

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.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)

氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律

郝文超¹, 王从锋^{1,2*}, 杨正健³, 刘德富^{1,3}, 纪道斌¹, 赵萍¹, 丹勇¹, 胡子龙¹

(1. 三峡大学水利与环境学院, 宜昌 443002; 2. 三峡地区地质灾害与生态环境湖北省协同创新中心, 宜昌 443002; 3. 湖北工业大学河湖生态修复与藻类利用湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要: 为研究沉积物在氧化还原循环过程中磷循环迁移转化机制, 通过控制实验模拟分析氧化还原条件下, 上覆水理化性质变化特征、沉积物各形态磷变化及机制研究, 并量化沉积物中磷的重新分配和沉积物磷酸盐的释放通量影响。结果表明: ①氧化还原电位 Eh 和 pH 体系、硫体系、碳体系以及与磷相关性密切的铁体系变化规律具有周期性, 并对解释沉积物-水两相界面磷的迁移转化机制有重要作用; ②在氧化还原循环过程中, 各形态磷含量随着氧化还原条件和时间变化, 根据水-沉积物磷素变化量化分析可得, 可还原态磷 (BD-P) 和铁铝结合态磷 (NaOH-rP) 是可逆地重新分配到弱吸附态磷 ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、聚磷/有机磷 (NaOH-nrP)、残渣态磷 (Rest-P) 和间隙水溶解性活性磷 (SRP) 中, 且沉积物中变化量 93.7% 的磷在还原反应时不会释放到水体中; ③上覆水总磷 (TP) 浓度变化的 92% 为上覆水的 SRP, 表明水-沉积物在该循环过程中以水溶性磷交换为主; ④根据 Fick 第一定律得, 还原阶段磷扩散通量最大值为 $0.58 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 而氧化阶段第 7 d 扩散通量约为 $0.16 \sim 0.22 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 氧化反应阶段, 扩散通量随时间逐渐降低, 还原阶段的变化趋势相反, 表明还原状态会加速沉积物磷的扩散程度, 而曝氧降低了沉积物磷扩散通量。

关键词: 氧化还原环境; 磷形态; 迁移转化, 扩散通量; 氧化还原体系

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0640-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201806210

Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle

HAO Wen-chao¹, WANG Cong-feng^{1,2*}, YANG Zheng-jian³, LIU De-fu^{1,3}, JI Dao-bin¹, ZHAO Ping¹, DAN Yong¹, HU Zi-long¹

(1. College of Hydraulic and Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2. Collaborative Innovation Center for Geo-hazards and Eco-Environment in Three Gorges Area, Hubei Province, Yichang 443002, China; 3. Hubei Key Laboratory of Ecological Restoration of River-lakes and Algal Utilization, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: To study the mechanism of phosphorus cycling in sediment during the redox cycle, changes in physicochemical properties of overlying water and various forms of phosphorus in sediments were investigated as a way to quantify the redistribution of phosphorus. Additionally, the effect of the release flux of phosphate from sediments under controlled redox conditions was analyzed. The results showed that the redox potential Eh and the pH system, sulfur system, carbon system, and iron-related changes exhibited periodicity and played an important role in explaining the migration and transformation mechanism in the interface phosphorus of the sediment-water phase. During the redox cycle, the phosphorus content of each species varied with the redox conditions and time. Because of this, quantitative analysis based on changes in water-sediment phosphorus could be obtained. Reducible phosphorus (BD-P) and iron-aluminum-bound phosphorus (NaOH-rP) were reversibly redistributed into weakly adsorbed phosphorus ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$), polyphosphorus/organophosphorous (NaOH-nrP), residual phosphorus (Rest-P), and interstitial water-soluble active phosphorus (SRP). Additionally, 93.7% of phosphorus in the sediment was not released into the water phase during the reduction reaction. The 92% of change in the overlying water total phosphorus (TP) was the SRP of overlying water, which showed that the exchange of the sediment-water phase was mainly soluble active phosphorus in this cycle. According to Fick's First Law, the maximum phosphorus flux was $0.58 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ during reduction and $0.16 \sim 0.22 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ on day seven of the oxidation phase. In the oxidation stage, the diffusion flux decreased with time, while the opposite trend occurred in the reduction reaction. This indicated that the anaerobic state accelerated the diffusion of phosphorus in sediments, and that oxygen exposure decreased the phosphorus flux in sediments.

Key words: redox environment; phosphorus speciation; migration and transformation, diffusion flux; redox system

自然河流、湖泊等水体沉积物受水动力或者外界环境因子影响普遍存在氧化还原循环过程, 特别是季节性河流和湖泊尤为突出。沉积物在氧化还原循环过程中, 内部物理、化学及生物学性质都会受到直接的影响。磷作为沉积物中水生生物生长必须的元素, 在氧化还原循环过程中磷形态及其迁移转化行为备受关注。通过实验室和现场调查, 特别是

在库区和浅水湖泊中得到了广泛证明, 持续缺氧条件通常会增强磷迁移转化的能力, 导致相应上覆水磷酸盐浓度升高^[1~3]。有研究表明沉积物中铁结合

收稿日期: 2018-06-26; 修订日期: 2018-07-24

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(91647207)

作者简介: 郝文超(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向生态水文学, E-mail: HaowenchaoCTGU@163.com

* 通信作者, E-mail: wangcf@ctgu.edu.cn

态磷的还原性溶解一直被认为是造成磷在还原条件下释放的主要机制^[3~6]。此外, 其它氧化还原敏感元素如硫和碳的生物地球化学循环在磷迁移中起着重要和复杂的作用^[7~10]。碳循环对沉积物中磷迁移的影响显著, 张仕军等^[11]的研究表明富营养化水体中新鲜沉积的有机质(OM)的化学计量接近于初级生产。因此磷会伴随着有机碳、硝酸盐、三价铁或硫酸盐被矿化时, 释放到水体中^[11, 12]。

已有大量研究缺氧或曝氧对沉积物中磷迁移的影响, 但氧化还原循环性的影响很少在受控环境中研究^[12~16]。因此, 氧化还原循环对上覆水-沉积物中磷的形态分布及迁移转化规律知之甚少。本文阐明在氧化还原循环过程中, 上覆水-沉积物磷迁移转化机制以及磷的释放能力, 目的是: ①分析氧化还原循环条件下上覆水理化性质变化特征; ②氧化还原循环条件下沉积物各形态磷变化及机制研究; ③在氧化还原循环条件下量化沉积物中磷的重新分配, 分析上覆水-沉积物的磷动态行为是否可逆或累积; ④分析氧化还原循环过程中对沉积物磷酸盐的释放通量影响。

本研究以澜沧江流域功果桥库区沉积物和相应的上覆水模拟类似于自然界中水-沉积物两相界面的悬浮液状态, 在实验室可控的氧化还原条件下进行实验^[4]。使用水化学^[17]和改进的 Psenner 沉积物磷形态连续萃取方法^[18]来解析氧化还原循环过程中磷的形态和迁移转化规律, 以期在水-沉积物两相界面磷的生物地球化学迁移转化循环规律提供理论指导, 并为沉积物内源磷污染控制提供科学依据。

1 材料与方法

2018 年 1 月, 利用 GPS 全球定位系统, 选取澜沧江流域功果桥库区(25°35'48"N, 99°19'26"E)为样点, 利用柱状采泥器($\Phi 60 \times 1\,000$ mm)采集表层沉积物(0~10 cm), 并使用注射器收集上覆水。所采沉积物和上覆水样品现场保存在密封袋和聚乙烯瓶中, 排尽空气密封, 并放入保温箱低温保存, 带回实验室立即处理。实验前使用除去较大的固体有机物质(木棒及碎屑)的沉积物样品和采集的上覆水, 以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 扰动强度, 搅拌 10 min, 制备约 $300\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 均匀的初始沉积物混合悬浮液。

1.1 实验方法

本实验在氧化还原反应器中进行, 在氧化还原循环过程之前在 7 d 氧平衡期间以氧气泵连续充气以达到平衡。氧化还原电位通过调节充入气体来诱

导变化, 其中缺氧还原条件充入 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的纯度为 99% 的氮气, 维持溶解氧 $\text{DO} < 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 氧化条件使用氧气泵连续充入 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的气体, 维持溶解氧 $\text{DO} > 9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 沉积物悬浮液经受 5 次缺氧(7 d)和氧化(7 d)的循环过程, 温度维持在 25°C 。库区沉积物的氧化还原反应主要是由水动力改变或底部生物活动造成沉积物周边溶解氧发生改变, 该扰动时间周期均为短暂性的, 所以本实验氧化和还原周期为 7 d 是足以解释库区沉积物氧化还原循环过程中沉积物及对应上覆水磷的动态行为。在每个半循环反应的第 1、3、5 和 7 d 使用注射器分别取沉积物 30 mL(表层 5 cm)和上覆水 20 mL, 立即使用便捷式氧化还原电位测定仪 QX-6530 检测沉积物悬浮液氧化还原电位 Eh 和酸碱度 pH, 然后将沉积物悬浮液以 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min 分离沉积物固体和间隙水体。对于在缺氧半循环期间取样的样品, 在缺氧环境中进行检测、离心、过滤和二次取样。选择取样的时间代表表层沉积物经历的氧化还原条件的短时间波动。同样, 选择的温度是为了反映在现场测得的表层沉积物环境因素。通过在第 3 个循环的氧化阶段后向悬浮液中加入 1 g 冷冻干燥和磨碎的藻类(来自采样点)来平衡反应器的气体碳和氮损失。

1.2 水化学指标检测

氧化还原循环过程中, 选取敏感元素体系和磷元素进行分析水体变化特征, 其中包括总有机碳 TOC、铁体系 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、硫体系 $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 和上覆水总磷 TP、溶解态活性磷 SRP、间隙水溶解性总磷 DTP, 具体实验方法和步骤见表 1。

表 1 水化学指标检测方法

Table 1 Test methods for water chemical indicators		
指标	实验方法	文献
TOC	燃烧氧化-非分散红外吸收法 ^[19] (差减法)	[19]
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	改进 Ferrozine 法	[20]
$\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	对氨基二甲基苯胺光度法/EDTA 络合滴定法	[17]
TP	采用钼锑抗分光光度法	[17]
SRP	采用钼锑抗分光光度法	[17]
DTP	采用钼锑抗分光光度法	[17]

1.3 沉积物磷形态提取步骤

磷形态: 根据改进的 Psenner 连续提取方案^[18]测定沉积物磷赋存形态含量具体步骤见表 2, 提取磷形态主要包括弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、可还原态磷(BD-P)、铁铝结合态磷(NaOH-rP)、聚磷/有机磷(NaOH-nrP)、钙结合态磷(HCl-P)和残渣态磷(Rest-P)。

表 2 本研究沉积物磷形态及对应提取方法
Table 2 Phosphorus forms in sediments and corresponding extraction methods

磷形态	提取方法及步骤
总磷 (TP)	采用 Ruban 等 ^[21] 提出 SMT 方法测定
1 NH ₄ Cl-P	1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Cl 溶液 + 振荡 0.5 h
2 BD-P	0.11 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃ -Na ₂ S ₂ O ₄ 溶液 + 振荡 1 h
3 NaOH-rP	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH 溶液 + 振荡 16 h
4 NaOH-nrP	用于测定 NaOH-rP 的提取液 + K ₂ S ₂ O ₈ 溶液消解
5 HCl-P	0.5 mol·L ⁻¹ HCl + 振荡 16 h
6 Rest-P	/

1~5 步骤最后分别离心获取上清液, 过滤, 采用钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量

1.4 上覆水-间隙水磷扩散通量

扩散通量利用 Fick 第一定律通过实验测得上覆水和间隙水磷浓度计算, 具体方法及计算步骤参照文献[22].

$$F = \Phi \cdot D \frac{\partial C}{\partial Z} \Big|_{Z=0}$$

式中, Φ 为沉积物孔隙率(%); D 为营养盐扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 通常由稀溶液溶质的扩散系数 D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 和孔隙度来推导计算, 关系式为: 当 $\Phi \leq 0.7$, $D = \Phi D_0$; $\Phi > 0.7$, $D = \Phi^2 D_0$, ($\partial C / \partial Z$) 为间隙水和上覆水浓度梯度($\text{mg} \cdot \text{m}^{-4}$), 根据沉积物-水界面 0~5 cm 间隙水和上覆水营养盐浓度和深度拟合曲线求导而得.

2 结果与分析

2.1 氧化还原循环过程中敏感元素体系变化特征

氧化还原循环过程中, 通过数据分析显示沉积物-水体系的敏感元素体系伴随着氧化和还原反应表征出不同的变化特征.

在氧化还原循环期间, 氧化还原电位 Eh 和 pH 有规律地周期性变化(如图 1). 悬浮液的氧化还原电位 Eh 在 -254~463 mV 之间振荡, pH 在 7.02~7.76 之间也存在轻微的振荡, 两者的变化趋势一致, 并且随着循环过程时间的增长, 氧化还原电位

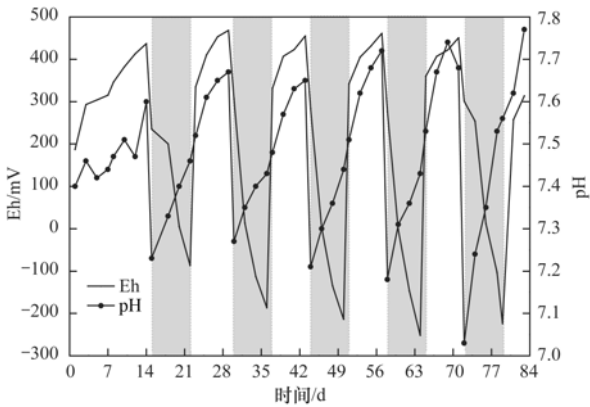
和 pH 的波动范围逐渐增大. 氧化半反应期间 Eh 和 pH 与氧化时间呈正相关, 还原半反应规律则相反; 反应期间增加或降低的速率随半循环时间逐渐降低, 反应的剧烈变化发生在半循环开始的第 1~3 d. 除此之外, 该研究在开始前 7 d 平衡之后, Eh 和 pH 的范围与在功果桥库区实地测量的表面沉积物范围一致.

氧化还原循环期间铁和硫体系变化规律如图 2 所示, 其中铁体系中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 伴随着氧化还原反应呈现相反的变化规律, 氧化半反应期间 Fe^{2+} 浓度随着时间显著降低, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 显著升高, 还原半反应期间规律相反. 整个循环期间 Fe^{2+} 在 $0.23 \sim 1.24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内波动, 其中氧化或还原半反应过程中, Fe^{2+} 减少或增加 $0.80 \sim 1.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 该研究过程中硫体系的代表离子是 S^{2-} 和 SO_4^{2-} , 二者在氧化还原反应期间浓度发生显著变化. S^{2-} 在反应过程中与 SO_4^{2-} 的变化趋势相反, 氧化半反应过程 SO_4^{2-} 浓度增高, 还原半反应中 S^{2-} 浓度增高, 整个过程中 S^{2-} 浓度在 $0.20 \sim 1.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动, SO_4^{2-} 的波动范围在 $10.20 \sim 30.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 氧化还原循环过程中磷和碳浓度的变化特征

上覆水和间隙水的磷含量在氧化还原反应过程中也随时间发生周期性变化如图 3 所示. 其中上覆水总磷 TP 和溶解态活性磷 SRP 呈现相同的变化趋势. 氧化还原一个过程为一个周期, 氧化阶段上覆水 TP 和 SRP 浓度维持在一个水平变化不显著($P > 0.05$); 还原阶段上覆水磷浓度升高, 该阶段上覆水 TP 增加 $0.037 \sim 0.052 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 上覆水 SRP 增加 $0.034 \sim 0.048 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 92% 的变化由 SRP 决定. 间隙水 TP 氧化和还原阶段均发生较显著变化($P < 0.01$), 氧化还原过程中间隙水 TP 减少或增加 $0.39 \sim 0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 且在整个循环过程中间隙水 TP 的浓度显著高于上覆水 TP 浓度, 浓度变化范围为 $0.11 \sim 0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

在氧化还原循环过程中, 总有机碳 TOC 也发生系统性地波动如图 4 所示. 还原反应过程中 TOC 的浓度高于氧化反应. 在第 3 次还原半反应前加入



灰色部分为还原半反应阶段, 白色部分为氧化半反应阶段, 下同
图 1 氧化还原循环过程中氧化还原电位 Eh 及 pH 变化规律
Fig. 1 Change in Eh and pH change during the redox cycle

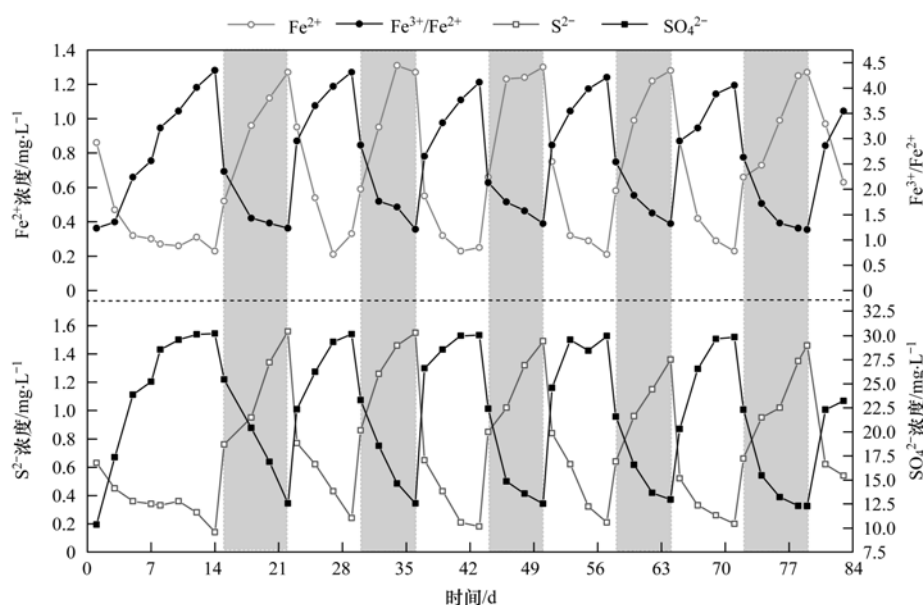


图2 氧化还原循环期间铁和硫体系的变化规律

Fig. 2 Variation in the iron and sulfur systems during the redox cycle

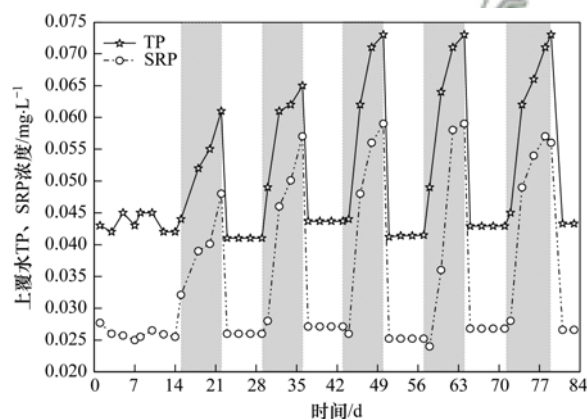


图3 氧化还原循环期间上覆水 TP 和 SRP 的变化规律

Fig. 3 Variation in the overlying water TP and SRP during the redox cycle

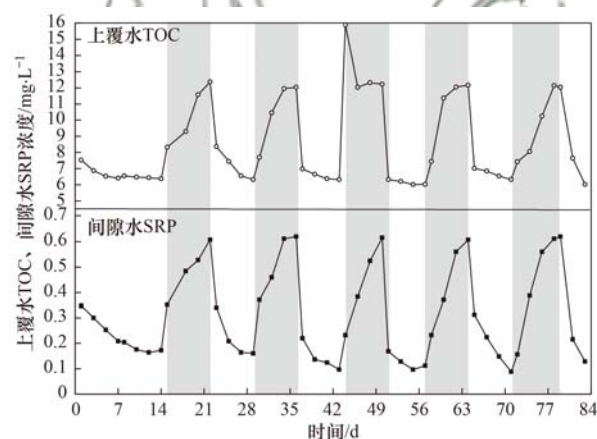


图4 氧化还原循环期间上覆水 TOC 和间隙水 SRP 的变化规律

Fig. 4 Variation in overlying water TOC and interstitial water SRP during the redox cycle

藻类物质, 溶液中 TOC 的浓度出现峰值, 但经过较短的时间被消耗, 整个过程中的波动范围为 $6.3 \sim 12.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在氧化或还原半反应过程中, 随着时间推移浓度变化速率逐渐降低.

2.3 氧化还原循环过程中沉积物磷形态含量的变化特征

氧化还原循环过程中各形态磷的含量变化特征如图 5 所示. 同一时间所取样品连续萃取过程中各磷形态的含量之和始终和总磷含量的误差在 10% 之内, 表明该改进的连续萃取方法具有可接受的分析精度. 其中 NaOH-rP 和 NaOH-nrP 分别占 TP 的 25.11% 和 27.97%, 是该样点沉积物的重要组成部分; 其次 Rest-P、HCl-P 和 BD-P 比例为 16.85%、13.82% 和 7.59%; 含量最少的为 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$. 各形态磷含量随着氧化还原条件和时间波动, 表明磷形态之间存在迁移转化, 其中含量波动最大是 NaOH-

nrP, 依次顺序为 $\text{NaOH-nrP} (16.33) > \text{NaOH-rP} (10.25) > \text{BD-P} (11.56) > \text{Rest-P} (6.47) > \text{HCl-P} (1.38) > \text{NH}_4\text{Cl-P} (0.05)$ [括号内的数字代表着标准方差 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)], 说明 NaOH-nrP、NaOH-rP 和 BD-P 在迁移转化中占主导地位, 而 Rest-P、HCl-P 和 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 则具有不显著影响. BD-P、NaOH-rP 和 Rest-P 含量在氧化半反应阶段升高, 还原阶段降低; $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 NaOH-nrP 含量在还原反应阶段升高, 氧化反应阶段降低; HCl-P 在整个过程中含量逐渐升高.

2.4 氧化还原循环过程中上覆水-间隙水磷扩散通量变化规律

氧化还原循环过程中, 根据 Fick 第一定律得上覆水-间隙水 DTP 交换通量变化规律如图 6 所示. 在该过程中, 扩散通量始终为正值, 说明该研究过

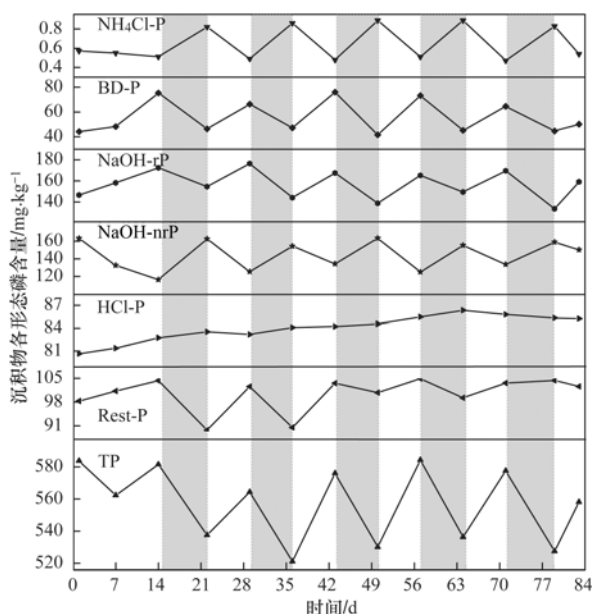


图5 氧化还原循环过程中沉积物磷形态变化规律

Fig. 5 Phosphorus forming rule of sediment in the redox cycle

程中间隙水始终向上覆水释放磷. 氧化反应阶段, 扩散通量随时间逐渐降低, 还原阶段的变化趋势相反; 还原阶段磷扩散通量最大值为 $0.58 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 而氧化阶段第 7 d 扩散通量约为 $0.16 \sim 0.22 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 还原阶段扩散速率约为氧化阶段 3 倍.

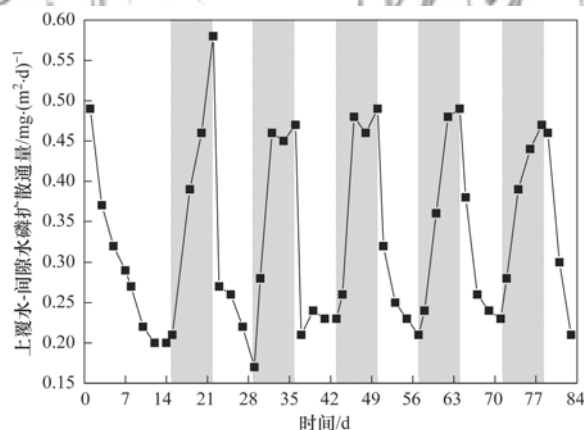


图6 氧化循环过程中上覆水-间隙水磷扩散通量变化规律

Fig. 6 Phosphorus diffusion flux of overlying water-sediment pore water during the oxidation cycle

3 讨论

3.1 敏感元素体系变化特征分析

氧化还原反应过程在沉积物物质迁移转化的地球化学中占主导地位, 该过程中存在电子的得失, 电子和相应的接收电子物质被统一称为氧化还原体系^[4,23]. 本文对 Eh/pH 体系、硫体系以及与磷相关性密切的铁体系变化规律进行研究. 水化学数据表明, 随着氧化还原条件 Eh 和 pH 偶联发生有规律性地周期变化, 两者存在着相互作用. 随着 Eh 升

高, pH 下降, 但是在氧化还原电位为 180mV 以后 pH 不降反升; 随着 pH 升高 Eh 下降. 造成 pH 不降反升的主要原因是 Fe^{2+} 被氧化, 氮体系和锰体系的含量较低, 所以被氧化的物质产生的质子一部分会被 CO_3^{2-} 消耗导致 pH 升高, 剩余的不足以促使 pH 降低, 导致整体 pH 升高, 且升高的趋势较 Eh 下降时平缓. 在整个还原反应循环过程中, Eh 越来越低的原因主要是: ①在实验强还原条件无其它外源条件影响控制下, 随着循环次数的增加, 各元素体系经过一系列还原反应, 还原性物质逐渐增加; ②沉积物有机质含量随着氧化还原循环过程, 矿化或还原程度的增加, 导致有机质含量减少, 还原能力增强. 该现象与库区沉积物氧化还原电位的垂直分布规律类似. 沉积物氧化还原电位的范围也代表着该过程中不同阶段的氧化还原反应, 所参与的离子或者物质有所区别, 可为敏感元素体系分析提供依据^[4,23~25]. 该研究表明, 随着能量效率更高的电子受体耗尽, 样品中 Fe^{2+} 和 S^{2-} 的增加意味着 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 的连续还原.

氧化还原循环过程中, 铁和硫体系中离子价态以及浓度的变化可表征水-沉积物之间发生的物质循环^[26]. 有研究表明铁体系的还原主要发生在水-沉积物界面, 这与本实验过程观察的现象一致, 还原半反应阶段沉积物-水界面随时间有黑色物质 (Fe_3O_4) 产生, 沉积物表面呈现黑褐色; 氧化半反应阶段时沉积物表面逐渐恢复为黄褐色^[23,27]. 尽管在溶液中测量到相对较低浓度的 Fe^{2+} , 但萃取显示在每个缺氧循环期间产生的 Fe^{2+} 显著高于在水体中测量的, 已有研究表明铁体系还原产生的 Fe^{2+} 吸附在沉积物中的矿物表面^[28] 或以碳酸亚铁^[29], 硫化亚铁或其它混合的铁形态^[30] 沉淀. 在每个缺氧循环期间, 提取新鲜沉淀结晶的 Fe^{2+} , 可提取的 Fe^{2+} 浓度较氧化阶段增加 $13.32 \sim 20.47 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于整个过程中 $3.45 \sim 5.29 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铁还原. 因此, 在上覆水中可测的 Fe^{2+} 增加量仅占还原产生 Fe^{2+} 的 $0.53\% \pm 0.4\%$. 该研究还发现, 在 5 次完全氧化还原循环后, 未出现可萃取的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的累积变化. 该现象是由于固相铁在 O_2 和碳酸盐存在影响下导致亚铁离子迅速氧化, 并且该循环过程中无其它来源铁离子, 进而表明该循环过程中铁固相-铁水相是可逆的^[4,31,32]. 有研究表明在还原阶段中, 硫体系的还原反应发生在铁体系高价铁还原之后, 硫酸盐将作为电子受体氧化有机碳^[23], SO_4^{2-} 还原形成的最终产物为 S^{2-} , 并且易与其它金属离子结合转为沉淀附着在沉积物上, 如果有外源硫输入硫离子过度积累容易释放硫化氢, 进而对沉

积物的生态环境造成影响。

水体 TOC 是以碳的含量表征有机物的指标, 在氧化还原循环过程中 TOC 浓度有系统性地波动。在还原条件下 TOC 浓度高于有氧条件, 这是由于还原作用下铁体系中高价铁被优先还原后, 有机还原性物质出现, SO_4^{2-} 和 CO_2 被相继还原, TOC 在该条件下浓度增加, 而在有氧条件下, 有机质(包括 TOC)被氧化分解导致浓度降低。TOC 可以通过颗粒有机物的酶促水解和矿物相关有机质解吸来补充^[33,34]。实验过程中加入藻类物质导致水体 TOC 浓度升高, 而后迅速从溶液中降低, 这是由于不稳定 TOC 与 HCO^- 的矿化和吸附过程共同作用导致^[4]。通过添加藻类物质提供的 TOC, 这部分代表着不稳定 TOC 与在整个实验中持续存在于系统中残余的 TOC 相比更容易矿化。

3.2 水-沉积物磷迁移转化机制及量化分析

氧化还原循环过程中, 水-沉积物中的磷元素会发生迁移转化, 随着氧化还原条件的发生, 磷的迁移方向也会随着改变。在氧化半循环反应阶段上覆水最低总磷浓度为 $0.021 \sim 0.027 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在还原半循环反应期间显著增加 $0.041 \sim 0.048 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 92% 发生为上覆水的 SRP。这表明水-沉积物在该循环过程中以水溶性磷交换为主。 Fe^{2+} 浓度的增加与磷释放到水体中的时间吻合, 这反映在铁和磷浓度之间显著的正相关性($n=46$, $R^2=0.95$, $P<0.01$)。本研究上覆水 TP 和 SRP 增加的时间段出现在 HS^- 发生反应之前才出现, 表明在磷释放至水体前需要完全消耗硝酸盐^[35]。

$\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 是水-沉积物生态系统中的有效磷源, 是沉积物表层通过电性吸附并且易于水溶性磷交换的磷形态, 沉积物表面该部分松散弱吸附态磷可有效地被 NH_4Cl 溶液提取。在氧化半循环阶段 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量略微减少, 在还原阶段相应增加的变化规律, 是 3 个过程的结合: ①由于在还原反应阶段上覆水磷浓度升高, 沉积物表面磷复合物和上覆水水溶性磷之间的平衡; ②pH 值驱动的吸附/解吸作用, 因为 pH 在好氧阶段一直略高, 有利于从包括伊利石在内的矿物表面脱附, 其中包括 30% 的结晶矿物组分^[4,36]; ③沉积物其它形态磷含量变化之间的迁移转化。

BD-P 为氧化还原敏感性磷, 在氧化还原条件下较易发生迁移转化, 主要包括被铁的氢氧化物和锰的化合物约束的磷形态。 NaOH-rP 包括可与氢氧根离子交换的铁铝金属氧化物约束磷和铁铝结合态磷两部分, 该形态磷在氧化还原循环过程中的变化特征和 BD-P 相似, 在磷形态的迁移转化过程中占

主要地位。两部分磷形态在缺氧条件下含量持续降低, 有氧条件下含量增加, 从结合态解释该部分磷迁移转化规律, 主要由铁和锰离子在氧化还原循环过程中发生的价态变化从而导致结合态发生变化: ①有研究表明, 持续氧化反应导致沉积物上覆水锰含量的降低, 还原阶段增加, 这解释了氧化过程中 Mn^{2+} 被氧化为高价态锰, 易与水体中溶解态磷或弱吸附态磷形成结合态, 相反的还原阶段易还原性氧化锰从有机质和亚铁中获得电子从而被还原释放到水体, 使锰化合物约束的磷被释放^[23]; ②铁氢氧化物约束磷一部分受 pH 的影响, 还原阶段水体 H^+ 含量较氧化阶段高, 易与 OH^- 结合, 从而导致约束磷的迁移; 另一部分受 Fe^{2+} 的作用, 氧化反应阶段, 氧化还原电位升高, Fe^{2+} 被氧化, 当微生物或其它因素直接或间接影响, 导致铁离子与磷酸根离子结合并沉淀在沉积物中。

NaOH-nrP 主要为沉积物中微生物聚磷和碎屑有机磷。连续萃取结果表明, 在所有分析的样品中, NaOH-nrP 部分是沉积物主要的磷形态, 这突显了该部分的重要性。天然有机质对新沉淀的铁氧化物的吸附可能通过减少重结晶和通过形成铁、有机质和磷酸盐三元配合物来提高铁氧化物对磷的长期吸附能力^[37]。Kizewski 等^[38] 的研究已经提供了 OM-Fe-P 配合物的证据。因此, 对此形态磷含量随时间变化的解释, 主要是由于还原溶解过程中有机质的增加阻隔铁氢氧化物-磷的反应, 或磷酸盐与增加的有机质吸附重新平衡所致; 而氧化过程中, 部分有机质氧化从而使该部分磷形态含量降低。

HCl-P 和 Rest-P 主要为钙结合态磷和残渣态磷, 其中包括 CO_3^{2-} 结合磷和磷灰石磷, 这部分磷在实验过程中未发生较显著的变化, 表明短时间的氧化还原作用下具有较为稳定化学性质。另外, 单独添加藻类对磷的贡献相对于反应器中的总磷含量较小, 且在与沉积物萃取相关的分析误差范围内。此外, 在实验过程中, 没有单一组分有明显的增加, 因此添加藻类后对磷的再分布和量化磷的迁移转化规律无显著影响。

根据水-沉积物磷含量在氧化还原循环过程中开始和结束时分布的变化进行量化分析(图 7), 结果表明 BD-P 和 NaOH-rP 是可逆地重新分配到 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 NaOH-nrP 、 Rest-P 和间隙水 SRP 中。线性回归结果为 $R^2=0.95$, 斜率为 $-1:1$, $P<0.01$ 。氧化还原循环过程中, 磷素的量化特征解释了在缺氧期间, 间隙水 SRP 增加的含量仅可解释 BD-P 和 NaOH-rP 减少量的 6.3%, 所以在缺氧循环期间损失的磷素其余部分可逆地重新分布至 NaOH-nrP

(90.3%)、 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ (0.9%)。磷元素质量平衡还表明,在氧化还原条件变化过程中,其它磷形态与金属氧化物结合态磷之间发生可逆的再分配。

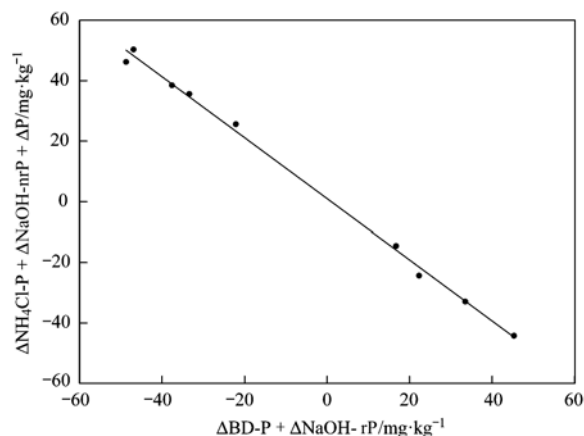


图7 氧化还原循环过程中磷元素的迁移转化量化分析

Fig. 7 Quantification of phosphorus transport and conversion during redox cycle

3.3 扩散通量与磷交换机制分析

氧化还原循环过程中沉积物-上覆水磷交换过程主要包括:上覆水-间隙水浓度梯度扩散;水-沉积物界面的氧化吸附。还原阶段过程中,磷交换机制主要为沉积物磷形态的迁移转化引起磷释放到间隙水中,上覆水-间隙水的浓度梯度随时间不断增大,进而引起扩散通量增大,从而上覆水浓度升高;氧化阶段过程中,在反应开始1~3 d上覆水浓度骤降,随后几天的变化不显著($P > 0.05$),间隙水浓度在此期间逐渐降低,但间隙水磷浓度始终高于上覆水,扩散通量为正值。该结果表明氧化阶段的上覆水磷浓度的变化机制不再是上覆水-间隙水浓度梯度起主导作用,根据研究表明沉积物表层在氧化阶段可形成吸附阴离子的氧化层^[39]。该氧化层在氧化反应沉积物-水界面磷交换和迁移转化过程中起重要作用。氧化阶段中,氧气扩散形成的氧化层附着在沉积物表面,随后吸附间隙水和上覆水中的可溶性磷结合阴离子,该氧化层还“阻隔”了沉积物的磷素释放。相反地,还原阶段该氧化层的能力被削弱,从而上覆水-间隙水的浓度梯度扩散作用起主导。除此之外,通过氧化还原循环过程中磷扩散通量结果发现,随着反应过程中氧化反应时间的增加,扩散通量显著降低($P > 0.05$),该结论与先前多项研究^[40]一致,说明厌氧状态会加速沉积物磷素的扩散程度,而曝氧对沉积物磷的扩散通量具有降低作用,为库区和湖泊沉积物源作用的降低提供指导性建议。

4 结论

(1)氧化还原循环过程中,Eh/pH体系、硫体

系、碳体系以及与磷相关性密切的铁体系变化规律具有周期性,Eh在-254~463 mV之间振荡,pH在7.02~7.76之间也存在轻微的振荡,且两者的变化趋势一致。氧化半反应期间 Fe^{2+} 浓度随着时间显著降低, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 显著升高,还原半反应期间规律相反。还原反应过程中TOC的浓度高于氧化反应,整个过程中的波动范围为6.3~12.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些氧化还原体系的变化特征对解释沉积物-水两相界面磷素的迁移转化机制有重要作用。

(2)氧化还原循环过程中,各形态磷的含量随着氧化还原条件和时间波动,表明磷形态之间存在迁移转化,变化显著顺序为 $\text{NaOH-nrP} > \text{NaOH-rP} > \text{BD-P} > \text{Rest-P} > \text{HCl-P} > \text{NH}_4\text{Cl-P}$,说明 NaOH-nrP 、 NaOH-rP 和 BD-P 在迁移转化中占主导地位。 TP 、 BD-P 、 NaOH-rP 和 Rest-P 含量在氧化半反应阶段升高,还原阶段降低; $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 NaOH-nrP 含量在还原反应阶段升高,氧化反应阶段降低;除此之外 HCl-P 在整个过程中含量逐渐升高。

(3)氧化还原循环过程中,上覆水最低总磷浓度为0.021~0.027 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在还原半循环反应期间显著增加0.041~0.048 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中92%发生为上覆水的SRP,即水-沉积物在该循环过程中以水溶性磷交换为主。根据水-沉积物磷素含量在氧化还原循环过程中开始和结束时分布的变化进行量化分析,结果表明 BD-P 和 NaOH-rP 是可逆地重新分配到 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 NaOH-nrP 、 Rest-P 和间隙水SRP中。研究发现沉积物中变化量93.7%的磷在还原反应时不会释放到水相中。

(4)根据Fick第一定律得,扩散通量始终为正值,说明该研究过程中间隙水始终向上覆水释放磷。氧化反应阶段,扩散通量随时间逐渐降低,还原阶段随时间逐渐升高。表明还原状态会加速沉积物磷素的扩散程度,而氧化对沉积物磷的扩散通量具有降低作用。

参考文献:

- [1] Katsev S, Ditttrich M. Modeling of decadal scale phosphorus retention in lake sediment under varying redox conditions[J]. Ecological Modelling, 2013, 251: 246-259.
 - [2] Mayer T, Rosa F, Mayer R, et al. Relationship between the sediment geochemistry and phosphorus fluxes in a great lakes coastal marsh, cootes paradise, ON, Canada[J]. Water, Air, & Soil Pollution: Focus, 2006, 6(5-6): 495-503.
 - [3] 徐洋,陈敬安,王敬富,等. 氧化还原条件对红枫湖沉积物磷释放影响的微尺度分析[J]. 湖泊科学, 2016, 28(1): 68-74.
- Xu Y, Chen J A, Wang J F, et al. The micro-scale investigation on the effect of redox condition on the release of the sediment phosphorus in Lake Hongfeng[J]. Journal of Lake Sciences, 2016, 28(1): 68-74.

- [4] Parsons C T, Rezanezhad F, O'Connell D W, *et al.* Sediment phosphorus speciation and mobility under dynamic redox conditions[J]. *Biogeosciences*, 2017, **14**(14): 3585-3602.
- [5] Huang Q H, Wang Z J, Wang C X, *et al.* Phosphorus release in response to pH variation in the lake sediments with different ratios of iron-bound P to calcium-bound P[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2005, **17**(2): 55-61.
- [6] Kraal P, Burton E D, Rose A L, *et al.* Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary[J]. *Chemical Geology*, 2015, **392**: 19-31.
- [7] 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.
- [8] 袁探. 外源硫酸盐对武汉南湖沉积物磷迁移特性的作用[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011. 37-44.
- Yuan T. Effect of exotic sulfate on phosphorus mobilization in the sediment of Nanhu lake in Wuhan[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011. 37-44.
- [9] Gächter R, Müller B. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(2): 929-933.
- [10] 王超, 邹丽敏, 王沛芳, 等. 典型城市浅水湖泊沉积物中磷与铁的形态分布及相关关系[J]. *环境科学*, 2008, **29**(12): 3400-3404.
- Wang C, Zou L M, Wang P F, *et al.* Distribution and correlation of P and Fe fractions in sediments of typical urban shallow lakes[J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(12): 3400-3404.
- [11] 张仕军, 齐庆杰, 王圣瑞, 等. 洱海沉积物有机质、铁、锰对磷的赋存特征和释放影响[J]. *环境科学研究*, 2011, **24**(4): 371-377.
- Zhang S J, Qi Q J, Wang S R, *et al.* Effects of organic matter, manganese and iron on phosphorus fractions and release in the sediments of Erhai lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(4): 371-377.
- [12] Skoog A C, Arias-Esquivel V A. The effect of induced anoxia and reoxygenation on benthic fluxes of organic carbon, phosphate, iron, and manganese[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(23): 6085-6092.
- [13] 阚丹. 氧化还原过程对铁磷有效性的影响[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011. 26-42.
- Kan D. Effect of oxidation-reduction process on availability of phosphorus bonded to iron oxides[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011. 26-42.
- [14] Hupfer M, Lewandowski J. Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments-a long-lasting paradigm in limnology[J]. *International Review of Hydrobiology*, 2008, **93**(4-5): 415-432.
- [15] 代政, 祁艳丽, 唐永杰, 等. 上覆水环境因子对滨海水库沉积物氮磷释放的影响[J]. *环境科学研究*, 2016, **29**(12): 1766-1772.
- Dai Z, Qi Y L, Tang Y J, *et al.* Effects of environmental factors of overlying water on the release of nitrogen and phosphorus from sediment of coastal reservoir[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, **29**(12): 1766-1772.
- [16] 王敬富, 陈敬安, 曾艳, 等. 微电极测量系统在湖泊沉积物-水界面生物地球化学过程研究中的应用[J]. *地球与环境*, 2013, **41**(1): 65-70.
- Wang J F, Chen J A, Zeng Y, *et al.* Application of microelectrode measurement system in research on biogeochemical processes across the water-sediment interface in Hongfeng lake[J]. *Earth and Environment*, 2013, **41**(1): 65-70.
- [17] 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. 525-644.
- [18] 胡凯, 柯鹏振, 吴永红, 等. 高原浅水湖泊沉积物中磷、氮形态化学研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2005, **14**(4): 507-511.
- Hu K, KE P Z, Wu Y H, *et al.* Forms of chemicals nitrogen and phosphorus in sediments in a shallow, plateau lake[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2005, **14**(4): 507-511.
- [19] 傅德黔, 汪志国, 孙宗光. 燃烧氧化-非分散红外吸收法测定废水中 TOC[J]. *中国环境监测*, 2003, **19**(3): 23-24, 18.
- Fu D Q, Wang Z G, Sun Z G. Determination of total organic carbon in waste water by non-dispersive infrared absorption method[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2003, **19**(3): 23-24, 18.
- [20] 刘球英, 骆艳娥. 改进 Ferrozine 法测定溶液中的二价铁、三价铁及总铁[J]. *科学技术与工程*, 2016, **16**(10): 85-88.
- Liu Q Y, Luo Y E. Determination of Fe^{2+} , Fe^{3+} and total iron ion with improved Ferrozine UV-spectrophotometry[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, **16**(10): 85-88.
- [21] Ruban V, López-sánchez J F, Pardo P, *et al.* Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **370**(2-3): 224-228.
- [22] 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.
- [23] 范成新, 周易勇, 吴庆龙. 湖泊沉积物界面过程与效应[M]. 北京: 科学出版社, 2013. 55-66.
- [24] 魏南, 余德光, 王广军, 等. 持续充氧对养殖池塘上覆水-泥水界面-沉积物间隙水中离子垂直分布的影响[J]. *水产学报*, 2017, **41**(7): 1116-1125.
- Wei N, Yu D G, Wang G J, *et al.* Effect of aeration on vertical distribution of the ions in overlying and interstitial waters of microcosms paved with aquaculture sediment[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2017, **41**(7): 1116-1125.
- [25] 许昆明, 司靖宇. 适用于海洋沉积物间隙水中氧、锰(II)、铁(II)、硫分析的金汞齐微电极[J]. *分析化学*, 2007, **35**(8): 1147-1150.
- Xu K M, Si J Y. Development of Hg-Au microelectrode for measuring O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} , and S^{2-} in marine sediment pore water[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, **35**(8): 1147-1150.
- [26] 李学刚, 吕晓霞, 孙云明, 等. 渤海沉积物中的"活性铁"与其氧化还原环境的关系[J]. *海洋环境科学*, 2003, **22**(1): 20-24.
- Li X G, Lv X X, Sun Y M, *et al.* Relation of active iron and redox environments in the sediments of Bohai Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2003, **22**(1): 20-24.
- [27] 徐洋. 氧化还原环境制约湖泊沉积物内源磷释放过程的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015. 27-28.
- [28] Klein A R, Baldwin D S, Singh B, *et al.* Salinity-induced acidification in a wetland sediment through the displacement of clay-bound iron(II)[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, **7**

- (5): 413-421.
- [29] Jensen D L, Boddum J K, Tjell J C, *et al.* The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments[J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(4): 503-511.
- [30] Wang Y, Sikora S, Kim H, *et al.* Effects of solution chemistry on the removal reaction between calcium carbonate-based materials and Fe(II) [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **443**: 717-724.
- [31] 牛晓君, 王计平. 模拟沉积磷迁移转化行为的铁盐影响机制研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(12): 3502-3508.
- Niu X J, Wang J P. Simulation study on behaviors of sediment phosphorus affected by iron ion [J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(12): 3502-3508.
- [32] Caldeira C L, Ciminelli V S T, Osseo-Asare K. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(6): 1777-1789.
- [33] Delarue F, Gogo S, Buttler A, *et al.* Indirect effects of experimental warming on dissolved organic carbon content in subsurface peat[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, **14**(11): 1800-1805.
- [34] Hindersmann I, Mansfeldt T. Trace element solubility in a multimetal-contaminated soil as affected by redox conditions[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225**(10): 2158.
- [35] 郭念, 闫金龙, 魏世强, 等. 三峡库区消落带典型土壤厌氧呼吸对铁还原及磷释放的影响[J]. *水土保持学报*, 2014, **28**(3): 271-276.
- Guo N, Yan J L, Wei S Q, *et al.* Iron (III) reduction and phosphorous releases in typical flooded soils from water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoirs areas[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2014, **28**(3): 271-276.
- [36] Schmeide K, Bernhard G. Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: Effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid[J]. *Applied Geochemistry*, 2010, **25**(8): 1238-1247.
- [37] Karvinen A, Lehtinen L, Kankaala P. Effects of Fe(III) and organic matter additions on methanogenic activity and Fe(III) reduction in boreal lake and wetland sediments[A]. In: *EGU General Assembly 2013*[C]. Vienna, Austria, 2013.
- [38] Kizewski F R, Boyle P, Hesterberg D, *et al.* Mixed anion (phosphate/oxalate) bonding to iron(III) materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(7): 2301-2308.
- [39] 步青云. 浅水湖泊溶解氧变化对沉积物磷、氮的影响[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2006. 52-60.
- [40] 向速林, 陶术平, 吴代赦. 鄱阳湖沉积物和水界面磷的交换通量[J]. *湖泊科学*, 2017, **29**(2): 326-333.
- Xiang S L, Tao S P, Wu D C. Exchange fluxes of phosphorus at the sediment-water interface in Lake Poyang[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, **29**(2): 326-333.

CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaohe City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)