

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

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.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文桦, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

丹江口水库氮磷内源释放对比

王志齐^{1,2}, 刘新星¹, 姚志宏¹, 姚伦广³, 常跃², 刘卓初¹, 曹连海^{1*}

(1. 华北水利水电大学测绘与地理信息学院, 郑州 450046; 2. 水利部河湖保护中心, 北京 100038; 3. 南阳师范学院河南省南水北调中线水源区生态安全重点实验室, 南阳 473061)

摘要: 利用柱状沉积物采样器在丹江口水库采集不同点位原位柱状沉积物, 通过静态培养释放实验及间隙水分子扩散模型两种方法获取沉积物-水界面 N 和 P 释放速率, 分析水体 N 和 P 释放特征. 结果表明, 不同采样点 N 和 P 界面交换速率差异显著. 静态培养条件下, 5 个点位 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 释放速率分别为 $13.07 \sim 24.88 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $3.06 \sim 6.02 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 分子扩散模型条件下, 5 个点位 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 释放速率分别为 $2.67 \sim 7.25 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.04 \sim 0.18 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. N 和 P 释放速率总体呈北高南低的趋势, 支流 N 和 P 最低释放速率分别是主库区最高释放速率的 1.48 和 1.57 倍. 两种方法均表明郭家山支流 N 和 P 的释放速率最高, 具有较大内源 N 和 P 释放风险. 比较两种方法发现, 利用 Fick 定律计算出的界面 N 和 P 释放速率明显小于柱样模拟方法得出的结果, N 和 P 的 R/F 值分别为 $3.43 \sim 4.98$ 和 $29.67 \sim 72.88$, 这表明用分子扩散模型法进行内源释放速率估算时, 偏离真实情况较大, 而原柱样静态模拟实验则较贴近真实情况.

关键词: 丹江口水库; 氮磷; 释放速率; 静态培养; Fick 扩散定律

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-4953-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201812206

Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir

WANG Zhi-qi^{1,2}, LIU Xin-xing¹, YAO Zhi-hong¹, YAO Lun-guang³, CHANG Yue², LIU Zhuo-chu¹, CAO Lian-hai^{1*}

(1. College of Surveying and Geo-informatics, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China; 2. River and Lake Protection Center of Ministry of Water Resources, Beijing 100038, China; 3. Key Laboratory of Ecological Security of the Water Area of the Mid-line Project of South to North Water Diversion in Henan Province, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract: In situ sediments were collected at different sites of the Danjiangkou Reservoir using a columnar sediment sampler, and the release rate of N and P at the sediment-water interface was determined through static incubation experiments and the diffusion model of interstitial water molecules. The results showed that there was a significant difference in the release rate for N and P from sediments collected at five sampling sites. The release rates of NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P under static incubation conditions were $13.07 \sim 24.88 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ and $3.06 \sim 6.02 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, whereas those estimated by Fick's First Law were $2.67 \sim 7.25 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ and $0.04 \sim 0.18 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, respectively. Overall, the release rates of N and P in the tributaries were 1.48 and 1.57 times higher than that in the reservoir, respectively, and they tended to decrease from the north to the south. The R/F values of NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P were $3.43 \sim 4.98$ and $29.67 \sim 72.88$, respectively. The highest release rates of N and P were observed in the Guojiashan tributary for both methods. However, it was found that the release rates of N and P estimated by Fick's First Law were significantly lower than those obtained by the simulation method, indicating that the static incubation experiment with intact sediments allowed the release rates of N and P to be closer to the actual situation compared to the interstitial water molecule diffusion model.

Key words: Danjiangkou Reservoir; nitrogen and phosphorus; release rate; static incubation; Fick diffusion law

湖水中 N 和 P 含量是影响湖泊富营养化程度的关键因子, 主要受湖泊沉积物内源释放和外源污染物的影响. 在外源污染得到控制下, 湖泊水质主要受内源沉积物的影响. 沉积物作为湖泊上覆水体 N 和 P 的重要源/汇^[1~3], 与上覆水体的 N 和 P 含量保持着一定的动态平衡. 当改变湖泊生态系统的环境条件时, 沉积物会通过对流、扩散以及沉积物再悬浮等过程向上覆水体释放重金属、N 和 P 等污染物, 造成上覆水体的“二次污染”^[4, 5]. 此外, 这种内源负荷对湖泊水质改善的负面影响可能会持续几十年^[6]. 如在新西兰 Lake Okaro 的研究表明外源磷负荷的降低不能改变水体的营养状态, 仍保持长

时间的高度富营养化, 内源污染是导致湖泊恢复计划对降低水体的富营养化程度作用不显著的主要原因^[7]. 而间隙水作为联系表层沉积物和上覆水的重要枢纽, 其营养盐的含量直接影响到沉积物与上覆水之间营养物质的交换^[8, 9]. 因此, 探究湖泊底泥沉积物间隙水的营养盐分布特征及内源释放规律对

收稿日期: 2018-12-27; 修订日期: 2019-06-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0402402); 华北水利水电大学高层次人才支持计划项目; 河南省南水北调中线水源区水生态安全创新型科技团队专项; 河南省科研服务平台专项 (2016151)

作者简介: 王志齐 (1987~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为水生态保护和环境治理, E-mail: wangzhiqi2010@163.com

* 通信作者, E-mail: caolianhai1970@163.com

湖泊内源氮磷污染的控制和水环境质量改良显得尤其重要^[10]。

作为南水北调中线干线工程的核心取水水源,丹江口水库受各级政府环境保护政策的影响,外源污染基本得到了有效控制,整体水质良好^[11~14]。相关研究指出丹江口水库水质为中营养^[15],取水口陶岔断面水质为Ⅱ类^[16],75%的入库河流水质均优于Ⅲ类标准^[17],仅有部分支流的局部水域水质仍有超标现象^[18]。但由于历史发展原因,水库表层沉积物中营养盐含量仍比较丰富^[19],在全球极端气候事件上升的背景下,存在潜在的内源营养盐释放风险^[20]。鉴于丹江口水库极其重要的生态价值和社会作用,对其沉积物 N 和 P 内源污染及其释放特征进行深入研究具有十分重要的意义。然而,关于丹江口水库沉积物-水界面 N 和 P 营养元素的交换速率及其释放特征的研究报道还较为罕见。

2018 年 3 月和 8 月,利用柱状湖泊沉积物采样设备在丹江口库区采集不同点位原位柱状沉积物(主要基于 8 月数据进行分析)。分别采用原位柱样静态培养实验和 Fick 第一扩散定律获取不同样点的水土界面 N 和 P 释放速率,并将两种方法的结果进行分析和比较,旨在为客观评价丹江口水库沉积物 N 和 P 的潜在释放能力及控制水体富营养化提供基础数据,并为丹江口水库 N 和 P 内源污染控制及南水北调中线干线工程的供水水质保障提供帮助。

1 材料与方法

1.1 采样点的布设

根据现场的条件,设置了 5 个具有代表性的采

样点,如图 1 所示。采样点的选择均设置在距离岸边 0.5 km 左右,水深 2 m 左右,采集上覆水和沉积物样品,同时使用 GPS 定位导航,拍照记录周边的环境。采样点依次为:郭家山(DJK1),33°02′39″N 和 111°28′46″E;孔雀园(DJK2),33°00′51″N 和 111°27′11″E;石家沟(DJK3),32°54′42″N,111°30′47″E;石桥码头(DJK4),32°49′23″N 和 111°34′28″E;宋岗码头(DJK5),32°46′02″N 和 111°38′50″E)。

1.2 样品的采集与分析

1.2.1 间隙水 N 和 P 含量分析

用柱状采集器采集厚度约为 30 cm 原位泥样,采样过程不扰动底泥,每点采集两根平行样和两桶 2.5 L 原位湖水。用采集的原样点水样将有机玻璃管上部注满,橡胶塞塞紧有机玻璃管两端,缠绕胶带固定橡胶塞并保持玻璃管垂直,小心谨慎带回实验室。

参照文献[21]测定水样水温(T)、pH、电导率、透明度(SD)、溶解氧(DO)以及化学需氧量(COD)等理化指标。柱状沉积物按 0~1、1~2、2~3、3~4、4~5 和 5 cm 以下间距为 2 cm 进行切样。切好的泥样用于离心($5\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 min)获取间隙水,间隙水中的 PO_4^{3-} -P和 NH_4^+ -N分别用钼蓝比色法和纳氏试剂比色法测定。

1.2.2 沉积物含水率分析

取 10 g 左右新鲜泥样,在 105℃下烘 24 h。含水率是泥样烘干前后质量差值与原有新鲜泥样质量之比^[22]。计算公式如下:

$$W_{\text{水}} = (W_{\text{湿重}} - W_{\text{干重}}) / W_{\text{湿重}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $W_{\text{水}}$ 为沉积物的含水率(%); $W_{\text{湿重}}$ 为烘干前

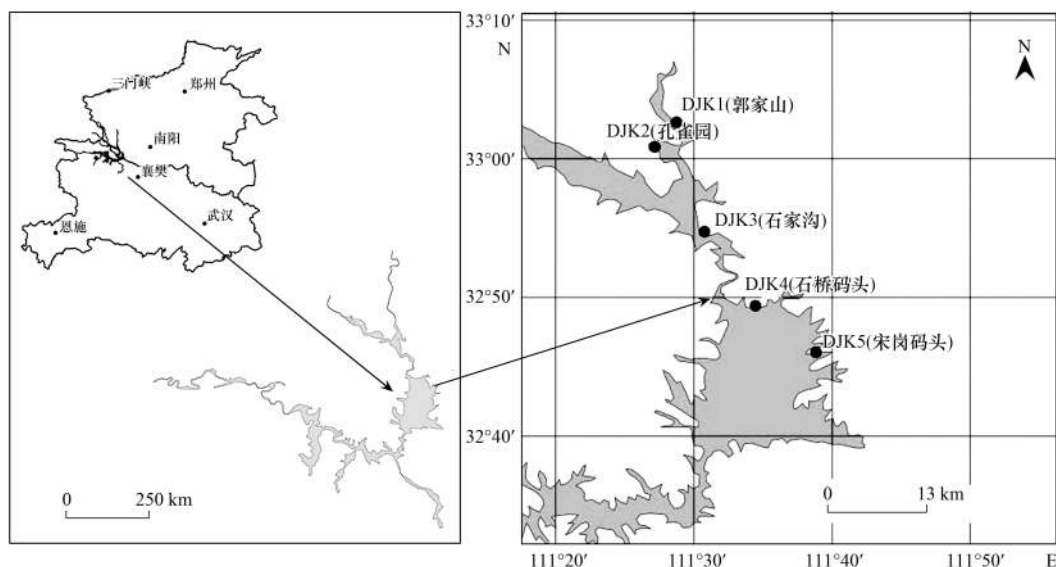


图 1 丹江口水库沉积物采样点分布示意

Fig. 1 Map of sampling sites in the Danjiangkou Reservoir

的土样质量(g); $W_{\text{干重}}$ 为烘干后的土样质量(g)。

1.3 柱状沉积物静态培养实验

利用虹吸法除去柱状样中原有的上覆水, 然后再用相同的方法沿壁缓慢注入该采样点原位湖水, 注入高于沉积物界面 20 cm 为止(此时水柱体积为 1134.3 mL), 模拟原环境遮光进行静态培养实验。实验初始, 每 6 h 取一次水样, 每次取样体积为 50 mL, 采集后的水样按照《水质样品的保存和管理技术规定》(HJ 493-2009) 中的方法保存, 用于以后的测定。

1.4 实验结果计算

1.4.1 柱状芯样静态培养释放速率

沉积物 N 和 P 的释放速率受温度影响较大^[23], 本实验温度为 25℃ 左右, 在实验过程中, 为较好地模拟湖底条件, 将所有取样玻璃管置于水深 1.4 m 的水箱中(勿倾斜), 随后采用黑布遮盖水箱进行避光培养。根据公式(2)计算实验释放速率:

$$R = \frac{\left[V(c_n - c_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(c_{j-1} - c_a) \right]}{S \times t} \quad (2)$$

式中, R : 释放速率 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; c_n 、 c_0 、 c_{j-1} : 第 n 次、初始(0 次)和 $j-1$ 次采样时的某物质的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_a : 水体中添加原位水后某物质的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V : 管中上覆水的体积(L); V_{j-1} : 第 $j-1$ 次取样时的体积(L); t : 释放的时间(h); S : 玻璃柱中水-沉积物接触界面面积(m^2); t : 释放的时间(d)。由于没有涉及水气面 NH_3 的交换, 估算得到的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为表观释放速率^[24]。

1.4.2 基于 Fick 定律分子扩散模型释放速率

仅探讨沉积物-上覆水界面处的 N 和 P 等元素交换过程, 也就是假定沉积物和上覆水之间的物质交换过程为平衡状态, 可以认为分子扩散是沉积物溶解组分通过间隙水向上覆水迁移的主要方式^[25, 26], 间隙水水分子扩散模型释放速率可以运用 Fick 第一定律来获得:

$$F = \varphi_0 D_s \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3)$$

式中, F (正值时, 沉积物向上覆水扩散; 负值时, 自上覆水向沉积物扩散) 为通过沉积物-水界面的扩散速率 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]; φ_0 为表层沉积物的孔隙度(%), 可由沉积物含水率计算出来, 计算方法如下式:

$$\varphi = \frac{W_w - W_d}{[W_w - W_d] + W_d/\rho} \times 100\% \quad (4)$$

式中, W_w : 样品鲜重(g); W_d : 样品干重(g); ρ : 表层样品平均密度/水密度, 通常情况下取 2.5^[27]。

$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0}$ 为沉积物-上覆水营养盐浓度梯度 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{cm})^{-1}$]; D_s 与孔隙度 φ 之间的经验关系式为:

$$\begin{aligned} D_s &= \varphi D_0 \quad (\varphi < 0.7) \\ D_s &= \varphi^2 D_0 \quad (\varphi > 0.7) \end{aligned} \quad (5)$$

式中, D_0 : 无限稀释溶液中 N、P 等营养盐的扩散系数, 对于 HPO_4^{2-} : $D_0 = 7.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 对于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$: $D_0 = 17.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[28]。

2 结果与讨论

2.1 水体理化性质分析

库区水温由北到南 5 个采样点差别不大, 均在 19.5 ~ 20.3℃ 之间波动(表 1); pH 值的变化范围在 7.36 ~ 7.64 之间, 其中 DJK1 最高, 原因可能是此处距城区较近, 周围村庄环绕, 化肥、化工和生活污水流入使得水体 pH 值增高。pH 值的增高会改变物质的带电状态和微生物细胞内各类酶空间结构, 进而改变微生物的正常生理活动, 从而影响水体的自净能力; 透明度(SD)是评价水体清澈程度的指标, 丹江口水库透明度的变化范围在 3.3 ~ 4.7 m 之间, 其 DJK4 和 DJK5 水体透明度相对较高, 较为清澈。一般来说, 正常水体中 DO 达到饱和状态的浓度约为 $9.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DJK4 和 DJK5 采样点的 DO 浓度均处于饱和状态, 各采样点均达到《地表水环境质量标准(GB 3838-2002)》I 类水标准。DJK2 采样点的 DO 浓度最低, 为 $8.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, DO 浓度较低可能会影响水体中耗氧生物的生长和生物降解污染物的速度。COD 是反映水体中有机污染物的重要指标, 5 个采样点的 COD 浓度均在 13.3 ~ 14.9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 呈现北高南低的分布特征。

表 1 各采样点水体理化参数

地区	$T/^\circ\text{C}$	pH 值	电导率 $/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	SD/m	DO $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
DJK1	20.2	7.64	316	3.3	8.41	14.6
DJK2	20.3	7.51	313	3.5	8.33	14.9
DJK3	19.5	7.46	320	4.0	8.83	14.5
DJK4	19.7	7.36	309	4.7	9.25	13.8
DJK5	19.8	7.40	311	4.3	9.02	13.3

2.2 静态模拟培养氨氮的释放

上覆水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度变化在 0.29 ~ 2.01 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间(图 2), 除 DJK2 采样点随培养时长表现为先上升后降低外, 其余 4 个采样点均整体呈现上升趋势, 表明水体沉积物-水界面 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 垂直扩散趋势明显, 均以释放为主。DJK2 在 150 h 有下降的趋势, 可能是因为此处氮的吸附-解吸平衡浓度

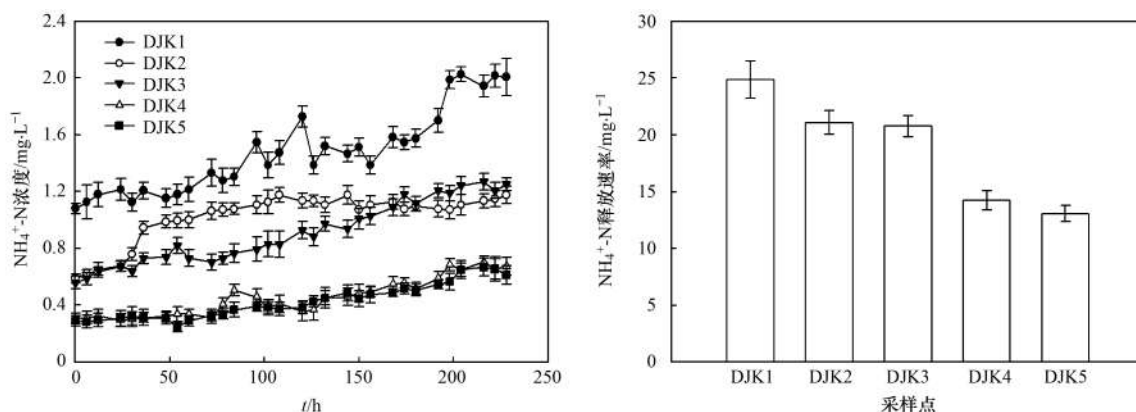
图2 不同样点静态培养条件下上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 变化及其释放速率

Fig. 2 Changes in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations in the overlying water of different core samples and its release rates under static incubation with intact sediment cores

较低, 当上覆水体中氮的浓度大于该平衡浓度时, 沉积物表现出吸附氮的性质, 小于则表现为释放氮. 具体来说, DJK1 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放量最大, 释放速率为 $(24.88 \pm 3.62) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, DJK2 和 DJK3 的释放速率差别不大, DJK4 的释放速率略高于 DJK5. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放速率的大小顺序与底泥污染程度相一致, 支流常年接纳周边地区的污染物, 底泥表现为发黑发臭, 具有较强的还原性, 间隙水氨氮含量较高. 在温度较高的夏季, 水体中耗氧有机物的降解需要消耗大量氧, 导致沉积物处于缺氧或厌氧状态. 并且高温会显著地影响沉积物反硝化速率, 沉积物在缺氧状态下, 其还原性会增强, 进而促进反硝化作用的发生^[29]. 具体表现为 NO_3^- 降低, 然后中间产物 NO_2^- 积累, 随着时间增加, NO_2^- 不断转化为 N_2O 和 N_2 等低价态物质, 这些低价态物质会通过水-气界面逸出水体, 水柱中氨氮浓度的降低, 从而促进沉积物内源 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放^[30].

2.3 静态模拟培养磷酸盐的释放

培养实验前期5个采样点的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度随着时

间的增加都呈现出增大的趋势(图3), 在沉积物-水界面处呈现正磷酸盐以释放为主. DJK2 在150 h后有下降的趋势, 与氮的释放相似, 可能是此处磷的吸附-解吸平衡浓度较低. 在空间分布上, DJK1 采样点的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放速率最高, 达到 $(6.02 \pm 0.78) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, DJK2、DJK3、DJK4 和 DJK5 的释放速率分别为 (5.58 ± 0.94) 、 (5.04 ± 0.50) 、 (3.54 ± 0.63) 和 $(3.06 \pm 0.82) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. DJK1 点位(郭家山支流) $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在界面处的释放速率分别是 DJK2、DJK3、DJK4 和 DJK5 点位的1.1、1.2、1.7 和2.0 倍, 说明郭家山支流沉积物污染最严重. 空间分布上 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放速率大小与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放速率基本保持一致, 大小顺序为 $\text{DJK1} > \text{DJK2} > \text{DJK3} > \text{DJK4} > \text{DJK5}$. 郭家山点位周围的土地利用类型比较丰富, 导致仍有营养盐含量超标的情况发生^[31], 除了人类活动的影响, 由于河床变窄, 颗粒物沉降较大, 且水体中悬浮的颗粒物(主要为有机物和铁锰氧化物以及氢氧化物等^[32])吸附上覆水体中的磷共同沉降, 从而导致磷在沉积物中富集, 故

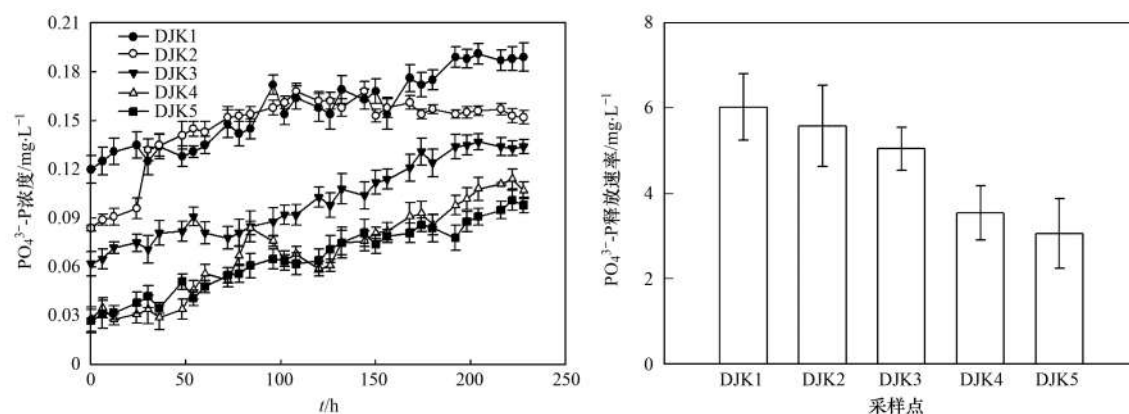
图3 不同样点静态培养条件下上覆水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 变化及其释放速率

Fig. 3 Changes in $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentrations in the overlying water of different core samples and its release rates under static incubation with intact sediment cores

郭家山支流沉积物内源磷释放速率较大. 而 DJK5 位于库区中心, 受人为因素的影响相对较小, 污染也相对较轻, 内源释放速率较低.

与其他国内外湖泊沉积物 N 和 P 营养盐释放速率相比(表 2), 丹江口水库作为重要的水源地, 氨氮释放速率最低值与抚仙湖的最高值相近, 而磷酸盐的最低释放速率却是抚仙湖最高释放速率的 2.78 倍, 分别为太湖、滇池和加拿大 Deer Lake 的 2.78、1.46 和 2.35 倍. 可知, N 和 P 释放速率均处于较高水平, 尤其是 P. 鉴于其他研究所在水体均存在不同程度的富营养化问题, 因此, 作为南水北调重要的水源地, 丹江口水库潜在的内源 N 和 P 释放风险不容忽视, 沉积物是其上覆水体 N 和 P 污染负荷的一个重要潜在来源.

表 2 丹江口水库与国内外其他水体沉积物 N 和 P 营养盐释放速率比较

Table 2 Comparison of release rates of nitrogen and phosphorus nutrients in sediments of the Danjiangkou Reservoir and other water bodies at home and abroad

地点	氨氮释放速率 / $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	磷酸盐释放速率 / $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	文献
太湖	29.1	1.1	[33]
抚仙湖	2.1 ~ 13.7	0.4 ~ 1.1	[34]
滇池	22.9 ~ 163.1	0.9 ~ 2.1	[35]
巢湖	14.2 ~ 128.3	0.1 ~ 13.0	[36]
加拿大 Deer Lake	39.0 ~ 62.0	0.4 ~ 1.3	[37]
淀山湖	-55.74 ~ -2.98	0.21 ~ 26.39	[38]
丹江口水库	13.07 ~ 24.88	3.06 ~ 6.02	本研究

2.4 不同温度下 N 和 P 释放对比

不同温度下 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 的浓度变化如图 4 所示, 25℃ 下 NH_4^+ -N 的释放速率平均是 15℃ (3 月采样水温) 的 1.33 倍, 温度显著影响内源氨氮的释放, 温度升高, NH_4^+ -N 的释放强度增大. 产生这种结果可能由以下两方面导致: 一方面, 温度升高会直接或间接地影响反硝化作用, 促进底泥氮的释放; 另一方面, 随着温度升高, 底泥中有机矿化作

用愈发剧烈, 一部分含氮有机化合物在微生物的作用下被分解成无机氮化合物(其中包括 NH_4^+ -N). 25℃ 下 PO_4^{3-} -P 的释放速率平均是 15℃ 的 1.27 倍, 可知温度对磷酸盐的效果与氨氮一样, 温度升高, PO_4^{3-} -P 的释放强度增大. 温度升高能促进底泥磷酸盐释放的原因主要为: 温度升高促使微生物生理活动加剧, 增强了沉积物有机质分解和矿质化过程, 氧化还原点位的降低使沉积物-水界面呈还原状态, 大量 Fe^{3+} 发生还原反应生成 Fe^{2+} , 进而使得部分与 Fe^{3+} 结合的 PO_4^{3-} 得以释放. 同时, 有机质矿化产生大量 CO_2 , 使得 Ca-P 溶解而被释放, 导致钙结合态磷的释放也相应加快^[39]. 综上可知, 温度的高低显著影响底泥 N 和 P 的释放, 温度升高可能使水体中溶解态 N 和 P 含量快速提高. 因此, 加强夏季高温条件下水体的管理与监测, 对于改善水质具有重要意义.

2.5 间隙水扩散模型 N 和 P 的释放速率

丹江口水库沉积物间隙水 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度变化特征显示, 间隙水 NH_4^+ -N 的平均浓度大小顺序为 DJK1 > DJK2 > DJK3 > DJK4 > DJK5 (图 5). 除 DJK1 外, 各采样点垂向上随着深度的增加而呈现下降趋势. DJK1 沉积物间隙水中的 NH_4^+ -N 浓度随着深度的增加而呈现上升的趋势, 原因可能是采取柱状样过程中的压实作用致使大量的 NH_4^+ -N 在浓度梯度力的驱使下向深处扩散. 各采样点沉积物间隙水中的 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度都明显大于上覆水中的 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度, 表明其具有向上覆水体释放的潜力. 间隙水 PO_4^{3-} -P 浓度随着深度增加均呈现先增大后减小的趋势, DJK1 在表层沉积物中有较大幅度的增加, 4 cm 处达到最大浓度 $0.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 4 个点位间隙水 PO_4^{3-} -P 浓度均在表层 3 ~ 5 cm 段呈现出一个浓度峰值, 究其原因可能是由于该段恰好是沉积物氧化-还原环境的过渡部分, 含磷有机物在特定的环境条件下(氧化环境)微生物

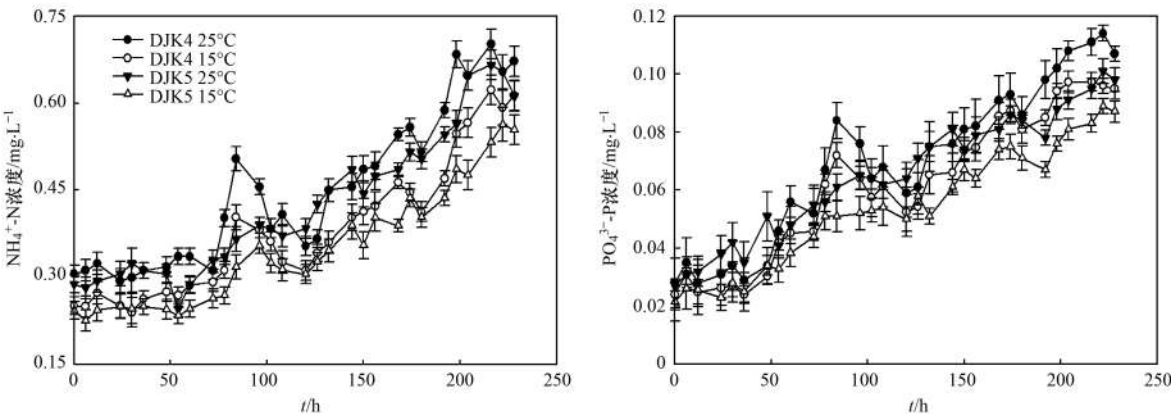


图 4 不同温度下 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度对比

Fig. 4 Comparison of NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P contents at different temperatures

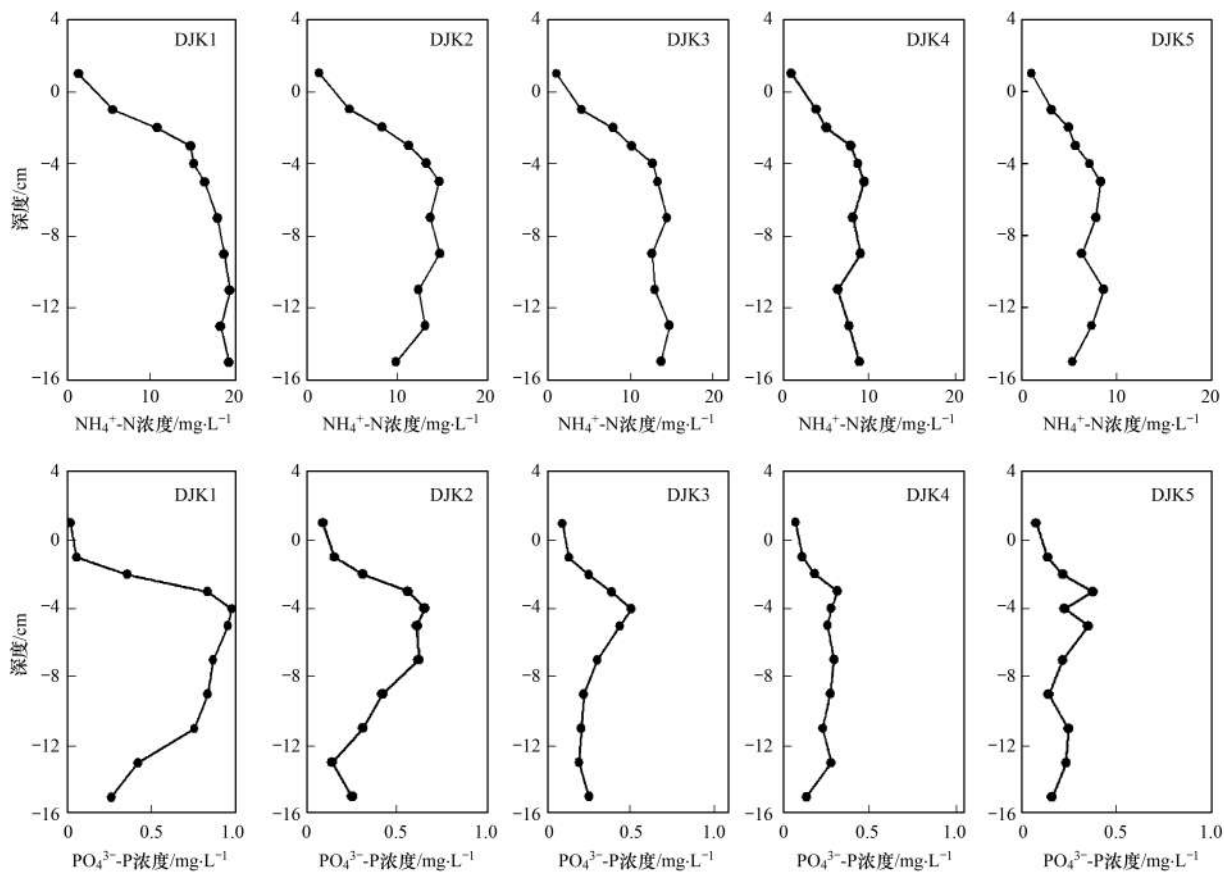


图5 丹江口水库沉积物间隙水中 NH_4^+ -N和 PO_4^{3-} -P垂直分布

Fig. 5 Vertical distribution characteristics of NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P concentrations in sediment interstitial water of the Danjiangkou Reservoir

分解较为迅速,从而使得 PO_4^{3-} -P大量释放。

N和P营养盐在沉积物-水界面的扩散遵从Fick第一定律,由于指数分布方程通常可以较好反映N和P营养盐浓度对深度的变化,本研究将界面下易扰动层(0~4 cm)以及界面向上覆水0~2 cm处的营养盐浓度进行指数拟合,然后通过拟合后的指数方程式计算出沉积物-水界面处的 dc/dx ,最后得到 NH_4^+ -N和 PO_4^{3-} -P在水土界面的释放速率。

5个点位指数拟合程度均较高($R^2 > 0.87$,表3)。其次还需计算出表层沉积物的孔隙度 φ ,以便求出界面交换速率。计算得出DJK1、DJK2、DJK3、DJK4和DJK5表层沉积物(0~4 cm)的平均孔隙度分别为 $(66.73 \pm 2.37)\%$ 、 $(65.61 \pm 5.21)\%$ 、 $(58.24 \pm 2.64)\%$ 、 $(57.38 \pm 3.42)\%$ 和 $(52.51 \pm 1.94)\%$ 。5个点位的孔隙度均 <0.7 ,所以5个点位的真实扩散系数可通过式(5)中 $\varphi < 0.7$ 条件下的等式获得,进而由式(3)获得5个点位的扩散速率 F 。

通过间隙水扩散模型计算所得丹江口水库5个点位由沉积物向上覆水 NH_4^+ -N的释放速率分别为7.25、5.76、5.25、3.95和2.67 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,大小顺序为 $\text{DJK1} > \text{DJK2} > \text{DJK3} > \text{DJK4} > \text{DJK5}$;

PO_4^{3-} -P释放速率分别为0.18、0.17、0.17、0.06和0.04 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,大小顺序同间隙水 NH_4^+ -N的释放速率基本一致(表4)。DJK1释放速率较高,此区域离城区较近,城市生活污水及工业废水是该区域水体N和P的主要来源。DJK2和DJK3周围主要土地利用类型为耕地且村庄较多,主要是由于农业生产过程中农药、化肥的不合理使用和农田中的农用薄膜的残留以及畜禽粪便处置不当等造成对库区的污染。DJK4的污染物来源主要受人为因素的影响,该区域周围宾馆和酒店等服务业发达。DJK5受人为活动干扰较小,水质较好。释放潜力的大小不仅受沉积物-水界面营养盐浓度梯度的影响,而且还受到其他多种因素的影响,如沉积物本身的理化性质、粒径大小、比表面积等。不同点位的沉积物总体表现为 PO_4^{3-} -P和 NH_4^+ -N的“源”,沉积物作为内源向水体释放N和P,对水体的富营养化产生了一定的贡献。

2.6 原柱样静态培养与扩散定律释放速率的比较

采用两种方法得到的丹江口水库5个点位界面N和P扩散速率在空间分布上基本一致(表5),但是将两种方法得到的扩散速率相比较,则发现原柱样静态模拟结果明显大于扩散定律计算的结果,这

表 3 丹江口水库泥水界面 NH_4^+ -N和 PO_4^{3-} -P浓度与深度的关系拟合¹⁾

Table 3 Relationship between NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P concentrations and depth in water and at the soil interface of the Danjiangkou Reservoir							
措施	采样点	NH_4^+ -N			PO_4^{3-} -P		
		指数拟合	R^2	dc/dx	指数拟合	R^2	dc/dx
离心法	DJK1	$y = 1.713\exp(0.519x)$	0.92	0.889 0	$y = 0.035\exp(0.924x)$	0.94	0.032 3
	DJK2	$y = 1.482\exp(0.481x)$	0.95	0.712 8	$y = 0.123\exp(0.441x)$	0.96	0.054 2
	DJK3	$y = 1.294\exp(0.504x)$	0.93	0.652 2	$y = 0.111\exp(0.377x)$	0.96	0.041 8
	DJK4	$y = 1.078\exp(0.540x)$	0.89	0.582 1	$y = 0.099\exp(0.300x)$	0.92	0.029 7
	DJK5	$y = 0.912\exp(0.493x)$	0.93	0.449 6	$y = 0.110\exp(0.276x)$	0.87	0.030 4

1) $x=0$ 代表沉积物-上覆水界面; R^2 为相关系数

表 4 通过 Fick 定律计算出丹江口水库水土界面 NH_4^+ -N和 PO_4^{3-} -P的释放速率

Table 4 Release rates of NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P at the water-soil interface of the Danjiangkou Reservoir using Fick's diffusion Law					
措施	采样点	NH_4^+ -N		PO_4^{3-} -P	
		$D_s \times 10^6/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	释放速率 $F/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	$D_s \times 10^6/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	释放速率 $F/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$
离心法	DJK1	12.215	7.246	5.648	0.184
	DJK2	12.306	5.755	5.312	0.172
	DJK3	13.826	5.252	6.485	0.170
	DJK4	11.821	3.948	3.924	0.056
	DJK5	11.324	2.673	3.227	0.042

是因为基于分子扩散模型得到的结果仅是一种理论速率,风浪造成的紊流扩散作用、生物扰动作用、底泥表面污染物的直接释放和 NH_4^+ -N和 PO_4^{3-} -P的水平迁移扩散作用等因素在分子扩散模型中均未得到体现.当然,原柱静态培养由于没有考虑水平流、紊流等因素,也不能完全反映水体的实际条件,但这种仿真实验设备不仅模拟了现场温度、氧还电位等因素的影响,而且也考虑了生物扰动的影响,计算结果与扩散定律相比,在理论上更接近于真实情况^[40].从实验结果看,柱样模拟方法计算的

界面 N 和 P 的释放速率明显比利用 Fick 定律计算出来的释放速率高,这也证实了上述观点.

R/F 值反映了沉积物中生物扰动和生物灌溉(bio-irrigation)作用的强度,尤其在表层沉积物中更为明显,生物扰动强度随 R/F 值的增大而增大,两者显著相关.如果发生生物灌溉及生物扰动作用,上覆水会通过浸入到间隙水中的方式来降低 N 和 P 的浓度梯度,从而导致获得的 R 与 F 比值明显比无扰动作用下的比值低.从实验结果来看,丹江口水库水体中生物活动频繁,扰动强烈.

表 5 丹江口水库各点位静态界面释放速率(R 和 F)比较

Table 5 Comparison of release rates of sediment NH_4^+ -N and PO_4^{3-} -P in the Danjiangkou reservoir between using static incubation and Fick's first law						
采样点	NH_4^+ -N			PO_4^{3-} -P		
	$R/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	$F/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	R/F	$R/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	$F/\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	R/F
DJK1	24.88	7.25	3.43	6.02	0.18	32.70
DJK2	21.09	5.76	3.67	5.58	0.17	32.41
DJK3	20.77	5.25	3.95	5.04	0.17	29.67
DJK4	14.25	3.95	3.61	3.54	0.06	63.18
DJK5	13.07	2.67	4.89	3.06	0.04	72.88

3 结论

(1)两个模型表明:丹江口水库不同采样点位 N 和 P 营养盐在水土界面均以释放为主.计算结果显示 DJK1 界面交换速率 N 和 P 的内源释放强度较高,揭示了 DJK1 沉积物 N 和 P 的污染较为严重. DJK1 位于北部支流,常年接受周边地区的污染物,并且受生物扰动相对频繁,其间隙水 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度较高,是底泥释放的驱动源. DJK5 位于库心处,受外界的影响较小,并且底泥有的呈硬

质化,其间隙水中 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 浓度相对较低,故污染物释放较轻,污染没有 DJK1 严重.沉积物-水界面间 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 的释放速率均为正值,表明营养盐从沉积物向上覆水释放,沉积物是上覆水中 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} -P 的重要输入源.

(2)与原柱样静态释放模拟实验结果相比较,扩散定律计算的结果明显较小,两种模型差异的来源与风浪扰动以及沉积物底栖生物的扰动有关.计算 5 个采样点的 R/F 值, NH_4^+ -N 分别为 3.43、3.67、3.95、3.61 和 4.89; PO_4^{3-} -P 分别为 32.70、

32.41、29.67、63.18 和 72.88。两种模型比较表明,用扩散定律计算的结果与静态培养释放速率背离较大,特别是当底泥移动性和悬浮性较强时,原样柱静态模拟实验更接近于实际情况。

参考文献:

- [1] Huang L, Fang H W, Reible D. Mathematical model for interactions and transport of phosphorus and sediment in the Three Gorges Reservoir[J]. *Water Research*, 2015, **85**: 393-403.
- [2] 文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 等. 于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2154-2164.
- Wen S L, Gong W Q, Wu T, *et al.* Distribution characteristics and fluxes of nitrogen and phosphorus at the sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2154-2164.
- [3] 王志齐, 李宝, 梁仁君, 等. 南四湖沉积物磷形态及其与间隙水磷的相关性分析[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 139-146.
- Wang Z Q, Li B, Liang R J, *et al.* Correlation analyses of sediment phosphorus forms and soluble phosphorus concentrations in the interstitial water of Nansi Lake, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(1): 139-146.
- [4] Huang W, Wang K, Du H W, *et al.* Characteristics of phosphorus sorption at the sediment-water interface in Dongting Lake, a Yangtze-connected lake [J]. *Hydrology Research*, 2016, **47**(S1): 225-237.
- [5] 孙振红, 许国辉, 游启, 等. 液化条件下沉积物中氮、磷的释放规律[J]. *海洋环境科学*, 2016, **35**(2): 203-208.
- Sun Z H, Xu G H, You Q, *et al.* Release of nitrogen and phosphorus from sediment under liquefaction [J]. *Marine Environmental Science*, 2016, **35**(2): 203-208.
- [6] Schindler D W, Carpenter S R, Chapra S C, *et al.* Reducing phosphorus to Curb Lake eutrophication is a success [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 8923-8929.
- [7] Niemistö J. Sediment resuspension as a water quality regulator in lakes[M]. Helsinki: University of Helsinki, 2018.
- [8] Zhang L, Wang S R, Wu Z H, *et al.* Coupling effect of pH and dissolved oxygen in water column on nitrogen release at water-sediment interface of Erhai Lake, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, **149**: 178-186.
- [9] Wu Y L, Huang T, Huang C C, *et al.* Internal loads and bioavailability of phosphorus and nitrogen in Dianchi Lake, China [J]. *Chinese Geographical Science*, 2018, **28**(5): 851-862.
- [10] 苏青青, 刘德富, 纪道斌, 等. 蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2135-2144.
- Su Q Q, Liu D F, Ji D B, *et al.* Nutrient distribution characteristics of the sediment-water system in the Xiangxi River during the impoundment of TGR[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2135-2144.
- [11] 朱媛媛, 刘琰, 周北海, 等. 丹江口水库流域氮素时空分布特征[J]. *中国环境监测*, 2016, **32**(2): 50-57.
- Zhu Y Y, Liu Y, Zhou B H, *et al.* The temporal and spatial distribution of nitrogen in Danjiangkou Reservoir Watershed[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2016, **32**(2): 50-57.
- [12] 陈兆进, 丁传雨, 朱静亚, 等. 丹江口水库枯水期浮游细菌群落组成及影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(1): 336-344.
- Chen Z J, Ding C Y, Zhu J Y, *et al.* Community structure and influencing factors of bacterioplankton during low water periods in Danjiangkou Reservoir[J]. *China Environmental Science*, 2017, **37**(1): 336-344.
- [13] 王剑, 尹炜, 赵晓琳, 等. 丹江口水库新增淹没区农田土壤潜在风险评估[J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(1): 157-164.
- Wang J, Yin W, Zhao X L, *et al.* The potential risk evaluation of farmland soil from new submerged area in Danjiangkou Reservoir[J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(1): 157-164.
- [14] 王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 丹江口水库水体氮的时空分布及入库通量[J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(7): 995-1005.
- Wang S H, Wang W W, Jiang X, *et al.* Spatial and temporal distribution and flux of nitrogen in water of Danjiangkou Reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(7): 995-1005.
- [15] 张煦, 熊晶, 程继雄, 等. 模糊数学在丹江口水库富营养化评价中的应用[J]. *中国环境监测*, 2017, **33**(3): 99-105.
- Zhang X, Xiong J, Cheng J X, *et al.* Application of fuzzy mathematics for evaluation of eutrophication in Danjiangkou Reservoir[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, **33**(3): 99-105.
- [16] 蒲前超, 柳七一, 周延龙, 等. 丹江口库区水资源保护管理的思考[J]. *人民长江*, 2016, **47**(16): 10-13.
- Pu Q C, Liu Q Y, Zhou Y L, *et al.* Thought about water resources protection and management in Danjiangkou Reservoir area[J]. *Yangtze River*, 2016, **47**(16): 10-13.
- [17] 夏凡, 胡圣, 龚治娟, 等. 不同水质评价方法的应用比较研究——以丹江口水库入库河流为例[J]. *人民长江*, 2017, **48**(17): 11-15, 24.
- Xia F, Hu S, Gong Z J, *et al.* Comparative study on application of different water quality evaluation methods: a case study of inflow rivers in Danjiangkou reservoir area[J]. *Yangtze River*, 2017, **48**(17): 11-15, 24.
- [18] Liu Y, Zhu Y Y, Qiao X C, *et al.* Investigation of nitrogen and phosphorus contents in water in the tributaries of Danjiangkou Reservoir[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, **5**(1): 170624.
- [19] 李冰, 王亚, 郑钊, 等. 丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化[J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3591-3600.
- Li B, Wang Y, Zheng Z, *et al.* Temporal and spatial changes in sediment nutrients and heavy metals of the Danjiangkou Reservoir before and after water division of the mid-route project [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3591-3600.
- [20] 王雯雯, 王书航, 赵丽, 等. 丹江口水库表层沉积物有机/无机磷形态特征[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(3): 808-818.
- Wang W W, Wang S H, Zhao L, *et al.* Identification of inorganic and organic species of phosphorus and its bio-availability by aequential extraction method in surface sediments of Danjiangkou Reservoir[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(3): 808-818.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 239-284.
- [22] 朱广伟, 秦伯强, 高光, 等. 灼烧对沉积物烧失量及铁、磷测定的影响[J]. *分析试验室*, 2004, **23**(8): 72-76.
- Zhu G W, Qin B Q, Gao G, *et al.* Effects of ignition on determination of loss on ignition, iron and phosphorus in sediments[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2004, **23**(8): 72-76.

- [23] 史静, 于秀芳, 夏运生, 等. 影响富营养化湖泊底泥氮、磷释放的因素[J]. 水土保持通报, 2016, **36**(3): 241-244.
Shi J, Yu X F, Xia Y S, *et al.* Factors influencing release of nitrogen and phosphorus in Eutrophication Lake sediment[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2016, **36**(3): 241-244.
- [24] 胡向辉, 李宝, 刘阳, 等. 橡胶坝对沂河蓄水段底泥氮磷释放风险的影响[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(6P): 405-409.
Hu X H, Li B, Liu Y, *et al.* Effects of rubber dam on releasing risk of nitrogen and phosphorus in sediment of Yihe River[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(6P): 405-409.
- [25] 牛凤霞, 肖尚斌, 王雨春, 等. 三峡库区沉积物秋末冬初的磷释放通量估算[J]. 环境科学, 2013, **34**(4): 1308-1314.
Niu F X, Xiao S B, Wang Y C, *et al.* Estimation of releasing fluxes of sediment phosphorous in The Three Gorges Reservoir during late autumn and early winter[J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1308-1314.
- [26] 潘延安, 雷沛, 张洪, 等. 重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1727-1734.
Pan Y A, Lei P, Zhang H, *et al.* Distribution of nitrogen and phosphorus in the sediments and estimation of the nutrients fluxes in Longjing Lake, Chongqing City, during the initial impoundment period[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1727-1734.
- [27] 古小治, 张启超, 孙淑云, 等. 富氧-缺氧过程对氧气分布及交换过程影响[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(5): 1495-1501.
Gu X Z, Zhang Q C, Sun S Y, *et al.* Influence of anaerobic and aerobic processes on bottom oxygen dynamic and exchange process across sediment-water interface[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(5): 1495-1501.
- [28] 刘佳, 雷丹, 李琼, 等. 黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1608-1615.
Liu J, Lei D, Li Q, *et al.* Characteristics of phosphorus fractions and phosphate diffusion fluxes of sediments in cascade reservoirs of the Huangbai River[J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1608-1615.
- [29] 汪旭明, 任洪昌, 李家兵, 等. 河口区淡水 and 微咸水潮汐沼泽湿地沉积物反硝化作用[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 3917-3926.
Wang X M, Ren H C, Li J B, *et al.* Denitrification rates in the sediment of estuarine freshwater and brackish tidal marshes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(12): 3917-3926.
- [30] 王森, 李亚峰, 雷坤, 等. 不同氮污染特征河流 N_2O 浓度、释放通量与排放系数[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5400-5409.
Wang M, Li Y F, Lei K, *et al.* Concentration, flux, and emission factor of N_2O in rivers with different nitrogen pollution features[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5400-5409.
- [31] 曾祉祥, 雷沛, 张洪, 等. 丹江口水库典型消落区土壤氮磷赋存形态及释放特征研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(5): 1383-1392.
Zeng Z X, Lei P, Zhang H, *et al.* Nitrogen and phosphorus fractions and releasing characteristics of the soils from the representative water-level-fluctuating zone of Danjiangkou Reservoir[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(5): 1383-1392.
- [32] Viers J, Dupré B, Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in world rivers; new insights from a new database[J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(2): 853-868.
- [33] 徐徽, 张路, 商景阁, 等. 太湖水土界面氮磷释放通量的流动培养研究[J]. 生态与农村环境学报, 2009, **25**(4): 66-71.
Xu H, Zhang L, Shang J G, *et al.* Study on ammonium and phosphate fluxes at the sediment-water interface of Lake Taihu using flow-through incubation[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2009, **25**(4): 66-71.
- [34] 王建军, 沈吉, 张路, 等. 云南滇池和抚仙湖沉积物-水界面营养盐通量及氧气对其的影响[J]. 湖泊科学, 2010, **22**(5): 640-648.
Wang J J, Shen J, Zhang L, *et al.* Sediment-water nutrient fluxes and the effects of oxygen in Lake Dianchi and Lake Fuxian, Yunnan Province[J]. Journal of Lake Sciences, 2010, **22**(5): 640-648.
- [35] 李宝, 丁士明, 范成新, 等. 滇池福保湾底泥内源氮磷营养盐释放通量估算[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 114-120.
Li B, Ding S M, Fan C X, *et al.* Estimation of releasing fluxes of sediment nitrogen and phosphorus in Fubao Bay in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 114-120.
- [36] 刘成, 邵世光, 范成新, 等. 巢湖重污染汇流湾区沉积物营养盐分布与释放风险[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(11): 1258-1264.
Liu C, Shao S G, Fan C X, *et al.* Distribution and release risk of nutrients in the sediments of heavily polluted confluence bay of Chaohu Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, **27**(11): 1258-1264.
- [37] Beutel M W, Leonard T M, Dent S R, *et al.* Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn, and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake[J]. Water Research, 2008, **42**(8-9): 1953-1962.
- [38] 苏丽丹, 林卫青, 杨漪帆, 等. 淀山湖底泥氮、磷释放通量的研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(5): 32-35, 39.
Su L D, Lin W Q, Yang Y F, *et al.* Fluxes of nitrogen and phosphorus releasing from sediment in Dianshan Lake[J]. Environmental Pollution & Control, 2011, **33**(5): 32-35, 39.
- [39] 李庚辰, 刘足根, 张敏, 等. 升温对超富营养型浅水湖泊沉积物营养盐动态迁移的影响[J]. 生态学报, 2015, **35**(12): 4016-4025.
Li G C, Liu Z G, Zhang M, *et al.* A preliminary study of effects of warming on the nutrients dynamic in sediment of hypereutrophic shallow lake[J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, **35**(12): 4016-4025.
- [40] 王志齐, 李宝, 梁仁君, 等. 南四湖内源氮磷释放的对比研究[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(2): 487-493.
Wang Z Q, Li B, Liang R J, *et al.* Comparative study on endogenous release of nitrogen and phosphorus in Nansi Lake, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(2): 487-493.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)