

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响

章喆, 林建伟*, 詹艳慧, 王虹

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 以无覆盖和高岭土覆盖作为对照, 通过底泥磷释放控制模拟实验考察了厌氧条件下锆改性高岭土覆盖对重污染河道底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响。结果表明, 厌氧条件下, 重污染河道底泥会释放出大量的磷进入上覆水中, 且所释放出来的磷主要以溶解性磷酸盐为主。高岭土覆盖可以略微降低底泥磷向上覆水迁移的通量, 而锆改性高岭土覆盖则可以极大降低底泥磷向上覆水迁移的通量。被高岭土覆盖层所吸附的磷中 29% 以氧化还原敏感态磷 (BD-P) 形式存在和 63% 以残渣态磷 (Res-P) 形式存在。被锆改性高岭土覆盖层所吸附的磷中绝大部分 (90%) 以金属氧化物结合态磷 (NaOH-P) 和 Res-P 形式存在, 厌氧状态下很难被重新释放出来进入上覆水体。与无覆盖相比, 厌氧条件下锆改性高岭土覆盖不仅不会促进底泥 BD-P 的释放, 而且还会促进底泥 NaOH-P 的形成。X 射线光电子能谱 (XPS) 和固相³¹P 核磁共振 (NMR) 技术分析证实了锆改性高岭土覆盖层吸附水中磷酸盐的主要机制为配位体交换和形成内配合物。上述结果说明锆改性高岭土适合作为一种活性覆盖材料控制重污染河道底泥磷的释放。

关键词: 底泥; 上覆水; 锆改性高岭土; 覆盖; 磷; 迁移转化; 影响

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1427-10 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.04.030

Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water

ZHANG Zhe, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui, WANG Hong

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In this study, microcosm incubation experiments were conducted to investigate the effect of zirconium modified kaolin (ZrMK)-based cap on the migration and transformation of phosphorus (P) between sediments collected from a heavily polluted river and overlying waters under anaerobic conditions. The results showed that a large amount of P was released from the sediments into the overlying water column under anaerobic conditions, and the overwhelming majority of P in the overlying water existed in the form of phosphate. The flux of P from the anaerobic sediments was slightly reduced by the kaolin-based cap, while significantly reduced by the ZrMK-based cap. Sequential extraction of P from the kaolin-based cap at the end of incubation experiments suggested that 29% of P adsorbed by kaolin existed as the bicarbonate-dithionite extracted P (BD-P), and 63% of adsorbed P existed as the residual P (Res-P). Sequential extraction of P from the ZrMK-based cap at the end of incubation experiments suggested that 90% of P adsorbed by ZrMK existed as the NaOH extractable P (NaOH-P) and Res-P, which were unlikely to be released under anaerobic conditions. Compared with no capping, sediments capping with ZrMK did not promote BD-P release from the sediments under anaerobic conditions, but promoted the formation of NaOH-P in the sediments. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid state ³¹P nuclear magnetic resonance (NMR) analyses of ZrMK-based caps before and after sediment incubation experiments indicated that the adsorption of P by the ZrMK-based caps followed the ligand exchange and inner-sphere complexing mechanism. Results of this work indicate that ZrMK is a promising active capping material for controlling P release from sediments in heavily polluted rivers.

Key words: sediments; overlying water; zirconium-modified kaolin; capping; phosphorus; migration and transformation; effect

地表水体富营养化是全球面临的主要水环境问题之一^[1,2]。磷是导致水体富营养化的一个重要限制性因子^[2]。水体中磷的来源包括外源输入(农业面源输入、工业和城市生活污水点源排放等)和内源释放(底泥磷释放)^[2~4], 其中底泥磷释放对于水体富营养化起到重要作用^[5]。因此, 控制内源磷的释放对于水体富营养化防治而言非常重要。

当前, 底泥磷释放控制技术分为原位控制技术和异位控制技术两大类。底泥磷释放异位控制技术

主要是指底泥疏浚以及疏浚底泥的处理处置^[6]。底泥磷释放原位控制技术是指就地采取措施控制底泥磷释放的方法, 具体包括硝酸盐原位处理^[7]、铝盐

收稿日期: 2015-10-29; 修订日期: 2015-11-22

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); 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF13017)

作者简介: 章喆(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地表水体污染底泥修复技术, E-mail: 790518840@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

钝化^[8]、人工曝气^[9]、破坏分层^[9]和原位覆盖^[10~19]等技术. 其中,原位覆盖,尤其是原位活性覆盖技术被认为是一种可以有效控制底泥磷释放的方法,近年来受到了研究人员的广泛关注^[10~19].

底泥原位活性覆盖技术的工作原理是通过投加活性覆盖材料于底泥-水界面上方形成一层覆盖层,达到原位控制底泥磷向上覆水体迁移的目的. 应用该技术原位控制底泥磷释放的一个关键技术问题是选择合适的活性覆盖材料. 工程上符合要求的底泥活性覆盖材料通常需要具备来源广泛、价格低廉、对磷的固定能力好、良好的物理化学稳定性以及不会产生二次污染等特点^[20]. 目前,已经引起研究人员关注的底泥活性覆盖材料包括镧改性膨润土(Phoslock®)^[11]、给水处理厂废弃铁铝泥(WTRs)^[3]、天然沸石^[12]、镧改性沸石^[13]、锆改性沸石^[14]、方解石^[15]、方解石/沸石混合物^[16]、凹凸棒黏土^[17,18]和工业固体废物^[19]等.

氧化锆是一种应用广泛的无机材料,无毒性、化学性质稳定且不溶于水^[21]. 锆氧化物或氢氧化物对水中磷酸盐具备较强的固定能力^[22~24]. 将锆氧化物或氢氧化物负载到来源广泛、价格低廉且环境友好的多孔性矿物材料上,所制备得到的含锆吸附剂预计是一种安全、高效且相对经济的底泥活性覆盖材料. 目前,国内外对含锆吸附剂覆盖技术的研究主要集中于对底泥磷释放的控制效果^[14],而关于含锆吸附剂覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响研究尚鲜见报道. 为此,本研究将锆氧化物或氢氧化物负载到高岭土上制备得到一种锆改性高岭土,以该锆改性高岭土作为底泥活性覆盖材料,并以无覆盖和高岭土覆盖作为对照,通过实验考察了厌氧条件下锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响,以期应用锆改性高岭土作为活性覆盖材料控制水体内部磷释放提供帮助.

1 材料与方法

1.1 实验材料

底泥磷释放控制实验所用底泥采自上海市金山工业区红光村一条重污染河道. 底泥磷释放控制实验所用上覆水采取上海市浦东新区一条干净河道,该河道河水的溶解性磷酸盐磷(SRP)、溶解性总磷(DTP)、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的质量浓度分别为0.041、0.061、16.2、5.89和141 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH值为7.98^[25]. 实验所用化学药剂均为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司. 高岭土购自国药集团化

学试剂有限公司,CAS编号:1332-58-7.

1.2 锆改性高岭土制备和表征

锆改性高岭土的制备过程为:分别称取50 g $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和100 g高岭土置于2 000 mL的锥形瓶中,再加入1 L去离子水;磁力搅拌30 min,使 $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 得到充分溶解,并且使高岭土处于悬浮乳浊状态;再用1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调节混合液的pH至10,置于恒温水浴振荡器(转速150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度为20℃)中振荡20 h;反应完成后采用离心分离的方法将锥形瓶中混合物进行分离,得到固体材料;再采用去离子水反复清洗固体材料,直至清洗液的pH值为7左右为止,置于60℃烘箱内烘干即得到锆改性高岭土.

采用pH值漂移法^[24]对高岭土和锆改性高岭土的零电荷点(pH_{PZC})进行测定. 采用X射线光电子能谱(XPS)和 ^{31}P 核磁共振(NMR)技术对锆改性高岭土进行表征,并对高岭土和锆改性高岭土的磷形态分布特征进行分析.

1.3 底泥磷释放控制模拟实验

采用1 L棕色试剂瓶(直径10 cm)作为底泥磷释放控制模拟实验的反应容器. 取6个棕色试剂瓶,分别加入200 g完全混合均匀的新鲜底泥,并使底泥均匀覆盖于整个瓶底,加入过程中尽量避免瓶壁上沾有底泥. 为防止覆盖材料与底泥的混合而影响实验结果,故将一层土方布覆盖于底泥上方. 对实验所用试剂瓶加以不同的处理:①无任何覆盖(方案1);②覆盖未改性高岭土25 g(方案2);③覆盖锆改性高岭土25 g(方案3). 每种方案各设2个平行组. 采用亚硫酸钠将河水进行脱氧至厌氧状态[溶解氧(DO)质量浓度 $<0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$],再将该脱氧河水采用虹吸的方法加入到试剂瓶中,加水过程中尽量避免扰动覆盖材料使之出现上浮现象. 当完全充满水后,将试剂瓶进行密封,置于室内进行培养. 定期从反应容器中取出一定体积的上覆水,对所采取上覆水的SRP质量浓度、DTP质量浓度、pH值和DO质量浓度进行测定,同时向反应容器中再次加入脱氧河水直至反应器再次充满,密封后继续培养. 模拟实验结束后,取出方案2和方案3反应器中的覆盖材料和底泥,自然风干后对它们的磷形态分布特征进行分析,且覆盖材料上的磷形态分布特征进一步采用XPS仪和 ^{31}P NMR技术进行表征.

1.4 吸附实验

采用批量吸附实验考察了模拟实验前后锆改性高岭土对水中SRP的吸附作用,具体实验步骤为:将

配制磷酸盐质量浓度分别为 4、6、8、10、14、16、18 和 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 PO_4^{3-} 计, pH 值均为 7) 的初始溶液 50 mL 分别置于一系列装有 25 mg 锆改性高岭土的锥形瓶中, 然后将上述锥形瓶置于 20℃ 的恒温水浴振荡器中以 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度反应 24 h, 反应结束后采用离心方式进行固液分离, 再对上清液中磷酸盐质量浓度进行测定. 锆改性高岭土对水中磷酸盐的单位吸附量 ($q_e, \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 可根据公式(1)进行计算.

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

式中, c_0 和 c_e 分别指溶液的初始和平衡吸附质质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 指溶液体积 (L); m 指吸附剂质量 (g).

1.5 样品分析方法

水中 SRP 质量浓度采用钼锑抗分光光度法进行测定, DTP 质量浓度采用过硫酸钾消解后钼锑抗分光光度法进行测定, DO 质量浓度采用哈纳 HI9143 溶氧仪进行测定. 上覆水的 pH 值采用梅特勒 S20K 精密 pH 计进行测定.

采用文献[26]所报道的方法对底泥和覆盖材料中各种形态无机磷含量进行分析, 该法将无机磷分为弱吸附态磷 (Liable-P)、氧化还原敏感态磷 (BD-P)、金属氧化物结合态磷 (NaOH-P) 和钙结合态磷 (HCl-P). 采用文献[27]所报道的方法对底泥和覆盖材料中残渣态磷 (Res-P) 含量进行分析. 底泥和覆盖材料中各形态磷含量数据采用 SPSS 19 软件进行统计分析, 处理组 and 对照组之间采用单因素方差分析 (ANOVA) 进行显著性分析, $P < 0.05$ 表示显著差异, 实验数据用平均值 $\pm$ 标准差表示.

覆盖材料的 X 射线光电子能谱是使用日本岛津-Kratos 公司生产的 Kratos Axis Ultra^{DL} 型光谱仪采集, 使用单色化的 Al K α 射线源 (1486.6 eV), 以 C 1s 峰 (284.8 eV) 对每个元素窄扫谱图进行能量位移校正. 采用 Bruker 公司生产的型号为 Avance III 400 MHz 的核磁共振波谱仪获得覆盖材料的固相 ^3P NMR 图谱, 所有 ^3P 化学位移均参照 KH_2PO_4 . 覆盖材料 pH_{PZC} 测定步骤为: 分别移取 20 mL 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液置于一系列塑料瓶中, 并将它们的 pH 值调节至不同的值, 记为 pH_i ; 分别称量 25 mg 高岭土或锆改性高岭土置于塑料瓶中, 再将塑料瓶置于 25℃ 恒温水浴振荡器中反应 24 h; 反应结束后测定 NaNO_3 溶液的 pH 值, 记为 pH_f ; 以 pH_i 为横坐标, 以 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 为纵坐标作图, 所得曲线与横坐标的交点即为高岭土和锆改性高岭土的 pH_{PZC} [24].

2 结果与讨论

2.1 锆改性高岭土性质

图 1 为锆改性高岭土的 XPS 全光谱图. 从中可见, 锆改性高岭土的 XPS 图谱中出现了 O 1s、Si 2s 和 Al 2p 峰, 这证实了锆改性高岭土表面含 Si、Al 和 O 等元素. 锆改性高岭土的 XPS 图谱中出现了 Zr 3d 峰, 这证实了采用本研究方法已经成功地将锆负载到了高岭土表面上. 这与 X 射线能量分散谱仪 (EDAX) 的分析结果是一致的 [25]. 本研究实验结果确定高岭土和锆改性高岭土的零电荷点 (pH_{PZC}) 分别为 6.63 和 7.16. 当溶液 pH 值低于 pH_{PZC} 时高岭土和锆改性高岭土表面带正电荷; 反之, 当溶液 pH 值高于 pH_{PZC} 时高岭土和锆改性高岭土表面则带负电荷. 锆改性高岭土的 pH_{PZC} 高于高岭土, 这说明锆改性增加了吸附剂表面正电荷的数量. 吸附剂表面正电荷数量的增加有利于水中带负电荷磷酸盐向吸附剂表面的迁移.

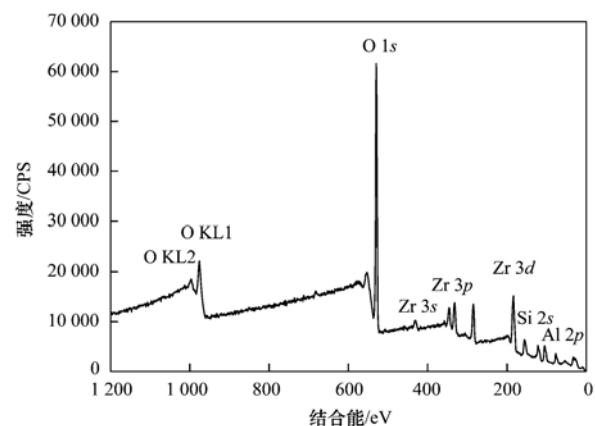


图 1 锆改性高岭土的 XPS 全光谱图

Fig. 1 XPS wide scan spectrum of zirconium-modified kaolin

2.2 高岭土和锆改性高岭土覆盖对上覆水磷浓度的影响

模拟实验刚开始时各反应器中上覆水的 DO 质量浓度小于 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 模拟实验结束时各反应器上覆水中 DO 质量浓度位于 0.30 ~ 0.40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这说明本研究模拟实验期间各反应器中上覆水被很好地控制于厌氧状态. 模拟实验刚开始时各反应器上覆水的 pH 值均为 7.98, 而模拟实验结束时无覆盖、高岭土覆盖和锆改性高岭土覆盖实验组反应器中上覆水的 pH 值分别为 7.35、7.16 和 7.14. 这意味着, 与模拟实验刚开始相比, 模拟实验结束时各反应器上覆水的 pH 值略微下降.

图 2 为不同培养时间下无覆盖、高岭土覆盖和锆改性高岭土覆盖作用下上覆水的 SRP 和 DTP 质

量浓度. 从中可见, 当培养时间由 0 d 逐渐增加到 185 d 时无覆盖实验组反应器中上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度分别由 $0.041 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.061 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $4.845 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.866 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 当培养时间继续由 185 d 增加到 384 d 时上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度则出现一定程度的下降. 这说明厌氧条件下无覆盖底泥会释放大量的磷进入上覆水体. 厌氧状态导致底泥中 Fe(III) 转化为 Fe(II), 以及导致 Mn(III/IV) 转化为 Mn(II), 从而导致原先与 Fe(III) 和 Mn(III/IV) 结合的磷释放出来进入孔隙水中, 进而通过扩散作用进入上覆水中^[28,29]. 由图 2 还可见, 不同培养时间条件下无覆盖实验组反应器中上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度没有明显区别. 这说明厌氧条件下从无覆盖底泥中释放出来的磷主要以溶解性磷酸盐形式存在的磷为主.

当培养时间由 0 d 逐渐增加到 171 d 时, 高岭土覆盖实验组反应器中上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度分别由 $0.041 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.061 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐增加到 $4.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.065 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 当培养时间继续由 171 d 增加到 384 d 时, 上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度基本保持不变(图 2). 这说明厌氧条件下高岭土覆盖底泥会释放大量的磷进入上覆水中. 与无覆盖实验组相比, 高岭土覆盖实验组反应器中上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度略微降低(除培养时间为 384 d 的实验数据外)(图 2). 这说明高岭土覆盖只能略微降低底泥中磷向上覆水体的迁移速率, 无法控制上覆水体中磷处于很低的水平. 高岭土的 pH_{PZC} 为 6.63. 模拟实验期间高岭土覆盖实验组反

应器中上覆水的 pH 值高于 6.63. 因此, 高岭土很难通过静电吸引作用吸附去除水中带负电荷的 SRP. 但是, 一方面高岭土覆盖层可以对孔隙水中磷向上覆水迁移起到机械阻挡作用^[12], 另一方面高岭土还会通过金属氧化物的吸附作用去除部分途经覆盖层的溶解性磷酸盐^[30], 从而使得高岭土覆盖作用下上覆水中磷浓度更低.

当培养时间为 0 ~ 384 d 时, 锆改性高岭土覆盖实验组反应器中上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度分别位于 $0.010 \sim 0.083 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.021 \sim 0.146 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 远远低于无覆盖实验组和高岭土覆盖实验组反应器中上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度(图 2). 这说明锆改性高岭土可以非常有效地控制底泥磷向上覆水体的释放, 控制上覆水体中磷处于很低的水平. 进一步与高岭土覆盖组对比发现, 锆改性高岭土覆盖与高岭土覆盖相比可以更加有效地控制底泥磷释放, 且具备明显的优越性. 模拟实验持续期间上覆水 pH 值位于 7.14 ~ 7.98 之间, 接近或高于锆改性高岭土的 pH_{PZC} (7.16). 这意味着锆改性高岭土很难通过静电吸引作用吸附去除途经覆盖层的溶解性磷酸盐. 原始高岭土对水中磷酸盐的吸附能力有限^[25], 而锆氧化物对水中磷酸盐的吸附能力较好^[22,23]. 因此, 锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力主要取决于锆氧化物. 研究表明, 氧化锆吸附水中磷酸盐的主要机制为配位体交换和形成内配合物^[22]. 因此, 锆改性高岭土有效控制底泥磷向上覆水释放的主要机制可能为磷酸盐和锆氧化物之间的配位体交换作用.

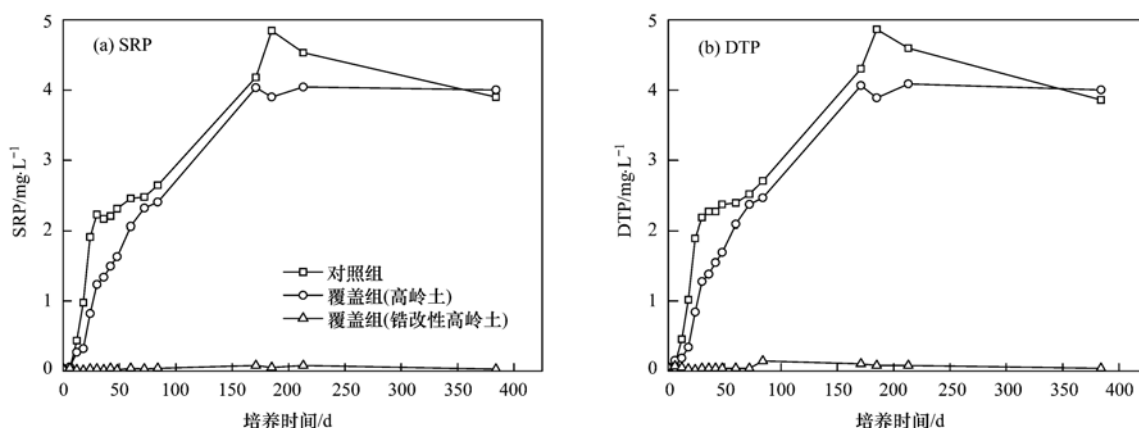


图 2 不同培养时间下无覆盖、高岭土覆盖和锆改性高岭土覆盖作用下上覆水的 SRP 和 DTP 质量浓度

Fig. 2 Change of SRP and DTP concentrations of overlying waters with incubation time in control, kaolin capping, and zirconium-modified kaolin capping columns

2.3 高岭土和锆改性高岭土覆盖层所吸附磷的形态分布特征

图 3 为模拟实验前后高岭土和锆改性高岭土的

磷形态分布特征. 由图 3(a) 可见, 原始的高岭土中 Liabile-P、BD-P、NaOH-P、HCl-P 和 Res-P 等各种形态磷含量分别为 7.62、46.98、234.90、57.14 和

304.42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这说明本研究所用的原始高岭土含一定量的磷,且各种形态磷含量从大到小的排序依次为 $\text{Res-P} > \text{NaOH-P} > \text{HCl-P} > \text{BD-P} > \text{Liable-P}$ 。由图 3(a) 还可见,模拟实验结束后高岭土中各种形态磷含量从大到小依次为 $\text{Res-P} > \text{NaOH-P} > \text{BD-P} > \text{HCl-P} > \text{Liable-P}$ 。进一步对比分析模拟实验前后高岭土中各种形态磷含量发现,模拟实验后高岭土中 BD-P 和 Res-P 含量与模拟实验前相比增加了 55.23 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 118.72 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而模拟实验后高岭土中 Liable-P、NaOH-P 和 HCl-P 含量则增加很少。这说明高岭土对底泥所释放的磷起到一定的固定作用,被高岭土所固定的磷主要以 BD-P(约占总固定磷的 29%) 和 Res-P(约占总固定磷的 63%) 形态存在。固体材料中不同形态磷的释放潜力是不同的,Liable-P 很容易被重新释放出来,BD-P 在厌氧条件下也很容易被重新释放出来,而 NaOH-P 和 HCl-P 是相对稳定的,不容易被重新释放出来^[31,32]。通常认为,Res-P 是永久性结合态磷,它们很难被重新释放出来^[27]。因此,高岭土覆盖层吸附了从底泥中释放出来的磷后,所吸附的磷中一部分磷(BD-P,约 29%) 存在重新释放的可能性。

由图 3(b) 可见,锆改性高岭土中 Liable-P、BD-P、NaOH-P、HCl-P 和 Res-P 等各种形态磷含量分别为 9.52、33.65、535.19、7.30 和 383.46 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这说明本研究所用的锆改性高岭土含一定量的磷,且它的磷形态分布主要以 NaOH-P(约占

总提取态磷的 55%) 和 Res-P(约占总提取态磷的 40%) 为主。由图 3(b) 还可见,与模拟实验前相比,模拟实验结束后锆改性高岭土中 BD-P、NaOH-P 和 Res-P 含量分别增加了 48.25、315.53 和 236.49 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 Liable-P 和 HCl-P 含量则基本保持不变。这说明锆改性高岭土可以固定从底泥中释放出来的磷,并且被锆改性高岭土所固定的磷大部分以 NaOH-P 和 Res-P(这 2 部分约占总固定磷的 90%) 为主,仅少量的磷以 BD-P(约占总固定磷的 8%) 形态存在。因此,锆改性高岭土覆盖层吸附了从底泥中释放出来的磷后,所吸附的磷中绝大部分(约 90%) 以较为稳定或稳定的形态存在,不容易被重新释放出来;仅少量的磷(约 8%) 存在重新释放的可能性。

通过对比高岭土覆盖层和锆改性高岭土覆盖层所吸附的各种形态磷量发现,锆改性高岭土覆盖层比高岭土覆盖层可以吸附更多的磷。此外,被锆改性高岭土所吸附的磷中大部分以较稳定的形态存在,厌氧条件下不容易被重新释放出来。这说明锆改性高岭土与高岭土相比更加适合作为覆盖材料用于控制底泥磷的释放。本研究所用的高岭土含少量的磷,导致本研究所用的锆改性高岭土亦含少量的磷。因锆改性高岭土含少量的 BD-P(占总提取态磷的 3.47%),容易被释放出来,故当改性所用的原始高岭土含一定量磷时,预先对高岭土进行脱磷处理是有必要的。

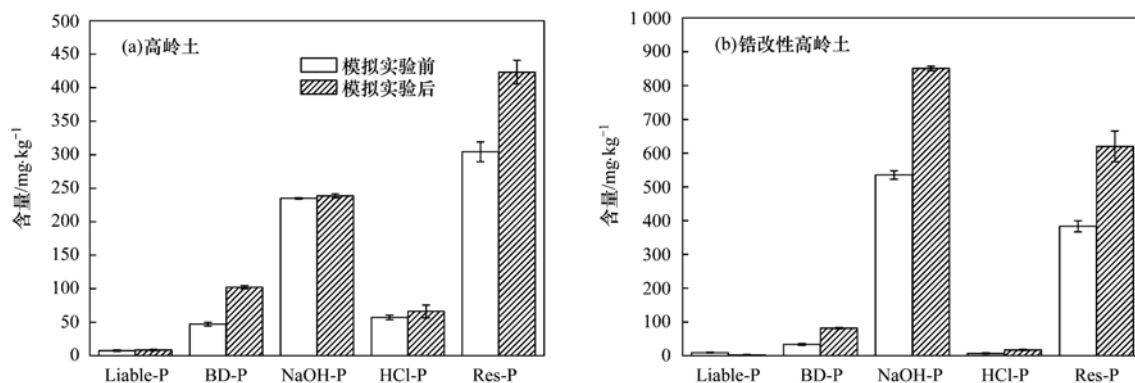


图 3 模拟实验前后高岭土和锆改性高岭土的磷形态分布特征

Fig. 3 Phosphorus fraction distribution characteristics of kaolin samples and zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

2.4 锆改性高岭土覆盖对底泥磷形态分布的影响

图 4 为无覆盖和锆改性高岭土覆盖作用下底泥的磷形态分布特征。从中可见,无覆盖和锆改性高岭土覆盖组底泥各形态磷中含量最多为 HCl-P(约占总提取态磷的 62% ~ 68%),其次为 BD-P(约占总

提取态磷的 16%) 和 NaOH-P(约占总提取态磷的 14% ~ 18%),而 Liable-P 和 Res-P 含量则很低(二者之和仅占总提取态磷的 2.0% ~ 2.9%)。锆改性高岭土覆盖组底泥的 BD-P 含量与对照组之间没有显著差异($P > 0.05$),而锆改性高岭土覆盖组底泥的

NaOH-P 和 HCl-P 含量与对照组之间则存在显著性差异 ($P < 0.05$)。与对照组相比, 锆改性高岭土覆盖组底泥的 NaOH-P 含量多了 $25.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而 HCl-P 含量则少了 $29.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

模拟实验刚开始时, 无覆盖和锆改性高岭土覆盖 2 种处理情况下的底泥总磷含量及磷形态分布是一样的。当模拟实验结束时, 无覆盖情况下底泥向上覆水释放出来了大量的磷 (图 2), 故该情况下底泥总磷含量与初始时刻相比必定下降。锆改性高岭土覆盖情况下, 覆盖层吸附了大量从底泥中释放出来的磷 (图 3), 故该情况下底泥总磷含量与初始时刻相比亦必定下降。通过对比分析模拟实验结束后对照组和覆盖组底泥各形态磷含量, 可以确定覆盖是否对底泥各形态磷的释放产生影响。对于底泥而言, BD-P 主要是指被铁和锰氧化物和氢氧化物表面的磷, 它对氧化还原电位非常敏感, 厌氧条件下很容易被释放出来^[31,32]。因此, 无覆盖和锆改性高岭土覆盖作用下底泥的 BD-P 含量与初始时刻相比必定下降。锆改性高岭土覆盖组底泥的 BD-P 含量与对照组之间没有显著差异 ($P > 0.05$) (图 4), 这说明锆改性高岭土覆盖对底泥 BD-P 的释放既没有促进作用, 亦没有抑制作用。

底泥 NaOH-P 主要是指被铝化合物所吸附的磷, 是属于相对稳定的磷形态, 较高的 pH 值条件下释放的风险较高^[31,32]。底泥 HCl-P 主要是指被钙和镁所固定的磷, 是属于相对稳定的磷形态, 较低的 pH 值条件下释放的风险较高^[31,32]。本研究对照组和覆盖组反应器中上覆水 pH 值位于 $7.14 \sim 7.98$, 故模拟实验初始时刻放入反应器的底泥 NaOH-P 和 HCl-P 很难被释放出来。与对照组相比, 锆改性高岭土覆盖组底泥的 NaOH-P 含量多了 $25.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 4), 这说明锆改性高岭土覆盖作用可以增加底泥 NaOH-P 含量。推测原因可能是: 锆改性高岭土覆盖作用下, 底泥 BD-P 被释放出来, 部分被释放出来的磷进入上覆水, 部分被释放出来的磷通过与铝之间的反应而重新沉积到底泥中, 从而使底泥 NaOH-P 含量增加。与对照组相比, 锆改性高岭土覆盖组底泥的 HCl-P 含量少了 $29.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (图 4), 无覆盖有利于底泥 HCl-P 的生成, 而锆改性高岭土覆盖反而不利于底泥 HCl-P 的生成。推测原因可能是: 无覆盖作用下, 底泥 BD-P 被释放出来, 部分被释放出来的磷进入上覆水, 部分被释放出来的磷则通过与钙和镁离子的反应而重新沉积到底泥中, 从而使底泥 HCl-P 含量增加; 锆改性高岭土覆

盖作用下, 水中钙和镁离子可以被覆盖材料所吸附, 降低了水中钙镁离子浓度, 从而使沉积到底泥中的 HCl-P 量减少。

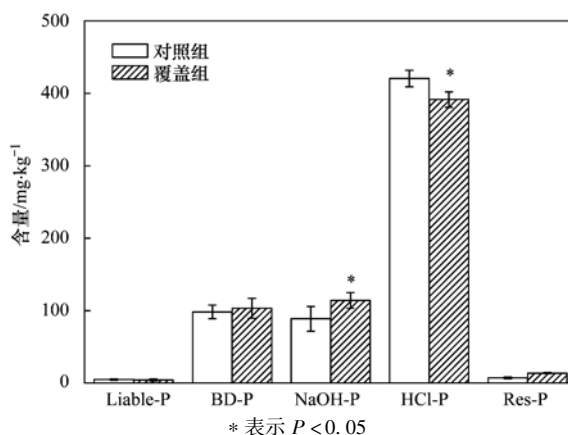


图 4 无覆盖和锆改性高岭土覆盖作用下底泥的磷形态分布特征
Fig. 4 Phosphorus fraction distribution characteristics of sediments in control and zirconium-modified kaolin capping columns

2.5 模拟实验前后锆改性高岭土对水中磷酸盐吸附作用的对比分析

图 5 为模拟实验前后锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附等温线。从中可见, 模拟实验后锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附能力明显低于模拟实验前锆改性高岭土的吸磷能力。这说明锆改性高岭土覆盖层固定了从底泥中释放出来的磷后, 覆盖材料的吸磷能力明显下降, 并进一步说明了模拟实验过程中锆改性高岭土覆盖层已经成功地固定了从底泥中释放出来的磷。采用 Langmuir 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型^[13]对图 5 实验数据进行拟合, 结果见表 1。从中可知, 模拟实验前后锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附平衡数据可以采

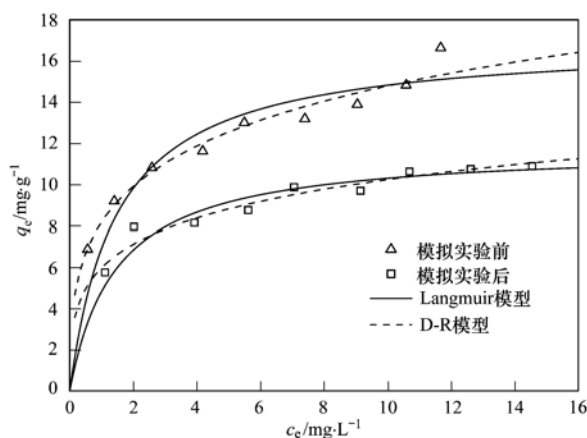


图 5 模拟实验前后锆改性高岭土对水中磷酸盐的吸附等温线
Fig. 5 Adsorption isotherms of phosphate from aqueous solution onto zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

用 Langmuir 和 D-R 模型加以描述. 根据 Langmuir 模型,模拟实验前后锆改性高岭土的最大磷酸盐单位吸附量分别为 $17.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $11.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这说明锆改性高岭土覆盖层固定了从底泥中释放出来的磷后,覆盖材料的最大磷单位吸附量下降. 平均吸附自由能(E)的大小可以识别吸附反应的类型. 当 E 值小于 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,反应为物理吸附;当 E 值大

于 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,反应为化学吸附^[33]. 计算得到的模拟实验前后锆改性高岭土的 E 值分别为 $15.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $16.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,远远大于 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这说明模拟实验前后锆改性高岭土吸附水中磷酸盐的反应均属于化学吸附. 这证实了锆改性高岭土与水中溶解性磷酸盐之间的反应机制主要为配位体交换并形成内配合物.

表 1 模拟实验前后锆改性高岭土吸附水中磷酸盐的等温吸附模型参数¹⁾

Table 1 Parameters of isotherm models for phosphate adsorption onto zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

吸附剂	Langmuir 等温吸附模型			D-R 等温吸附模型			
	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$			$\ln(q_e) = \ln(q_0) - K_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right]$			
	q_m / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_L / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	q_0 / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_D / $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	E / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
模拟实验前	17.0	0.683	0.978	42.1	0.002 10	15.4	0.979
模拟实验后	11.8	0.690	0.994	26.5	0.001 91	16.2	0.938

1) q_m 和 q_0 分别为根据 Langmuir 和 D-R 模型计算确定的吸附剂对吸附质的最大单位吸附量; c_e 为水中吸附质的平衡质量浓度; K_L 和 K_D 分别为 Langmuir 和 D-R 模型常数; T 为反应温度; R 为理想气体常数,为 $8.314\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; E 为平均吸附自由能,等于 $1/(2K_D)^{0.5}$

2.6 模拟实验前后锆改性高岭土的固相³¹P NMR 和 XPS 表征

图 6 为模拟实验前后锆改性高岭土的固相³¹P NMR 谱图. 由图 6(a)可见,模拟实验前锆改性高岭土的³¹P NMR 谱图中出现了 2 处比较明显的峰,它们的化学位移分别位于 -24.51 ppm 和 -10.19 ppm ,且前者的峰强度明显高于后者. 这说明本研究所制备的锆改性高岭土含一定量的磷,这与 2.3 节的发现是一致的. 由图 6(b)可见,模拟实验后锆改性高岭土的³¹P NMR 谱图中出现了 2 处比较明显的峰,它们的化学位移分别位于 -26.02 ppm 和 -5.67 ppm ,且前者的峰强度高于后者. 模拟实验后锆改性高岭土谱图中 -5.67 ppm 处峰强度和 -26.02 ppm 处峰强度之比,明显高于模拟实验前锆改性高岭土谱图中 -10.19 ppm 处峰强度和

-24.51 ppm 处峰强度之比(图 6). 这说明被吸附到锆改性高岭土表面上磷的化学位移主要位于 -5.67 ppm 处. 固相³¹P NMR 技术可以很好地用于确定矿物材料表面上所吸附的磷酸盐的化学环境. 磷酸盐外层配合物的化学环境与碱性磷酸盐的化学环境是类似的,它们的³¹P NMR 信号的化学位移位于 $0\sim10\text{ ppm}$ ^[34]. 磷酸盐表面沉淀物的³¹P NMR 信号的化学位移与磷酸铝矿物的化学位移是类似的,通常位于 $-11\sim-30\text{ ppm}$ ^[34]. 磷酸盐内配合物的³¹P NMR 信号的化学位移位于 $0\sim-11\text{ ppm}$ ^[34]. 这证实了锆改性高岭土覆盖层吸附从底泥中释放出来的磷酸盐的机制主要是配位体交换和形成内配合物.

图 7 为模拟实验前后锆改性高岭土的 Zr 3d XPS 窄带光谱. 从中可见,模拟实验前后 Zr 3d 5/2 峰和 Zr 3d 3/2 峰结合能位置存在明显的区别. 这

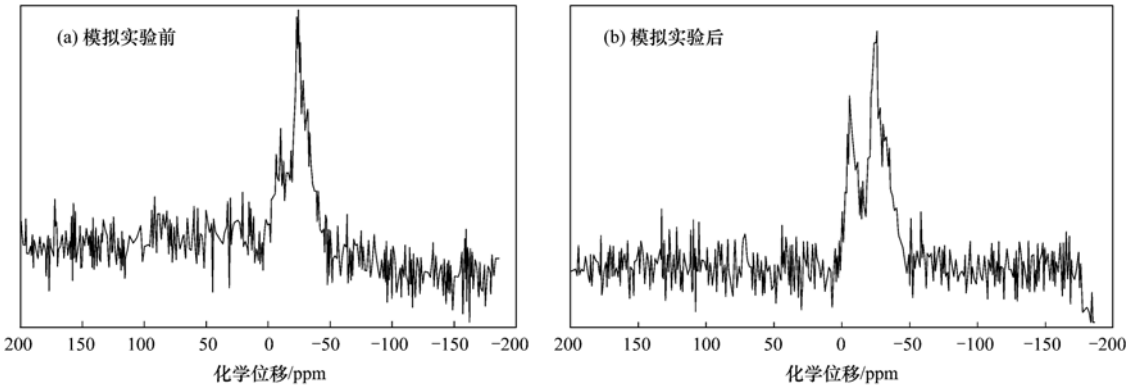


图 6 模拟实验前后锆改性高岭土的固相³¹P NMR 谱图

Fig. 6 Solid state ³¹P NMR spectra of zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

意味着锆改性高岭土中锆原子与从底泥中释放出来的物质发生了化学反应^[35]。这进一步证实了锆改

性高岭土覆盖层吸附从底泥中释放出来的磷酸盐的机制主要是配位体交换和形成内配合物。

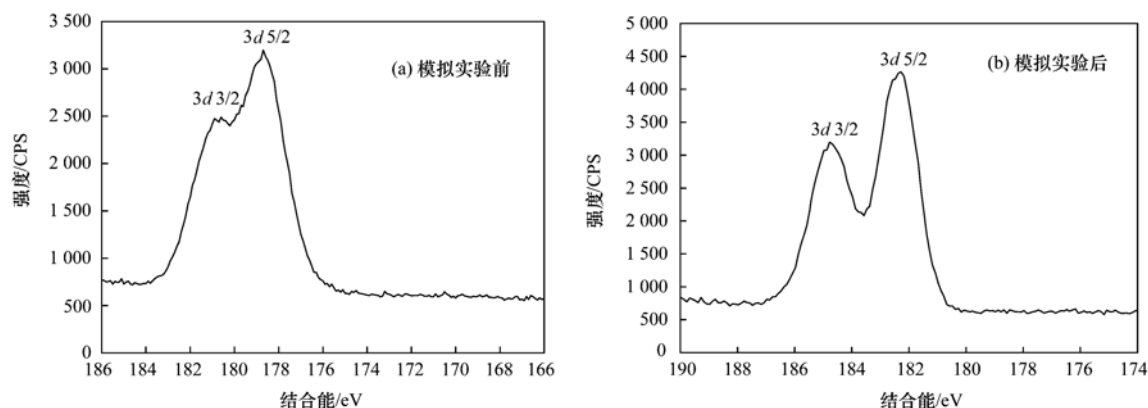


图7 模拟实验前后锆改性高岭土的 Zr 3d XPS 窄带光谱

Fig. 7 XPS spectra of Zr 3d for zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

上覆水的 pH 值为 7.14 ~ 7.98, 此时水中溶解性磷酸盐主要以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形式存在. 覆盖层和水中溶解性磷酸盐之间的配位体交换反应可以通过以下公式进行描述^[25]:

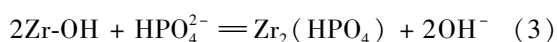
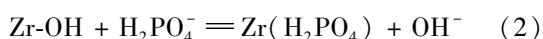


图8为模拟实验前后锆改性高岭土的 O 1s XPS 窄带光谱. 从中可见, 模拟实验前锆改性高岭土的 O 1s 光谱可以分解为3个峰, 它们的结合能分别为 530.22、531.51 和 532.63 eV, 分别对应于氧(Ⅰ)、氧(Ⅱ)和氧(Ⅲ)等三类不同氧的 O 1s 峰. 对于锆改性高岭土而言, 氧(Ⅰ)、氧(Ⅱ)和氧(Ⅲ)分别代表氧化物氧(O^{2-})、羟基基团氧($-\text{OH}$)和吸附水氧(H_2O). 按照同样的方法可将模拟实验后锆改性

高岭土的 O 1s 分解为3个峰, 它们的结合能分别为 530.45、531.74 和 532.78 eV, 分别对应于氧(Ⅰ)、氧(Ⅱ)和氧(Ⅲ)等三类不同氧的 O 1s 峰. 根据图8结果进一步计算得到模拟实验前后锆改性高岭土表面不同形式氧的比例, 结果见表2. 从中可见, 吸附磷酸盐后, 覆盖材料表面以氧(Ⅱ)和氧(Ⅲ)形式存在的氧百分比增加, 而以氧(Ⅰ)形式存在的氧百分比下降. Su 等^[36]研究发现, 与吸附磷酸盐前相比, 吸附磷酸盐后锆氧化物表面以羟基基团($-\text{OH}$)形式存在的氧百分比下降. 这与本研究的结果是不同的. 这可能是因为锆改性高岭土覆盖层不仅吸附了从底泥中释放出来的磷酸盐, 而且还可能吸附了从底泥中释放出来的天然性有机物等其它含氧物质. 这有待于进一步的研究.

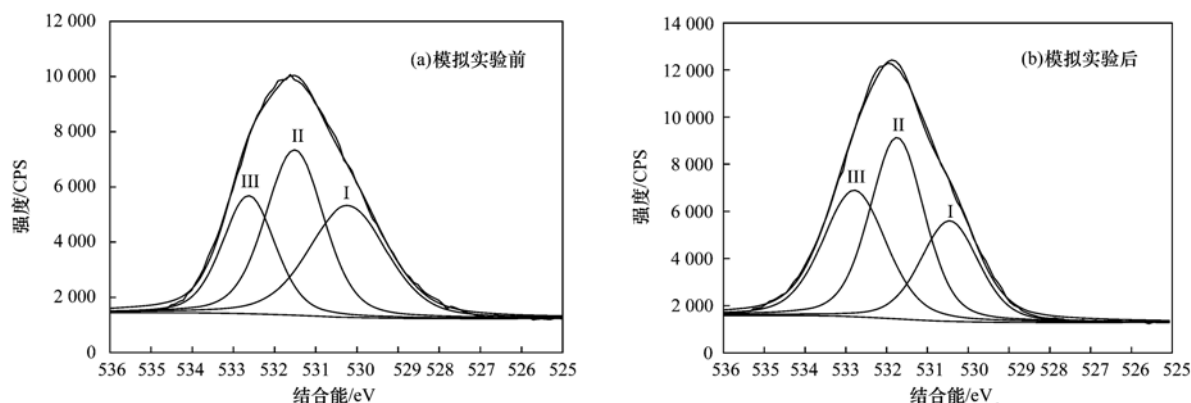


图8 模拟实验前后锆改性高岭土的 O 1s XPS 窄带光谱

Fig. 8 XPS spectra of O 1s for zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

2.7 高岭土和锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响规律

综合分析本研究实验结果发现: ①无覆盖情况

下, 处于厌氧状态的底泥会释放出溶解性磷酸盐磷进入上覆水中; ②高岭土覆盖作用下, 处于厌氧状态的底泥同样会释放出溶解性磷酸盐磷, 且大部分

磷会穿过覆盖层进入上覆水中,仅少量的磷被覆盖层所吸附,被高岭土覆盖层所吸附的磷中 29% 以不稳定的 BD-P 形式存在和 63% 的磷以稳定的 Res-P 形式存在;③锆改性高岭土覆盖作用下,处于厌氧状态的底泥同样释放出溶解性磷酸盐磷,且与无覆盖相比锆改性高岭土覆盖不会对底泥 BD-P 的释放

产生促进或抑制作用,绝大部分从底泥中释放出来的磷被锆改性高岭土所吸附,进入上覆水的磷非常少,被锆改性高岭土覆盖层所吸附的磷中绝大部分磷(90%)以较稳定的 NaOH-P 和稳定的 Res-P 形式存在,仅少量的磷以不稳定的 BD-P (8%) 形态存在.

表 2 模拟实验前后锆改性高岭土 O 1s XPS 光谱图的分峰拟合结果

Table 2 Fitting parameters of O 1s peak of zirconium-modified kaolin samples before and after microcosm incubation experiments

样品	峰	结合能/eV	半高宽	面积	百分比/%
模拟实验前锆改性高岭土	I	530.22	2.22	10 962.15	35.39
	II	531.51	1.67	12 172.03	39.29
	III	532.63	1.51	7 844.104	25.32
模拟实验后锆改性高岭土	I	530.45	1.68	8 715.98	24.65
	II	531.74	1.57	14 706.09	41.59
	III	532.78	1.83	11 935.43	33.76

目前,国内外研究和应用较多的底泥活性覆盖材料是镧改性黏土(Phoslock®) [37]. 溶解性镧离子对水中某些生物是有毒的 [38]. 应用 Phoslock® 控制河道、湖泊和水库等水体底泥磷释放存在的风险是:将 Phoslock® 投加到低碱度水体中后可能会导致水体中溶解性镧离子浓度的增加,从而可能增加水体的生态风险 [39]. 锆氧化物化学性质稳定、无毒且不溶于水 [21]. 高岭土是一种环境友好的天然矿物材料. 因此,由锆氧化物和高岭土进行复合而制备得到的锆改性高岭土预计是一种环境友好的底泥活性覆盖材料,预计应用前景较为广阔.

3 结论

(1)厌氧条件下,重污染河道底泥释放出大量的溶解性磷酸盐磷进入上覆水中,高岭土覆盖可以略微降低底泥磷向上覆水迁移的通量,而锆改性高岭土覆盖则可以极大降低底泥磷向上覆水体迁移的通量.

(2)被高岭土覆盖层所吸附的磷中 29% 以氧化还原敏感态磷(BD-P)形式存在和 63% 的磷以残渣态磷(Res-P)形式存在;被锆改性高岭土覆盖层所吸附的磷中绝大部分磷(90%)以 NaOH-P 和 Res-P 形式存在,厌氧状态下很难被重新释放出来进入上覆水体.

(3)与无覆盖相比,厌氧条件下锆改性高岭土覆盖不仅不会促进底泥 BD-P 的释放,而且还会促进底泥 NaOH-P 的形成.

(4)X 射线光电子能谱(XPS)和 ³¹P 核磁共振(NMR)技术分析证实了锆改性高岭土覆盖层吸附

水中磷酸盐的主要机制为配位体交换和形成内配合物.

参考文献:

[1] 梁培瑜,王烜,马芳冰. 水动力条件对水体富营养化的影响[J]. 湖泊科学, 2013, 25(4): 455-462.

[2] 钟继承,刘国锋,范成新,等. 湖泊底泥疏浚环境效应: I. 内源磷释放控制作用[J]. 湖泊科学, 2009, 21(1): 84-93.

[3] Wang C H, Gao S J, Pei Y S, *et al.* Use of drinking water treatment residuals to control the internal phosphorus loading from lake sediments: Laboratory scale investigation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225: 93-99.

[4] Zhang Y, He F, Xia S B, *et al.* Adsorption of sediment phosphorus by porous ceramic filter media coated with nano-titanium dioxide film [J]. Ecological Engineering, 2014, 64: 186-192.

[5] 余居华,钟继承,张银龙,等. 湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究[J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3368-3375.

[6] Jing L D, Liu X L, Bai S, *et al.* Effects of sediment dredging on internal phosphorus: A comparative field study focused on iron and phosphorus forms in sediments[J]. Ecological Engineering, 2015, 82: 267-271.

[7] Yamada T M, Sueitt A P E, Beraldo D A S, *et al.* Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments[J]. Water Research, 2012, 46(19): 6463-6475.

[8] 郑苗壮,卢少勇,金相灿,等. 温度对钝化剂抑制滇池底泥磷释放的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2465-2469.

[9] 孙傅,曾思育,陈吉宁. 富营养化湖泊底泥污染控制技术评估[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(8): 61-64.

[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] 李静,朱广伟,张晓松,等. 锁磷剂及覆盖技术对长广溪不

- 同污染类型河段底泥磷释放的控制效果[J]. 环境化学, 2015, **34**(2): 358-366.
- [12] 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): 880-884.
- [13] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4266-4274.
- [14] 杨孟娟, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铅改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥氮磷释放研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(12): 2460-2470.
- [15] 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**(11): 1759-1771.
- [16] Lin J W, Zhan Y H, Zhu Z L. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(3): 638-646.
- [17] 孔明, 尹洪斌, 吴建颖, 等. 凹凸棒黏土覆盖对沉积物磷赋存形态的影响[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2192-2199.
- [18] Yin H B, Kong M. Reduction of sediment internal P-loading from eutrophic lakes using thermally modified calcium-rich attapulgite-based thin-layer cap [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **151**: 178-185.
- [19] Spears B M, Meis S, Anderson A, *et al.* Comparison of phosphorus (P) removal properties of materials proposed for the control of sediment p release in UK lakes [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **442**: 103-110.
- [20] 李安定, 张义, 周北海, 等. 富营养化湖泊沉积物磷原位控制技术[J]. 水生生物学报, 2014, **38**(2): 370-374.
- [21] Cui H, Li Q, Gao S A, *et al.* Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(4): 1418-1427.
- [22] Liu H L, Sun X F, Yin C Q, *et al.* Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2-3): 616-622.
- [23] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, *et al.* Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **297**(2): 426-433.
- [24] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 铅改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(11): 2023-2031.
- [25] 王虹, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铅改性高岭土原位改良技术控制重污染河道底泥磷释放效果[J]. 环境科学, 2015, **36**(10): 3720-3729.
- [26] 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*, 2006, **273**(1-3): 109-116.
- [27] 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.
- [28] Jiang X, Jin X C, Yao Y, *et al.* Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China [J]. *Water Research*, 2008, **42**(8-9): 2251-2259.
- [29] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al.* Assessing the mode of action of Phoslock® in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK) [J]. *Water Research*, 2013, **47**(13): 4460-4473.
- [30] 翟由涛, 杭小帅, 干方群. 改性高岭土对废水中磷的吸附性能及机理研究[J]. 土壤, 2012, **44**(1): 55-61.
- [31] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [32] Wang C H, Liang J C, Pei Y S, *et al.* A method for determining the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **60**: 421-427.
- [33] D'Arcy M, Weiss D, Bluck M, *et al.* Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ bi-composite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **364**(1): 205-212.
- [34] Li W, Pierre-Louis A, Kwon K D, *et al.* Molecular level investigations of phosphate sorption on corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) by ^{31}P solid state NMR, ATR-FTIR and quantum chemical calculation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **107**: 252-266.
- [35] Wen Z P, Zhang Y L, Dai C M. Removal of phosphate from aqueous solution using nanoscale zerovalent iron (nZVI) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **457**: 433-440.
- [36] 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.
- [37] Zamparas M, Zacharias I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **496**: 551-562.
- [38] Lüring M, Tolman Y. Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna* [J]. *Water Research*, 2010, **44**(1): 309-319.
- [39] Spears B M, Lüring M, Yasseri S, *et al.* Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock®) application: An analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes [J]. *Water Research*, 2013, **47**(15): 5930-5942.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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