

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测	黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率	李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析	杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单	孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布	李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM _{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM _{2.5} 污染特征及成因分析	张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量	王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析	杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价	熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析	孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质	李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征	李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析	高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估	官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析	赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性	席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比	李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素	王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝化型水特征和成因分析	徐进, 何江涛, 彭毅, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性	张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征	张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算	刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响	何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响	李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应	聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响	储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程	汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征	胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征	花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较	赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向	姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性	王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe ³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺	韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O ² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析	吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响	俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A ² /O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响	张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响	陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验	孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响	安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复	李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析	宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应	罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响	李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力	谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响	周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响	韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险	李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析	靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986)	《环境科学》征订简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响

何思琪, 张薇, 林建伟*, 詹艳慧*, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静

(上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要: 通过模拟实验并结合磷形态分级提取和生物有效磷提取, 考察了锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响。结果发现, 锆改性沸石添加不仅会降低间隙水中磷的浓度, 而且也会降低底泥-水界面磷扩散通量, 从而降低了底泥中磷向覆水体的释放风险。锆改性沸石添加会促使底泥中弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、氧化还原敏感态磷(BD-P)和盐酸提取态磷(HCl-P)向金属氧化物结合态磷(NaOH-rP)和残渣态磷(Res-P)转变, 而底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 BD-P 这2种容易释放态磷的降低有助于减少底泥中磷释放的风险。此外, 锆改性沸石添加降低了底泥中 WSP (水溶性磷)、 RDP (易解吸磷)、 FeO-P (铁氧化物-滤纸提取磷)和 Resin-P (阴离子交换树脂提取磷)这4种生物有效磷含量。锆改性沸石添加控制底泥磷释放的机制为: 锆改性沸石添加, 一方面可以钝化底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷, 达到减少底泥中磷向间隙水中释放的目的, 另一方面可以通过锆改性沸石的吸附作用直接去除间隙水中的磷; 而间隙水中磷浓度的降低, 会降低间隙水和上覆水之间磷的浓度梯度, 进而降低了底泥-水界面磷扩散通量。以上的结果显示, 锆改性沸石是一种有希望的可以钝化河道底泥中磷并控制其向上覆水体释放的改良剂。

关键词: 底泥; 锆改性沸石; 磷; 释放; 钝化

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4179-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801116

Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment

HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei*, ZHAN Yan-hui*, LI Juan-ying, XING Yun-qing, GAO Chun-mei, HUANG Hong, LIANG Shu-jing

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

Abstract: The effect of zirconium-modified zeolite (ZrMZ) addition on the release and immobilization of phosphorus in heavily polluted river sediment was investigated using microcosm incubation experiments. Results showed that addition of ZrMZ to sediment greatly reduced concentrations of P in pore water and overlying water, also reducing the release flux of P across the interface between overlying water and sediment. The addition of ZrMZ to sediment resulted in the transformation of NH_4Cl extractable P ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ extractable P (BD-P), and HCl extractable P (HCl-P) into NaOH extractable P (NaOH-rP) and residual P (Res-P) in sediment, thereby leading to the reduction of mobile P (sum of $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ and BD-P) in sediment. Content of bioavailable P (BAP) including water soluble P (WSP), readily desorbable P (RDP), iron oxide paper strip extractable P (FeO-P), and anion resin extractable P (Resin-P) in sediment also declined following addition of ZrMZ. Control of P release from sediment by ZrMZ could be due to reduction of P in pore water and immobilization of P in sediment. Results of this work indicate that ZrMZ is very promising for controlling P release from sediments in heavily polluted rivers.

Key words: sediment; zirconium-modified zeolite; phosphorus; release; immobilization

近年来, 随着我国城市黑臭河道相应治理工程的开展, 很多城市河道的黑臭现象得到了有效的控制, 但随之而来的富营养化问题却逐步凸现出来^[1]。作为淡水水生生态系统初级生产力的主要限制因子之一, 磷对河道富营养化的发生起到重要的作用^[2]。因此, 削减上覆水中磷浓度有助于河道富营养化的控制, 而控制河道内源磷的释放则有助于控制上覆水中磷的水平, 特别是当河道外源磷输入得到有效控制之后, 控制河道内源磷的释放则可以有效降低上覆水中磷的浓度。

到目前为止, 国内外研究人员已经开发了许多技术以用于地表水体内源磷释放的控制, 包括底泥

疏浚^[3]、曝气供氧^[4]、生态修复^[5]、硝酸盐氧化^[6]、铝盐钝化^[7]、底泥覆盖^[8]和底泥改良^[9~14]等技术。其中, 底泥改良技术, 即将固态钝磷剂直接添加进底泥中以增强底泥的钝磷能力并降低底泥中磷的释放风险, 近年来受到了国内外研究人员的广泛关注^[9~15]。选择合适的固态钝磷剂是成功应用底

收稿日期: 2018-01-12; 修订日期: 2018-03-19

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

作者简介: 何思琪(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为底泥磷释放原位控制理论与技术, E-mail: 876165895@qq.com

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

泥改良技术控制内源磷释放的首要关键。为此,国内外研究人员已经对镧改性膨润土^[12]、给水处理厂铁/铝污泥^[9, 10]、热处理黏土^[11]和镧改性沸石^[13~15]等固态钝磷剂开展了一定的研究。

镧改性沸石是将水合氧化镧负载到天然沸石表面上制备得到,对水中磷酸盐的吸附性能卓越^[16],预计适合作为底泥改良剂控制河道内源磷的释放。先前的研究已经考察了镧改性沸石添加对太湖底泥中磷赋存特征和生物有效性的影响,结果发现将镧改性沸石添加进太湖底泥中降低了底泥中弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)和氧化还原敏感态磷(BD-P)这2种容易释放形态磷的含量,并且降低了WSP(水溶性磷)、RDP(易解吸磷)、Olsen-P(NaHCO_3 可提取磷)和AAP(藻类可利用磷)这4种生物有效磷(BAP)含量^[14]。但是,目前国内外关于镧改性沸石添加对河道底泥磷形态及生物有效性的影响却还未见报道,而阐明这方面的规律则有助于利用镧改性沸石作为底泥改良剂控制河道内源磷释放。另外,确定合适的改良剂投加量是应用镧改性沸石改良技术控制河道底泥磷释放的一个关键技术问题,而目前国内外关于改良剂投加量对镧改性沸石钝化河道底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷效果的影响却还未见报道。此外,目前国内外关于镧改性沸石添加控制河道内源磷释放的机制也鲜见报道。

为此,本研究首先通过培养实验考察镧改性沸石添加对上覆水和间隙水中磷浓度的影响,确定对底泥-水界面磷交换的影响,再考察镧改性沸石添加对底泥中磷赋存特征和生物有效性的影响,确定镧改性沸石添加对底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷的钝化效果,并确定改良剂投加量与镧改性沸石钝磷量之间的定量关系,旨在为应用镧改性沸石控制河道内源磷释放提供理论和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用的底泥取自上海市金山区一条重污染的河道,所采集的底泥经自然风干、破碎、过100目筛后备用。实验所用的沸石源自浙江省缙云县的矿山,过200目筛后备用。X射线衍射(XRD)分析表明,该沸石含52%斜发沸石、16%丝光沸石和32%石英(质量分数)^[13]。实验所用的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 、 NH_4Cl 、 NaHCO_3 、 NaCl 、 CaCl_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 等化学试剂采购自中国国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。本实验所用镧改性沸石

的制备步骤为:称取10 g的沸石加入到1 000 mL的锥形瓶中,再向该锥形瓶加入5 g的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和200 mL去离子水,再将该锥形瓶置于磁力搅拌器上,采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将锥形瓶中混合液的pH值调到7.5,再静置16 h,然后再采用离心分离的方式获得固体材料,采用去离子水重复清洗材料10次后放入 105°C 的烘箱中烘干,最后将固体材料破碎并过200目筛后装入袋中备用。

1.2 方法

1.2.1 底泥培养实验

首先,配制含 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 的溶液,并将该溶液pH值调至7.5后作为模拟实验的上覆水;其次将5份质量均为100 g底泥分别加入到5个250 mL锥形瓶中,再将镧改性沸石按照0%、2.5%、5%、7.5%和10%的比例(质量分数)分别加入上述的5个锥形瓶中,并将镧改性沸石和底泥完全混合均匀;然后再向每个锥形瓶中加入130 mL预先配制好的溶液,再静置30 d。

底泥培养实验结束后,采用钼锑抗比色法对上覆水中溶解性活性磷(SRP)浓度进行测定,并采用便携式溶氧仪测定上覆水中溶解氧(DO)浓度。测定上覆水中理化性质后,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SRP浓度。采用重量法测定底泥样品的含水率。将获得的底泥样品放入自封袋中密闭保存,以用于后续的磷形态提取和生物有效磷提取。用于后续研究的对照组底泥、镧改性沸石添加量为2.5%、5%、7.5%和10%,底泥的含水率分别为27.6%、28.8%、28.5%、30.0%和29.2%。

1.2.2 底泥中磷形态提取

采用连续化学提取法^[10, 17]测定底泥中不同形态磷含量,具体的实验步骤为:①称取1 g底泥放入离心管中,再放入25 mL NH_4Cl 溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),然后放入水浴振荡器(25°C 和 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)中反应2 h,再离心分离测定上清液中磷浓度;②将上一步提取后的残渣中加入25 mL $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 / $0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 混合液,再放入水浴振荡器(25°C 和 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)中反应1 h,离心分离后得到上清液,静置24 h后测定上清液中磷浓度;③向上一步提取后的残渣中加入25 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,再放入水浴振荡器(25°C 和 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)中反应16 h,离心分离后测定上清液中磷的浓度;

④向上一步提取后的残渣中加入 25 mL 0.5 mol·L⁻¹ HCl 溶液, 再放入水浴振荡器(25℃ 和 200 r·min⁻¹) 中反应 16 h, 离心分离后测定上清液中磷的浓度; ⑤将上一步提取后残渣中加入 25 mL 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 再将离心管封口放入 85℃ 的烘箱中反应 1 h, 反应完成后取出离心分离, 再测定上清液中磷的浓度. 以上 5 步所提取的磷分别为底泥中的弱吸附态磷(NH₄Cl-P)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-rP)、盐酸提取态磷(HCl-P)和残渣态磷(Res-P).

1.2.3 底泥中生物有效态磷提取

通过分析底泥中水溶性磷(WSP)、易解吸磷(RDP)、铁氧化物-滤纸提取磷(FeO-P)和阴离子交换树脂提取磷(Resin-P), 评估底泥中磷的生物有效性. 根据文献[18]推荐的方法测定底泥中 WSP 的含量, 具体的程序为: 将 0.2 g 底泥和 20 mL 去离子水放入离心管中振荡(25℃ 和 200 r·min⁻¹) 反应 2 h, 离心分离后测定上清液中磷的浓度. 根据文献[18]推荐的方法测定底泥中 RDP 的含量, 具体的程序为: 将 0.2 g 底泥和 20 mL 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 放入离心管中, 再振荡(25℃ 和 200 r·min⁻¹) 反应 2 h, 离心分离后测定上清液中磷的浓度. 根据文献[19]推荐的方法测定底泥中 FeO-P 的含量, 具体的测定步骤为: 首先将滤纸放入 10% (质量分数) 的 FeCl₃·6H₂O 溶液中浸泡 24 h, 再将滤纸放入 2.7 mol·L⁻¹ NH₄Cl 溶液中浸泡, 再将浸泡好的滤纸自然风干即得到铁氧化物-滤纸复合物; 然后将固定尺寸大小的铁氧化物-滤纸复合物放入锥形瓶中, 再向该锥形瓶中加入 0.2 g 底泥和 40 mL 去离子水, 再将该锥形瓶放入水浴振荡器(25℃ 和 200 r·min⁻¹) 中反应 16 h; 反应结束后将铁氧化物-滤纸复合体取出、风干, 再将该铁氧化物-滤纸复合体与 40 mL 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液反应, 再测定溶液中磷的浓度. 根据文献[20]所推荐的方法测定底泥中 Resin-P 的含量, 具体的测定步骤为: 首先将 0.5 g 底泥、50 mL 去离子水和 1 g 用布包裹好的氯型 717 阴离子交换树脂放入锥形瓶中, 再将该锥形瓶放入水浴振荡器(25℃ 和 200 r·min⁻¹) 中反应 16 h, 然后取出树脂并自然风干, 再将风干后的树脂与 50 mL 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液反应, 最后再测定溶液中磷的浓度.

1.2.4 数据处理

根据上覆水中磷浓度的变化, 底泥中磷向上覆水体的平均释放速率 [J , mg·(m²·d)⁻¹] 采用以下

公式计算^[21,22]:

$$J = \frac{V(c_t - c_0)}{At} \quad (1)$$

式中, V 是上覆水体积(L); t 是模拟实验进行的时间(d); c_t 和 c_0 分别是模拟时间为 t 时和初始时刻时上覆水中磷的浓度(mg·L⁻¹); A 是底泥-上覆水界面的面积(m²).

根据上覆水和间隙水中磷浓度, 底泥-水界面磷扩散通量 [F , mg·(m²·d)⁻¹] 通过 Fick 第一定律进行估算得到^[23~25]:

$$F = -\varphi D_s \frac{\partial c}{\partial Z} \Big|_{Z=0} \quad (2)$$

式中, φ 为底泥孔隙度, 可以根据底泥含水率计算确定; D_s 为底泥扩散系数(cm²·s⁻¹), 可根据公式(3)和(4)计算确定; $\frac{\partial c}{\partial Z} \Big|_{Z=0}$ 为底泥-水界面处磷的浓度梯度[mg·(L·cm)⁻¹], 此处利用底泥间隙水与上覆水中磷浓度差除以 1 cm 计算得到.

$$D_s = \varphi D_0 \quad (\varphi \leq 0.7) \quad (3)$$

$$D_s = \varphi^2 D_0 \quad (\varphi > 0.7) \quad (4)$$

式中, D_0 为理想稀溶液中离子的扩散系数(cm²·s⁻¹), 本研究中 D_0 采用文献[26]中的数值, 即为 7.0×10^{-6} cm²·s⁻¹.

锆改性沸石添加所导致的底泥中潜在可移动态磷或生物有效态磷的削减量(ΔQ , mg·kg⁻¹, 以单位质量底泥中所削减的磷含量计) 采用以下公式进行计算:

$$\Delta Q = Q_{\text{sediment}} - (1 + W) Q_{\text{ZrMZ/sediment}} \quad (5)$$

式中, Q_{sediment} 是指未改良底泥中所含的潜在可移动态磷或生物有效态磷含量(mg·kg⁻¹); $Q_{\text{ZrMZ/sediment}}$ 是指锆改性沸石改良底泥中所含的潜在可移动态磷或生物有效态磷含量(mg·kg⁻¹); W 是指改良底泥中锆改性沸石与底泥的质量比(%).

2 结果与讨论

2.1 锆改性沸石添加对上覆水和间隙水中磷的影响

模拟反应器上覆水中初始时刻 DO 浓度为 5.39 mg·L⁻¹. 当底泥培养时间为 30 d 时, 对照组、锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 控制组反应器中上覆水的 DO 浓度分别为 2.69、3.10、3.26、3.30 和 3.37 mg·L⁻¹. 这意味着, 实验所用的底泥会导致上覆水中 DO 的降低, 造成上覆水中 DO 浓度处于相对较低的水平. 图 1 为锆改性沸石添加对上覆水和间隙水中 SRP 浓度的影响. 从中可

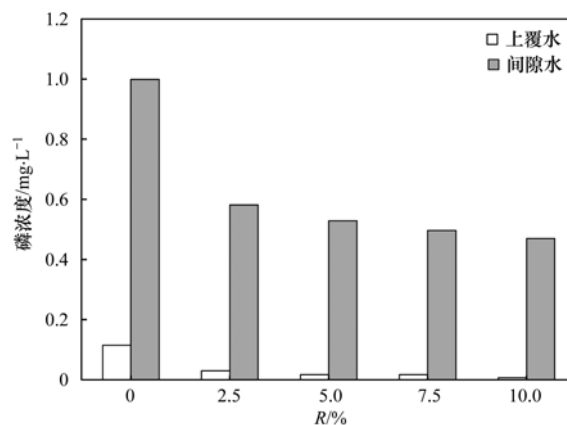
见,当底泥培养时间由 0 增加到 30 d 时,对照组反应器中上覆水的 SRP 浓度由 0 增加到 $0.115 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这意味着,在相对较低 DO 浓度条件下,重污染河道底泥会释放出一定数量的 SRP 进入上覆水中. 当底泥培养时间为 30 d 时,锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 条件下上覆水中 SRP 浓度分别为 0.030、0.016、0.016 和 $0.007 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,明显低于对照组中上覆水的 SRP 浓度. 这说明添加锆改性沸石明显降低了底泥中磷向上覆水体中释放的风险. 根据公式(1)计算得到的对照组、锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 控制组的底泥磷平均释放速率分别为 0.256、0.066、0.037、0.037 和 $0.015 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 与对照组相比,锆改性沸石添加导致底泥磷平均释放速率分别下降了 74.3%、85.7%、85.7% 和 94.3%. 这表明,锆改性沸石添加可以极大地降低底泥中磷的平均释放速率,锆改性沸石添加可以有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放,并且添加更多的锆改性沸石,则越有利于利用锆改性沸石添加技术控制底泥中磷向上覆水体的释放.

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,继而再通过分子扩散、对流或再悬浮作用被释放进入上覆水中^[24]. 因此,了解锆改性沸石添加对间隙水中磷浓度的影响,有助于确定锆改性沸石添加对底泥磷释放的控制效果. 由图 1 可见,当底泥培养时间为 30 d 时,对照组、锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 控制组反应器中间隙水 SRP 浓度分别为 1.00、0.581、0.529、0.496 和 $0.470 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 显然,无论是对照组,还是添加组,底泥均会释放出一定数量的磷并进入间隙水中. Yu 等^[3]的研究发现底泥的 O_2 渗透深度往往不足 10 mm. 而本研究模拟实验的底泥厚度约为 40 mm. 所以,本研究模拟体系中大部分底泥处于缺氧状态. 铁是氧化还原敏感元素. 在 DO 浓度较高条件下,底泥中铁会以 Fe^{3+} 形式存在,底泥中磷会跟铁形成磷酸铁,从而导致底泥中磷很难被释放进入间隙水中;而在 DO 浓度较低条件下,底泥中 Fe^{3+} 会被还原为 Fe^{2+} ,从而导致与铁结合的固态磷会被转化溶解态磷,并被释放进入间隙水中^[27]. 另外,添加 2.5%、5%、7.5% 和 10% 锆改性沸石会导致间隙水中 SRP 分别下降了 41.8%、47.0%、50.3% 和 53.0%. 这意味着,添加锆改性沸石可以极大地降低间隙水中磷浓度. 先前的研究表明,锆改性沸石对水中磷酸盐具

有良好的吸附能力^[16]. 因此,添加锆改性沸石降低间隙水中磷浓度的主要原因之一是:位于底泥中的锆改性沸石可以直接吸附间隙水中的磷酸盐,从而导致了间隙水中磷浓度的下降.

在无生物和水动力扰动情况下,间隙水和上覆水之间的磷交换主要是在浓度梯度的作用下通过向上扩散或向下渗透的方式实现的,此时扩散作用是底泥-水界面磷交换的主要机制. 从图 1 还可见,间隙水中磷浓度明显高于上覆水中的磷浓度. 因此,底泥中的磷会在浓度梯度的作用下,由间隙水中向上覆水体释放,进而影响到上覆水中磷的浓度. 根据公式(2)计算得到对照组、锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 控制组底泥-水界面磷扩散通量分别为 2.29、1.43、1.33、1.24 和 $1.20 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 进一步计算确定,添加 2.5%、5%、7.5% 和 10% 锆改性沸石可以导致底泥-水界面磷扩散通量分别下降了 37.5%、42.0%、45.7% 和 47.6%. 这意味着,添加锆改性沸石可以显著降低底泥-水界面磷扩散通量,从而显著降低了底泥磷向上覆水体释放的风险.

锆改性沸石添加之所以能够控制底泥中磷的释放,主要原因之一是:锆改性沸石对水中磷酸盐具有卓越的吸附能力^[16],从底泥中释放出来的磷进入间隙水中后,会被锆改性沸石所吸附,从而导致最终进入间隙水中磷的数量大幅度减少,进而降低了上覆水和间隙水之间磷的浓度梯度,最终降低了底泥-水界面磷扩散通量.



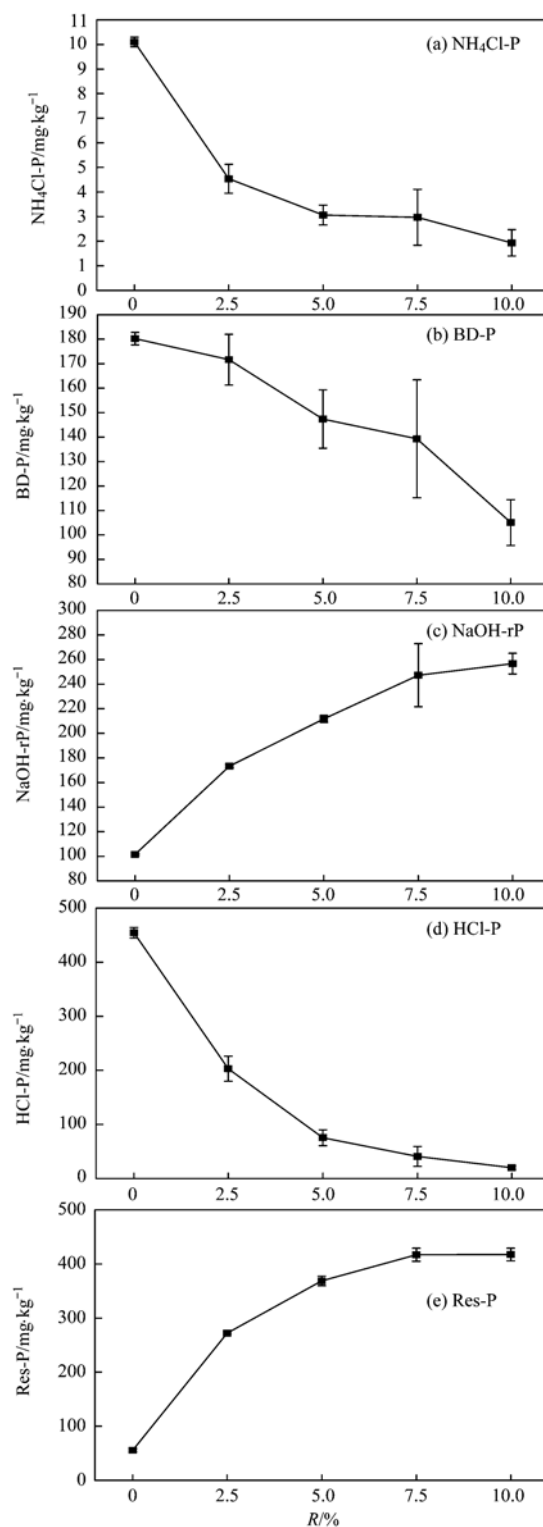
R 为锆改性沸石与底泥的质量比,下同
图 1 锆改性沸石添加对上覆水和间隙水中 SRP 的影响
Fig. 1 Effect of zirconium-modified zeolite addition on the concentration of SRP in overlying water and pore water

2.2 锆改性沸石添加对底泥中磷形态分布及潜在可移动态磷的影响

底泥中不同形态的磷具有不同的释放潜力. 因

此, 了解锆改性沸石添加对底泥中磷赋存特征的影响, 对于确定锆改性沸石添加控制底泥磷释放的效果是非常必要的. 图 2 为锆改性沸石添加对底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 、 NaOH-rP 、 HCl-P 和 Res-P 的影响, 由图 2(a) 可见, 当锆改性沸石添加量由 0% 增加到 2.5% 时, 底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量由 $10.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 急剧下降到 $4.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 当锆改性沸石添加量由 2.5% 进一步增加到 10% 时, 底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量进一步由 4.54 下降到 $1.93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 进一步计算确定, 当锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时, 底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量分别下降了 55.1%、69.7%、70.6% 和 80.9%, 远远大于锆改性沸石添加的稀释效应, 即分别远远大于 2.5%、5%、7.5% 和 10%. 因此, 锆改性沸石添加可以极大地降低底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量. 由图 2(b) 可见, 当锆改性沸石添加量由 0% 逐渐增加到 10% 时, 底泥中 BD-P 含量则由 $180 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 逐渐下降到 $105 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 进一步计算确定, 当锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时, 底泥中 BD-P 含量分别下降了 4.77%、18.2%、26.5% 和 41.7%, 也远高于锆改性沸石的稀释效应. 因此, 锆改性沸石添加可以显著地降低底泥中 BD-P 含量. 由图 2(c) 可见, 当锆改性沸石添加量由 0% 增加到 10.0% 时, 底泥中 NaOH-rP 含量由 101 逐渐增加到 $257 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 并且进一步计算确定当锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时, 底泥中 NaOH-rP 含量分别增加了 0.708、1.09、1.44 和 1.53 倍, 这说明添加锆改性沸石显著地增加了底泥中 NaOH-rP 的含量, 这与锆改性沸石添加对底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 BD-P 的影响趋势是相反的. 由图 2(d) 可见, 当锆改性沸石添加量由 0% 增加到 10% 时, 底泥中 HCl-P 含量逐渐下降, 当锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、7.5% 和 10% 时, 底泥中 HCl-P 含量分别下降了 55.3%、83.4%、91.0% 和 95.6%, 这表明锆改性沸石添加可以显著降低底泥中 HCl-P 含量, 这与锆改性沸石添加对底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 BD-P 的影响趋势是类似的, 而与其对 NaOH-rP 的影响趋势是相反的. 由 2(e) 可见, 随着锆改性沸石添加量由 0% 增加到 7.5%, 底泥中 Res-P 含量由 $55.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 逐渐增加到 $417 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 锆改性沸石添加量继续增加到 10.0% 时, 底泥中 Res-P 含量则保持不变. 当锆改性沸石添加量为 2.5%、5% 和 7.5% 时, 底泥中 Res-P 含量分别增加了 3.90、5.64 和 6.51 倍. 这说明添加锆改性沸石可以显著增加底泥中 Res-P 含

量, 这与锆改性沸石添加对底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 和 HCl-P 的影响趋势是相反的, 而与其对 NaOH-rP 的影响趋势是类似的.



R 为锆改性沸石与底泥的质量比

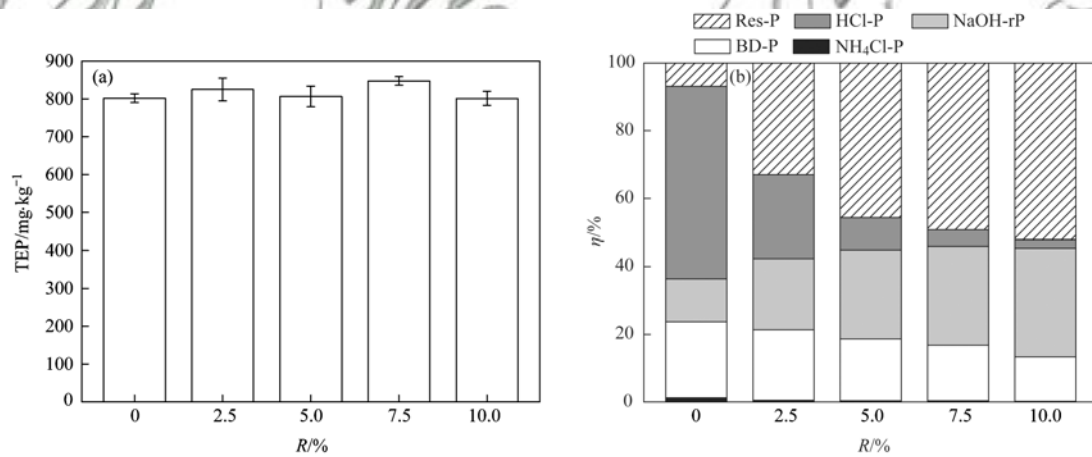
图 2 锆改性沸石添加对底泥中不同形态磷含量的影响

Fig. 2 Effect of zirconium-modified zeolite addition on the the concentration of P in various fractions within sediment

进一步分析了锆改性沸石添加对底泥中总可提取态磷含量的影响,结果发现,锆改性沸石添加虽然会对底泥中不同形态磷含量产生影响(图2),但是对底泥中总可提取态磷含量的影响却不大[图3(a)].这意味着,添加锆改性沸石不会降低底泥中磷的含量,但是却会对底泥中磷的形态分布产生影响.由图3(b)可见,向底泥中添加锆改性沸石,会导致底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P和HCl-P含量占总可提取态含量比例的下降,但是却会导致底泥中NaOH-rP和Res-P含量占总可提取态磷含量比例的增加.这暗示了,底泥中磷形态分布会随着锆改性沸石的添加而发生变化;向底泥中添加锆改性沸石后,底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P和HCl-P会向NaOH-rP和Res-P转变.锆改性沸石添加对底泥中磷形态分布的影响规律,与先前文献报道的给水处理厂铁铝泥(WTRs)和锁磷剂(Phoslock®)对底泥磷形态分布的影响规律存在一定的差异.Wang等^[10]的研究发现,将WTRs添加进底泥中后,底泥中BD-P含量会下降而NaOH-rP含量会上升,同时HCl-P含量并没有发生明显的变化,也就是说WTRs的添加仅仅只是促使BD-P向NaOH-rP转变,而不会促使HCl-P向Res-P转变.另外,Wang等^[19]的研究也发现,

Phoslock®的添加不仅会导致底泥中BD-P和NaOH-rP含量的下降,而且也会导致底泥中Res-P含量的增加,也就是说Phoslock®的添加促使了底泥中BD-P和NaOH-rP向Res-P的转变.

$\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 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,这部分磷的含量虽然比较低,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^[28].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,这部分磷在氧化还原电位较低时容易被释放出来^[28].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,这部分磷被认为较稳定、不容易被重新释放出来^[10].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^[10].Res-P是指残渣态磷,这部分磷是最稳定的、很难被重新释放出来的^[10].从图3(b)可见,随着锆改性沸石投加量的增加, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和BD-P含量之和占总可提取态磷含量的比例逐渐下降,而NaOH-rP、HCl-P和Res-P含量之和占总可提取态磷含量的比例逐渐上升.这说明,锆改性沸石的添加,会促使底泥中容易释放的磷形态向不容易释放磷形态转变,从而降低了底泥中磷的释放风险.



TEP = $\text{NH}_4\text{Cl-P} + \text{BD-P} + \text{NaOH-rP} + \text{HCl-P} + \text{Res-P}$; η 为各形态磷含量占 TEP 的质量百分比

图3 锆改性沸石添加对底泥中总可提取态磷和不同形态磷占总可提取态磷比例的影响

Fig. 3 Effect of zirconium-modified zeolite addition on the content of total extractable P and the percentage of different forms of P to total extractable P in sediment

$\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和BD-P含量之和被认为是底泥中潜在可移动态磷(mobile-P)^[19].锆改性沸石添加量对底泥中潜在可移动态磷含量的影响规律见图4.从中可见,底泥中潜在可移动态磷含量随着锆改性沸石添加量的增加而降低.当锆改性沸石添加量为2.5%、5.0%、7.5%和10.0%时,底泥中潜在可移动态磷含量分别降低了7.44%、21.0%、28.8%和43.8%.这

说明,锆改性沸石添加可以显著降低底泥中潜在的可移动态磷含量,这进一步说明了锆改性沸石的添加可以显著地降低底泥中磷的释放风险.

2.3 锆改性沸石添加对底泥中生物有效磷的影响

底泥中的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,这部分称为生物有效磷^[29, 30].弄清锆改性沸石添加对底泥中生物

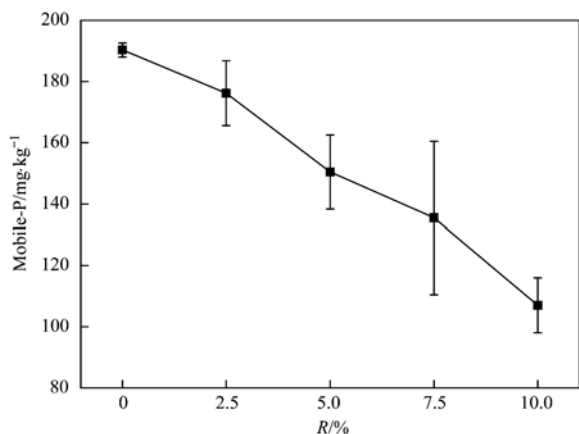


图4 锆改性沸石添加对底泥中潜在可移动态磷的影响

Fig. 4 Effect of zirconium-modified zeolite addition on the content of mobile P in sediment

有效磷含量的影响, 对于确定锆改性沸石添加控制底泥磷释放效果而言是非常重要的. 为此, 本研究考察了锆改性沸石添加对底泥中 WSP、RDP、FeO-P 和 Resin-P 这 4 种生物有效磷的影响, 结果见图 5. 由图 5(a)可见, 当锆改性沸石添加量由 0% 增加到 5.0% 时, 底泥中 WSP 含量由 $74.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐下降到 $42.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此后继续增加锆改性沸石添加量到 10.0%, 底泥中 WSP 含量则基本保持不变. 进一步计算确定, 当锆改性沸石添加量为 2.5%、5%、

7.5% 和 10% 时, 底泥中 WSP 含量分别下降了 25.7%、42.1%、42.5% 和 48.1%. 这意味着, 添加锆改性沸石可以显著降低底泥中 WSP 的含量. 由图 5(b)可见, 当锆改性沸石添加量从 0% 增加到 2.5% 时, 底泥中的 RDP 含量由 $5.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $1.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 下降幅度达到 76.0%. 这说明锆改性沸石添加可以显著地降低了底泥中 RDP 含量. 由图 5(c)可见, 当锆改性沸石添加量从 0% 增加到 10% 时, 底泥中 FeO-P 含量从 $187 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐下降到 $95.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与未改良底泥相比, 锆改性沸石添加量为 2.5%、5.0%、7.5% 和 10.0% 的改良底泥中 FeO-P 含量分别下降了 27.7%、36.8%、42.4% 和 49.0%. 这说明, 锆改性沸石添加极大地降低了底泥中 FeO-P 含量. 由图 5(d)可见, 当锆改性沸石添加量由 0% 增加到 10% 时, 底泥中 Resin-P 逐渐由 91.1 下降到 $20.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 下降幅度达到 77.3%. 这表明, 锆改性沸石添加可以显著地降低底泥中 Resin-P 含量. 综上所述, 添加锆改性沸石均显著降低底泥中 WSP、RDP、FeO-P 和 Resin-P 这 4 种不同类型的生物有效磷含量, 因而锆改性沸石添加显然可以极大地降低底泥中磷的生物有效性. 锆改性沸石添加对底泥中潜在可移动态磷含量的影响, 与其对底泥中生物有效态磷含量的影响, 存在一定程度的类似性, 这显示

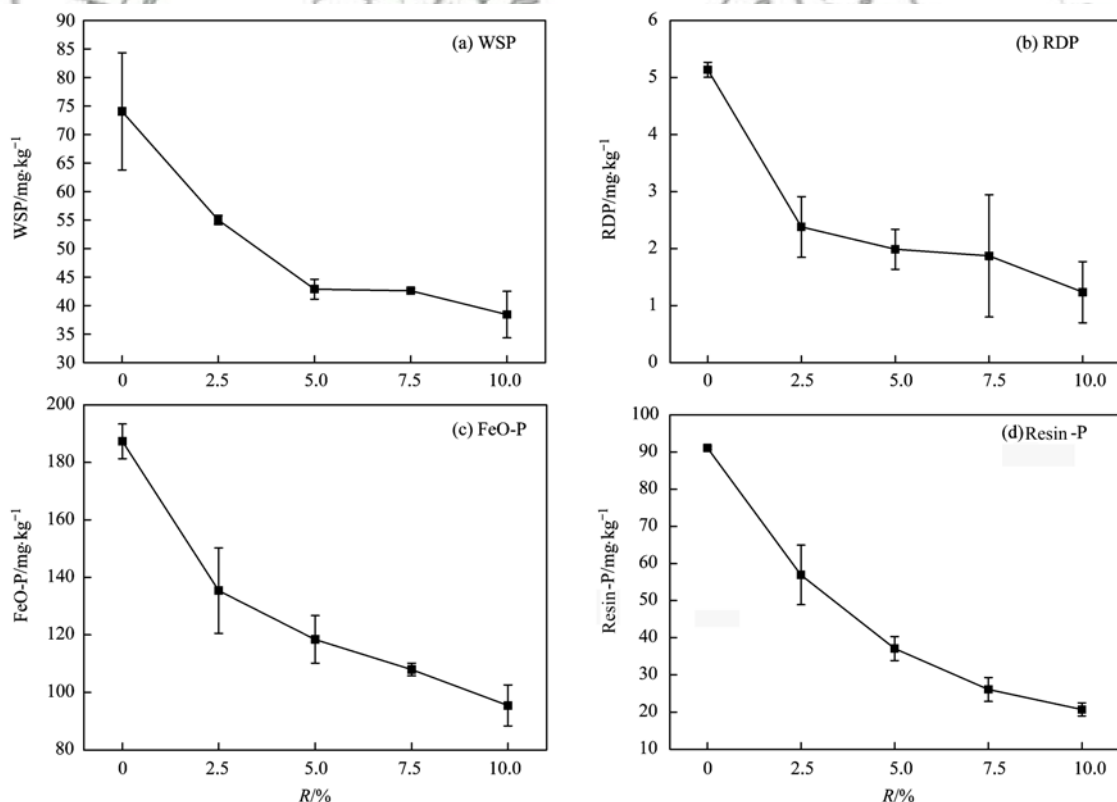


图5 锆改性沸石添加对底泥中生物有效态磷的影响

Fig. 5 Effect of zirconium-modified zeolite addition on the content of bioavailable P in sediment

了添加锆改性沸石会促使底泥中容易释放态磷向难释放态磷转变,这一定程度上降低了底泥中磷的生物有效性。

2.4 改良剂投加量对锆改性沸石钝化底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷的影响

根据以上的分析,笔者发现锆改性沸石添加显然降低了底泥中潜在可移动态磷含量和生物有效磷含量。这意味着,底泥中一部分潜在可移动态磷和生物有效磷会被锆改性沸石所钝化和固定。并且,笔者也发现锆改性沸石对底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷的钝化效果存在一定的差异。为此,本研究首先对比分析了锆改性沸石对底泥中潜在可移动态磷和不同类型生物有效磷的钝化效果,结果见图6。从中可知,锆改性沸石对底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷钝化效果与改良剂投加量密切相关。在不同的改良剂投加量条件下,底泥中 FeO-P 削减量均明显大于 WSP、RDP 和 Resin-P 的削减量(图6)。另外,原始底泥中 FeO-P 含量也是远远大于 WSP、RDP 和 Resin-P 含量的(图5)。因此,采用改良剂作用下底泥中 FeO-P 削减量来评估锆改性沸石对底泥中生物有效磷的钝化效果是可靠的。当改良剂投加量为 2.5% 时,底泥中 WSP、FeO-P 和 Resin-P 这 3 种生物有效磷的削减量大于底泥中潜在可移动态磷的削减量;当改良剂投加量为 5% 和 7.5% 时,底泥中 FeO-P 和 Resin-P 削减量大于底泥中潜在可移动态磷的削减量;当改良剂投加量为 10% 时,底泥中 FeO-P 这种生物有效磷的削减量仍然大于底泥中潜在可移动态磷的削减量。这说明,在不同的改良剂添加量条件下,锆改性沸石对底泥中生物有效磷的钝化效果均优于对底泥中潜在可移动态磷的钝化效果。此外,从图6还可以发现,底泥中 FeO-P 削减量与潜在可移动态磷削减量之间的差值随着改良剂投加量的增加而降低。这说明,在改良剂投加量较低时,锆改性沸石对底泥中生物有效磷的钝化效果要明显优于对底泥中潜在可移动态磷的钝化效果。

为了准确评估锆改性沸石添加对底泥中磷的钝化效果,构建改良剂投加量与底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷削减量之间的定量关系是非常必要的。由图7可见,锆改性沸石添加量($R, \%$)和底泥中潜在可移动态磷削减量($\Delta Q_{\text{mobile-P}}, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)之间存在线性关系,它们之间的关系式为: $\Delta Q_{\text{mobile-P}} = 8.04R - 10.4$ 。该公式可以进一步变为: $R = 0.124\Delta Q_{\text{mobile-P}} + 1.29$ 。Wang 等^[31]考察 WTRs

添加量对底泥中潜在可移动态磷的影响,发现 WTRs 中草酸浸提态铁铝含量与底泥中潜在可移动态磷削减量之间的关系也是线性关系,并利用所构建的公式成功地预测了达到钝化底泥中潜在可移动态磷所需要的 WTRs 投加量。Yin 等^[32]发现热处理钙富集凹凸棒土(NCAP700)添加量与底泥中潜在可移动态磷削减量之间也存在线性关系,也可根据底泥需要削减的潜在可移动态磷量预测 NCAP700 的添加量。因此,利用本文所构建的公式也是可以根据需要削减的潜在可移动态磷量预测需要投加的锆改性沸石量,以达到底泥中磷钝化的目的,进而可以有效地指导实际应用锆改性沸石控制底泥磷释放的工作。由图8可见,锆改性沸石添加量($R, \%$)和底泥中生物有效磷削减量($\Delta Q_{\text{FeO-P}}, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)之间存在线性关系,它们之间的关系式为: $\Delta Q_{\text{FeO-P}} = 4.38R + 38.9$ 。该公式可以进一步变为: $R = 0.228\Delta Q_{\text{FeO-P}} - 8.88$ 。通过这个公式可以根据需要削减的生物有效磷量预测需要投加的锆改性沸石量,而这也可以有效地指导实际应用锆改性沸石控制底泥磷释放的工作。

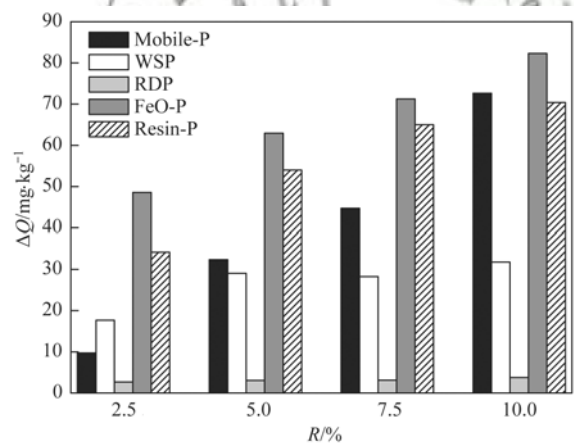


图6 锆改性沸石对底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷钝化效果的对比

Fig. 6 Comparison of the reduction of mobile P and bioavailable P in sediment by zirconium-modified zeolite

特别需要指出的是,锆改性沸石添加对不同性质底泥中潜在可移动态磷和生物有效态的钝化效果预计是不同的,因而对于不同性质底泥,其潜在可移动态磷和生物有效磷削减量与锆改性沸石投加量之间定量关系预计也是不同的。所以,采用锆改性沸石作为底泥改良剂控制河道内源磷释放之前,通过实验研究确定底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷削减量与锆改性沸石投加量之间定量关系,是非常必要的。

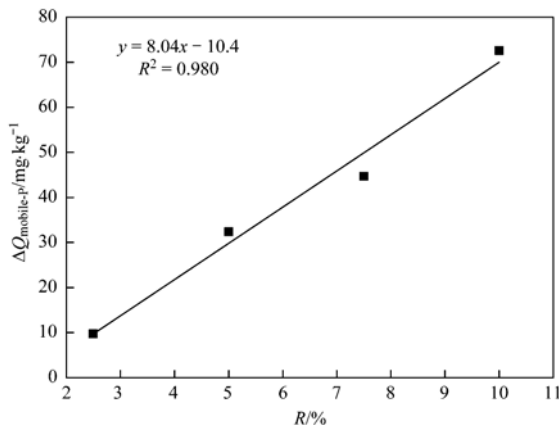


图7 改良剂投加量与底泥中潜在可移动态磷削减量之间的定量关系

Fig. 7 Relationship between amendment dosage and reduction of mobile P in sediment by zirconium-modified zeolite

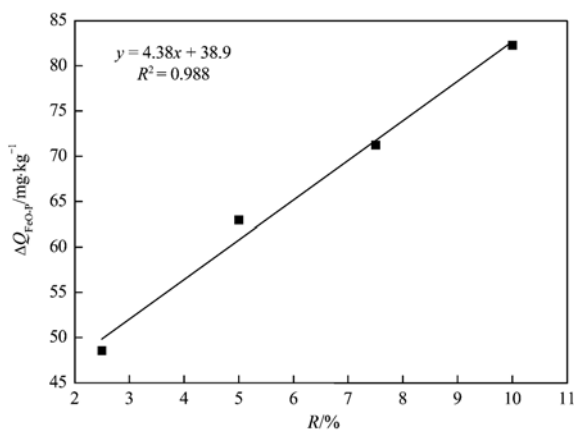


图8 改良剂投加量与底泥中生物有效磷削减量之间的定量关系

Fig. 8 Relationship between amendment dosage and reduction of bioavailable P in sediment by zirconium-modified zeolite

3 结论

(1) 重污染河道底泥中磷会释放进入间隙水, 进而释放进入上覆水; 而锆改性沸石不仅会降低间隙水中磷的浓度, 而且也会降低底泥-水界面磷扩散通量, 从而降低了底泥中磷向覆水体的释放风险。

(2) 锆改性沸石添加会促使底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 BD-P 和 HCl-P 向 NaOH-rP 和 Res-P 转变, 同时降低了底泥中 WSP 、 RDP 、 FeO-P 和 Resin-P 这 4 种生物有效磷含量。

(3) 锆改性沸石添加量 ($R, \%$) 与底泥中潜在可移动态磷削减量 ($\Delta Q_{\text{mobile-P}}, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之间的关系为: $R = 0.124 \Delta Q_{\text{mobile-P}} + 1.29$, 而与底泥中 FeO-P 削减量 ($\Delta Q_{\text{FeO-P}}, \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之间的关系为: $\Delta Q_{\text{FeO-P}} = 4.38R + 38.9$, 利用这 2 个公式可以根据需要削减

的潜在可移动态磷和生物有效磷量预测需要投加的锆改性沸石量。

(4) 锆改性沸石添加控制底泥磷释放的机制为: 锆改性沸石添加, 一方面可以钝化底泥中潜在可移动态磷和生物有效磷, 另一方面可以通过锆改性沸石的吸附作用直接去除间隙水中的磷, 从而降低了间隙水中磷的浓度; 而间隙水中磷浓度的降低会降低间隙水和上覆水之间磷的浓度梯度, 进而降低了底泥-水界面磷扩散通量。

参考文献:

- [1] 曹承进, 陈振楼, 黄民生. 城市黑臭河道富营养化次生灾害形成机制及其控制对策思考[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2015, (2): 9-20.
- [2] Cao C J, Chen Z L, Huang M S. Study on formation mechanism, and control and preventive measures of eutrophication secondary disasters in urban malodorous-back river[J]. Journal of East China Normal University (Natural Science), 2015, (2): 9-20.
- [3] Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems[J]. Environmental Pollution, 1999, 100 (1-3): 179-196.
- [4] Yu J H, Ding S M, Zhong J C, et al. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface[J]. Science of The Total Environment, 2017, 592: 662-673.
- [5] 李勇, 李大鹏, 黄勇, 等. 曝气对重污染河道底泥吸收和滞留磷的影响[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011, 28(3): 388-392.
- [6] Li Y, Li D P, Huang Y, et al. Effect of aeration on phosphorus adsorption and immobilization by sediment in heavily polluted canal[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28(3): 388-392.
- [7] 王立志, 王国祥. 苦草密度对扰动引起各形态磷释放的影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1096-1101.
- [8] Wang L Z, Wang G X. Effects of *Vallisneria natans* density on phosphorus release by disturbance [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(6): 1096-1101.
- [9] Yamada T M, Sueitt A P E, Beraldo D A S, et al. Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: Microcosm experiments[J]. Water Research, 2012, 46(19): 6463-6475.
- [10] Huser B J, Egemose S, Harper H, et al. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality [J]. Water Research, 2016, 97: 122-132.
- [11] Xu D, Ding S M, Sun Q, et al. Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments[J]. Science of The Total Environment, 2012, 438: 334-341.
- [12] 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.
- [13] Wang C H, Qi Y, Pei Y S. Laboratory investigation of

- phosphorus immobilization in lake sediments using water treatment residuals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **209**: 379-385.
- [11] Yin 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] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 林建伟, 詹艳慧, 陆霞. 锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(11): 2023-2031.
- Lin J W, Zhan Y H, Lu X. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite [J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(11): 2023-2031.
- [17] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [18] Zhou Q X, Gibson C E, Zhu Y M. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK[J]. *Chemosphere*, 2001, **42**(2): 221-225.
- [19] 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.
- [20] Uusitalo R, Yli-Halla M, Turtola E. Suspended soil as a source of potentially bioavailable phosphorus in surface runoff waters from clay soils [J]. *Water Research*, 2000, **34**(9): 2477-2482.
- [21] Lin J W, Wang H, Zhan Y H, *et al.* Evaluation of sediment amendment with zirconium-reacted bentonite to control phosphorus release[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, **75**(11): 942.
- [22] Zilius M, Giordani G, Petkuvienė J, *et al.* Phosphorus mobility under short-term anoxic conditions in two shallow eutrophic coastal systems (Curonian and Sacca di Goro lagoons) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2015, **164**: 134-146.
- [23] 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.
- [24] 丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 等. 滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3828-3834.
- Ding S, Wang S R, Zhang R, *et al.* Concentration of phosphorus in sediments interstitial water as affected by distribution of aquatic plants in Dianchi Lake [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3828-3834.
- [25] 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.
- [26] 向速林, 陶术平, 吴代赦, 等. 鄱阳湖沉积物和水界面磷的交换通量[J]. *湖泊科学*, 2017, **29**(2): 326-333.
- Xiang S L, Tao S P, Wu D S, *et al.* Exchange fluxes of phosphorus at the sediment-water interface in Lake Poyang [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, **29**(2): 326-333.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 刘超, 朱淮武, 王立英, 等. 滇池与红枫湖沉积物中磷的地球化学特征比较研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(4): 1073-1079.
- Liu C, Zhu H W, Wang L Y, *et al.* Comparative study on the geochemical characteristics of phosphorus in sediments from Lake Dianchi and Hongfeng [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(4): 1073-1079.
- [30] 黄清辉, 王子健. 淡水环境磷的生物有效性评估方法的发展动态[J]. *安全与环境学报*, 2006, **6**(3): 132-136.
- Huang Q H, Wang Z J. Review on the development trend of the methods assessing phosphorus bioavailability in freshwater environment [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, **6**(3): 132-136.
- [31] 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.
- [32] Yin H B, Kong M. Reduction of sediment internal P-loading from eutrophic lakes using thermally modified calcium-rich attapulgite-based thin-layer cap [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **151**: 178-185.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	 ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Lujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	 ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	 ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	 LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	 XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	 LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)