1 月的 S6 采样点; NaOH-P 最小值出现在 10 月的 S8 采样点。

NaOH-P 是指铁和锰及其氧化物和氢氧化物吸附的磷, 反映沉积物受人为污染的信息^[19]。NaOH-P 含量是判断沉积物污染来源的指标之一, 说明水库沉积物受人为污染的磷较少。然而, NaOH-P 呈不稳定状态, 容易从沉积物释放至水界面, 增加水体中磷的负荷^[4]。关于沉积物的内源磷的报道表明^[20], 低含量的 NaOH-P 可能释放一定量的磷至水体中, 导致富营养化的重要原因。更有报道指出^[21], 沉积物 NaOH-P 释放至水体的磷是藻利用磷的主要形态之一。

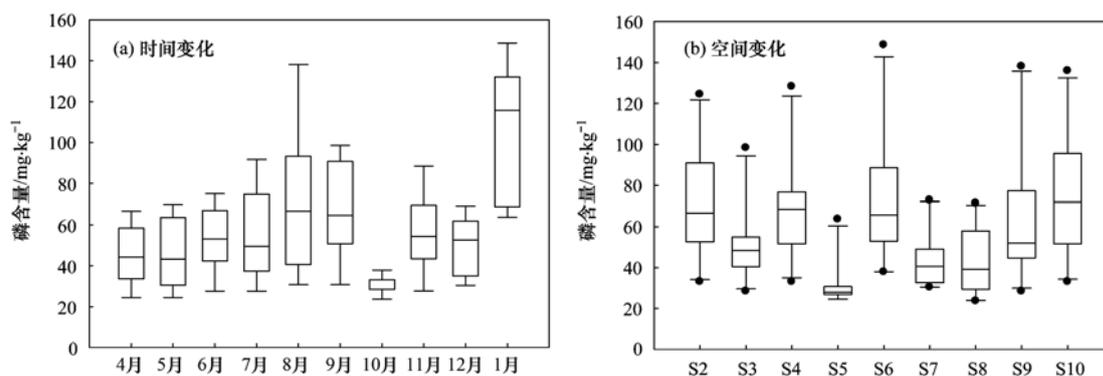


图5 水库沉积物 NaOH-P 含量时间变化和空间变化分布

Fig. 5 Seasonal variation and temporal variation of NaOH-P in sediments

2.2.5 有机磷(OP)

对水库的沉积物有机磷 OP 分析结果统计如图 6。库区沉积物 OP 的含量范围为 4.83 ~ 294.14 mg·kg⁻¹, 平均值为 110.7 mg·kg⁻¹。水库中有机磷仅占总磷平均百分比含量的 15.31%。OP 最大值出现在 7 月的 S6 采样点; OP 最小值出现在 1 月 S8 采样点。OP 含量在库区随着时间和空间的变化规

律不明显。

有机磷一般以 C-O-P 或者 C-P 形式存在于沉积物中, 分为不稳定和稳定性的有机磷。不稳定性有机磷在一定的环境条件下容易释放至水体, 转化为无机磷可被藻类生长直接利用。也有报道^[22], 在硫酸盐的还原作用下, 沉积物中有机磷发生矿化作用。

总磷在空间和时间上的形态分布状况取决于环

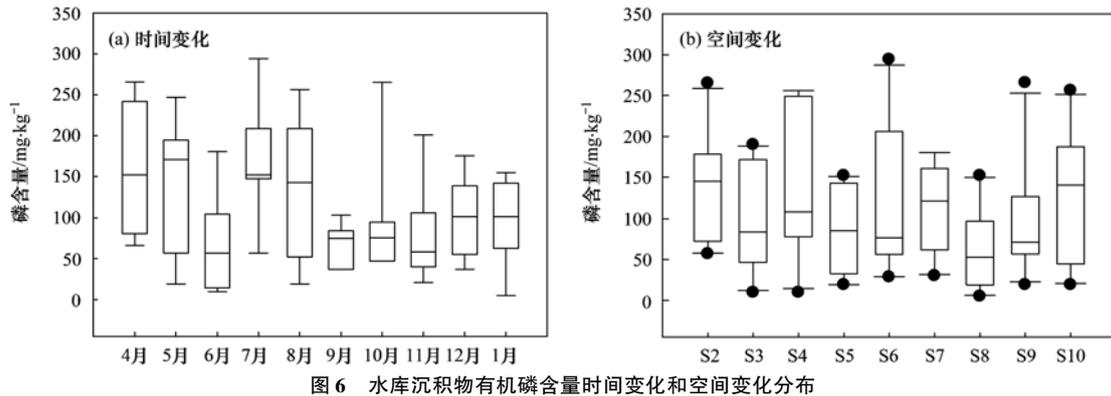


图 6 水库沉积物有机磷含量时间变化和空间变化分布

Fig. 6 Seasonal variation and temporal variation of organic phosphorus in sediments

境因素、沉积物各种磷结合形态和沉积物组成元素的性质及其含量。在青草沙水库沉积物的各采样点,由于人为因素、水动力条件和污染状况差异,致使水体溶解氧水平、pH 值、微生物活性等条件存在较大差异,各种磷形态在不同时间和在水库不同采样点差异较大。其中,库区各个采样点 pH 值范围为 8.0~9.2^[23],藻类在偏碱性条件下生长状况最佳,藻类的生长促进水体 pH 偏碱性,维持在高值的 pH 值加快了沉积物磷释放速率。由于铁/锰结合态磷容易分解矿化而进入间隙水或上覆水,而钙结合态磷和有机磷相对稳定,因此,各种磷形态在库区内的分布差异较大。沉积物组成成分铁、锰、钙、镁等金属和有机物含量同样影响沉积物总磷含量的分布。

2.3 沉积物磷吸附特性分析

天然沉积物吸附磷常用修正的 Langmuir 吸附模型^[3]来拟合吸附平衡过程。其表达式如下:

$$\Delta Q = \frac{Q_{\max} k \cdot c}{1 + k \cdot c} - \text{NAP} \quad (2)$$

式中, ΔQ 为沉积物吸附的变化量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c 为沉积物与水体的平衡磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_{\max} 为沉积物理论单层饱和最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; k 为沉积物与水体磷吸附平衡常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; NAP 为原先吸附在沉积物颗粒物上的磷含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

利用实验数据,用 Origin 7.0 软件进行非线性拟合,可得到 EPC_0 和 NAP。拟合的方程为:

$$\Delta Q = \frac{Q_{\max} k \cdot (c - \text{EPC}_0)}{(1 + k \cdot c)(1 + k \cdot \text{EPC}_0)} \quad (3)$$

式中, EPC_0 为吸附与释放相当时磷平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

另外, K_p 为分配系数,表达式如下:

$$K_p = \frac{\Delta Q}{\text{EPC}_0} \quad (4)$$

式中, K_p 为分配系数, $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由表 2 可见,水库沉积物的吸附最大容量 Q_{\max} 范围为 9.78~39.84 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EPC_0 范围为 0.067~0.24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NAP 范围为 1.89~5.66 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。三峡库区的沉积物^[24] Q_{\max} 范围为 83~403 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EPC_0 范围为 0.037~0.67 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NAP 范围为 0.002~0.048 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_p 范围为 0.05~1.81 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。白洋淀沉积物^[10] Q_{\max} 范围为 141.86~377.37 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EPC_0 范围为 0.022~0.024 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NAP 范围为 0.43~49.92 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_p 范围为 0.06~0.1 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。西湖沉积物^[25] Q_{\max} 范围为 28~1490 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, EPC_0 范围为 0.024~0.12 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NAP 范围为 0.12~0.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, K_p 范围为 0.37~3.2 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相对而言,长江河口青草沙水库沉积物的吸附容量较低, EPC_0 和 NAP 值却较高,磷释放的风险相对较高。

青草沙水库 9 个采样点沉积物的 EPC_0 大于每个采样点对应的水体实际 SRP 浓度^[26],因此,水库水体各采样点沉积物呈释放状态,沉积物表现为水体中磷的“源”^[27]。 EPC_0 值作为沉积物吸附和磷释放的重要指示参数,与无机磷组分有关。沉积物中无机磷包括钙结合态磷和铁/锰结合态磷,这两种形态磷是沉积物磷得以吸附和释放的关键组分,是沉积物中原始吸附最多的磷形态也是最易溶解性的磷形态。较高的 EPC_0 值指示较强的磷释放潜力。钙结合态磷在酸性条件下溶解可用性的磷,铁/锰结合态磷在厌氧条件下分解磷。因此,在有富营养化现象的青草沙水库中,应通过工程措施维持沉积物较低的 EPC_0 值,实现沉积物吸附磷的功能。

沉积物吸附过程与沉积物的性质有关。对吸附参数 (EPC_0 、NAP 和 K_p)、沉积物磷形态和沉积物理化性质做相关性分析,相关性分析结果如表 3,得到沉积物 EPC_0 与沉积物无机磷 IP 形态呈负相关

性 ($R^2 = -0.671, N=9, P < 0.05$), 说明沉积物中无机磷形态是磷释放的主要来源之一. 沉积物中总铁含量 Fe_T 与沉积物磷吸附参数 K_p 之间存在一定的相关性 ($R^2 = 0.669, N=9, P < 0.05$), 说明铁元素对

沉积物与水体磷之间的交换起重要的关系^[28]. 原先以铁/锰结合态磷形式被沉积物颗粒物吸附, 在一定条件下将被释放回到水体中, 从而影响水体磷含量的分布.

表 2 水库沉积物修正 Langmuir 方程吸附参数

Table 2 Sorption characteristics of sediments with modified Langmuir adsorption isotherm for sampling sites

采样点	R^2	Q_{max} /mg·kg ⁻¹	EPC_0 /mg·L ⁻¹	k /L·mg ⁻¹	NAP /mg·kg ⁻¹	$K_p/L·g^{-1}$
S2	0.9	34.25	0.11	0.48	3.06	3.21
S3	0.937	39.84	0.087	0.795	3.77	2.18
S4	0.917	13.26	0.067	0.506	3.54	5.05
S5	0.974	9.78	0.14	0.858	1.89	13.91
S6	0.905	12.21	0.15	0.903	5.66	12.04
S7	0.953	14.47	0.18	1.105	4.72	12.51
S8	0.999	15.00	0.24	1.577	4.95	16.13
S9	0.957	19.06	0.12	2.844	5.12	6.4
S10	0.975	21.74	0.11	1.138	4.95	5.2

表 3 吸附参数与沉积物理化性质之间的相关系数 ($N=9$)¹⁾

Table 3 Correlative coefficients between physicochemical property of sediment and the parameter of adsorption ($N=9$)

	EPC_0	NAP	K_p	IP	HCl-P	Fe_T
EPC_0	1					
NAP	0.599	1				
K_p	-0.633	0.18	1			
IP	-0.671*	-0.306	0.405	1		
HCl-P	-0.479	-0.293	0.195	0.918**	1	
Fe_T	-0.21	0.332	0.669*	-0.193	-0.512	1

1) **表示呈极显著相关性; *表示呈显著相关性

2.4 沉积物磷释放特性分析

当沉积物磷吸附与释放过程的平衡浓度 EPC_0 大于水体溶解性反应磷 SRP 浓度, 沉积物磷释放至水体. 为了证明这一推断, 将沉积物置于超纯水中 (水体 SRP 浓度为零), 进行沉积物磷释放试验. 水

库沉积物的磷释放量 (如表 4), 沉积物磷释放量范围为 0.74 ~ 11.03 mg·kg⁻¹, 沉积物磷释放量占沉积物总磷含量比值范围为 0.09% ~ 0.88%. 虽然该比值较低, 但沉积物对水库水体-沉积物磷迁移转化起到重要的作用.

表 4 水库沉积物磷随时间释放规律曲线/mg·kg⁻¹

Table 4 Release kinetics of phosphate from QCS sediments/mg·kg⁻¹

时间/h	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	2.21	3.68	2.94	0.74	6.62	2.94	2.21	2.21	4.41
2	4.41	5.15	5.15	2.21	6.62	4.41	4.41	4.41	4.41
4	5.88	5.88	5.15	2.21	8.82	5.15	5.15	5.15	7.35
6	7.35	8.09	7.35	4.41	11.03	6.62	5.88	5.88	7.35
8	5.88	5.88	6.62	4.41	9.56	5.88	5.88	5.15	8.09

水库的沉积物 (以 S2 为例) 磷释放随时间变化趋势如图 7(a), 上覆水为超纯水时, 沉积物磷释放量在最初的时间内增长快速, 曲线斜率基本呈直线上升趋势. 随着时间推移, 磷释放速率变缓慢, 并在 6 h 左右释放量达到最大值, 最大释放量为 7.35 mg·kg⁻¹. 沉积物释放出来的磷首先进入沉积物的间隙水中, 然后通过沉积物表面扩散进入上覆水.

整个过程主要受浓度差支配, 当沉积物界面的磷浓度高于上覆水体磷浓度, 则沉积物磷释放至水体; 当上覆水磷浓度越来越高, 沉积物磷释放量越来越低, 沉积物与水界面的磷浓度基本达到平衡时, 沉积物磷释放量几乎为零; 当上覆水体磷浓度高于沉积物磷浓度时, 沉积物磷开始吸附水体磷而释放量减少, 因此, 沉积物磷的释放特性随着时间的变化呈现

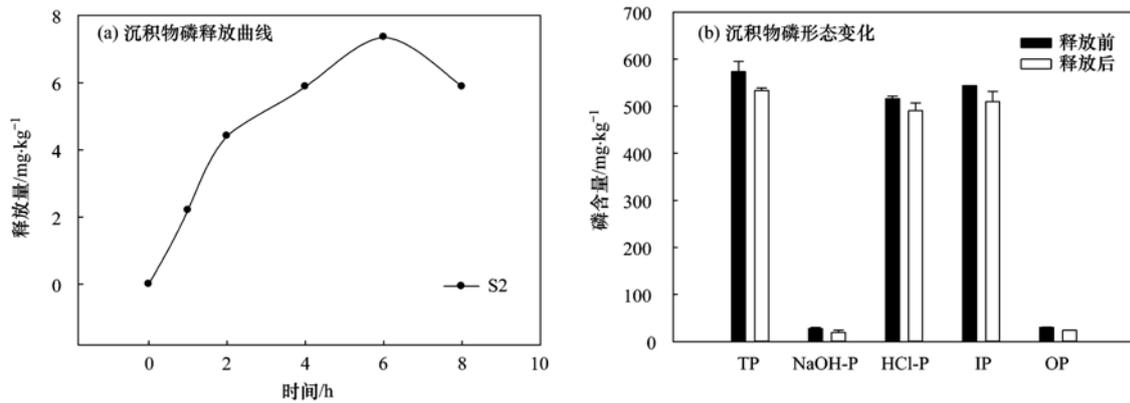


图7 沉积物磷随时间释放规律曲线和沉积物不同形态磷释放前后变化(以 S2 为例)

Fig. 7 Release kinetics of phosphate from sediments and various phosphorus fraction of sediments with treatment release (S2 for example)

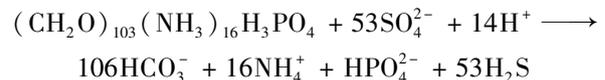
上下波动趋势。

为了分析沉积物磷形态对沉积物磷释放的影响,对沉积物释放前后的磷形态进行对比。如图 7 (b),总磷包括有机磷和无机磷,其下降量为 $40.21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,无机磷下降量为 $33.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。铁/锰结合态磷、钙结合态磷和有机磷释放前含量分别为 27.73 、 515.7 、 $30.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,释放后其含量下降的百分比分别为 30.64% 、 4.88% 、 21.87% ,下降的百分含量从高到底依次为铁/锰结合态磷、有机磷和钙结合态磷。相关性分析进一步得到,沉积物磷释放量与沉积物的活性铁(Fe_{act})和铁/锰结合态的磷 NaOH-P 有相关性,相关性如下。沉积物磷释放量与 Fe_{act} 含量的相关性: $R^2 = 0.676$, $N = 9$, $P < 0.01$; 沉积物磷释放量与铁/锰结合态磷 NaOH-P 含量的相关性: $R^2 = 0.783$, $N = 9$, $P < 0.01$,说明水库中沉积物磷释放与沉积物中反应性铁和铁结合态的磷有一定的相关性,这与前人研究的结论一致^[19],反应性铁 Fe_{act} 在沉积物和水界面之间磷迁移转化起到重要的作用。

在许多富营养化水体沉积物中,溶解氧在沉积物颗粒物间的浓度有限,很难进入沉积物颗粒物的表面造成颗粒物间局部厌氧条件。在厌氧条件下,二价铁结合的磷因其溶度积小而被溶解于水体,导致颗粒物中铁/锰结合态磷被还原溶解铁的同时释放磷^[29]。沉积物界面上有大量—OH 基团,这些—OH 基团或单独存在或互相缔合,使沉积物颗粒界面成为羟基化界面。青草沙水库各个采样点 pH 值范围为 $8.0 \sim 9.2$, OH^- 相对磷酸根离子更易结合铁,库区水体 OH^- 与 PO_4^{3-} 争夺铁离子,沉积物中磷因此被释放^[30]。铁/锰结合态磷可能是造成水库沉积物磷释放的主要来源之一,虽然其含量较低,但是

对水库水体-沉积物磷迁移转化起到重要的作用。

在缺氧条件下,有机磷在硫酸根含氧离子的氧化还原作用下发生矿化作用而分解磷,如:



在河口区域有丰富的原生动动物,其代谢产物含 C-P-Ca 化学键的有机磷酸。青草沙水库沉积物表层覆盖大量的原生动动物,在缺氧的环境条件下,有机磷酸同样会分解释放磷^[31]。而钙结合态磷在强酸环境条件下容易分解释放磷,库区沉积物颗粒物的微区域在厌氧情况下引起局部强酸分解钙结合态磷。

3 结论

(1)青草沙水库的沉积物磷主要以无机磷形式为主,无机磷主要以钙结合态磷为主。青草沙水库沉积物总磷的平均值为 $695.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中沉积物无机磷占总磷含量平均值为 84.03% ,钙结合态磷含量平均值为 $525.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占总磷的 75.57% 。沉积物总磷和无机磷之间的相关方程为 $\text{IP} = 0.274 \text{ TP} + 383.44$ 。

(2)青草沙水库的沉积物与水体界面之间磷吸附实验数据采用修正的 Langmiur 方程拟合,得出青草沙水库沉积物对磷的吸附最大值为 $39.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,沉积物的吸附-释放平衡浓度 EPC_0 低于水体实际溶解性反应磷 SRP 含量,说明沉积物的吸附量为负值,呈释放磷的状态。

(3)水库沉积物磷释放量范围为 $0.735 \sim 11.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占沉积物总磷含量的 $0.09\% \sim 0.88\%$,水库沉积物磷释放主要来自铁/锰结合态磷 NaOH-P、有机磷 OP 和钙结合态磷 HCl。

参考文献:

- [1] Xiang S L, Zhou W B. Phosphorus forms and distribution in the sediments of Poyang Lake, China [J]. *International Journal of Sediment Research*, 2011, **26**(2): 230-238.
- [2] 刘冠男,董黎明,王小辉. 湖泊沉积物中三种磷提取方法比较 [J]. *岩矿测试*, 2011, **30**(3): 276-280.
- [3] Lin C Y, Wang Z G, He M C, *et al.* Phosphorus sorption and fraction characteristics in the upper, middle and low reach sediments of the Daliao river systems, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(1): 278-285.
- [4] Zhang B, Fang F, Guo J S, *et al.* Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics relevant to the soil composition of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir [J]. *Ecological Engineering*, 2012, **40**: 153-159.
- [5] Li D P, Huang Y. Sedimentary phosphorus fractions and bioavailability as influenced by repeated sediment resuspension [J]. *Ecological Engineering*, 2010, **36**(7): 958-962.
- [6] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, *et al.* Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, **273**(1-3): 109-116.
- [7] Gunduz B, Aydin F, Aydin I, *et al.* Study of phosphorus distribution in coastal surface sediment by sequential extraction procedure (NE Mediterranean Sea, Antalya-Turkey) [J]. *Microchemical Journal*, 2011, **98**(1): 72-76.
- [8] Gikuma-Njuru P, Hecky R E, Guildford S J. Surficial sediment phosphorus fractions along a biogeochemical gradient in Nyanza (Winam) Gulf, northeastern Lake Victoria and their possible role in phosphorus recycling and internal loading [J]. *Biogeochemistry*, 2010, **97**(2-3): 247-261.
- [9] Renjith K R, Chandramohanakumar N, Joseph M M. Fractionation and bioavailability of phosphorus in a tropical estuary, Southwest India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **174**(1-4): 299-312.
- [10] Dong L M, Yang Z F, Liu X F. Phosphorus fractions, sorption characteristics, and its release in the sediments of Baiyangdian Lake, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, **179**(1-4): 335-345.
- [11] Zhang R Y, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **152**(2): 366-372.
- [12] Wang S R, Yi W L, Yang S W, *et al.* Effects of light fraction organic matter removal on phosphate adsorption by lake sediments [J]. *Applied Geochemistry*, 2011, **26**(3): 286-292.
- [13] Vohla C, Kõiv M, Bavor H J, *et al.* Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-a review [J]. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(1): 70-89.
- [14] Nair S M, Balchand A N, Nambisan P N K. Phosphate fractionation in mud bank sediments from the southwest coast of India [J]. *Hydrobiologia*, 1993, **252**(1): 61-69.
- [15] Liu L, Zhang Y, Efting A, *et al.* Modeling bioavailable phosphorus via other phosphorus fractions in sediment cores from Jiulongkou Lake, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2012, **65**: 945-956.
- [16] Jiménez-Cárceles F J, Álvarez-Rogel J. Phosphorus fractionation and distribution in salt marsh soils affected by mine wastes and eutrophicated water: A case study in SE Spain [J]. *Geoderma*, 2008, **144**(1-2): 299-30.
- [17] Wang Q R, Li Y C, Ouyang Y. Phosphorus fractionation and distribution in sediments from wetlands and canals of a water conservation area in the Florida Everglades [J]. *Water Resources Research*, 2011, **47**(5): 1-11.
- [18] Yilmaz E, Koc C. A study on seasonal changes of phosphorus fractions in marine sediments of the Akyaka Beach in Gökova Bay, Turkey [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2012, **14**(2): 299-307.
- [19] Chen J J, Lu S Y, Zhao Y K, *et al.* Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(2): 206-211.
- [20] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, *et al.* Phosphorus release characteristics of different trophic lake sediments under simulative disturbing conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**(2-3): 1551-1559.
- [21] Chuai X M, Ding W, Chen X F, *et al.* Phosphorus release from cyanobacterial blooms in Meiliang Bay of Lake Taihu, China [J]. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(6): 842-849.
- [22] 袁探. 外源硫酸盐对武汉南湖沉积物磷迁移特性的作用 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [23] 张红梅. 青草沙水库藻类增殖及其毒素形成研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- [24] Wang Y, Shen Z Y, Niu J F, *et al.* Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(1): 92-98.
- [25] Qian Y C, Liang X Q, Chen Y X, *et al.* Significance of biological effects on phosphorus transformation processes at the water-sediment interface under different environmental conditions [J]. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(6): 816-825.
- [26] Jin X D, He Y L, George K, *et al.* Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics of the sediment in the Yangtze River estuary reservoir [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **55**(6): 62-66.
- [27] Chai C, Yu Z M, Shen Z L, *et al.* Nutrient characteristics in the Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea before and after impoundment of the Three Gorges Dam [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(16): 4687-4695.
- [28] Zhao G Y, Du J J, Jia Y, *et al.* The importance of bacteria in promoting algal growth in eutrophic lakes with limited available phosphorus [J]. *Ecological Engineering*, 2012, **42**(5): 107-111.
- [29] 金相灿,王圣瑞,庞燕. 太湖沉积物磷形态及 pH 值对磷释放的影响 [J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(6): 707-711.
- [30] Luo Z X, Zhu B, Tang J L, *et al.* Phosphorus retention capacity of agricultural headwater ditch sediments under alkaline condition in purple soils area, China [J]. *Ecological Engineering*, 2009, **35**(1): 57-64.
- [31] Jin X D, He Y L, Zhang B, *et al.* Impact of sulfate and chloride on sediment phosphorus release in the Yangtze Estuary Reservoir, China [J]. *Water Science & Technology*, 2013, **67**(8): 1748-1756.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行