

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



2020

Vol.41 No.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分	闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启 (5215)
2015~2018年我国PM _{2.5} 健康损害价值的动态评估	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (5225)
2011~2017年中国PM _{2.5} 多尺度时空分异特征分析	杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮 (5236)
关中地区PM _{2.5} 时空演化及人口暴露风险	黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨 (5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源	贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉 (5256)
西北工业城市冬季PM _{2.5} 污染特征及理化性质	杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽 (5267)
基于PMF模型的PM _{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析	邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向梓鹏 (5276)
重庆主城区降尘中重金属污染特征及评价	张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达 (5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析	孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴 (5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽 (5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏 (5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析	王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷 (5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析	吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕 (5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单	梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国 (5345)
我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险	毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民 (5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征	黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏 (5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析	卓海华, 姜保峰, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静 (5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征	钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠 (5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价	张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮 (5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征	崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌 (5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析	江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀 (5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子	赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发 (5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险	王世亮, 曹雪雅 (5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析	吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建 (5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价	叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕 (5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素	孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生 (5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性	申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升 (5470)
生物炭粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响	王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠 (5480)
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 异质结光催化降解四环素-铜复合物	黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍 (5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制	尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭 (5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试	廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳 (5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响	高京, 张少华, 王锐, 金鹏康 (5518)
限NH ₄ ⁺ 和限NO ₂ ⁻ 厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征	宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性	闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能	毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖 (5544)
中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析	赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫 (5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术	窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明 (5562)
晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明 (5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价	叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章 (5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果	王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊 (5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能	赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩 (5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解	杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性	韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍 (5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征	贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏 (5628)
生物炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响	崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰 (5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响	侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余嫻, 杨林章 (5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析	夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥 (5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N ₂ O排放的影响	许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪 (5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录	(5677)
《环境科学》征订启事(5344)	
《环境科学》征稿简则(5361)	
信息(5287, 5499, 5508)	

宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征

崔会芳¹, 陈淑云², 杨春晖³, 唐婉莹^{1*}, 殷鹏⁴, 尹洪斌^{3*}

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 宜兴市横山水库管理所, 宜兴 214200; 3. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 4. 江苏省水资源服务中心, 南京 210029)

摘要: 为弄清宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征, 对水库典型断面进行采样分析. 结果表明, 横山水库表层沉积物中的总氮、总磷和有机质的平均含量分别为 $2778 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $899 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 3.1% , 内源污染严重, 且水库下游沉积物的污染程度高于水库上游. 磷形态分析结果表明, 铁结合态磷 (Fe-P) 和铝结合态磷 (Al-P) 是沉积物中的主要结合态磷, 分别占总磷的质量分数为 28% 和 39% . 底泥活性磷 (弱吸附态磷、有机磷以及铁磷之和) 平均含量为 $255 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占总磷的质量分数为 38% . 底泥氮磷平均释放速率分别为 $18.0 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.60 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 相关性分析结果表明, 沉积物有机质含量与磷酸根、氨氮、二价铁的扩散释放通量相关性显著 ($P < 0.05$), 说明沉积物中有机质的矿化可能是底泥氮磷释放的主要影响因素.

关键词: 氮磷; 磷形态; 间隙水; 扩散通量; 释放风险

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5400-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202004253

Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City

CUI Hui-fang¹, CHEN Shu-yun², YANG Chun-hui³, TANG Wan-ying^{1*}, YIN Peng⁴, YIN Hong-bin^{3*}

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Yixing Hengshan Reservoir Management Office, Yixing 214200, China; 3. Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 4. Jiangsu Water Resources Service Center, Nanjing 210029, China)

Abstract: To clarify the endogenous pollution and release characteristics of the bottom sediment of Hengshan Reservoir in Yixing City, a typical section of the reservoir was sampled and analyzed. The research results show that the average concentrations of total nitrogen, total phosphorus, and organic matter in the surface sediments of Hengshan Reservoir are $2778 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $899 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and 3.1% , respectively. The endogenous pollution is serious, and the downstream sediments are highly polluted upstream of the reservoir. Phosphorus spectroscopic analysis results show that iron-bound phosphorus (Fe-P) and aluminum-bound phosphorus (Al-P) are the main bound phosphorus forms in the sediment, accounting for 28% and 39% of the total phosphorus, respectively. The average concentration of activated phosphorus in the sediment (combination of weakly adsorbed phosphorus, organic phosphorus, and iron phosphorus) is $255 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, accounting for 38% of the total phosphorus. The average release rates of nitrogen and phosphorus in sediments were $18.0 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ and $0.60 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. The correlation analysis results show that the organic matter content of the sediment is significantly correlated with the diffusion flux of phosphate, ammonia nitrogen, and ferrous iron ($P < 0.05$), indicating that the mineralization of organic matter in the sediment may be the main release source of nitrogen and phosphorus in the sediment influencing factors.

Key words: nitrogen and phosphorus; phosphorus forms; interstitial water; diffusion flux; release risk

近年来,随着经济的快速发展,我国大部分湖库出现富营养化问题,藻类水华的暴发,给人们的生产和生活带来了极大地不便,同时严重影响水环境和饮水安全. 通常认为,水体氮磷质量浓度过高,尤其是磷的质量浓度过高是引起富营养化的主要原因^[1,2]. 一般认为,底泥内源释放是湖库水体磷质量浓度增加的主要原因^[3]. 水库中外源营养盐的输入主要来自上游河流、地表径流,最终蓄积于底泥中. 内源负荷释放的主要机制是底泥中不稳定形态氮磷的活化^[4,5],或在缺氧情况下,底泥中的有机质进行矿物分解^[6],同时引起水体中污染物如氮磷的增加. 水库作为人工型湖泊,由于水较深、水体停留时间较长,在外源污染得到有效控制后,若沉积物受到污染则会较难恢复,会长期处于富营养状态^[7~9].

因此,对水库底泥氮磷内源污染进行研究分析必要且意义重大. 对于天然湖泊中的水体富营养化以及底泥内源污染已经开展了较多的研究,然而对于水库底泥内源污染却未开展非常深入地研究. 浅水湖泊与水库在水文水动力过程具有显著区别,由此其内源营养盐循环过程也截然不同. Kaushik 等^[10]和 Burford 等^[11]的研究表明,水库相比湖泊与河流对污染物的截留沉积效果更明显,因此水库沉积物具有较高的研究价值^[12,13]. 近十年对水库内源负荷特

收稿日期: 2020-04-18; 修订日期: 2020-06-18

基金项目: 中国科学院重点部署项目 (ZDBS-LY-DQC018); 国家自然科学基金项目 (41977363)

作者简介: 崔会芳 (1994 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为水环境生态修复, E-mail: chf@njust.edu.cn

* 通信作者, E-mail: wytang@njust.edu.cn; hbyin@niglas.ac.cn

征的研究,主要通过氮磷含量、氮磷形态、上覆水氮磷质量浓度、间隙水氮磷剖面特征、孔隙度和有机质含量等研究内源污染水平和释放风险。如文献[14~16]通过氮磷的赋存形态量化沉积物中能参与沉积物-水界面交换及生物可利用氮磷的含量,探究磷在沉积物中的行为特征和分布规律,描述其释放风险。文献[17~20]通过底泥、间隙水和上覆水氮磷的垂直分布规律和沉积物-水界面交换通量探究水库的内源污染特征和沉积物中氮磷的释放强度。但目前水库底泥中有机质与氮磷释放的关系鲜见报道。

横山水库是宜兴市城镇供水的主要水源地,也是太湖流域重要的水源保护区之一。近年水质波动明显,但目前针对横山水库内源负荷的研究未见报道,因此深入研究其底泥内源污染特征至关重要。本研究选择横山水库中的典型点位采样,目的:①了解水库沉积物内源氮磷含量水平与分布特征;②通过形态提取法获得沉积物磷形态结合特征;③估算水库沉积物营养盐与还原性铁的释放速率与特征;④探讨沉积物氮磷活化与释放机制。上述研究成果,对于水库沉积物内源污染治理具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

横山水库是一座以防洪、灌溉、供水为主的水利枢纽,位于江苏宜兴西南山区(119.44°~119.70°E, 31.10°~31.28°N),西邻溧阳天目湖景区,南邻安徽广德县太极洞。水库总容量 1.02 亿 m³,平均水深为 7.94 m。横山水库上游地势陡峭,库区地形由南向北倾斜。溧阳来水和龙珠水库来水分别从库区的西南部和东南部汇入水库,主要入库河流为横涧和杨店涧。水库北边缘建有一座总长 4 090 m 的大坝,32.0 m 高的三孔泄洪闸一座,设计泄洪流量为 485 m³·s⁻¹。

1.2 样品采集和前处理

根据横山水库的地形地貌特征、流入及流出河道、样品的代表性原则进行采样点布设,在全湖设置 21 个采样点,点位分布如图 1 所示。将横山水库分为以下 4 个区:龙珠水库来水入库区(东南部的 S1、S2、S3、S4、S5、S6 和 S7),饮用水取水区(东北部的 S8、S9、S10、S11 和 S12,其中 S10 为泄洪口),水库中心区(S13、S14、S15 和 S16)以及溧阳来水入库区(西部的 S17、S18、S19、S20 和 S21)。

为了研究水库内源污染程度及其对水质的影响,采集所有点位的沉积物测定磷形态、总氮总磷和

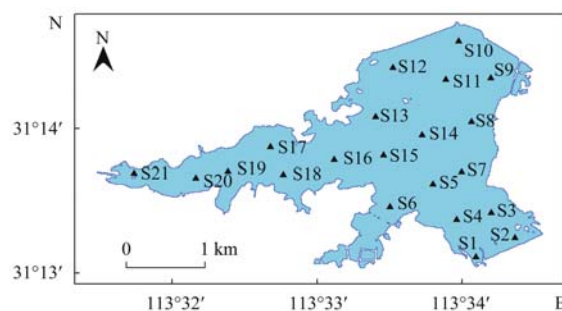


图 1 横山水库采样点布设示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling points in Hengshan Reservoir

有机质含量,采集所有点位的上覆水测定总氮、总磷、氨氮和溶解性无机磷的质量浓度,其中 S1 和 S2 点位没有底泥。另外从水库 4 个分区采集具有代表性的 5 根沉积物柱状样(S5、S10、S11、S15 和 S19)带回实验室培养,通过 Peeper 进行氮磷垂向分布表征,依据 Fick(菲克)第一定律估算界面扩散通量。

2019 年 7 月,以 GPS 导航定位为导向,使用柱状采样器采集柱状沉积物样品,样品按 0~10、10~20、20~30 和 30~50 cm 分层,每层样品取具有代表性混合样或中间部位样品立即装进聚乙烯一次性袋子,准确编号。使用矿泉水瓶采集上覆水,冷冻,带回实验室作分析使用。

1.3 底泥内源释放测定

将采集的 5 根柱状样带回实验室恒温培养,稳定 2 d。将 Peeper 板曝气(N₂)3 h,随后将其插入柱状样的沉积物-上覆水界面,平衡 2 d 后取出,使用亚历克斯微量滴定仪测定 SRP、NH₄⁺ 和 Fe²⁺ 的吸光度,其中 SRP 的测定原理为磷钼蓝显色法;NH₄⁺ 的测定原理是纳氏试剂分光光度法;Fe²⁺ 的测定原理是邻菲罗啉分光光度法^[21]。假定沉积物-上覆水界面的离子扩散是稳态扩散,使用 Fick 第一定律估算离子的扩散通量^[22]。Fick 第一定律指在单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量(扩散通量)与该截面处的质量浓度梯度成正比。计算公式如下:

$$F = \varphi D_s \cdot \frac{dc}{dz} \Big|_z = 0 \quad (1)$$

式中, F 表示扩散通量[$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]; φ 表示沉积物的孔隙度,与表层沉积物的含水率有关; dc/dz 表示间隙水与沉积物中离子的质量浓度梯度,其值越大, F 就越大; D_s 表示溶液中离子的扩散系数,一般使用以下公式来计算:

$$D_s = \varphi D_0 \quad (\varphi < 0.7), \quad (2)$$

$$D_s = \varphi^2 D_0 \quad (\varphi > 0.7). \quad (3)$$

式中, D_0 表示离子的理想扩散系数,即溶液无限稀释情况下的离子扩散系数。

1.4 样品分析方法

根据文献[23]检测沉积物的污染情况。

在高温高压下使用碱性过硫酸钾对沉积物中的总氮总磷进行消解,然后采用紫外分光光度法测定总氮的质量浓度,采用钼酸铵比色法测定总磷的质量浓度。采用重铬酸钾法分析底泥中有机碳含量。根据 Rydin 的连续提取法^[24]提取沉积物中的 P 组分,将 P 分为不稳定的磷(Labile-P)、氧化还原敏感的磷(Fe-P)、铝结合的磷(Al-P)、有机磷(Org-P)、钙结合磷(Ca-P)以及残余磷(Res-P),采用钼酸铵比色法测定各结合态磷的质量浓度。

1.5 数据处理和分析

数据的处理使用 Excel 2016 和 SPSS 24,作图使用 Origin 2016 和 ArcGIS 10.2。

2 结果与讨论

2.1 底泥总氮、总磷和有机质分布特征

横山水库表层沉积物(0~10 cm)总氮、总磷、有机质含量以及 pH 值在全库的平面分布如图 2 所示。从中可知,整个库区的表层沉积物 pH 值介于 6.63~7.26,呈弱酸性到弱碱性。

由图 2 可知,横山水库表层沉积物的总氮含量

在 $1\,243\sim4\,273\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间波动,平均值为 $2\,778\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最大值出现在饮用水取水区的 S11 点位,最小值出现在龙珠水库来水入库区的 S3 点位。根据美国环保署(US EPA)制定的底泥总氮污染分区^[25],饮用水取水区和水库中心区的总氮含量已达到重度污染,两个外来水入库区的总氮含量也已达到中度污染水平。

整个库区沉积物总磷的平均含量为 $616\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,最高含量为 $869\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,出现在 S11 点位,总磷含量的最小值为 $348\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,出现在 S3 点位。根据 US EPA 制定的底泥总磷污染分区,饮用水取水区和水库中心区的总磷含量已达到重度污染,两个外来水入库区的总磷含量也已达到中度污染水平。有机质是沉积物中的一种自然胶体,各种养分的载体,是评判沉积物有机污染程度的一个重要指标^[26]。底泥有机质的分解会对氮磷营养盐的释放迁移产生很强的驱动作用^[27,28]。从图 2 可知,水库中心区和饮用水取水区的有机质受污程度最严重,有机质含量(质量分数)均在 3.0% 以上,属中度污染水平。从整个库区来看,有机质含量平均值为 3.1%,最大值出现在 S12,为 4.7%,最小值 1.3% 出现在 S3。

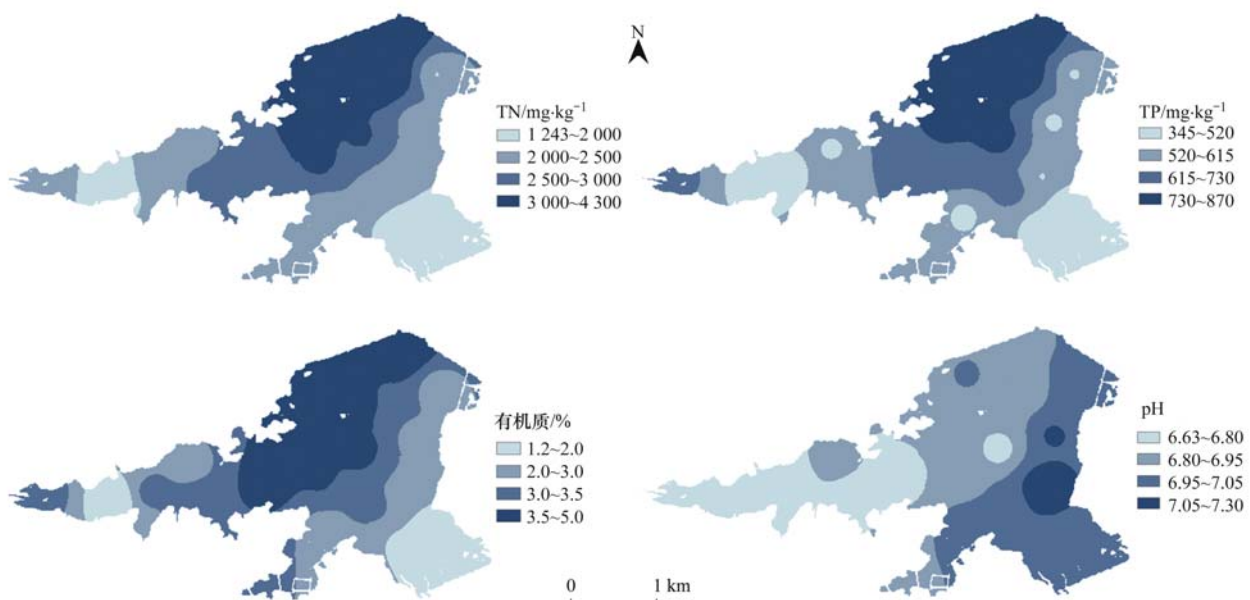


图 2 横山水库底泥总磷、总氮、有机质和 pH 平面分布特征

Fig. 2 Horizontal distribution characteristics of total phosphorus, total nitrogen, organic matter, and pH in Hengshan Reservoir sediment

总氮、总磷和有机质的垂向分布特征如表 1 所示。总氮总磷的含量随沉积物深度的增加,均呈现出降低的趋势。S10~S14 处在主要集水区,即使在沉积物最深层(50 cm 处)总氮的含量也在 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之上,总磷含量在 $650\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,可见该区域底泥污染严重。有机质的垂向

变化趋势与总氮总磷相似,随沉积物深度增加而降低。其中 S11、S13 和 S14~S16 底层中有机质含量(质量分数)在 3.0% 以下,属于轻度污染状态。S10 和 S11 所有分层的有机质都在 3.0% 以上,属于中度污染水平。总体来讲,三者均表现为在表层富集,随沉积物深度增加而降低。这与沉

积物的沉积历史密切相关,近年来随着人类活动的增加和社会的发展,新沉积下来的沉积物所受污染程度较高.而且,深层的沉积物中所发生的生物地球化学行为更完全,表层沉积物中的营养盐的利用还没有达到相对平衡.因此表层沉积物蕴含着巨大的营养盐释放风险.

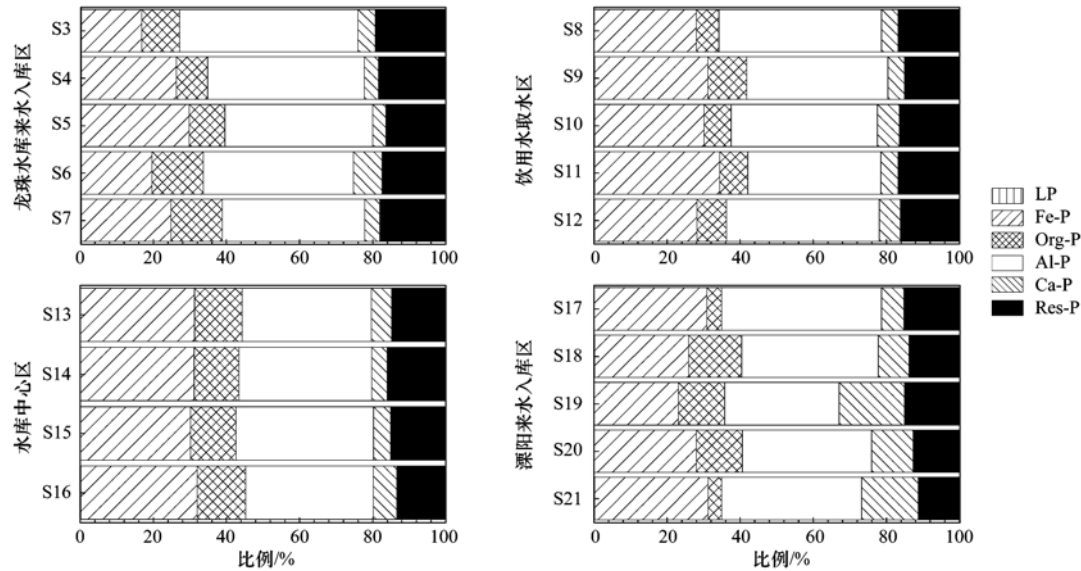
表 1 沉积物总氮、总磷和有机质垂向分布特征

Table 1 Vertical distribution characteristics of total nitrogen, total phosphorus, and organic matter in sediments								
项目	深度/cm	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
TN/mg·kg ⁻¹	0~10	3 836	4 273	3 708	3 451	3 338	3 463	3 252
	10~20	3 874	3 703	3 997	3 199	3 472	2 623	2 886
	20~30	3 645	3 119	3 423	2 270	2 786	2 375	—
	30~50	2 831	3 389	4 025	2 702	2 696	—	—
TP/mg·kg ⁻¹	0~10	839	832	869	797	800	1020	706
	10~20	835	783	1045	796	951	686	594
	20~30	792	782	863	754	847	527	—
	30~50	809	840	839	673	825	—	—
有机质/%	0~10	4.43	3.44	4.69	3.71	3.74	3.60	3.89
	10~20	4.14	3.88	3.94	3.77	3.44	2.68	3.16
	20~30	3.49	4.40	3.98	2.56	2.85	2.31	—
	30~50	3.06	2.33	3.52	2.48	2.64	—	—

2.2 底泥磷形态分布特征

横山水库表层沉积物(0~10 cm)磷形态分布如图3所示.从整个库区来看,Al-P和Fe-P是磷的两种主要结合形态,其中Al-P的变化范围为152~364 mg·kg⁻¹,平均占总磷的质量分数为39%,Fe-P的变化范围是57.5~285 mg·kg⁻¹,平均占总磷的质量分数为28%.除溧阳来水入库区外,其它3个区域表层沉积物中各结合态磷所占比例的大小顺序均为:Al-P>Fe-P>Res-P>Org-P>Ca-P>Labile-P.而溧阳来水入库区沉积物中的Ca-P贡献比例出现突增,与汇入河流横涧的污染源存在一定关系.横涧上游流经煤矸石开采区,煤矸石的无机成分主要是硅、铝、钙、镁和铁的氧化物和某些稀有金属.底

泥中易被生物利用的Org-P、Labile-P和Fe-P合称活性磷(Mobile-P),因此将活性磷作为评价底泥磷释放潜力的重要指标之一^[29].横山水库底泥活性磷的变化范围为93.5~353 mg·kg⁻¹,平均占总磷的质量分数为38%,表明底泥所含不稳定结合态磷较多,释放潜力较大.根据对国内水库的报道,许多水库中主要结合态磷为钙结合态磷,比例可达40%~70%,例如于桥水库^[17]、三峡水库^[30]、金盆水库^[31]和长江河口水库^[16]等.而横山水库的Ca-P变化范围为16.2~98.8 mg·kg⁻¹,平均占总磷的质量分数为6.8%,Res-P的变化范围为57.7~140 mg·kg⁻¹,平均占总磷的质量分数为15.6%,相比之下横山水库活性磷所占的比例更高.



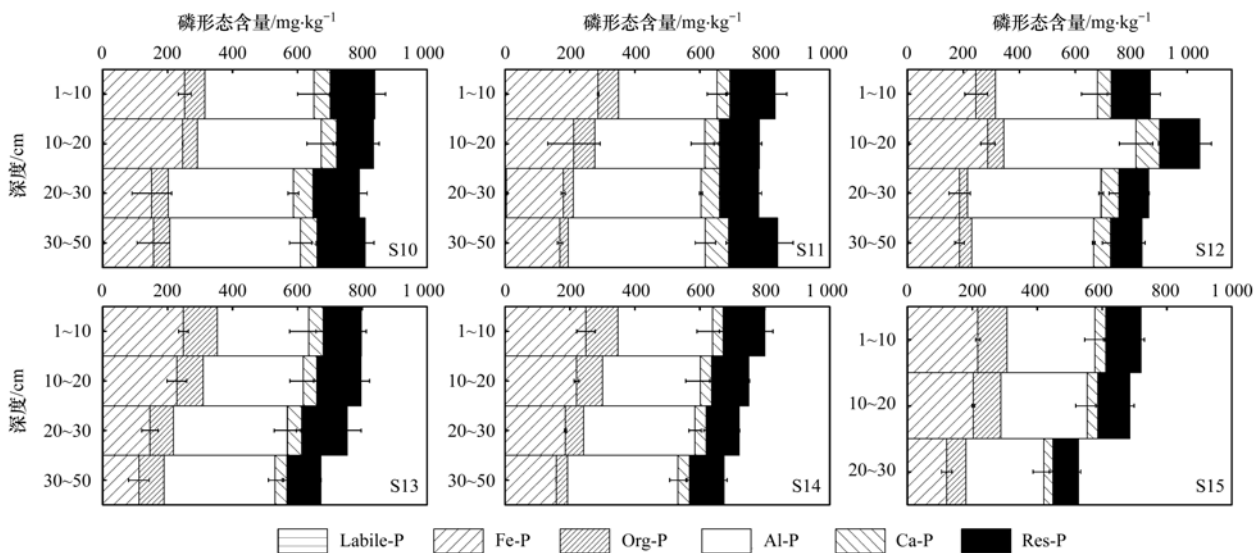
LP 占总磷比例过小在图中无法显示

图 3 表层沉积物(0~10 cm)中磷形态占总磷比例分布

Fig. 3 Distribution of phosphorus forms in total phosphorus in surface sediments (0-10 cm)

Labile-P 是通过物理吸附作用与沉积物颗粒相结合的磷,容易释放进入上覆水,被生物所利用^[24]. 沉积物中 Labile-P 的含量一般很低,如图 4 和图 5 所示, S10 ~ S15 点位的 Labile-P 为 $0.39 \sim 3.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占总磷的质量分数为 $0.056\% \sim 0.17\%$. 除了在点位 S12 的 10 ~ 20 cm 处 Labile-P 所占总磷的质量分数有明显增大趋势,其余点位 Labile-P 所占总磷的质量分数随深度的增加并未出现明显变化. Fe-P 是指磷酸盐与铁锰氧化物或其氢氧化物所结合形成的磷,该形态磷的稳定性易受氧化还原电位的影响,当周围环境为缺氧还原条件时, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} , Fe^{3+} 与磷之间的化学键被破坏,磷被释放出来,进入上覆水被水生生物利用^[32,33]. 如图 4

和图 5 所示 S10 ~ S15 点位的 Fe-P 为 $111 \sim 286 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所占总磷的质量分数为 $15\% \sim 32\%$, Fe-P 的含量及其所占总磷的质量分数随着沉积物深度的增加明显降低. S10 ~ S15 点位的 Org-P 为 $25.7 \sim 104 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所占总磷的质量分数为 $2.9\% \sim 11.7\%$. Org-P 的含量及其所占总磷的质量分数随着沉积物深度的增加明显降低. 6 个点位沉积物中 Mobile-P 所占总磷的质量分数的变化为从表层的 40% 到底层的 20%, Fe-P 在这 3 种形态的磷中占主导性优势,对水体的富营养化水平发挥着重要影响. Mobile-P 的垂向变化规律显示,易被生物利用磷在表层富集,较之底层,表层具有更强的磷释放潜力.



Labile-P 的含量过小在图中无法显示

图 4 沉积物磷形态垂向分布特征

Fig. 4 Vertical distribution characteristics of phosphorus forms in sediments

Al-P 是指与铝的氧化物/氢氧化物和铝土矿物结合的磷. 有研究表明当 pH 为 $5.5 \sim 9.0$ 时, Al-P 处于最稳定的状态,在特定条件下, Al-P 才具备被生物利用的可能性^[34]. 从图 6 观察到, S10 ~ S15 点位的 Al-P 由表层到底层的变化趋势为:由 $271 \sim 477 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 显著增大, Al-P/TP 的垂向变化趋势为:由 $31.5\% \sim 47.8\%$ 增大. 由 pH 分布图可知,沉积物的 pH 在 $6.63 \sim 7.26$ 之间,因此 Al-P 在整个水库中的释放潜力很小.

钙磷一般被认为是永久性磷,稳定且对氧化还原条件不敏感,在短时间内难以被释放,因此对水体富营养化贡献很小^[35,36]. 从图 6 可知, S10 ~ S15 点位的 Ca-P 由表层到底层的变化趋势为:由 $33.5 \sim 84.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 轻微波动, Ca-P/TP 的垂向变化趋势分别为:由 $3.8\% \sim 7.4\%$ 增大. 该趋势表明 Ca-P 在同一个点位的垂向含量分布差别极小,在短时间内

Ca-P 很难参与湖泊磷的循环过程.

Res-P 通常是指被固定在矿物晶格内的磷,即使周围环境条件发生变化也很难被释放出来, Res-P 通常被认为是最稳定的惰性磷,很难被生物利用^[15,37]. 从图 6 可知, S10 ~ S15 点位的 Res-P 由表层到底层的变化趋势为:由 $78.3 \sim 151 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 略微减小,垂向上并未出现强烈波动, Res-P/TP 的垂向变化趋势为:由 $11.2\% \sim 17.0\%$ 略微增大,除了 S13 点位 Res-P/TP 比值先增加后降低,其余点位均保持先降低后上升的趋势. 因此就横山水库的具体情况, Al-P、Ca-P 和 Res-P 这 3 种结合态的磷均难以成为上覆水的磷源.

6 个点位表层沉积物的生物可利用磷含量和占比均达到最大,存在更大的生态风险. 其中 Fe-P 是 Mobile-P 的主要束缚形式,随着深度增加而降低的趋势最显著. LP、Org-P、Ca-P 和 Res-P 这 4 种形态

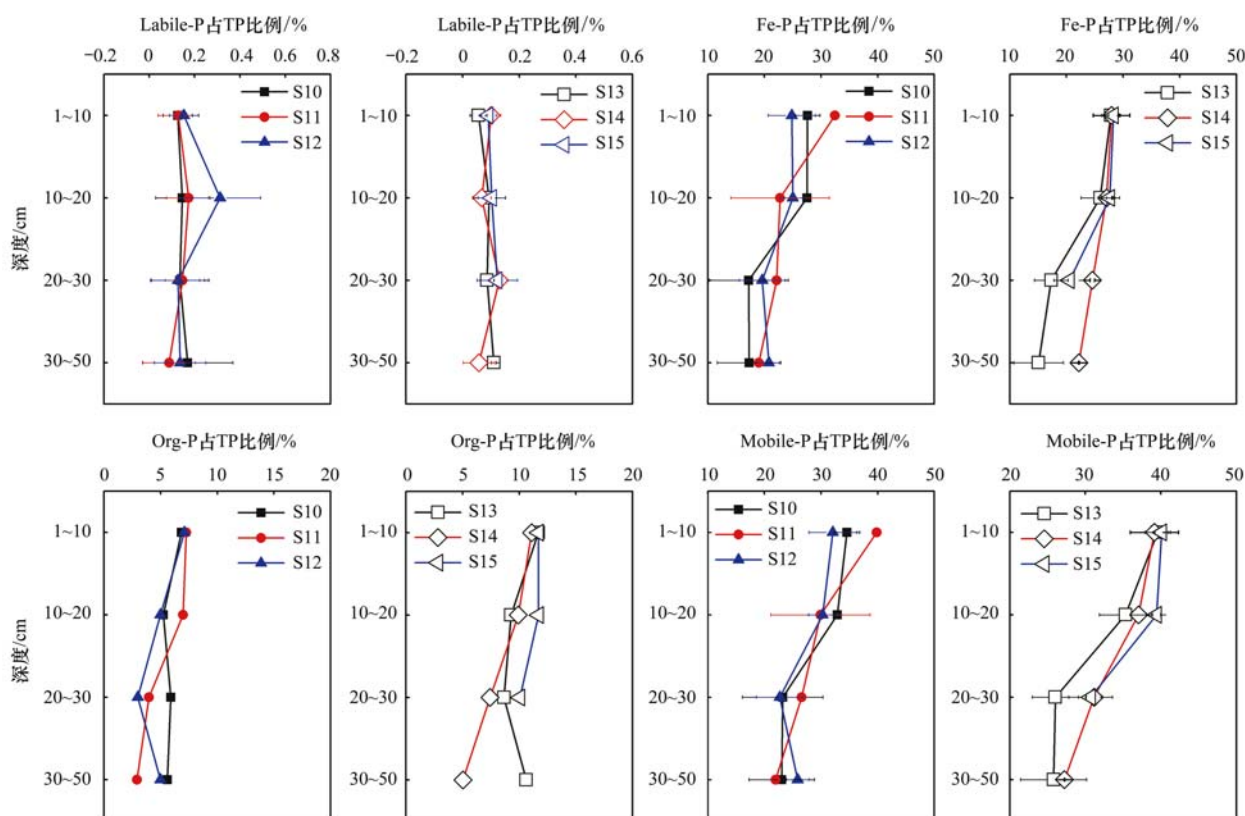


图5 LP、Fe-P、Org-P 和 Mobile-P 占总磷比例的垂向分布特征

Fig. 5 Vertical distribution characteristics of LP, Fe-P, Org-P, and Mobile-P as a percentage of total phosphorus

垂向分布趋势较和缓. Al-P 及其所占总磷比值均表现出随着深度增加而显著增加的垂向分布特征. 综合分析,推测 Al-P 在底层富集是因为在底层沉积物还原条件下被释放的 Fe-P 部分与铝的氧化物和铝土矿物结合后形成更稳定的结合态磷. 且有研究表明 Al-P 的稳定性一般不受氧化还原条件的影响,当沉积物处于还原条件时,Fe-P 会被释放出来,但氢氧化铝对磷依然保有很强的吸附能力^[38].

2.3 底泥氮磷释放特征

选取溧阳来水区(S19)、龙珠水库来水区(S5)、水库中心区(S15)和饮用水取水区(S10、S11)这5个点位,对底泥间隙水中 NH_4^+ -N、SRP 和 Fe^{2+} 质量浓度进行垂向分布特征分析.

如图7所示,各点位间隙水中 SRP 的质量浓度范围为 $0.17 \sim 0.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,垂向变化趋势一致,SRP 质量浓度在上覆水中差异较小,在沉积物 $0 \sim 1.5 \text{ cm}$ 处快速增加达到峰值,随后变化趋缓. 从空间分布上来看,点位 S10 间隙水中 SRP 质量浓度最高,同处于饮用水取水区的 S11 的 SRP 质量浓度次之. S5、S15 和 S19 间隙水中 SRP 质量浓度在相同深度时大小相近. 各点位 Fe^{2+} 质量浓度范围为 $0.0018 \sim 5.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其垂向分布特征与 SRP 基本一致,其中 S10 和 S11 的 Fe^{2+} 质量浓度相近,S5 和 S19 的质量浓度相近,S10 和 S11 最大,S15 次之,

S5 和 S19 最小. 5 个点位 NH_4^+ -N 垂向变化趋势基本一致,在表层上覆水中质量浓度稍有降低,之后在剖面上保持一致保持稳中有升的趋势, NH_4^+ -N 质量浓度的变化范围均在 $0.36 \sim 13.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,S10 的 NH_4^+ -N 质量浓度最大,S5、S11、S15 和 S19 的 NH_4^+ -N 质量浓度在同一垂向上大小相近. 间隙水中 SRP 与 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 与 Fe^{2+} 和 NH_4^+ -N 与 SRP 质量浓度的相关性分别为 $0.834 (P < 0.01)$ 、 $0.497 (P < 0.01)$ 和 $0.400 (P < 0.01)$,进一步证明了磷和氮在沉积物中的释放具有协同作用. 5 个点位的 SRP、 Fe^{2+} 和 NH_4^+ -N 的空间分布特征基本一致,这与沉积物总氮总磷污染程度的空间分布也十分相似,表明底泥污染程度越高,间隙水中 NH_4^+ -N、SRP 和 Fe^{2+} 的质量浓度也越大.

一般认为间隙水中离子扩散服从一级反应动力学,选取沉积物-水界面上下 3 cm SRP 和 NH_4^+ -N 的浓度对深度进行指数拟合,根据拟合结果,使用菲克第一定律估算 SRP 和 NH_4^+ -N 的扩散通量^[39],结果如图8所示. 5 个点位 SRP 和 NH_4^+ -N 的扩散通量均为正值,表明营养物质由沉积物释放进入上覆水,导致上覆水营养物质浓度增加,沉积物表现出磷“源”和氮“源”的特征. 5 个点位 SRP 和 NH_4^+ -N 释放通量强度表现为: $\text{S10} > \text{S11} > \text{S15} > \text{S5} > \text{S19}$,与沉积物中总氮、总磷、有机质质量浓度、间隙水中 SRP 和

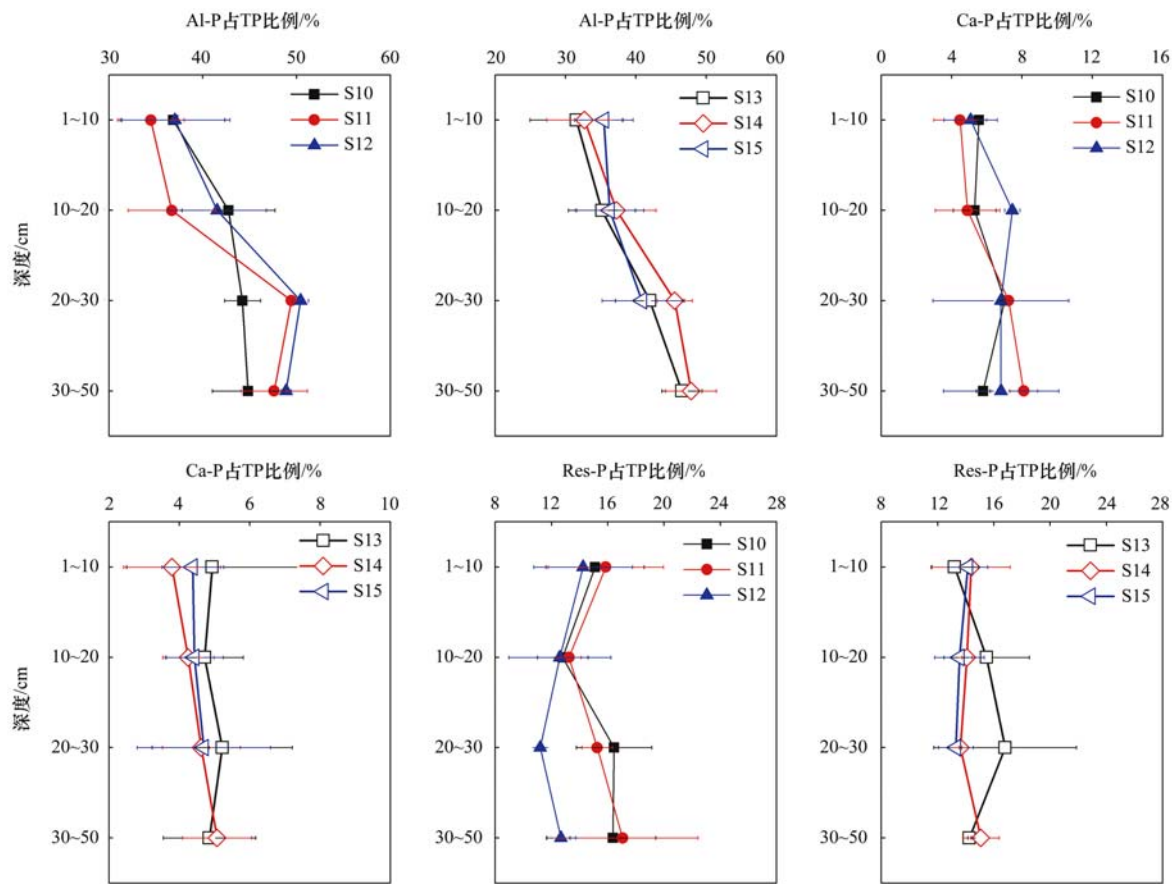
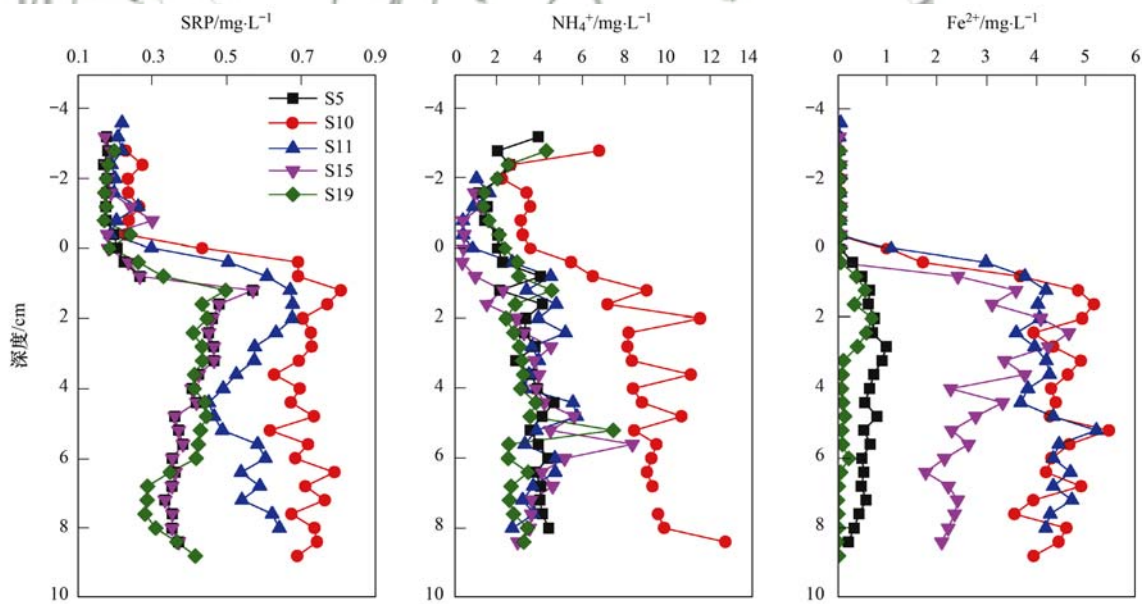


图 6 Al-P、Ca-P 和 Res-P 占总磷比例的垂向分布特征

Fig. 6 Vertical distribution characteristics of the proportion of Al-P, Ca-P, and Res-P in total phosphorus



深度中正值表示沉积物中间隙水,负值表示上覆水

图 7 间隙水中 SRP 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Fe^{2+} 质量浓度垂向分布特征

Fig. 7 Vertical distribution characteristics of SRP , $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and Fe^{2+} mass concentration in interstitial water

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的大小顺序一致,张路等^[40]的研究表明,沉积物的有机质含量、间隙水氮磷含量以及有无沉水植物等条件,可能是影响沉积物氮磷潜在释放的因素.本文所研究的横山水库 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 SRP 的释

放量分别为: $3.60 \sim 42.0 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.38 \sim 1.14 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,表 2 为近年国内水库氮磷释放通量的比较,通过比较发现,横山水库内源释放虽然没有其他水库形势严峻,但依然存在相当程度的释

放风险,尤其是 SRP 的释放潜力与其他水库相差无几,应给予足够重视.

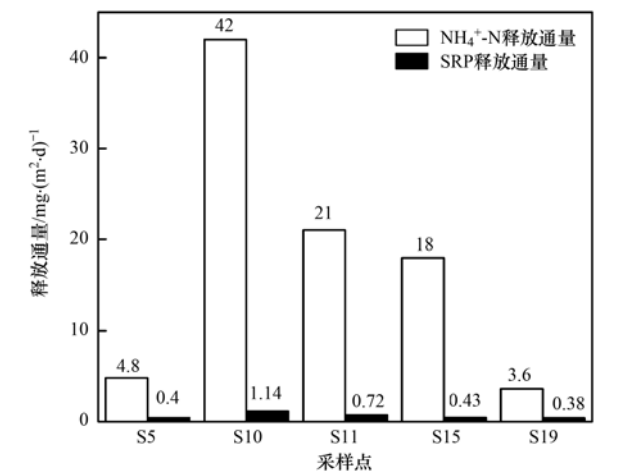


图 8 SRP 和 NH₄⁺ 的释放通量
Fig. 8 Release flux of SRP and NH₄⁺

表 2 近年国内水库氮磷释放通量比较
Table 2 Comparison of nitrogen and phosphorus release fluxes from domestic reservoirs in recent years

水库名称	NH ₄ ⁺ -N 释放通量 / mg·(m ² ·d) ⁻¹	SRP 释放通量 / mg·(m ² ·d) ⁻¹
于桥水库(8 月) ^[17]	20.6 ~ 250.5	1.10 ~ 13.3
大黑汀水库(冬季) ^[20]	3.50 ~ 110.5	0.10 ~ 1.60
山仔水库夏季 ^[41]	—	1.66 ~ 2.49
山仔水库冬季 ^[41]	—	0.69 ~ 1.29
周村水库 ^[42]	62.8 ~ 133.2	0.40 ~ 1.30
横山水库(本研究)	3.60 ~ 42.0	0.38 ~ 1.14

3 横山水库底泥释放机制探讨

横山水库的平均水深为 7.94 m,水库中心区和饮用水取水区的平均水深可达到 11.4 m,大水深及夏季高温导致的微生物活动增强使底泥氧容量偏低^[43]. 铁结合态磷属于氧化还原敏感性磷,在底泥缺氧的状态下,铁结合态磷发生还原反应,释放磷酸根. 间隙水中 Fe(II) 的质量浓度与间隙水中 SRP 的质量浓度的相关性为 0.834($P < 0.01$),表明 Fe-P 的释放是间隙水中磷酸根浓度增加的主要原因,且 Fe-P 是 Mobile-P 的主体,平均占总磷的 28%,进一步证明在该水库中 Fe-P 为释放潜力最大的结合态磷,对上覆水中磷营养盐的增加发挥着重要作用. 在沉积物中, NH₄⁺-N 的含量主要与沉积物污染程度、各种底栖微生物活动强弱、氧化还原状况及水动力影响程度等多种条件有关^[44]. 受沉积物氧含量的影响,反硝化和氨化进程加快, NH₄⁺-N 呈现随深度增加而增加的垂向分布特征. 沉积物上覆水中 NH₄⁺-N 浓差的存在是 NH₄⁺-N 扩散进入上覆水的主要动力.

有机质是一类复杂的有机化合物,由碳原子组成的主骨架并结合一定比例的氮磷等原子共同组

成. 在微生物的作用下,有机质被降解,有机质中结合的氮磷元素也被释放出来,同时有机质降解所造成的无氧环境也会促进沉积物中铁结合态磷的释放和硝氮向氨氮的转化^[45]. D'Angelo 等^[46]的研究发现,沉积物中 NH₄⁺-N 和 SRP 的释放通量是沉积物中有机质矿化速率的函数. 本研究发现, NH₄⁺-N 的释放通量与有机质的相关关系最为显著,相关性为 0.980($P < 0.01$), SRP 和 Fe²⁺ 的释放通量与有机质的相关性相近,分别为 0.911($P < 0.05$)和 0.907($P < 0.05$),因此横山水库表层沉积物中有机质的矿化促进了营养盐 SRP、NH₄⁺ 和 Fe²⁺ 的释放,加重了水体的营养化进程,同时因水体富营养化加重导致的浮游植物和动物的增多和死亡又增加了沉积物有机质的输入,底泥污染程度加重,形成恶性循环^[34]. 表层沉积物中有机质还未达到矿化平衡,因此其严重影响着间隙水中营养盐向上覆水中的释放. 且有研究表明,最显著的有机物再矿化发生在沉积物表层,其中不稳定的有机物浓度很高,并通过有机物的沉降不断补充^[47].

因此可通过对水库污染程度较高的表层沉积物进行疏浚,疏浚是被广泛应用的内源污染控制技术,对内源氮、磷负荷的削减具有显著效果^[48].

4 结论

(1) 横山水库表层沉积物的总氮浓度为 1 243 ~ 4 273 mg·kg⁻¹,平均值为 2 778 mg·kg⁻¹,按照 US EPA 制定的底泥总氮污染分区,总氮已达到重度污染水平. 总磷浓度为 348 ~ 869 mg·kg⁻¹,平均值为 616 mg·kg⁻¹,已达到中度污染水平. 有机质含量为 1.3% ~ 4.7%,平均值为 3.1%,属中度污染水平.

(2) Al-P 和 Fe-P 是磷的两种主要结合形态,变化范围分别为 152 ~ 364 mg·kg⁻¹ 和 57.5 ~ 285 mg·kg⁻¹,其中 Al-P 平均占总磷的 39%,Fe-P 平均占总磷的 28%. 底泥活性磷的变化范围为 93.5 ~ 353 mg·kg⁻¹,平均占总磷的 38%. 国内部分水库底泥中以 Ca-P 为主要结合态磷,相比之下横山水库活性磷所占的比例更高.

(3) 横山水库 NH₄⁺-N 和 SRP 的释放通量分别为: 3.60 ~ 42.0 mg·(m²·d)⁻¹ 和 0.38 ~ 1.14 mg·(m²·d)⁻¹,与国内水库近年氮磷释放通量比较,横山水库内源释放虽然没有其他水库形势严峻,但依然存在一定程度的释放风险.

(4) 有机质与 SRP、NH₄⁺ 和 Fe²⁺ 的扩散通量的相关关系分别为 0.911($P < 0.05$)、0.980($P < 0.01$)和 0.907($P < 0.05$),表明沉积物中有机质的矿化可能是底泥氮磷释放的主要释放机制. 横山水

库底泥处于缺氧状态,Fe-P 具有氧化还原敏感性,释放风险高,是沉积物中的主要结合态磷,因此 Fe-P 的释放是横山水库底泥磷释放的重要机制. 同时受沉积物氧含量的影响, NH_4^+ -N 浓度随深度增加而增加. 依靠浓差的存在 NH_4^+ -N 扩散进入上覆水是底泥释放氮的重要机制.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Ding S M, Chen M S, Gong M D, *et al.* Internal phosphorus loading from sediments causes seasonal nitrogen limitation for harmful algal blooms [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 872-884.
- [3] Paytan A, Roberts K, Watson S, *et al.* Internal loading of phosphate in Lake Erie Central Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 1356-1365.
- [4] Chen Q, Chen J G, Wang J F, *et al.* *In situ*, high-resolution evidence of phosphorus release from sediments controlled by the reductive dissolution of iron-bound phosphorus in a deep reservoir, southwestern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **666**: 39-45.
- [5] Wang J F, Chen J G, Ding S M, *et al.* Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: a case study in Hongfeng Reservoir, Southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 858-865.
- [6] 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.
- [7] Gao L, Zhang L H, Hou J Z, *et al.* Decomposition of macroalgal blooms influences phosphorus release from the sediments and implications for coastal restoration in Swan Lake, Shandong, China [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **60**: 19-28.
- [8] Wetzel M A, Wahrendorf D S, von der Ohe P C. Sediment pollution in the Elbe estuary and its potential toxicity at different trophic levels [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **449**: 199-207.
- [9] 邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 等. 山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (4): 1389-1396.
- Qiu Z K, Hu X Z, Yao C, *et al.* Pollution characteristics and evaluation of nitrogen, phosphorus and organic matter in sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (4): 1389-1396.
- [10] Kaushik A, Kansal A, Santosh, *et al.* Heavy metal contamination of River Yamuna, Haryana, India; Assessment by metal enrichment factor of the sediments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164** (1): 265-270.
- [11] Burford M A, Green S A, Cook A J, *et al.* Sources and fate of nutrients in a subtropical reservoir [J]. *Aquatic Sciences*, 2012, **74** (1): 179-190.
- [12] 张华俊, 陈修康, 韩博平, 等. 鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2012, **33** (4): 1167-1175.
- Zhang H J, Chen X K, Han F P, *et al.* Distribution and pollution characteristics of nutrients and heavy metals in sediments of Hedi Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2012, **33** (4): 1167-1175.
- [13] 王妙, 王胜, 唐鹤辉, 等. 粤西三座重要供水水库沉积物营养盐负荷与重金属污染特征 [J]. *生态环境学报*, 2014, **23** (5): 834-841.
- Wang M, Wang S, Tang Q H, *et al.* Characteristics of sediment nutrients loading and heavy metals pollution in three important reservoirs from the west coast of Guangdong province, south China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, **23** (5): 834-841.
- [14] Tang X Q, Wu M, Dai X C, *et al.* Phosphorus storage dynamics and adsorption characteristics for sediment from a drinking water source reservoir and its relation with sediment compositions [J]. *Ecological Engineering*, 2014, **64**: 276-284.
- [15] 江雪, 文帅龙, 姚书春, 等. 天津于桥水库沉积物磷赋存特征及其环境意义 [J]. *湖泊科学*, 2018, **30** (3): 628-639.
- Jiang X, Wen S L, Yao S C, *et al.* Environmental significance of phosphorus existing forms in the sediments of Yuqiao Reservoir in Tianjin [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30** (3): 628-639.
- [16] 金晓丹, 吴昊, 陈志明, 等. 长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (2): 448-456.
- Jin X D, Wu H, Chen Z M, *et al.* Phosphorus fractions, sorption characteristics and its release in the sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (2): 448-456.
- [17] 文帅龙, 龚璇晴, 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.
- [18] Nürnberg G K, Lazerte B D. More than 20 years of estimated internal phosphorus loading in polymictic, eutrophic Lake Winnipeg, Manitoba [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2015, **42** (1): 18-27.
- [19] 刘杰, 郑西来, 陈蕾, 等. 水库沉积物氮磷释放通量及释放规律研究 [J]. *水利学报*, 2012, **43** (3): 339-343.
- Liu J, Zheng X L, Chen L, *et al.* Study on flux and release law of nitrogen and phosphorus of sediment in reservoir [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2012, **43** (3): 339-343.
- [20] 文帅龙, 吴涛, 杨洁, 等. 冬季大黑汀水库沉积物-水界面氮磷赋存特征及交换通量 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39** (3): 1217-1225.
- Wen S L, Wu T, Yang J, *et al.* Distribution characteristics and exchange flux of nitrogen and phosphorus at the sediment-water interface of Daheiting Reservoir in winter [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39** (3): 1217-1225.
- [21] Stookey L L. Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for Iron [J]. *Analytical Chemistry*, 1970, **42** (7): 779-781.
- [22] Ullman W J, Aller R C. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1982, **27** (3): 552-556.
- [23] 《全国主要湖泊、水库富营养化调查研究》课题组. 湖泊富营养化调查规范 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
- [24] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, **34** (7): 2037-2042.
- [25] US EPA. Guidelines for the pollutional classification of great lakes harbor sediments [R]. Chicago Illinois: US EPA, 1977.
- [26] 王永华, 钱少猛, 徐南妮, 等. 巢湖东区底泥污染物分布特征及评价 [J]. *环境科学研究*, 2004, **17** (6): 22-26.
- Wang Y H, Qian S M, Xu N N, *et al.* Characteristics of distribution of pollutants and evaluation in sediment in the east area of Chaohu Lake [J]. *Research of environmental Sciences*,

- 2004, **17**(6): 22-26.
- [27] Müller S, Mitrovic S M, Baldwin D S. Oxygen and dissolved organic carbon control release of N, P and Fe from the sediments of a shallow, polymictic lake [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, **16**(3): 1109-1120.
- [28] Bastami K D, Neyestani M R, Raeisi H, *et al.* Bioavailability and geochemical speciation of phosphorus in surface sediments of the Southern Caspian Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **126**: 51-57.
- [29] 张奇, 喻庆国, 王胜龙, 等. 滇西北剑湖沉积物磷形态、空间分布及释放贡献[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(10): 3792-3803.
- Zhang Q, Yu Q G, Wang S L, *et al.* Phosphorus fractions, spatial distribution and release contributions in sediments of Jianhu Lake, Northwestern Yunnan Plateau, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(10): 3792-3803.
- [30] 郑飞燕, 谭路, 陈星, 等. 三峡水库香溪河库湾氮磷分布状况及沉积物污染评价[J]. *生态毒理学报*, 2018, **13**(4): 49-59.
- Zheng F Y, Tan L, Chen X, *et al.* Spatial distribution of nitrogen and phosphorus, and pollution evaluation for sediment in Xiangxi Bay, Three Gorges Reservoir [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, **13**(4): 49-59.
- [31] 王亚平, 黄廷林, 周子振, 等. 黑河金盆水库表层沉积物中磷的形态和分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(10): 1977-1983.
- Wang Y P, Huang T L, Zhou Z Z, *et al.* Forms and distribution of phosphorus in surface sediments of Jinpen Reservoir [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(10): 1977-1983.
- [32] Schulz S, Conrad R. Influence of temperature on pathways to methane production in the permanently cold profundal sediment of Lake Constance [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1996, **20**(1): 1-14.
- [33] 闫兴成, 王明玥, 许晓光, 等. 富营养化湖泊沉积物有机质矿化过程中碳、氮、磷的迁移特征[J]. *湖泊科学*, 2018, **30**(2): 306-313.
- Yan X C, Wang M Y, Xu X G, *et al.* Migration of carbon, nitrogen and phosphorus during organic matter mineralization in eutrophic lake sediments [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, **30**(2): 306-313.
- [34] Huser B J, Rydin E. Phosphorus inactivation by aluminum in Lakes Gårdsjön and Hårsvatten sediment during the industrial acidification period in Sweden [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2005, **62**(8): 1702-1709.
- [35] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(3): 488-494.
- Hou L J, Lu J J, Liu M, *et al.* Species and bioavailability of phosphorus in surface sediments from the shoals in the Yangtze Estuary [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(3): 488-494.
- [36] 梁文, 王泽, 焦增祥, 等. 内源磷的释放作用及影响因素研究进展[J]. *四川环境*, 2012, **31**(5): 105-109.
- Liang W, Wang Z, Jiao Z X, *et al.* Study progress on endogenous phosphorus release and its affecting factors [J]. *Sichuan Environment*, 2012, **31**(5): 105-109.
- [37] 周帆琦, 沙茜, 张维昊, 等. 武汉东湖和南湖沉积物中磷形态分布特征与相关分析[J]. *湖泊科学*, 2014, **26**(3): 401-409.
- Zhou F Q, Sha Q, Zhang W H, *et al.* Distribution and correlation analysis of phosphorus fractions in the sediments from the Lake Nanhu and Lake Donghu in Wuhan [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, **26**(3): 401-409.
- [38] Nürnberg G K, Fischer R, Paterson A M. Reduced phosphorus retention by anoxic bottom sediments after the remediation of an industrial acidified lake area: Indications from P, Al, and Fe sediment fractions [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **626**: 412-422.
- [39] 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.
- [40] 张路, 范成新, 王建军, 等. 长江中下游湖泊沉积物氮磷形态与释放风险关系[J]. *湖泊科学*, 2008, **20**(3): 263-270.
- Zhang L, Fan C X, Wang J J, *et al.* Nitrogen and phosphorus forms and release risks of lake sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2008, **20**(3): 263-270.
- [41] 翁圆, 苏玉萍, 张玉珍, 等. 福建山仔水库不同季节表层沉积物内源磷负荷分析[J]. *湖泊科学*, 2014, **26**(6): 871-878.
- Weng Y, Su Y P, Zhang Y Z, *et al.* Internal phosphorus loadings and fluxes of surface sediments in four seasons in Shanzi reservoir [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, **26**(6): 871-878.
- [42] 黄廷林, 刘飞, 史建超. 水源水库沉积物间隙水营养盐分布特征及扩散通量[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(8): 4357-4363.
- Huang T L, Liu F, Shi J C. Distribution features and diffusion fluxes of nutrient in interstitial water of a source water reservoir [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, **10**(8): 4357-4363.
- [43] Sahoo G B, Luketina D. Modeling of bubble plume design and oxygen transfer for reservoir restoration [J]. *Water Research*, 2003, **37**(2): 393-401.
- [44] 范成新, 杨龙元, 张路. 太湖底泥及其间隙水中氮磷垂直分布及相互关系分析[J]. *湖泊科学*, 2000, **12**(4): 359-366.
- Fan C X, Yang L Y, Zhang L. The vertical distributions of nitrogen and phosphorus in the sediment and interstitial water in Taihu Lake and their interrelations [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2000, **12**(4): 359-366.
- [45] 陈芳, 夏卓英, 宋春雷, 等. 湖北省若干浅水湖泊沉积物有机质与富营养化的关系[J]. *水生生物学报*, 2007, **31**(4): 467-472.
- Chen F, Xia Z Y, Song C L, *et al.* Relationships between organic matter in sediments and internal nutrient loadings in shallow lakes in Hubei province of China [J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2007, **31**(4): 467-472.
- [46] D'Angelo E M, Reddy K R. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water: I. distribution of dissolved nutrients in the soil and water column [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, **23**(5): 928-936.
- [47] Joshi S R, Kukkadapu R K, Burdige D J, *et al.* Organic matter remineralization predominates phosphorus cycling in the mid-Bay sediments in the Chesapeake Bay [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(10): 5887-5896.
- [48] 钟继承, 刘国锋, 范成新, 等. 湖泊底泥疏浚环境效应: I. 内源磷释放控制作用[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(1): 84-93.
- Zhong J C, Liu G F, Fan C X, *et al.* Environmental effect of sediment dredging in Lake (I): the role of sediment dredging in reducing internal phosphorous release [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, **21**(1): 84-93.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)