



ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- ■出版科学出版社



2019

Vol.40 No.3 第40卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第40卷 第3期 2019年3月15日

目 次



静止和水动力扰动状态下锆改性沸石添加对河道底泥 磷迁移转化的影响

俞阳、林建伟*, 詹艳慧*, 何思琪, 吴小龙, 王艳, 赵钰颖, 林莹, 刘鹏茜 (上海海洋大学海洋生态与环境学院,上海 201306)

摘要:通过底泥培养实验,并采用磷形态分级提取方法对底泥进行分析,研究了静止和水动力扰动这2种状态下锆改性沸石 添加对不同深度处底泥中磷迁移和形态转化的影响. 结果表明, 无论是在静止还是在水动力扰动状态下, 锆改性沸石添加均 不仅降低了上覆水中溶解态活性磷(SRP)质量浓度, 而且降低了不同深度处间隙水中 SRP 的质量浓度, 并且还降低了底泥-上覆水界面 SRP 扩散通量. 此外, 当不存在和存在水动力扰动作用时, 向表层底泥(0~10 mm) 中添加锆改性沸石, 不仅促 使添加层中氧化还原敏感态磷(BD-P)和盐酸提取态磷(HCl-P)向金属氧化物结合态磷(NaOH-rP)和残渣态磷(Res-P)极大转 变, 降低了添加层中潜在可移动态磷(Mobile-P) 含量, 而且还降低了添加层下方底泥(10 ~ 20 mm) 中 Mobile-P 含量. 与静止 状态相比, 水动力扰动状态下锆改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响规律存在一定的差异. 水动力扰动虽然可以增 强锆改性沸石添加对表层底泥间隙水中 SRP 的钝化效果, 以及对底泥-上覆水界面 SRP 扩散通量的削减效应, 但是却会略微 降低锆改性沸石添加控制底泥中磷向上覆水体中释放的效率.表层底泥中潜在可移动态磷含量、不同深度处间隙水中 SRP 的质量浓度以及底泥-水界面 SRP 扩散通量的下降,对于锆改性沸石改良技术控制底泥磷向上覆水体释放至关重要.以上结 果说明, 无论是在静止还是在水动力扰动状态下, 锆改性沸石添加均可以有效地控制河道底泥中磷向上覆水体的释放...

关键词:水动力扰动;静止;河道底泥;锆改性沸石;磷迁移转化;调控;影响

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1337-10 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201806230

Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance **Conditions**

YU Yang, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui*, HE Si-qi, WU Xiao-long, WANG Yan, ZHAO Yu-ying, LIN Ying, LIU Peng-xi

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

Abstract: In this study, the effect of the addition of zirconium-modified zeolite (ZrMZ) on the migration and transformation of phosphorus (P) in river sediments under static and hydrodynamic disturbance conditions was studied using sediment core incubation experiments. Results showed that, whether under static or hydrodynamic disturbance condition, the ZrMZ amendment suppressed the release of SRP from sediments into the overlying water. Furthermore, the addition of ZrMZ to the upper sediment (0-10 mm) not only resulted in the decrease of the dissoluble reactive P (SRP) concentration in the overlying water at a depth of 0-30 mm, but also led to the decrease of the diffusion flux of SRP from the pore water to the overlying water across the sediment-water interface (SWI). In addition, the ZrMZ amendment induced the transformation of the redox-sensitive P (BD-P) and HCl extractable P (HCl-P) into the metal oxide-bound P (NaOH-rP) and residual P (Res-P), thus resulting in the reduction of mobile P (sum of NH₄Cl extractable P and BD-P) in the top 10 mm of sediment. In addition, the addition of ZrMZ into the top 10 mm of sediment resulted in reduction of the content of mobile P in 10-20 mm of sediment. Furthermore, the effect of ZrMZ addition on the migration and transformation of P in sediments under hydrodynamic disturbance condition had a certain difference from that under static condition. The presence of hydrodynamic disturbance enhanced the immobilization efficiency of SRP in the pore water at a depth of 0-20 mm by the ZrMZ amendment, and also increased the reduction efficiency of the SRP diffusion flux from the pore water to the overlying water across the SWI by the ZrMZ amendment. However, the efficiency of the control of SRP release from sediments to the overlying water by the ZrMZ amendment was slightly reduced by the hydrodynamic disturbance. The reductions of mobile P in the top sediment, SRP in the pore water as well as the diffusion flux of SRP from the pore water to the overlying water across the SWI played a key role in the control of SRP release from sediments to the overlying water by the ZrMZ amendment. Results of this work indicate that ZrMZ is a very promising amendment for the control of SRP release from river sediments under static and hydrodynamic disturbance conditions.

Key words: hydrodynamic disturbance; static; river sediment; zirconium-modified zeolite; phosphorus migration and transformation; regulation; effect

收稿日期: 2018-06-28; 修订日期: 2018-08-12

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

目;上海海洋大学本研一体化教学团队项目

作者简介: 俞阳(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水域生态环境修复理论与技术, E-mail:839840632@ qq. com

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

随着我国黑臭河道治理工作的推进,河道富营养化问题将逐渐凸现出来.磷作为浮游生物生长的关键营养物质,它的浓度水平过高是造成地表水体富营养化的主要因素之一^[1~3].因此,控制上覆水中磷浓度有助于控制河道富营养化的发生.而当外源磷得到有效控制之后,控制底泥内源磷的释放是降低河道上覆水中磷浓度的重要手段^[4].

迄今为止,国内外研究人员已经开发了许多技术用于控制地表水体底泥内源磷的释放,包括底泥疏浚^[4]、铝盐钝化^[5]、曝气供氧^[6]、底泥覆盖^[7]和底泥改良^[8~14]等技术.其中,底泥改良技术即将固态钝化剂直接添加进底泥中,不仅可以增强底泥对水中磷的吸附能力,而且可以降低底泥中磷向上覆水体的释放风险,近年来受到学者们的广泛青睐.目前,国内外研究者已经对镧改性膨润土^[8]、饮用水处理厂铁铝泥^[9~10]、热处理凹凸棒土^[11]和锆改性沸石^[12~14]等固态钝磷剂开展了一定的有益探索.

锆改性沸石,即通过将水合氧化锆负载到天然 沸石上而制备得到, 对水中磷酸盐的吸附能力良 好[15]. 故利用锆改性沸石作为底泥改良剂应用于 控制地表水体内源磷释放的前景, 预计广阔. 先前 的研究[12~14]已经初步考察了锆改性沸石添加对底 泥磷吸附特征、赋存形态、生物可利用性以及释放 特性等的影响. 但是, 目前国内外已开展的关于锆 改性沸石研究均把底泥当作了理化性质完全均一的 介质, 因而并没有很好诠释锆改性沸石添加对不同 深度处底泥中磷迁移转化的影响规律. 另外, 以往 的研究已经发现[16~21],由风浪扰动和水流流动等 引发的水动力扰动作用, 可引起底泥的再悬浮, 进 而可对底泥磷迁移转化的过程产生显著的影响. 因 此,水动力扰动下底泥中磷的迁移转化过程很可能 是不同于静止状态下的过程. 将锆改性沸石添加进 底泥中后, 水动力扰动不仅可引起底泥的再悬浮, 而且可引起锆改性沸石的再悬浮, 进而可能会对锆 改性沸石添加作用下底泥中磷的迁移转化过程产生 影响. 所以, 分别揭示静止和水动力扰动状态下锆 改性沸石添加对不同深度处底泥中磷迁移转化的影 响规律,有助于确定锆改性沸石添加对河道底泥磷 释放的控制效果,因而对于应用锆改性沸石改良技 术控制河道底泥磷释放而言,是非常重要的.

为此,本文以河道底泥为研究对象,采用微宇宙模拟实验,用搅拌的方式模拟河道的水动力扰动作用,分别考察静止和水动力扰动状态下锆改性沸石添加对上覆水和不同深度处间隙水中溶解态活性磷(SRP)的影响,锆改性沸石添加对底泥-上覆水界面磷扩散通量的影响,以及锆改性沸石添加对不同

深度处底泥中磷赋存形态的影响,最终揭示静止和 水动力扰动条件下锆改性沸石添加对河道底泥磷迁 移转化的影响规律,以期为应用锆改性沸石作为改 良剂控制河道内源磷释放提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料

本实验所采用的底泥于2018年3月23日采自 上海海洋大学校园河道,底泥依次过50目和100 目筛, 筛除杂质并充分混匀后低温保存, 备用. 实 验所用的沸石产自浙江省缙云县某矿山, 过 200 目 筛后备用. 天然沸石的 X 射线衍射(XRD)图谱见 文献[13]. 经 XRD 分析表明, 该天然沸石中斜发 沸石、丝光沸石和石英的质量分数分别为52%、 16% 和 32% [13]. 实验所用到的 ZrOCl, ·8H, O、HCl、 $\rm NaOH$, $\rm NH_4Cl$, $\rm NaHCO_3$, $\rm Na_2SO_4$, $\rm NaCl$, $\rm CaCl_2$ 和 H,SO4 等化学试剂均由中国国药集团化学试剂有限 公司生产,均为分析纯. 本实验所用锆改性沸石的 制备步骤为:称取10g粉末天然沸石(粒径为小于 0.075 mm) 置于 500 mL 的锥形瓶中, 依次加入 2 g ZrOCl,·8H,O和50mL去离子水,再将该锥形瓶平 稳放置于磁力搅拌器上搅拌, 采用 1 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液滴定, 直至混合液的 pH 值调到 7.5, 振 荡反应1h后再静置16h;接着采用离心分离和去 离子水清洗的方式离心、清洗材料 5 次后放入 105℃烘箱进行烘干,最后将烘干后的固体材料破 碎、研磨,过200目筛后收集到自封袋中,备用.

1.2 方法

1.2.1 锆改性沸石表征

错改性沸石的化学元素含量采用日本岛津公司制造的型号为 XRF-1800 的 X 射线荧光光谱仪(XRF)进行测量.

1.2.2 底泥培养实验

本实验分为 2 个阶段. 第 1 个阶段为实验准备阶段. 首 先, 配 制 含 10 $\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ NaCl、1 $\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ CaCl₂ 和 1 $\mathrm{mmol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ NaHCO₃ 的溶液,并将该溶液 pH 值调至 7.5 后作为本实验的上覆水. 其次,取 4 个圆形有机玻璃容器 ($d=8.5~\mathrm{cm}$, $h=40~\mathrm{cm}$)作为底泥培养实验的装置,每两个容器为一组,分别为对照组和添加组;对照组两个容器中分别加入 5 cm 高的底泥,而添加组两个容器中分别加入 5 cm 高的底泥,而添加组两个容器中首先加入 4 cm 高的底泥,再加入 1 cm 高的锆改性沸石改良底泥(锆改性沸石与底泥的质量比为 7.5%,以干质量计). 然后,分别向反应器中缓缓加入配置好的上覆水1 500 mL (上覆水高度约为 27 cm),加水过程中避免底泥发生悬浮.

底泥柱准备好后马上进入第2阶段,即底泥培 养阶段. 为使底泥发生再悬浮, 本研究采用恒速搅 拌机对对照组中1个反应器和添加组中1个反应器 的上覆水进行间歇扰动. 搅拌器的螺旋桨置于水面 以下 0.5 cm 处(距离底泥界面约为 26.5 cm), 搅拌 速度为 200 r·min⁻¹, 每次搅拌时间为 100 min, 每 次搅拌结束后静置 72 h, 本次实验共搅拌 6 次. 实 验期间,每间隔一定的时间测量4个反应器中上覆 水的溶解氧(DO)质量浓度和 pH 值,并采集底泥-水界面以上 10 mm 处上覆水 50 mL, 经过 0.45 μm 滤膜过滤后,采用钼锑抗比色法测定其溶解性活性 磷(SRP)质量浓度,同时采集一定体积的水样,并 采用过滤法[3] 测定其悬浮物(SS)质量浓度. 每次 采样后, 均补充等量的上覆水溶液.

底泥培养实验结束后, 倒去上覆水, 以1 cm 的 厚度将底泥分为5层,并分层取出;然后将取出的 湿底泥依次放入离心机离心,得到间隙水和底泥样 品;接着采用 0.45 µm 滤膜过滤和钼锑抗比色法测 定间隙水中 SRP 质量浓度,采用重量法测定底泥样 品的含水率. 最后, 将获得的底泥样品分别放入自 封袋中低温保存,备用.

根据连续化学提取法[22~24]依次测定底泥中弱 吸附态磷(NH₄Cl-P)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、 金属氧化物结合态磷(NaOH-rP)、盐酸提取态磷 (HCl-P)和残渣态磷(Res-P)含量. 实验的具体步 骤如下:①首先,分别称取1g湿底泥放入离心管 中, 再对应移入1 mol·L⁻¹的 NH₄Cl 溶液 25 mL, 接 着放入水浴振荡器中反应 2 h(25℃, 200 r·min⁻¹), 反应后离心, 收集上清液并测定磷质量浓度 (NH₄Cl-P); ②向上一步反应后的残渣中对应移入 0.11 mol·L⁻¹ NHCO₃ 和 0.11 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₄ 混 合液(保险粉)25 mL, 再放入水浴振荡器中反应1 h (40℃, 200 r·min⁻¹), 反应后离心, 收集上清液, 静置 24 h 待剩余保险粉氧化后以 0.45 μm 滤膜过 滤上清液,测定磷质量浓度(BD-P);③向上一步提 取残渣中加入1 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液 25 mL, 再放 入水浴振荡器中反应 16 h(25℃, 200 r·min⁻¹), 反 应结束后离心, 收集上清液并测定磷质量浓度 (NaOH-rP); ④ 向上一步反应后的残渣中对应移入 0.5 mol·L⁻¹的 HCl 溶液 25 mL, 再放入水浴振荡器 反应 16 h(25℃, 200 r·min⁻¹), 反应后离心, 收集 上清液并测定磷质量浓度(HCl-P); ⑤向上一步反 应后残渣中对应移入 1 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液 25 mL, 再放入烘箱, 85℃反应1h, 反应结束离心, 收 集上清液并测定磷质量浓度(Res-P). 上述 5 步所 得反应液,均用钼锑抗比色法测定磷质量浓度.

1.2.3 数据处理

根据底泥培养实验中上覆水中磷质量浓度的变 化、底泥磷向上覆水的平均释放速率Img·(m²·d)⁻¹]基于公式(1)进行计算^[25]:

$$J = \frac{V(c_t - c_0)}{A \cdot t} \tag{1}$$

式中, V 是上覆水体积(L); t 是底泥培养实验进行 的时间(d); c, 和 c0 分别是培养实验 t 时刻和初始 时刻上覆水中磷的质量浓度 $(mg \cdot L^{-1})$; A 是底泥-上覆水界面面积(m²).

根据培养实验底泥上覆水和间隙水中磷的质量 浓度,底泥-水界面磷扩散通量 $[F, mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}]$ 基于 Fick 第一定律 [公式(2)~(4)]估算得 到[26~28]。

$$F = -\varphi D_{s} \frac{\partial c}{\partial Z} \Big|_{Z=0} \tag{2}$$

式中, φ 为底泥孔隙度, 本实验中 φ 取值为 0.8; D_{α} 为底泥磷扩散系数 $(cm^2 \cdot s^{-1})$,可根据公式(3)和 (4)计算确定; $\frac{\partial c}{\partial Z}\Big|_{Z=0}$ 为底泥-水界面处磷的质量浓 度梯度[mg·(L·cm)⁻¹],本实验即利用底泥间隙水 与上覆水质量浓度差除以 1 cm 得到.

$$D_{s} = \varphi D_{0} \quad (\varphi \leq 0.7)$$

$$D_{s} = \varphi^{2} D_{0} \quad (\varphi > 0.7)$$

$$(3)$$

$$D_0 = \varphi^2 D_0 \quad (\varphi > 0.7) \tag{4}$$

式中, D_0 为理想稀释溶液中离子的扩散系数(cm^2 · s^{-1}), 本研究中 D_0 取 7.0 × 10^{-6} cm²· s^{-1} [29].

根据搅拌前后上覆水中悬浮物质量浓度,底泥 侵蚀深度(L, mm)可根据公式(5)计算确定^[3]:

$$L = \frac{M}{(1 - \gamma)\rho} \times 10^{-3} \tag{5}$$

式中, L 是底泥侵蚀深度(mm); M 是上覆水中悬浮 物量 $(g \cdot m^{-2}); \gamma$ 是表层底泥的含水率 $(\%); \rho$ 是 表层底泥的湿密度(g·cm⁻³).

2 结果与讨论

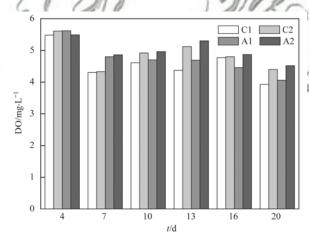
2.1 锆改性沸石理化性质

锆改性沸石所含 C、O、Na、Mg、Al、Si、K、 Ca、Fe 和 Zr 这 10 种化学元素的质量分数分别为 5. 67%, 48. 56%, 1. 84%, 0. 19%, 6. 18%, 28.19%、1.39%、1.28%、1.03%和5.67%. 天然 沸石不含 Zr, 而本研究所制备的锆改性沸石则含 5.67%的 Zr. 这说明采用本研究所用的方法已经成 功地将 Zr 结合进锆改性沸石中.

2.2 上覆水 DO 浓度和 pH 值变化

底泥培养期间反应器上覆水的 DO 浓度和 pH 值变化分别见图 1 和图 2. 从图 1 可见, 无论是对

照组还是添加组,无论是在静止状态还是在扰动状 态下, 上覆水中 DO 质量浓度均大于 3.90 mg·L⁻¹. 这说明本研究各种反应器中上覆水均处于好氧状 态. 由图1还可见, 当底泥培养的时间较短时(4~ 7 d),在静止和扰动这2种状态下对照组或添加组 上覆水中的 DO 质量浓度差异不大. 此外, 当底泥 培养的时间较长时(10~20 d), 扰动状态下添加组 上覆水 DO 质量浓度均略微高于静止状态下的 DO 质量浓度, 而对于对照组而言, 除第16 d外, 扰动 状态下上覆水 DO 质量浓度略微高于静止状态下的 DO 质量浓度. 由此可见, 当底泥培养时间较长时, 水动力扰动倾向于略微增加上覆水的 DO 质量浓 度. 由图 2 可见,底泥培养期间各种反应器中上覆 水的 pH 值差异不大, 均处于略微偏碱性的范围. 底泥培养期间静止和水动力扰动状态下上覆水中悬 浮物平均质量浓度分别为1197 mg·L-1和1678 mg·L-1. 进一步计算确定的水动力扰动下对照组和 添加组中底泥的模拟期间平均侵蚀深度分别为 2.7 和 3.8 mm. 这说明, 本研究所采用的水动力扰动, 主要是对距离底泥-水界面5 mm 以内的表层底泥产 生扰动.



C1:无添加,静止; C2:无添加,扰动; A1:添加,静止; A2:添加,扰动,下同

图 1 底泥培养期间上覆水 DO 质量浓度的变化

Fig. 1 Change in DO concentration in overlying water during sediment incubation period

2.3 上覆水 SRP 浓度的变化

对于富营养化水体而言, SRP 可以被浮游生物直接利用, 而总磷(TP)则不能完全被利用^[30]. 因此, 本研究重点讨论静止和扰动这 2 种状态下锆改性沸石添加对上覆水中 SRP 质量浓度的影响. 图 3 为静止和扰动状态下对照组和添加组上覆水中 SRP 质量浓度的变化规律. 从中可见, 无论是扰动还是锆改性沸石添加, 均显著地改变了上覆水中 SRP 质量浓度的变化. 对于处于静止状态的对照组而言,

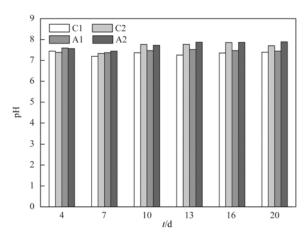


图 2 底泥培养期间上覆水 pH 值的变化

Fig. 2 Change in pH value of overlying water during sediment incubation period

底泥培养期间上覆水中 SRP 质量浓度呈明显上升 趋势, 当培养时间由 0 增加到 20 d 时, SRP 质量浓 度除第7d出现波动外,逐渐由0增加到0.112 mg·L-1. 而对于处于扰动状态的对照组而言, 上覆 水中 SRP 质量浓度则首先呈上升趋势, 当培养实时 间为 10 d 时 SRP 质量浓度达到最大值 (0.061 mg·L-1),而后下降并达到平衡.此外,当底泥培 养时间较短时(7~10 d), 扰动状态下上覆水中 SRP 质量浓度高于静止状态下的 SRP 质量浓度;而 当底泥培养时间较长时(13~20 d), 扰动状态下上 覆水中 SRP 质量浓度则明显低于静止状态下的 SRP 质量浓度. 以上结果说明了, 无论是静止还是 扰动状态下, 本研究所用底泥均可以向上覆水中释 放 SRP, 并且水动力扰动显著地改变了底泥与上覆 水之间 SRP 的交换行为. 就本研究而言, 底泥经过 多次间歇扰动后,上覆水中 SRP 质量浓度明显降 低,这种情况下扰动抑制了底泥中磷向上覆水体的 迁移. 这一研究结果与李大鹏等[31]、费忠民等[32]

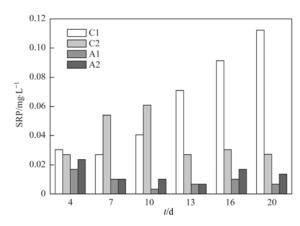


图 3 静止和扰动状态下对照组和添加组上覆水中 SRP 质量浓度的变化

Fig. 3 Change in SRP concentration of overlying water in control and amendment columns under static and disturbed conditions

和丁艳青等^[33]得到的结果是类似的.水动力扰动对底泥磷迁移转化的影响规律非常复杂.一方面,当底泥受到扰动而发生再悬浮时,间隙水中 SRP 大量释放,导致上覆水中 SRP 浓度迅速增加;另一方面,扰动加速复氧过程,增加了水体的 DO 浓度(图1),原本悬浮物中处于还原态的铁锰氧化物会被氧化,转化为对磷吸附能力较强的氧化态铁锰氧化物,增强了悬浮物对上覆水 SRP 的吸附并随着重力作用沉降入底泥中^[31~35].本研究中,经过多次间隙扰动后,被悬浮物所吸附的上覆水中 SRP 量显然会大于从间隙水释放出来的 SRP 量,从而导致扰动后上覆水中 SRP 质量浓度明显下降.

从图3还可以看出,在静止状态下, 锆改性沸 石添加组上覆水中 SRP 质量浓度(0.003~0.017 mg·L⁻¹)明显低于对照组(0.027~0.112 mg·L⁻¹), 削减率为44%~94%. 这说明, 静止状态下锆改性 沸石添加可以极大地降低底泥中磷向上覆水体的释 放. 另外, 在扰动状态下, 锆改性沸石添加组上覆 水中 SRP 质量浓度(0.007~0.024 mg·L-1)同样明 显小于对照组(0.027~0.061 mg·L-1), 削减率为 13%~83%. 这说明扰动状态下锆改性沸石添加同 样可以显著地降低底泥中磷向上覆水体的迁移. 此 外,对于添加组反应器,当培养时间为4、10、16 和 20 d 时, 扰动状态下上覆水中 SRP 质量浓度高 于静止状态下的 SRP 质量浓度. 这说明, 扰动降低 了锆改性沸石添加控制底泥磷向上覆水体释放的效 率. 需要特别指出的是, 尽管扰动对锆改性沸石添 加控制底泥磷释放的效果产生一定的负面影响,但 是扰动状态下锆改性沸石添加仍然可以使上覆水中 SRP浓度处于很低的水平.

根据公式(1)计算得到的底泥中向上覆水体释放的平均速率(*J*),详见图 4. 从中可见,无论是静止还是扰动状态下,锆改性沸石添加均可以显著降低底泥中磷向上覆水体释放的速率.这个结论与根据图 1 所获得的结果是一致的.

2.4 锆改性沸石对间隙水 SRP 浓度的影响

间隙水是底泥-水界面磷交换的重要媒介. 因此,揭示锆改性沸石添加对间隙水中磷浓度的影响,有助于阐明锆改性沸石改良技术控制底泥磷释放的机制. 图 5 为底泥培养实验结束后锆改性沸石添加对不同深度处间隙水中 SRP 浓度的影响. 从中可见,对照组反应器中不同深度处底泥均会向间隙水中释放出一定数量的磷,并且间隙水中磷浓度随着深度的增加而增加. 底泥中 O_2 的渗透深度一般较小,通常小于 $10~\text{mm}^{[36]}$. 而本研究培养实验中底泥的厚度约为 50~mm,因此模拟实验中大部分底泥

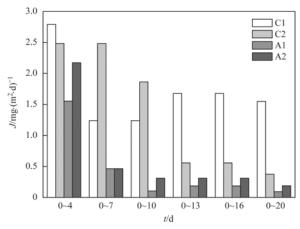


图 4 静止和扰动状态下对照组和添加组底泥中 向上覆水体释放的平均速率

Fig. 4 Average flux of SRP from sediments to the overlying water in control and amendment columns under static and disturbed conditions

处于缺氧状态. 在缺氧条件下底泥中磷释放的机制 主要是:底泥中三价铁的氧化物或氢氧化物被还原 为二价铁的氧化物或氢氧化铁, 而被二价铁氧化物 或氢氧化物所吸附的磷, 很容易被释放出来进人间 隙水中[36~38]. 越深处底泥的氧化还原电位预计更 低,这可能导致更多的磷通过三价铁的氧化物或氢 氧化物的溶解而被释放进入间隙水中, 从而导致间 隙水中 SRP 质量浓度随着深度的增加而增加(图 5). 另外, 扰动降低了对照组反应器表层底泥间隙 水(0~20 mm)中 SRP 质量浓度. 间隙水中存在的 Fe2+对氧化还原条件的改变极为敏感. 在水动力扰 动下底泥 O,渗透深度的增加,这就使得 0~20 mm 处的氧化还原电位增加, 使得 Fe2+ 向 Fe3+转化, 进 而通过形成铁磷化合物的形式降低了间隙水中 SRP 质量浓度[39]. 有趣的是, 扰动非但不会降低对照组 反应器中深度为 20~50 mm 处间隙水的 SRP 质量

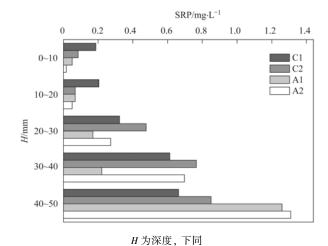


图 5 静止和扰动条件下锆改性沸石添加对间隙水中 SRP 质量浓度的影响

Fig. 5 Effect of zirconium-modified zeolite addition on SRP concentration of pore water

浓度,反而增加了其 SRP 质量浓度.原因有待进一步探讨.

从图 5 还可见,无论是在静止还是在扰动状态下,锆改性沸石添加均降低了深度范围为 0~40 mm 间隙水中 SRP 的浓度.在静止条件下,深度为 0~10、10~20、20~30 和 30~40 mm 处间隙水中 SRP 浓度分别下降了 73%、67%、47% 和 64%,而 在扰动条件下,SRP 浓度分别下降了 80%、25%、43% 和 9%.这意味着,无论是在静止还是在扰动状态下,锆改性沸石添加均可以有效地抑制底泥中磷向间隙水的释放.原因可能是:锆改性沸石对水中 SRP 具有良好的吸附能力[15],从底泥中释放进入间隙水中 SRP 会被锆改性沸石所吸附,从而导致 间隙水中 SRP 浓度的下降.

进一步对比分析静止和扰动 2 种状态下添加组间隙水中 SRP 质量浓度发现, 扰动状态下添加组深度为 0~10 mm 和 10~20 mm 处间隙水中 SRP 质量浓度,与静止状态相比分别低 67% 和 25%. 这说明, 扰动增强了锆改性沸石添加对间隙水中 SRP 的钝化效果. 原因可能是:一方面, 扰动提高了表层间隙水的氧化还原电位, 促使 Fe²+向 Fe³+转化, 进而通过形成铁磷化合物的形式降低了间隙水中的SRP 质量浓度^[39]; 另一方面, 扰动增加了锆改性沸石与间隙水中 SRP 之间的接触机会, 促进了锆改性沸石对间隙水中 SRP 的吸附.

特别需要指出的是,向表层底泥(0~10 mm)添加锆改性沸石后,深度为0~20 mm 处间隙水中 SRP 质量浓度处于较低的水平(静止状态:0.051~0.068 mg·L⁻¹;扰动状态:0.017~0.051 mg·L⁻¹). Wang 等发现^[40],将镧改性膨润土覆盖到底泥上方会后,底泥-水界面下方形成了一个间隙水中 SRP浓度非常低的"静态层",而"静态层"的形成是镧改性膨润土活性覆盖控制底泥磷释放的关键因素. 因此,笔者认为,将锆改性沸石添加进表层底泥中后所形成的间隙水中 SRP浓度较低的"静态层",对于锆改性沸石改良技术控制底泥磷释放而言,是非常重要的.

2.5 锆改性沸石添加对底泥-水界面 SRP 扩散通量的影响

底泥磷向上覆水释放的过程,包含2个基本过程,即底泥中磷向间隙水中释放以及间隙水中磷向上覆水的跨界面(底泥-水界面)扩散.因此,底泥水界面磷的扩散行为,对底泥中磷向上覆水体的释放起到至关重要的作用.根据公式(2)计算得到的静止和扰动状态下对照组中底泥-水界面 SRP 扩散通量分别为 0.232 mg·(m²·d)⁻¹和 0.179

mg·(m²·d) ⁻¹, 而这 2 种状态下添加组中界面 SRP 扩散 通量 分别 0.137 mg·(m²·d) ⁻¹ 和 0.011 mg·(m²·d) ⁻¹. 显然, 无论是在静止还是在水动力扰动状态下, 锆改性沸石添加均显著降低了底泥水界面磷的扩散通量,在这 2 种状态下的下降幅度分别达到 41% 和 95%. 考虑到锆改性沸石添加对上覆水中 SRP 质量浓度、间隙水中 SRP 质量浓度以及底泥-水界面磷扩散通量的影响趋势是一致的,因此,间隙水中 SRP 质量浓度的减少,以及底泥水界面磷扩散通量的下降,对锆改性沸石改良技术控制底泥磷向上覆水体的释放,起到非常重要的作用.

另外发现,虽然水动力扰动降低了添加组中底泥。水界面 SRP 扩散通量(下降幅度达到 92%),但是水动力扰动却略微增加了添加组中底泥向上覆水体中释放 SRP 的速率(见图 4). 这意味着,在水动力扰动条件下,底泥-水界面 SRP 扩散通量的减少,不是锆改性沸石改良技术控制底泥中磷向上覆水体释放的唯一决定因素,另外的因素必定对锆改性沸石的控磷效率产生负面的影响. 水动力扰动降低了锆改性沸石改良技术控制底泥磷向上覆水体释放效率的原因可能是:一方面,扰动造成了底泥的再悬浮,而悬浮物中部分弱吸附态磷被释放了出来,从而造成上覆水中 SRP 浓度的一定程度升高;另一方面,扰动造成了间隙水中一部分 SRP 被快速地释放出来进入上覆水中,这也会造成上覆水中 SRP 浓度的一定程度地上升.

2.6 锆改性沸石对底泥磷形态的影响

底泥中磷的形态分布是预测底泥磷释放行为的重要参数. 因此,分析锆改性沸石添加对底泥中不同形态磷含量的影响,有助于弄清锆改性沸石改良技术控制底泥磷向上覆水体释放的效果及机制. 先前的研究已经报道了锆改性沸石添加可以显著地改变底泥中磷的形态,但其只关注了锆改性沸石添加对添加层中磷赋存特征的影响,而未关注锆改性沸石添加对添加层下方底泥中磷形态分布的影响. 为此,本研究进一步考察了在静止和扰动状态下锆改性沸石添加对不同深度处底泥磷赋存形态的影响,结果见图 6.

由图 6(a) 可见,本研究中所用底泥的 NH₄Cl-P 含量非常少,可以忽略不计.由图 6(b) 可见,向表层 0~10 mm 底泥中添加锆改性沸石,无论是否发生扰动,均导致添加层中 BD-P 含量的下降.与对照组相比,在静止和扰动状态下,添加组 0~10 mm 底泥中 BD-P 含量分别下降了 15% 和 8%.此外,锆改性沸石添加也导致了添加层下方底泥(10~20

mm) 中 BD-P 含量的下降. 与对照组相比, 在静止和 扰动状态下, 添加组 10~20 mm 底泥中 BD-P 含量 分别下降17%和16%.由图6(c)可见,与对照组相 比,在静止和扰动这2种状态下,添加组0~10 mm 表层底泥中 NaOH-rP 含量分别增加了 66% 和 66%. 这说明, 锆改性沸石添加导致了表层底泥(0~10 mm)中 NaOH-rP含量的显著增加. 但是,向表层 0 ~10 mm 底泥中添加锆改性沸石不会导致添加层下 方 10~20 mm 底泥中 NaOH-rP 含量的增加. 由图 6 (d)可见, 向表层 0~10 mm 底泥中添加不仅可以 导致添加层中 HCl-P 含量的急剧下降(在静止和扰 动状态下的下降率分别为57%和53%),还可以导 致添加层下方 10~20 mm 底泥中 HCl-P 含量的一 定程度下降(在静止和扰动状态下的下降率分别为 8%和13%).由图6(e)可见,与锆改性沸石添加对 底泥 NaOH-rP 含量的影响相类似,向表层 0~10 mm 底泥中添加锆改性沸石,导致了添加层中 Res-P含量的显著增加(在静止和扰动状态下分别增加 了 4.5 和 6.9 倍), 并且导致了添加层下方 10~20 mm 底泥中 Res-P 含量的增加(在静止和扰动状态 下分别增加了 0.8 和 2.0 倍). 综合以上的分析可 见,将锆改性沸石添加进表层0~10 mm 底泥中后, 不仅导致了添加层中 BD-P 和 HCl-P 含量的下降, 以及 NaOH-rP 和 Res-P 含量的上升, 而且还导致了 添加层下方 10~20 mm 底泥中 BD-P 和 HCl-P 含量 的下降,以及 Res-P 含量的上升. 锆改性沸石添加 对添加层中磷形态的影响,与先前文献的报道[13]是 相类似的.

进一步分析了静止和扰动条件下锆改性沸石添 加对底泥中不同形态磷占总可提取态磷比例的影 响,结果见图 7. 从图 7(a)中可见,第一层底泥(0 ~10 mm)中,无论是在静止还是在扰动条件下,锆 改性沸石添加后,底泥中 BD-P、HCl-P 占总可提取 态磷的比例下降,而 NaOH-rP 和 Res-P 占总可提取 态磷的比例增加. 这意味着, 无论是在静止还是在 扰动条件下, 锆改性沸石添加均会导致添加层底泥 中 BD-P、HCl-P 向 NaOH-rP 和 Res-P 转变. 由图 7 (b)可知, 第二层底泥(10~20 mm)中, 无论是在 静止还是在扰动条件下, 锆改性沸石添加会造成底 泥中 BD-P、HCl-P 占总可提取态磷比例的下降, 而 Res-P 占总可提取态磷比例的增加, NaOH-rP 占总 可提取态磷比例则几乎不变. 这暗示了, 向表层 0 ~10 mm 底泥中添加锆改性沸石,会促进添加层下 方 10~20 mm 底泥中 BD-P、HCl-P 向 Res-P 的转 化. 这可能是因为:位于添加层中的锆改性沸石发 生向下的迁移, 而进入添加层下方底泥中锆改性沸

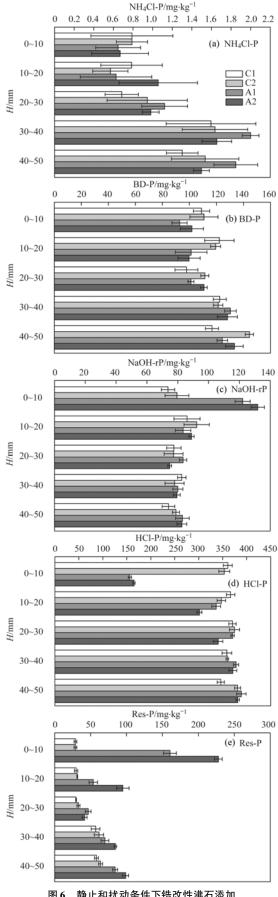


图 6 静止和扰动条件下锆改性沸石添加 对不同深度处底泥磷赋存形态的影响

Fig. 6 Effect of zirconium-modified zeolite addition on P speciation in sediments at different depths

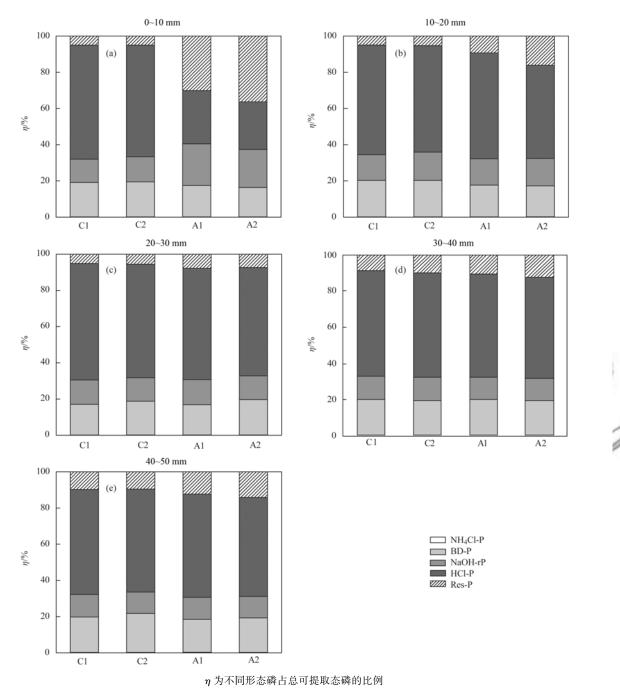


图 7 静止和扰动条件下锆改性沸石添加对底泥中不同形态磷占总可提取态磷比例的影响

Fig. 7 Effect of zirconium-modified zeolite addition on percentage of different P species to total extractable P in sediments at different depths

石促使底泥中不同形态磷发生相互转化. 由图 7 (c)~7(e)可见,将锆改性沸石添加进表层 0~10 mm 底泥中,深层底泥(20~50 mm)中不同形态磷占总可提取态磷比例则几乎没有变化. 这意味着,向表层 0~10 mm 底泥中添加锆改性沸石,只能调控添加层底泥中磷形态分布,以及紧邻添加层底泥中磷形态分布,而对深层底泥中磷形态分布几乎没有影响. 这可能是因为:位于添加层中锆改性沸石向下迁移的能力有限,只能迁移到紧邻添加层下方的底泥中,而不能迁移到更远的深层底泥中.

通常, NH₄Cl-P和BD-P被认为是底泥中潜在

可移动磷的组成成分,当外界环境发生变化时其极易被释放入水体中^[41]. NaOH-rP 和 HCl-P 被认为是相对稳定的^[10],而 Res-P 则被认为非常稳定^[8]. 将锆改性沸石添加进表层 $0 \sim 10$ mm 底泥中后,添加层中潜在可移动态磷(即 $P_{\rm m}$, $P_{\rm m}={\rm NH_4Cl-P}+{\rm BD-P}$)占总可提取态磷的比例下降(在静止和扰动状态下,对照组中 $P_{\rm m}$ 分别由 19.1% 和 19.5% 减少为 17.5% 和 16.4%);添加层下方 $10 \sim 20$ mm 底泥中 $P_{\rm m}$ 分别由 20.3% 减少为 17.7% 和 17.2%. 这进一步证实了,向 $0 \sim 10$ mm 底泥中添加锆改性沸石,降低了添加层和紧邻添加层底泥中

磷的潜在可移动能力.显然,这是有利于锆改性沸石改良技术对底泥中磷的释放控制.此外,需要特别指出的是,在扰动状态下添加组0~20 mm 底泥中 Res-P 占总可提取态磷比例明显大于在静止状态的比例.这说明,水动力扰动促使了锆改性沸石改良底泥中较为稳定的磷形态(HCl-P)向最为稳定的磷形态(Res-P)转变.而这对于利用锆改性沸石改良技术控制底泥磷释放而言是有利的.

3 结论

- (1)无论是在静止还是在水动力扰动状态下, 锆改性沸石添加均不仅降低了上覆水中 SRP 浓度, 而且降低了不同深度处间隙水中 SRP 的浓度,并且 还降低了底泥-上覆水界面 SRP 扩散通量.
- (2)当不存在和存在水动力扰动作用时,向表层底泥(0~10 mm)中添加锆改性沸石,不仅促使添加层中BD-P和HCl-P向NaOH-rP和Res-P极大转变,降低了添加层中Mobile-P含量,而且还降低了添加层下方底泥(10~20 mm)中Mobile-P含量.
- (3)与静止状态相比,在水动力扰动状态下错改性沸石添加对河道底泥磷迁移转化的影响规律存在一定的差异.水动力扰动虽然可以增强错改性沸石添加对表层底泥间隙水中 SRP 的钝化效果,以及对底泥-上覆水界面 SRP 扩散通量的削减效应,可是却会略微降低错改性沸石添加控制底泥磷向上覆水体中释放的效率.
- (4)表层底泥中潜在可移动态磷含量、不同深度处间隙水中 SRP 浓度以及底泥-水界面 SRP 扩散通量的下降,对于锆改性沸石改良技术控制底泥磷向上覆水体释放,起到至关重要的作用.

参考文献:

- [1] Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems [J]. Environmental Pollution, 1999, 100 (1-3): 179-196.
- [2] Huang L, Fang H W, He G J, et al. Effects of internal loading on phosphorus distribution in the Taihu Lake driven by wind waves and lake currents [J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 760-773.
- [3] Yin H B, Kong M, Han M X, et al. Influence of sediment resuspension on the efficacy of geoengineering materials in the control of internal phosphorous loading from shallow eutrophic lakes[J]. Environmental Pollution, 2016, 219: 568-579.
- [4] Liu C, Shao S G, Shen Q S, et al. Effects of riverine suspended particulate matter on the post-dredging increase in internal phosphorus loading across the sediment-water interface [J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 165-172.
- [5] 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.

 Zheng M Z, Lu S Y, Jin X C, *et al*. Effect of inactivation agents on the phosphorus release from sediment of lake dianchi at

- different temperature [J]. Environmental Science, 2008, 29 (9): 2465-2469.
- [6] 孙士权,邱媛,蒋昌波,等. 原位技术控制湖泊沉积物中磷释放的研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(5): 845-851. Sun S Q, Qiu Y, Jiang C B, *et al.* Effect of in-situ control techology of phosphorus release in lake sediments by laboratory simulation [J]. China Environmental Science, 2011, **31**(5): 845-851.
- [7] 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.
- [8] Meis S, Spears B M, Maberly S C, et al. Sediment amendment with Phoslock? in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 93(1): 185-193.
- [9] Wang C H, Liu J F, Pei Y S. Effect of hydrogen sulfide on phosphorus lability in lake sediments amended with drinking water treatment residuals [J]. Chemosphere, 2013, 91 (9): 1344-1348
- [10] Wang C H, Qi Y, Pei Y S. Laboratory investigation of phosphorus immobilization in lake sediments using water treatment residuals [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 379-385.
- [11] Yin HB, Han MX, Tang WY. Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 671-678.
- [12] 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.
- [13] Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, et al. Immobilization of phosphorus from water and sediment using zirconium-modified zeolites [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5): 3606-3619.
- [14] 杨孟娟, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铝和锆改性沸石对太湖底泥水系统中溶解性磷酸盐的固定作用[J]. 环境科学研究, 2014, 27(11): 1351-1359.
 Yang M J, Lin J W, Zhan Y H, et al. Immobilization of
 - phosphate in Taihu Lake sediment-water systems using aluminum-modified zeolites and zirconium-modified zeolites as amendments [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27 (11): 1351-1359.
- [15] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 锆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.

 Lin J W, Zhan Y H, Lu X. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite
 [J]. China Environmental Science, 2012, **32**(11): 2023-2031
- [16] 钟小燕, 王船海, 庾从蓉, 等. 流速对太湖河道底泥泥沙、营养盐释放规律影响实验研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(8): 2862-2869.
 - Zhong X Y, Wang C H, Yu C R, et al. Characteristics of sediments and nutrient release under different flow velocity [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(8): 2862-2869.
- [17] 华祖林,王苑. 水动力作用下河湖沉积物污染物释放研究进展[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2018, **46**(2): 95-105. Hua Z L, Wang Y. Advance on the release of pollutants in river and lake sediments under hydrodynamic conditions[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2018, **46**(2): 95-105.

- [18] 王尚, 李大鹏. 不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2171-2177. Wang S, Li D P. Influence of different disturbance intensity on the phosphorus adsorption and immobilization by the sediments from an inner city heavily polluted canal [J]. Environmental Science, 2014, 35(6): 2171-2177.
- [19] 郭俊锐,李大鹏,刘焱见. 扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(4): 1422-1426.

 Guo J R, Li D P, Liu Y J. Impacts of sediment disturbance on the distribution of suspended particle size and phosphorus[J]. Environmental Science, 2016, **37**(4): 1422-1426.
- [20] 李大鵬, 黄勇. 风浪与底栖生物扰动对底泥内源磷释放的协同作用[J]. 中国给水排水, 2013, **29**(4): 17-20. Li D P, Huang Y. Synergistic effect of disturbance from windwaves and benthic organisms on release of internal phosphorus from sediments[J]. China Water & Wastewater, 2013, **29**(4): 17-20.
- [21] 程香菊,朱丹彤,林俊,等.上覆水体扰动对水产养殖池塘底泥氮磷释放的影响[J].水力发电学报,2016,35(12):86-96.

 Cheng X J, Zhu D T, Lin J, et al. Effect of disturbance in overlying water on nitrogen and phosphorus release from aquaculture pond sediments [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2016,35(12):86-96.
- [22] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [23] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments [J]. Water Research, 1998, 32 (10): 2969-2976.
- [24] Wang C H, Bai L L, Jiang H L, et al. Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents [J]. Science of the Total Environment, 2016, 557-558: 479-488.
- [25] Zilius M, Giordani G, Petkuviene J, et al. Phosphorus mobility under short-term anoxic conditions in two shallow eutrophic coastal systems (Curonian and Sacca di Goro lagoons) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2015, 164: 134-146.
- [26] 丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 等. 滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3828-3834. Ding S, Wang S R, Zhang R, *et al.* Concentration of phosphorus in sediments interstitial water as affected by distribution of aquatic plants in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2016, **37** (10): 3828-3834.
- [27] Yu J H, Ding S M, Zhong J C, et al. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sedimentwater interface [J]. Science of the Total Environment, 2017, 592: 662-673.
- [28] 申秋实,周麒麟,邵世光,等.太湖草源性"湖泛"水域沉积物营养盐释放估算[J].湖泊科学,2014,26(2):177-184. Shen Q S, Zhou Q L, Shao S G, et al. Estimation of in-situ sediment nutrients release at the submerged plant induced black bloom area in Lake Taihu[J]. Journal of Lake Sciences, 2014, 26(2):177-184.
- [29] 向速林,陶术平,吴代赦. 鄱阳湖沉积物和水界面磷的交换通量[J]. 湖泊科学,2017,29(2):326-333.

 Xiang S L, Tao S P, Wu D S. Exchange fluxes of phosphorus at the sediment-water interface in Lake Poyang[J]. Journal of Lake Sciences, 2017,29(2):326-333.
- [30] 李大鹏, 黄勇. 底泥间歇扰动对静止水体磷迁移的累加效应

- [J]. 环境化学, 2010, **29**(6): 1075-1078. Li D P, Huang Y. Accumulation effect of intermittent sediment disturbance on phosphorus migration in static water [J]. Environmental Chemistry, 2010, **29**(6): 1075-1078.
- [31] 李大鹏, 黄勇, 李伟光. 底泥扰动对上覆水中磷形态分布的影响[J]. 环境科学学报, 2009, **29**(2): 279-284. Li D P, Huang Y, Li W G. Effect of sediment disturbance on the distribution of phosphorus forms in the overlying water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, **29**(2): 279-284.
- [32] 费忠民,李大鹏,黄勇. 不同水温时底泥扰动对不同形态磷分布的影响[J]. 环境污染与防治, 2009, **31**(11): 13-16. Fei Z M, Li D P, Huang Y. Effect of sediment disturbance on the phosphorus forms migration under different water temperature [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, **31**(11): 13-16.
- [33] 丁艳青, 朱广伟, 秦伯强, 等. 波浪扰动对太湖底泥磷释放影响模拟[J]. 水科学进展, 2011, **22**(2): 273-278.

 Ding Y Q, Zhu G W, Qin B Q, *et al.* Experimental study on the effect of wave disturbances on the phosphorus dynamics in shallow lakes[J]. Advances in Water Science, 2011, **22**(2): 273-278.
- [34] 郑西来, 张俊杰, 陈蕾. 再悬浮条件下沉积物内源磷迁移-转 化机制研究进展[J]. 水科学进展, 2013, **24**(2): 287-295. Zheng X L, Zhang J J, Chen L. Advances in the study of migration and transformation mechanisms of endogenous phosphorus via sediment resuspension[J]. Advances in Water Science, 2013, **24**(2): 287-295.
- [35] 孙小静,朱广伟,罗潋葱,等. 浅水湖泊沉积物磷释放的波浪水槽试验研究[J]. 中国科学 D 辑 地球科学,2005,35 (S2):81-89.

 Sun X J, Zhu G W, Luo L C, et al. Experimental study on phosphorus release from sediments of shallow lake in wave flume [J]. Science in China Series D, 2005, 35(S1):92-101.
- [36] Liu Q, Ding S M, Chen X, et al. Effects of temperature on phosphorus mobilization in sediments in microcosm experiment and in the field [J]. Applied Geochemistry, 2018, 88: 158-166.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 史晓丹,李大鵬,王忍,等. 物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用[J]. 环境科学,2015,36
 (3):955-962.
 Shi X D, Li D P, Wang R, et al. Synergistic effect of physical and Chironomus plumosus combined disturbance on regeneration
 - and *Chironomus plumosus* combined disturbance on regeneration and transformation of internal phosphorus [J]. Environmental Science, 2015, **36**(3): 955-962.
- [40] Wang Y, Ding S M, Wang D, et al. Static layer: a key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock?) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 325: 49-58.
- [41] 李乐,王圣瑞,焦立新,等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献[J]. 环境科学,2016,37(9):3384-3393.
 - Li L, Wang S R, Jiao L X, et al. Vertical variation of phosphorus forms in Lake Dianchi and contribution to release [J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3384-3393.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 3 Mar. 15, 2019

CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017 ···	
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in	Beijing During APEC 2014
Source Apportionment of PM _{2.5} in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Oing-cheng, et al. (1024)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province FEN	IG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, et al. (1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM ₂ - During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Tyr	nical Logistics City
	······ ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, et al. (1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	···· ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, et al. (1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM _{2.5} During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportion	ment
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM _{2.5} During Four Seasons in Yantai City	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, et al. (10/1)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM _{2,5} During Winter in Changzhou	GII Yuan II Oing HIJANG Wen-gian et al. (1002)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Pollution Characteristics and Occupation Characteris	onic Waste Dismantling Plant, Northwest China
	······ CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, et al. (1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	······ QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, et al. (1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, et al. (1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013; Insight from Satellite and Surface Observation Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying (1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	WANG Qiao-li, DUNG Min-li, Li Su-jing, et al. (1143)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HIJANG Va-juan CAO Gang ZHIJ Bong-shu et al. (1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	
Diffusive CO ₂ Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minijang River Estuary Based on the TBL Model	
District Of The February District In the State of the Committee of the Com	
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	THE ZELL TANON " ON I' / (1100)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	·· LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, et al. (1198)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Oi-ming LIANG Hai-tag VI Gui-li et al. (1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	·· WANG Oi-gang XIAO Oiong ZHAO Hai-juan et al. (1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	····· HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, et al. (1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, et al. (1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, et al. (1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, et al. (1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI) Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of Acorus calamus in Relation to Subsurface Flow in a	Constructed Western SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, et al. (1270)
induences of documents application on Root Aerenchyma and Radiai Oxygen Loss of Acorus catamus in Relation to Subsurface Flow in a	HIJANG Lei LIANG Yin-kun LIANG Yan <i>et al.</i> (1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin. CHEN Cheng. LIN Yu-ging. et al. (1287)
Preparation of BiOCl-(NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon So	urce ··· WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, et al. (1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hy	urodynamic Disturbance Conditions YII Yang I IN Jian-wei 7HAN Yan-bui et al. (1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant ·	
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	······ LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, et al. (1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDPR System with Different Aeration and Aer	VIIAN Mong foi VII De gluong CONC Viv shop at al. (1292)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	II Tian CAO lia-wei XIE Feng-lian et al. (1302)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low An	monia Nitrogen Concentration at Room Temperature
	···· XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, et al. (1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge; Start-up and Kinetics Characteristics	
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrific	cation System
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of Nitrobacter	
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	0, , , , ,
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	a ······ LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, et al. (1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG TO THIANG THE TOTAL TO THE TAXABLE TO THE TAXA
Microbial Carbon Source Metabolic Peofile in Pice Phirosophere and Non-thirosophere Soile with Different Large term Fortilization Manage	
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Manag	··· NING Zhao CHENG Ai-wu TANG Hai-ming et al. (1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	···· TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, et al. (1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst V	Wetland in Guilin
Out organic causes because an acceptance in District Fall Committee Fall (1) and Committee	····· XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, et al. (1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	