万方知库
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.12
第40卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第12期
2019年12月15日

目 次(卷终)

研究报告

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第12期 2019年12月
Vol. 40, No. 12 Dec., 2019

锆、镧和镧锆改性沸石添加控制底泥磷释放的对比

刘婷[1], 赵钰颖[1], 林建伟[1*], 詹艳慧[1*], 秦琴[2]
(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院,上海 201306; 2. 中检集团理化检测有限公司, 上海 200436)

摘要: 本研究采用镧和锆作为改性剂制备了3种不同类型的改性沸石,即锆改性沸石(ZrMZ)、镧改性沸石(LaMZ)和镧锆改性沸石(LaZrMZ),对比考察了其对水中磷酸盐的吸附作用,并对比研究了其添加对上覆水、间隙水和底泥中磷的影响. 结果发现,3种改性沸石均可有效地吸附水中的磷酸盐,且LaZrMZ对水中磷酸盐的吸附性能明显优于LaMZ和ZrMZ. 3种改性沸石添加均可有效地降低上覆水和间隙水中SRP的浓度. LaMZ对底泥中潜在活性磷的钝化效果优于LaZrMZ,而后者又优于ZrMZ. 3种改性沸石添加均可以降低底泥中水溶性磷(WSP)、藻类可利用磷(AA-P)和铁氧化物-滤纸提取磷(FeO-P)的含量,WSP和AA-P削减效应的排序为:LaMZ > LaZrMZ > ZrMZ,FeO-P削减效应的排序为: LaZrMZ > ZrMZ > LaMZ. LaZrMZ和LaMZ添加均可以降低底泥中易解吸磷(RDP)的含量,且削减效应的排序为:LaMZ > LaZrMZ. LaZrMZ和ZrMZ添加均可以降低底泥中$NaHCO_3$提取磷(Olsen-P)的含量,且削减效应的排序为:LaZrMZ > ZrMZ. 以上结果显示,镧、锆和镧锆改性沸石均可以有效控制水体内源磷向上覆水的释放;从吸附容量和生物可利性磷钝化效果看,镧锆联合改性沸石是一种非常有希望的用于控制水体内源磷释放的底泥改良材料.

关键词:镧锆改性沸石;镧改性沸石;锆改性沸石;底泥磷释放控制;对比
中图分类号: X52 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)12-5411-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201903204

Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments

LIU Ting[1], ZHAO Yu-ying[1], LIN Jian-wei[1*], ZHAN Yan-hui[1*], QIN Qin[2]
(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. CCIC Physical and Chemical Testing Co., Ltd., Shanghai 200436, China)

Abstract: In this study, the adsorption characteristics of phosphate on zirconium-modified zeolite (ZrMZ), lanthanum-modified zeolite (LaMZ) and lanthanum/zirconium-modified zeolite (LaZrMZ) were comparatively investigated, and the effect of ZrMZ, LaMZ, and LaZrMZ addition on the mobilization of phosphorus (P) in sediments was comparatively studied. Results showed that the phosphate adsorption capacity decreased in the order of LaZrMZ > LaMZ > ZrMZ. The addition of LaZrMZ, LaMZ, and ZrMZ in sediments all could effectively reduce the concentrations of soluble reactive P (SRP) in the overlying and pore waters. Furthermore, the addition of LaZrMZ, LaMZ and ZrMZ all could decrease the amount of mobile P in sediments, and the reduction rate decreased in the order of LaMZ > LaZrMZ > ZrMZ. The amendment of sediments with LaZrMZ, LaMZ, and ZrMZ all could lead to a decrease in the amount of water-soluble P (WSP), algal available P (AA-P) and iron oxide-filter paper extractable P (FeO-P) in the sediments. The reduction rate of WSP and AA-P decreased in the order of LaMZ > LaZrMZ > ZrMZ, and the reduction rate of FeO-P decreased in the order of LaZrMZ > ZrMZ > LaMZ. The addition of LaZrMZ and LaMZ both could reduce the content of readily desorbed P (RDP), and the reduction rate decreased in the order of LaMZ > LaZrMZ. The LaZrMZ and ZrMZ amendments both could decrease the concentration of $NaHCO_3$ extractable P (Olsen-P) in sediments, and the reduction rate decreased in the order of LaZrMZ > ZrMZ. The results of this study demonstrate that the addition of ZrMZ, LaMZ, and LaZrMZ in sediments all could effectively intercept the upward mobilization of sedimentary P to the overlying water, and LaZrMZ is a very promising amendment for the control of the internal P loading from the point of view of both phosphate adsorption ability and bioavailable P immobilization efficiency.

Key words: lanthanum/zirconium-modified zeolite; lanthanum-modified zeolite; zirconium-modified zeolite; sedimentary phosphorus release control; comparison

当前缓流水体的富营养化已成为全世界的一个重要环境问题. 磷已被识别为是引起缓流水体富营养化的关键限制因子之一[1]. 水体中磷的来源分为外源和内源. 当外源性磷的输入被有效控制之后,内源磷释放控制的重要性和紧迫性就显得越来越重要. 因此,研发高效经济的内源磷释放控制技术,对于缓流水体的富营养化防治具有重要的意义.

近年来,底泥改良/活性覆盖技术,即将固态钝磷材料直接添加进底泥中以增强底泥的钝磷能力并

收稿日期: 2019-03-22; **修订日期**: 2019-06-26
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); 山东省重大科技创新工程项目(2018YFJH0902); 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; 上海海洋大学大学生创新创业训练项目
作者简介: 刘婷(1999~), 女, 主要研究方向为水域内源污染治理与修复, E-mail: 1760216900@qq.com
* 通信作者, E-mail: jwlin@shou.edu.cn; yhzhan@shou.edu.cn

降低底泥中磷的释放风险,或者将其投加到底泥-水界面上方形成一层覆盖层,被认为是一种非常有希望的内源磷释放控制技术,已得到国内外学者的广泛关注[2~22]. 找到合适的固态钝磷材料作为底泥改良/活性覆盖材料,是运用底泥改良/活性覆盖技术控制内源磷释放的首要任务. 为此,国内外研究人员已经对镧改性膨润土[2~5]、铁铝污泥[6~8]、水合硅酸钙[9,10]、改性凹凸棒土[11,12]、镧改性沸石[13~16]和锆改性沸石[17~22]等固态钝磷材料开展了一定的研究. 其中锆改性沸石和镧改性沸石由于控制底泥磷释放的效果好而受到了国内外学者的较多关注[13~22].

如果联合采用镧和锆对沸石进行改性,所合成的镧锆改性沸石可能也可以用于底泥中磷释放的控制. 揭示镧改性沸石、锆改性沸石和镧锆改性沸石对内源磷释放控制效果的差异性,显然有利于利用其作为底泥改良/活性覆盖材料控制内源磷的释放. 尽管目前国内外对镧改性沸石[13~16]和锆改性沸石[17~22]改良或活性覆盖控制底泥中磷释放已开展了一定的研究,但是关于镧、锆和镧锆改性沸石这3种材料的对比研究尚鲜见报道. 为此,本研究首先制备镧改性沸石、锆改性沸石和镧锆改性沸石这3种材料,通过批量吸附实验对比考察这3种材料对水中磷酸盐的吸附能力,然后通过底泥培养实验对比考察这3种材料添加对上覆水和间隙水中磷浓度的影响,再对比考察3种材料添加对底泥中磷赋存特征和生物可利用性磷的影响,旨在为应用镧改性沸石、锆改性沸石和镧锆改性沸石控制缓流水体内源磷释放提供理论依据和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料

天然沸石源自浙江省缙云县,粒径为小于0.075 mm,主要矿物成分为斜发沸石、丝光沸石和石英[21]. 八水氧化锆、六水硝酸镧、氯化钠、碳酸氢钠、氯化钙、氯化镁、磷酸二氢钾、保险粉、氨水、硫酸、盐酸和氢氧化钠等化学试剂均购自中国国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯. 所有溶液均采用去离子水配制.

1.2 改良材料制备和元素含量分析

本实验所用镧锆改性沸石(LaZrMZ)的制备步骤为:首先称取20 g天然沸石粉末、12.89 g八水氧化锆和17.32 g六水硝酸镧加入到500 mL锥形瓶中,并加入100 mL去离子水并进行混合,然后将锥形瓶置于磁力搅拌器上,用1 mol·L^{-1} NaOH溶液将锥形瓶内的混合溶液pH值调至10.5,再放置到振荡器(25℃和200 r·min^{-1})上进行24 h振荡反应,最后通过离心分离的方式获得固体材料,再采用去离子水清洗材料5遍后放入105℃烘箱中烘干,最后将烘干的材料磨成粉末状装入袋中备用.

镧改性沸石(LaMZ)和锆改性沸石(ZrMZ)制备步骤是分别只称取17.32 g六水硝酸镧和12.89 g八水氧化锆与20 g天然沸石粉末进行反应,其余步骤与镧锆改性沸石制备步骤相同.

采用波长色散型X射线荧光光谱仪(缩写为XRF,仪器型号为XRF-1800,生产厂商为日本岛津公司)对天然和改性沸石的化学元素含量进行分析.

1.3 吸附实验

分别称取质量均为25 mg的LaZrMZ、ZrMZ和LaMZ置于100 mL锥形瓶中;然后配制质量浓度分别为2、4、6、8、10、15和20 mg·L^{-1}的磷酸盐溶液(内含10 mmol·L^{-1} NaCl、1 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$、1 mmol·L^{-1} $CaCl_2$和1 mmol·L^{-1} $MgCl_2$),并将它们的pH值调至7.5,再分别移取50 mL上述溶液置于锥形瓶内,再将锥形瓶放入25℃、转速为200 r·min^{-1}恒温振荡器中振荡反应24 h,然后用离心分离的方法进行固液分离,最后采用钼锑抗分光光度法分析上清液中的磷浓度. LaZrMZ、ZrMZ和LaMZ对水中磷酸盐的单位吸附量(q_e, mg·g^{-1})按公式(1)计算:

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

式中,c_0和c_e分别为反应液中磷的初始质量浓度和平衡质量浓度(mg·L^{-1});V为反应液体积(L);m为改性沸石的投加量(g).

1.4 底泥培养实验

取4份质量相同的风干底泥50 g加入到250 mL棕色大口试剂瓶,再分别向3个试剂瓶中加入质量均为5 g的对LaZrMZ、ZrMZ和LaMZ,并混合均匀,剩下的试剂瓶不加改性沸石作为对照组;然后配置含10 mmol·L^{-1} NaCl、1 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$、1 mmol·L^{-1} $CaCl_2$和1 mmol·L^{-1} $MgCl_2$的溶液并将该溶液pH值调至7.5,然后再进行脱氧处理;将制备好的溶液加入到上述试剂瓶中作为底泥的上覆水,再用橡胶塞盖住并用白凡士林密封;最后将试剂瓶置于室内进行培养. 底泥培养期间,定期采用溶解氧仪、pH计和钼锑抗分光光度法分别测定上覆水的DO质量浓度、pH值和溶解性活性磷(SRP)质量浓度. 底泥培养实验结束后,将上覆水倒掉,再取出湿的底泥放入离心杯中进行离心,得到间隙水和底泥样品. 采用钼锑抗比色法测定间隙水中的SRP

质量浓度. 采用重量法测定底泥样品的含水率. 采用连续化学提取法[23~25]测定底泥中弱吸附态磷(NH_4Cl-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. 通过分析水溶性磷(WSP)、藻类可利用磷(AA-P)、铁氧化物-滤纸提取磷(FeO-P)、$NaHCO_3$ 提取态磷(Olsen-P)和易解吸磷(RDP)含量来评估底泥中磷的生物可利用性. 底泥中 WSP、AA-P、RDP 和 Olsen-P 含量具体的测定步骤参见文献[26]. 底泥中 FeO-P 含量的测定步骤参见文献[27]. 改良材料对水相(上覆水和间隙水)中 SRP 和底泥中磷(不同形态磷和生物可利用性磷)的削减率分别采用公式(2)和(3)进行计算.

$$RE_W = \frac{(c_C - c_T)}{c_C} \times 100\% \quad (2)$$

$$RE_S = \frac{(Q_C - Q_T)}{Q_C} \times 100\% \quad (3)$$

式中,c_C 和 c_T 分别指对照组和添加组水相中 SRP 质量浓度($mg \cdot L^{-1}$);Q_C 和 Q_T 分别指对照组和添加组底泥中不同形态磷或各生物可利用性磷含量($mg \cdot kg^{-1}$);RE_W 是指改良材料对水相中 SRP 的削减率(%);RE_S 为改良材料对底泥中不同形态磷或各生物可利用性磷的削减率(%).

为了识别改性沸石中活性组分和载体组分在其控制底泥磷释放的过程中所起到的作用,本文进一步通过底泥培养实验考察了天然沸石添加对底泥中磷迁移转化的影响. 底泥培养实验装置的构建步骤同上. 当底泥培养时间为 7 d 时,采用钼锑抗分光光度法测定上覆水中的 SRP 质量浓度. 然后采用连续化学提取法[23~25]对底泥中的各形态磷含量进行测定分析.

2　结果与讨论

2.1　天然和改性沸石化学成分对比分析

表 1 为天然和改性沸石的化学元素含量. 从中可见,天然沸石含大量的 O、Al 和 Si. 这主要是因为沸石是一类硅铝酸盐矿物的缘故[28]. 另外,天然沸石还包含少量的 Na、Mg、K 和 Ca. 这主要是因为沸石带负电荷的硅铝酸盐骨架结构表面经常会吸附有可交换的阳离子(Na^+、Mg^{2+}、K^+ 和 Ca^{2+})的缘故[28]. 再者,天然沸石中没有检测到镧和锆. 采用镧对天然沸石进行改性后,所获得的 LaMZ 中除了含天然沸石中本身有的化学元素(O、Al、Si、Na、K 和 Ca 等)外,还含有大量的 La(5.94%). 天然沸石经锆改性后,所获得的 ZrMZ 中除了含天然沸石本身有的化学元素外,还含有大量的 Zr(11.0%). 采用镧锆对天然沸石进行联合改性后,所获得的 LaZrMZ 中不仅含天然沸石本身有的化学元素,而且还含大量的 La(5.20%)和 Zr(7.57%). 上述结果证实了采用本文所用的液相共沉淀法已经成功制备得到了镧、锆和镧锆改性沸石.

表 1　根据 XRF 仪确定的天然和改性沸石的化学元素含量[1)]/%

Table 1　Chemical compositions of natural and modified zeolites determined by XRF/%

化学元素	天然沸石	LaZrMZ	LaMZ	ZrMZ
C	14.8	14.5	22.9	13.6
O	59.2	58.0	61.0	54.4
Al	4.62	2.42	1.79	3.42
Si	18.1	9.77	6.87	14.0
Na	1.48	1.47	0.887	2.00
Mg	0.132	0.0779	ND	0.113
K	0.673	0.422	0.293	0.732
Ca	0.538	0.156	0.131	0.383
Fe	0.307	0.188	0.140	0.308
La	ND	5.20	5.94	ND
Zr	ND	7.57	ND	11.0

1) ND 表示没有检测到

2.2　改性沸石对水中磷酸盐的吸附作用

通过改变初始磷质量浓度获得水中磷酸盐平衡质量浓度对 LaZrMZ、ZrMZ 和 LaMZ 吸附磷酸盐的影响规律,即等温吸附线,实验结果见图 1. 从中可以看出,随着水中磷酸盐平衡质量浓度的增加,LaZrMZ、ZrMZ 和 LaMZ 对水中磷酸盐的平衡吸附量均先快速增加,然后增加速度变缓,最后趋于饱和. 另外,当平衡质量浓度相同时,LaZrMZ 对水中磷酸盐的平衡吸附量明显大于 ZrMZ,也显著大于 LaMZ. 这说明镧锆联合改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力明显优于单独镧或锆改性沸石.

采用 Langmuir[29] 和 Freundlich[22] 等温吸附模型对图 1 实验数据进行拟合,结果见表 2. 从中可见,对于 ZrMZ 而言,与 Langmuir 等温吸附模型相比

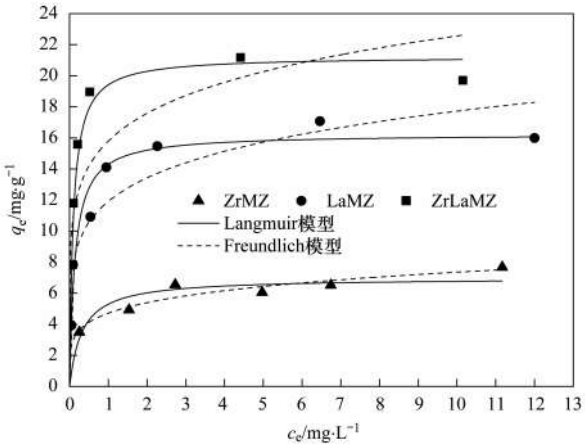

图 1　改性沸石对水中磷酸盐的吸附等温线

Fig. 1　Adsorption isotherms of phosphate on modified zeolites

(R^2 = 0.759), Freundlich 等温吸附模型(R^2 = 0.886)更适合用于描述磷酸盐的吸附过程;对于 LaMZ 和 LaZrMZ 而言,Langmuir 等温吸附模型(R^2 分别为 0.939 和 0.960)与 Freundlich 等温吸附模型(R^2 分别为 0.806 和 0.645)相比更适合用于描述磷酸盐的吸附过程. 计算得到的 Freundlich 模型参数 $1/n$ 值为 0.155 ~ 0.193,均小于 1,这说明 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 对水中磷酸盐的吸附属于优惠吸附. 根据 Langmuir 等温吸附模型预测得到的 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 对水中磷酸盐的饱和吸附容量分别为 21.2、16.2 和 6.98 $mg \cdot g^{-1}$. 显然,LaZrMZ 的磷酸盐饱和吸附容量明显高于 LaMZ 和 ZrMZ. 这进一步说明了镧锆联合改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力明显优于单独镧或锆改性沸石.

表 2 改性沸石吸附水中磷酸盐的等温吸附模型参数[1)]

Table 2 Parameters of isotherm models for phosphate adsorption onto modified zeolites

等温吸附模型	参数	ZrMZ	LaMZ	LaZrMZ
Langmuir: $q_e = \frac{Q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	Q_m/$mg \cdot g^{-1}$	6.98	16.2	21.2
	K_L/$L \cdot mg^{-1}$	3.14	7.32	10.6
	R^2	0.759	0.939	0.960
Freundlich: $q_e = K_F c_e^{1/n}$	K_F	4.72	11.9	15.8
	$1/n$	0.193	0.172	0.155
	R^2	0.886	0.806	0.645

1) c_e($mg \cdot L^{-1}$)和 q_e($mg \cdot g^{-1}$)分别为溶液中磷的平衡质量浓度和吸附剂对溶液中磷的平衡吸附量;Q_m 为吸附剂的单分子层最大吸附量;K_L 为 Langmuir 常数;K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 参数

2.3 改性沸石添加对上覆水 pH、DO 和 SRP 的影响

表 3 为底泥培养过程中上覆水 pH 值和 DO 质量浓度的变化. 从中可见,底泥培养期间,各反应器上覆水中 DO 质量浓度均小于 0.6 $mg \cdot L^{-1}$. 这说明各反应器中底泥和上覆水均处于缺氧状态. 另外,各反应器上覆水的 pH 值均位于 7 左右. 这说明培养期间底泥的 pH 环境处于中性范围,且添加 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 不会改变底泥的 pH 环境.

图 2 为 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加对上覆水中 SRP 质量浓度的影响,从中可见,当没有添加改性沸石时,上覆水中 SRP 质量浓度随着底泥培养时间的增加而逐步增加,至第 14 d 时上覆水中 SRP 质量浓度达到了 1.25 $mg \cdot L^{-1}$. 这说明,在缺氧状态下,本研究所用底泥会向上覆水体中释放出来大量的磷. 溶解氧是影响底泥-水界面磷迁移转化的重要环境因素[30]. 在缺氧条件下,底泥中三价铁氢氧化物容易转化为二价铁氢氧化物,导致与铁结合的磷容易释放出来[30]. 从图 2 还可见,在添加 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 的情况下,上覆水中 SRP 质量浓度均处于较低的水平,第 14 d 上覆水中 SRP 质量浓度分别为 0.080、0.039 和 0.070 $mg \cdot L^{-1}$,远远低于没有添加任何改性沸石情况下上覆水中 SRP 的质量浓度. 这说明,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加均可以有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放. 另外,从图 2 还可见,当培养时间为 14 d 时,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加情况下上覆水中 SRP 质量浓度略微存在差异,从小到大的排序依次为:LaMZ < ZrMZ < LaZrMZ. 这说明从上覆水中 SRP 的短期去除效果看,镧改性沸石控制底泥中磷向上覆水体中释放的效率略微优于锆改性沸石,而锆改性沸石又略微优于镧锆改性沸石. 考虑到本次研究底泥培养时间较短,因此今后进一步开展长期实验以明确这 3 种材料控磷效率的区别仍然是非常必要的.

表 3 底泥培养过程中上覆水 pH 值和 DO 质量浓度的变化

Table 3 Change in pH value and DO concentration of overlying water during incubation period

测试指标	培养天数/d	对照	ZrMZ	LaMZ	LaZrMZ
pH	7	7.12	7.25	7.02	7.03
	14	7.04	7.19	7.50	7.60
DO 质量浓度/$mg \cdot L^{-1}$	7	0.40	0.53	0.42	0.40
	14	0.32	0.07	0.20	0.27

为了识别改性沸石中活性组分和沸石组分在其控制内源磷向上覆水释放的过程中所起的作用,本文还对比分析了对照组和天然沸石添加组中上覆水 SRP 的质量浓度,结果发现,当培养时间为 7 d 时,在没有添加天然沸石的情况下,底泥中磷大量释放出来进入上覆水体中,使得上覆水中 SRP 质量浓度达到了 1.45 $mg \cdot L^{-1}$;在添加天然沸石的情况下,底泥中磷仍然会大量释放出来进入上覆水体中,上覆

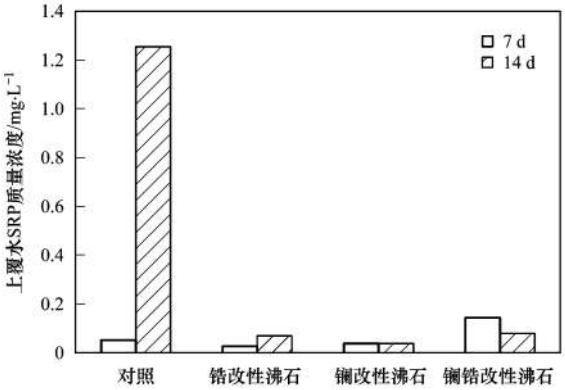

图 2　改性沸石添加对上覆水 SRP 质量浓度的影响

Fig. 2　Effect of modified zeolite addition on overlying water SRP concentration

水中 SRP 质量浓度达到了 1.32 $mg \cdot L^{-1}$；与对照组相比，添加天然沸石仅仅只是略微降低了上覆水体中 SRP 的质量浓度（削减率仅为 9.15%），也就是说天然沸石添加对控制底泥中磷释放进入上覆水体中的效率是很低的. 由图 2 可见，LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加均可以有效控制底泥中磷的释放，使上覆水中 SRP 质量浓度均处于较低的水平. 因此，LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 之所以能在短期内快速高效地控制底泥中磷向上覆水体的释放，这主要归功于其活性组分（分别为镧锆、镧和锆）而不是沸石组分.

2.4　改性沸石对间隙水中 SRP 质量浓度的影响

间隙水是底泥-水界面磷交换的重要媒介，底泥中的磷首先会被释放进入间隙水中，继而再穿越底泥-水界面被释放进入上覆水中[31]. 因此了解改性沸石添加对间隙水中磷质量浓度的影响有助于阐明其添加控制底泥磷释放的机制，并有助于识别不同类型改性沸石的控磷效果. 图 3 为改性沸石添加对间隙水中 SRP 的削减情况. 从中可见，当底泥培养时间为 14 d 时，LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加显著降低了间隙水中的 SRP 质量浓度，削减率均超过 93%. 另外，这 3 种材料对间隙水中 SRP 的削减率略微存在差异，从大到小依次为：LaMZ > ZrMZ > LaZrMZ. 这说明从间隙水中 SRP 的短期去除效果看，镧改性沸石控制底泥磷释放的效率略微优于锆改性沸石，而锆改性沸石又略微优于镧锆改性沸石. 由图 1 可见，LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 这 3 种材料均具有卓越的磷酸盐吸附能力. 将它们添加进底泥中后，均可以有效地吸附间隙水中的 SRP，导致间隙水中 SRP 质量浓度的下降，进而会导致间隙水和上覆水之间 SRP 的质量浓度差，会降低底泥-上覆水界面磷扩散通量，从而会导致上覆水中磷的质量浓度降低. 换句话说，LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 对间隙水中 SRP 的削减作用，是其添加控制底泥中磷向上覆水体中释放的一个重要原因.

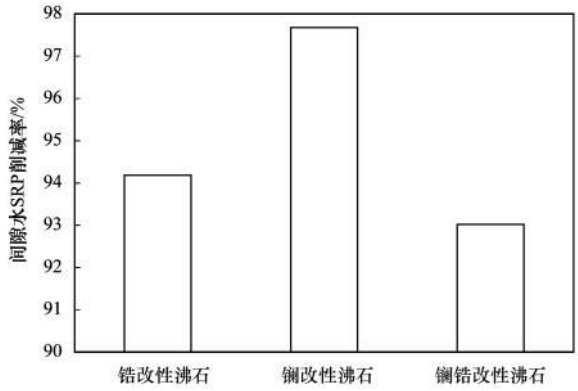

图 3　改性沸石添加对间隙水中 SRP 的削减率

Fig. 3　Reduction rate of pore water SRP by the addition of modified zeolites

2.5　改性沸石添加对底泥磷形态和潜在活性磷的影响

底泥中不同形态磷的释放潜力通常是不同的[32]. 因此了解改性沸石添加对底泥中磷赋存特征的影响，对于阐明改性沸石添加控制底泥磷释放的机制是非常必要的，也有助于评估不同类型改性沸石控制底泥磷释放效果的差异性. 图 4 为改性沸石添加对底泥中不同形态磷含量的影响. 由图 4（a）和 4（b）可见，3 种材料添加均显著降低了底泥中 NH_4Cl-P 和 BD-P 的含量，且削减效果从好到差的排序为：LaMZ > LaZrMZ > ZrMZ，它们的 NH_4Cl-P 削减率分别为 82.5%、61.3% 和 54.0%，BD-P 削减率分别为 74.9%、59.2% 和 54.4%. 由图 4（c）可以看出，与对照组相比，ZrMZ、LaMZ 和 LaZrMZ 添加组底泥中 NaOH-rP 含量分别增加了 1.18、0.262 和 1.11 倍. 这说明，3 种材料添加均可以增加底泥中 NaOH-rP 的含量，且 LaZrMZ 添加对底泥中 NaOH-rP 含量的增加效果与 ZrMZ 差别不大，但它们对底泥中 NaOH-rP 含量的增加效果均明显高于 LaMZ. 由图 4（d）可以看出，LaMZ 的添加会增加底泥中 HCl-P 的含量，但是 LaZrMZ 和 ZrMZ 的添加却会降低底泥中 HCl-P 的含量，且 ZrMZ 对底泥中 HCl-P 含量的降低效果大于 LaZrMZ. 由图 4（e）可以看出，LaMZ 添加不会改变底泥中 Res-P 的含量，但是 LaZrMZ 和 ZrMZ 的添加均显著增加了底泥中 Res-P 的含量，并且它们对底泥中 Res-P 含量的增加效果差别不大.

进一步计算得到改性沸石添加对底泥中不同形态磷占总磷比例的影响，结果见图 5. 从图 5 可以看出，LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加对底泥中不同形态磷之间相互转化的影响是不同的. LaMZ 添加会降

低底泥中 NH_4Cl-P 和 BD-P 占总磷的比例,但会增加底泥中 NaOH-rP 和 HCl-P 占总磷的比例,对 Res-P 占总磷比例的影响却不大. 由此可见,镧改性沸石添加会促使底泥中 NH_4Cl-P 和 BD-P 向 NaOH-rP 和 HCl-P 转变. 从图 5 还可见,ZrMZ 和 LaZrMZ 的添加会降低底泥中 NH_4Cl-P、BD-P 和 HCl-P 占总磷的比例,但是却会增加底泥中 NaOH-rP 和 Res-P 的含量. 由此可见,ZrMZ 和 LaZrMZ 的添加会促使底泥中 NH_4Cl-P、BD-P 和 HCl-P 向 NaOH-rP 和 Res-P 的转变.

NH_4Cl-P 是指底泥中弱吸附态磷,主要是指被底泥矿物颗粒表面所吸附的磷酸盐,其含量虽然比较低,但是当外界环境条件发生变化时极容易被释放出来进入水体[24]. BD-P 是指氧化还原敏感态磷,主要是指与铁锰氧化物所结合的磷,其在氧化还原电位较低时容易被释放出来[24]. NaOH-rP 主要是被吸附到铝氧化物表面的磷和铁氧化物内部的磷,其被认为较稳定,不容易被重新释放出来[24]. HCl-P 主要是指被钙和镁矿物所固定的磷,这部分磷也被认为较稳定,不容易被重新释放出来[24]. Re-P 是指残渣态磷,这部分磷是很稳定的,很难被重新释放出来[5]. 图 4 和图 5 的实验结果说明了 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 的添加均可以降低底泥中容易释放的潜在活性磷含量(NH_4Cl-P + BD-P),降低了底泥中磷发生迁移的风险. 进一步计算得到 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 对底泥中潜在活性磷的钝化量(计算公式参见文献[24])分别为 117、153 和 106 $mg \cdot kg^{-1}$. 这说明镧改性沸石对底泥中潜在活性磷的钝化效果优于镧锆改性沸石,而后者又优于锆改性沸石. 特别需要指出的是,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 对底泥中潜在活性磷的钝化,有助于降低底泥中磷向间隙水释放的风险,进而有助于降低底泥-上覆水底泥磷扩散通量和降低上覆水中磷的质量浓度.

为了识别改性沸石中活性组分和沸石组分在其调控底泥磷形态中所起的作用,本文还对比考察了对照组和天然沸石添加组底泥中磷的形态分布特征,结果见图 6. 从中可见,虽然对照组和添加组底泥中 NH_4Cl-P 含量很低,但是天然沸石的添加还是显著降低了 NH_4Cl-P 含量,削减率达到 49.7%. 天然沸石对 NH_4Cl-P 的削减率明显低于 LaZrMZ 和 LaMZ(分别为 61.3% 和 82.5%),但仅仅略微低于 ZrMZ(54.0%). 这说明,LaZrMZ 和 LaMZ 中活性组分及沸石组分均在其钝化底泥 NH_4Cl-P 过程中起到重要的作用,ZrMZ 中沸石组分会在其钝化底泥 NH_4Cl-P 过程中起到重要作用. 此外,天然沸石添加对底泥中 BD-P 含量产生了一定程度的削减作

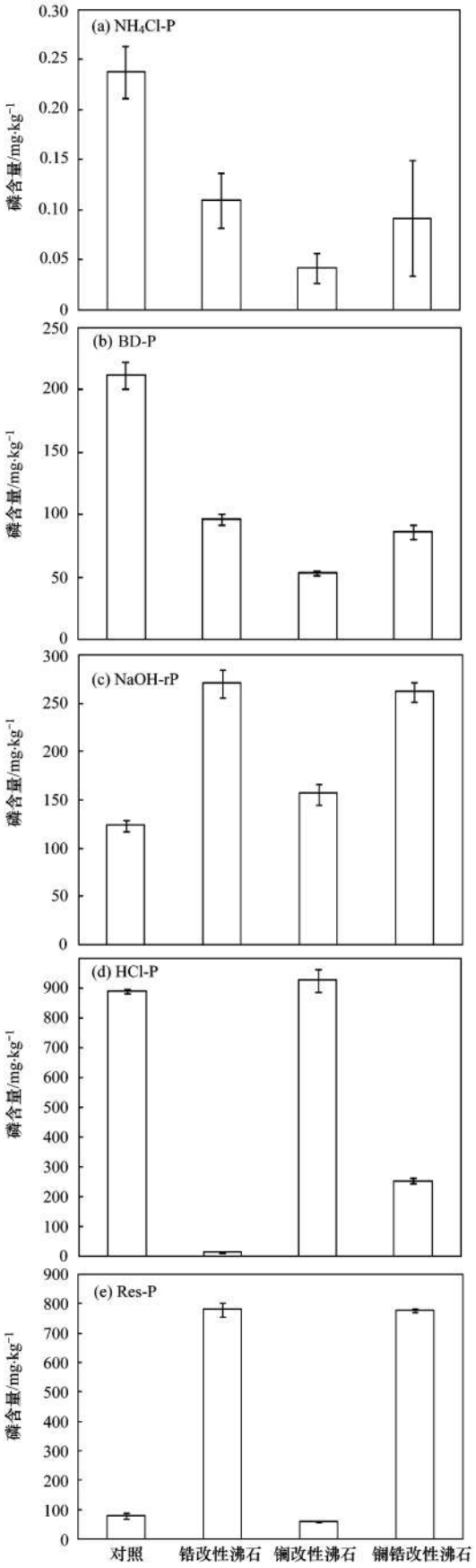

图 4 改性沸石添加对底泥中不同形态磷含量的影响

Fig. 4 Impact of modified zeolite addition on the contents of different P species in sediments

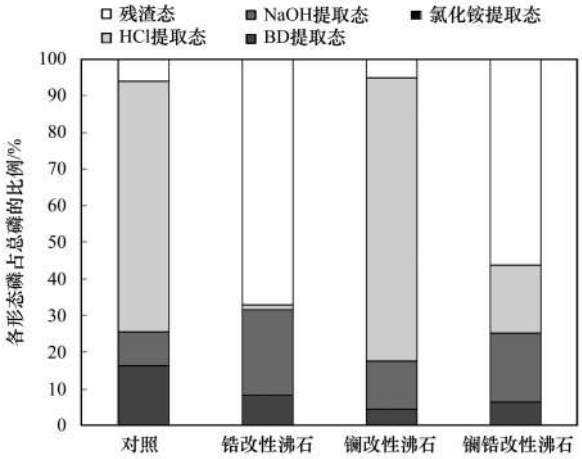

图 5　改性沸石添加对底泥中各形态磷占总磷比例的影响

Fig. 5　Influence of modified zeolite addition on the percentage of different P species to total P in sediments

用,削减率为 17.2%,明显低于 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 的削减率(分别为 59.2%、74.9% 和 54.4%). 这说明,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 中的活性组分和沸石组分均在其钝化底泥 BD-P 的过程中起到作用,且活性组分所起作用明显强于沸石组分. 另外,天然沸石添加还会略微增加底泥中 NaOH-rP 含量(增加了 0.172 倍). 显然,天然沸石添加对底泥中 NaOH-rP 含量的增加效应低于 LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ(分别增加了 1.11、0.262 和 1.18 倍),特别是明显低于 LaZrMZ 和 ZrMZ. 这说明,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 中活性组分和沸石组分均在其促使底泥中其他形态磷向 NaOH-rP 转变的过程中起到作用,特别是 LaZrMZ 和 ZrMZ 中活性组分会在这一过程中起到非常重要的作用. 再者,从图 6 中还可以看出,天然沸石添加对底泥中 HCl-P 和 Res-P 含量的影响可以忽略不计. 这说明,LaZrMZ 和 ZrMZ 中活性组分在其改变底泥中 HCl-P 和 Res-P 含量过程中起到重要的作用,而 LaMZ 中活性组分在其改变底泥中 HCl-P 含量过程中也会起到一定的作用. 综上所述,对于 LaZrMZ 而言,活性组分和沸石组分均会在其改变底泥中 NH_4Cl-P、BD-P 和 NaOH-rP 含量的过程中起到作用,而仅仅只有活性组分在其改变底泥中 HCl-P 和 Res-P 含量的过程中起到作用;对于 LaMZ 而言,活性组分和沸石组分均会在其改变底泥中 NH_4Cl、BD-P 和 NaOH-rP 含量的过程中起到作用,而仅仅只有活性组分在其改变底泥中 HCl-P 含量的过程中起到作用;对于 ZrMZ 而言,活性组分和沸石组分均会在其改变底泥中 BD-P 和 NaOH-rP 含量过程中起到作用,仅仅只有活性组分在其改变底泥中 HCl-P 和 Res-P 过程中起到作用,而其改变底泥中 NH_4Cl 含量的过程中起主要作用是沸石组分.

2.6　改性沸石添加对底泥中磷生物可利用性的影响

底泥中一部分磷可以通过物理、化学和生物过程转化为藻类可直接吸收态的磷,这部分称为生物可利用性磷[24]. 因此,识别改性沸石添加对底泥中生物可利用性磷的影响,有助于阐明其控制底泥中磷向上覆水体释放的机制,也有助于明确不同类型改性沸石控制底泥磷释放效果的差异性. 图 7 为改性沸石添加对底泥中各生物可利用性磷含量的影响. 由图 7(a)可见,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加均可以降低底泥中 WSP 的含量,LaMZ 的削减效应略微优于 LaZrMZ,而后者又优于 ZrMZ. 由图 7(b)可见,ZrMZ 添加对底泥中 RDP 含量的影响很小,而 LaZrMZ 和 LaMZ 添加会降低底泥中 RDP 的含量,且 LaMZ 的削减效应优于 LaZrMZ. 由图 7(c)可见,ZrMZ 添加略微降低了底泥中 AA-P 的含量,削减率为 9.6%,而 LaZrMZ 和 LaMZ 添加显著降低了底泥中 AA-P 的含量,削减率分别为 88.4% 和 92.3%. 由图 7(d)可见,LaMZ 添加对底泥中 Olsen-P 含量的影响很小,而 LaZrMZ 和 ZrMZ 添加会明显降低底泥中 Olsen-P 的含量,削减率分别为 36.4% 和 30.8%. 显然,LaZrMZ 对底泥中 Olsen-P 的削减效

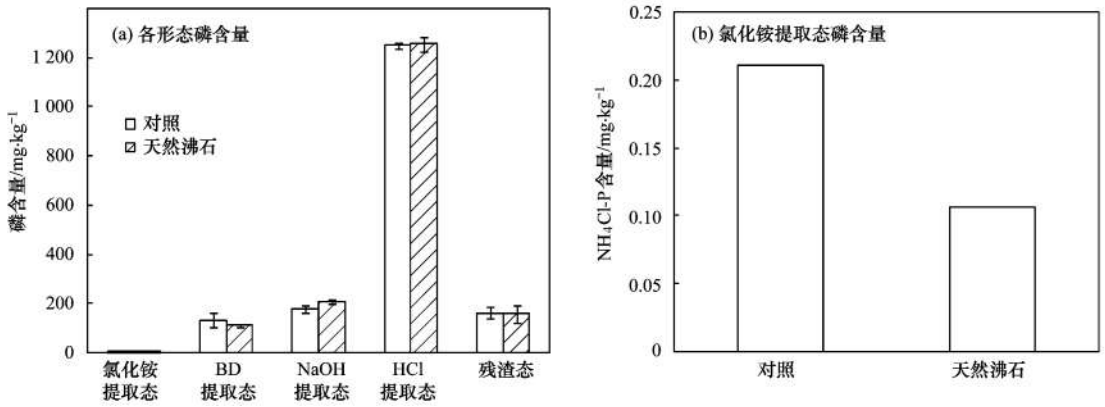

图 6　天然沸石添加对底泥中磷形态的影响

Fig. 6　Impact of natural zeolite addition on the fractionation of phosphorus in sediments

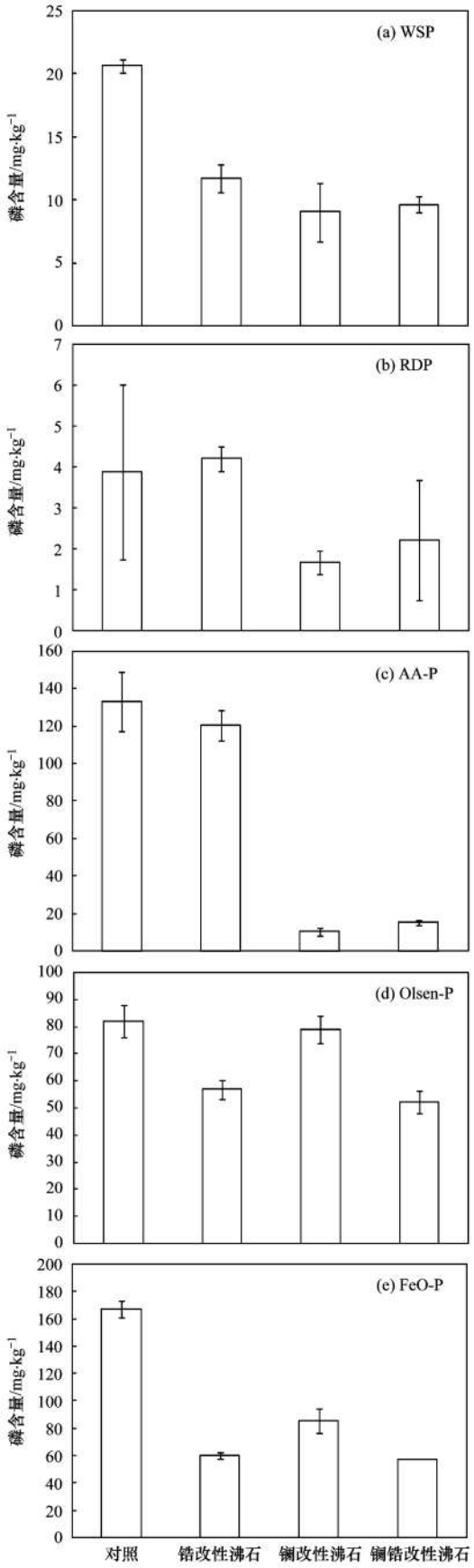

图 7 改性沸石添加对底泥中各生物可利用性磷含量的影响

Fig. 7 Effect of modified zeolite addition on the contents of different bioavailable P in sediments

应优于 ZrMZ. 由图 7(e)可以看出,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加均可以降低底泥中 FeO-P 的含量,削减率分别为 65.4%、48.8% 和 64.1%. 由此可见,LaZrMZ 对底泥中 FeO-P 的削减效应略微优于 ZrMZ,而 LaZrMZ 和 ZrMZ 均明显优于 LaMZ. 本研究所用底泥中各生物可利用性含量的大小排序为 FeO-P > AA-P > Olsen-P > WSP > RDP. LaZrMZ 对底泥中 FeO-P 和 Olsen-P 的削减效应优于 LaMZ 和 ZrMZ,这意味着 LaZrMZ 添加可以有效钝化底泥中的生物可利用性磷. 特别需要指出的是,LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加对底泥中生物可利用性磷的钝化,同样有助于降低底泥中磷向间隙水释放的风险,进而有助于降低底泥-上覆水底泥磷扩散通量和降低上覆水中磷的质量浓度.

3 结论

(1)LaZrMZ 对水中磷酸盐的吸附性能明显优于 LaMZ,而后者又明显优于 ZrMZ.

(2)LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加均可以有效地降低上覆水和间隙水中 SRP 的质量浓度.

(3)LaMZ 添加会促使底泥中 NH_4Cl-P 和 BD-P 向 NaOH-rP 和 HCl-P 转变,降低了底泥中潜在活性磷的含量,而 LaZrMZ 和 ZrMZ 添加会促使底泥中 NH_4Cl-P、BD-P 和 HCl-P 向 NaOH-rP 和 Res-P 转变,也降低了底泥中潜在活性磷的含量. LaMZ 对底泥中潜在活性磷的钝化效果优于 LaZrMZ,而后者又优于 ZrMZ.

(4)LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加均可以降低底泥中 WSP、AA-P 和 FeO-P 的含量,WSP 和 AA-P 削减效应的排序为:LaMZ > LaZrMZ > ZrMZ,FeO-P 削减效应的排序为:LaZrMZ > ZrMZ > LaMZ. LaZrMZ 和 LaMZ 添加均可以降低底泥中 RDP 的含量,且削减效应的排序为:LaMZ > LaZrMZ. LaZrMZ 和 ZrMZ 添加均可以降低底泥中 Olsen-P 的含量,且削减效应的排序为:LaZrMZ > ZrMZ.

(5)LaZrMZ、LaMZ 和 ZrMZ 添加对间隙水中 SRP 的削减效应以及对底泥中潜在活性磷和生物可利用性磷的钝化作用,对其控制底泥中磷向上覆水体中的释放起到至关重要的作用.

参考文献:

[1] Le Moal M, Gascuel-Odoux C, Ménesguen A, *et al*. Eutrophication: a new wine in an old bottle? [J]. Science of the Total Environment, 2019, **651**: 1-11.

[2] Reitzel K, Lotter S, Dubke M, *et al*. Effects of Phoslock® treatment and chironomids on the exchange of nutrients between sediment and water[J]. Hydrobiologia, 2013, **703**(1): 189-202.

[3] 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.

[4] Moos M T, Taffs K H, Longstaff B J, *et al*. Establishing ecological reference conditions and tracking post-application effectiveness of lanthanum-saturated bentonite clay (Phoslock®) for reducing phosphorus in aquatic systems: an applied paleolimnological approach [J]. Journal of Environmental Management, 2014, **141**: 77-85.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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.

[9] Li C J, Yu H X, Tabassum S, *et al*. Effect of calcium silicate hydrates (CSH) on phosphorus immobilization and speciation in shallow lake sediment[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **317**: 844-853.

[10] Li C J, Yu H X, Tabassum S, *et al*. Effect of calcium silicate hydrates coupled with *Myriophyllum spicatum* on phosphorus release and immobilization in shallow lake sediment [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **331**: 462-470.

[11] Yin H B, Han M X, Tang W Y. 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] 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.

[13] 李佳, 詹艳慧, 林建伟, 等. 镧改性沸石对太湖底泥-水系统中磷的固定作用[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(1): 161-169.
Li J, Zhan Y H, Lin J W, *et al*. Immobilization of phosphorus in Taihu Lake sediment-water systems by lanthanum-modified zeolite [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(1): 161-169.

[14] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 镧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.
Li J, Lin J W, Zhan Y H. Evaluation of in situ capping with lanthanum-modified zeolite to control phosphate and ammonium release from sediments in heavily polluted river [J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4266-4274.

[15] Li X D, Xie Q, Chen S H, *et al*. Inactivation of phosphorus in the sediment of the Lake Taihu by lanthanum modified zeolite using laboratory studies[J]. Environmental Pollution, 2019, **247**: 9-17.

[16] Wang Z, Lu S Y, Wu D Y, *et al*. Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **327**: 505-513.

[17] Fan Y, Li Y W, Wu D Y, *et al*. Application of zeolite/hydrous zirconia composite as a novel sediment capping material to immobilize phosphorus[J]. Water Research, 2017, **123**: 1-11.

[18] 俞阳, 林建伟, 詹艳慧, 等. 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[J]. 环境科学, 2019, **40**(3): 1337-1346.
Yu Y, Lin J W, Zhan Y H, *et al*. Effect of zirconium-modified zeolite addition on migration and transformation of phosphorus in river sediments under static and hydrodynamic disturbance conditions[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1337-1346.

[19] 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.

[20] Lin J W, He S Q, Zhang H H, *et al*. Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus mobilization in sediments [J]. Science of the Total Environment, 2019, **646**: 144-157.

[21] 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.

[22] 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.

[23] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments[J]. Water Research, 1998, **32**(10): 2969-2976.

[24] 何思琪, 张薇, 林建伟, 等. 锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4179-4188.
He S Q, Zhang W, Lin J W, *et al*. Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus release and immobilization in heavily polluted river sediment [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4179-4189.

[25] 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.

[26] Soliman N F, El Zokm G M, Okbah M A. Evaluation of phosphorus bioavailability in El Mex Bay and Lake Mariut sediments [J]. International Journal of Sediment Research, 2017, **32**(3): 432-441.

[27] Wang C H, He R, Wu Y, *et al*. Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents [J]. Water Research, 2017, **109**: 196-206.

[28] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **156**(1): 11-24.

[29] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, **38**(11): 2221-2295.

[30] 毛雪静, 黄廷林, 李楠, 等. 金盆水库沉积物磷的来源及分布特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2738-2744.

Mao X J, Huang T L, Li N, *et al*. Sources and distribution of phosphorus in sediments of the Jinpen Reservoir [J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2738-2744.

[31] 望雪, 程豹, 杨正健, 等. 澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2126-2134.
Wang X, Cheng B, Yang Z J, *et al*. Differences in diffusive fluxes of nutrients from sediment between the natural river areas and reservoirs in the Lancang River basin[J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2126-2134.

[32] 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.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2019 年 11 月 19 日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续 18 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2019

CONTENTS