

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

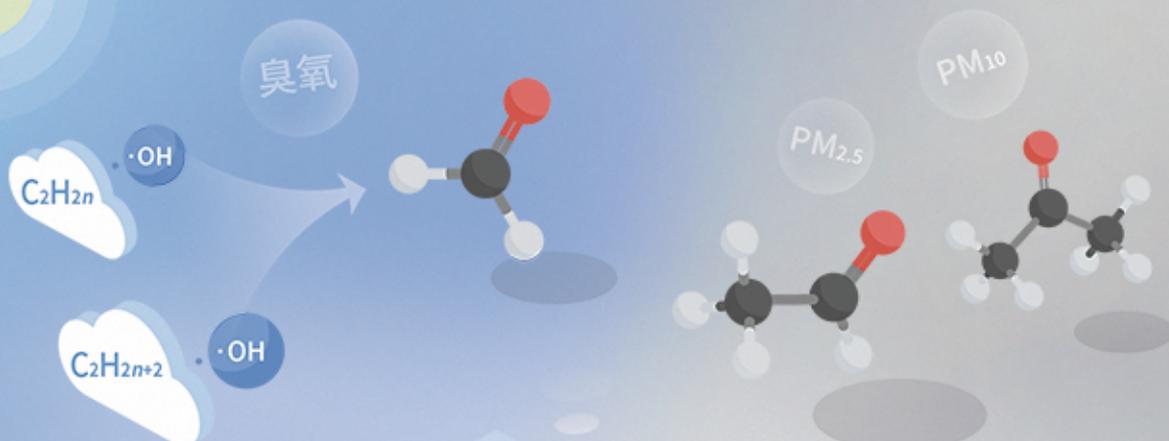
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期

Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测 顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)

基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析 杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)

中原城市群典型城市秋冬季大气 PM_{2.5} 污染特征及溯源 苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)

沈阳市冬季大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析 王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)

保定地区 PM_{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评估 雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)

基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析: 以南京市观测为例 胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)

2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源 高璟璇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐逸, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)

柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析 刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)

天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析 罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)

2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区 谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李浩, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)

2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势 赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)

大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析 李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)

叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比 岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)

东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟 张冰, 张芊芊, 应光国 (127)

松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估 杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)

东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估 李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)

河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估 周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)

无锡-常州地下水水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估 王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)

清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估 刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)

会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险 李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹涛 (184)

三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化 陈昭宇, 李思悦 (195)

不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布 岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)

基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险 张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)

分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制 闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)

丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素 郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)

太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应 郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)

石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量 邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王盛燕, 王子芳 (251)

前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响 陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)

浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)

填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响 刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)

FeMnNi-LDHs 对水中 As(III) 的吸附性能与机制 廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)

硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)

某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征 颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)

不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替 李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)

天然富硒土地划定的富硒阈值 王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)

融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测 高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴俊杰, 刘楚藩 (343)

南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟 戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)

闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险 林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)

干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响 杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)

三元复合调理剂对土壤镉吸附形态和糙米镉累积的调控效应 蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宇, 周航, 廖柏寒 (378)

风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响 郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)

不同施肥措施对水稻土壤微生物抗性的影响 郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)

氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性 张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)

黄土陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征 钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)

生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制 冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)

植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响 张瑞海, 宋振, 付卫东, 鄂玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)

黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应 史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)

等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响 何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)

秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响 孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)

生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响 杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)

氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响 俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)

微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累 赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)

无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟 阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)

基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析 孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

《环境科学》征订启事(8) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(233, 352, 421)

硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制

张宏华¹, 林建伟^{2*}, 詹艳慧², 俞阳², 张志斌³

(1. 浙江工业大学膜分离与水科学技术研究院, 杭州 310032; 2. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 3. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南 250101)

摘要: 通过底泥培养实验,研究了硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制。结果发现,在缺氧条件下,底泥中磷会先释放出来进入间隙水中,而后穿越底泥-水界面扩散进入上覆水中,导致上覆水中溶解态活性磷(SRP)和薄膜扩散梯度(DGT)有效态磷浓度较高。但是,联合使用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖可有效控制底泥中磷释放出来进入上覆水中,导致上覆水中SRP和DGT有效态磷浓度处于很低的水平。此外,该组合技术还可有效降低底泥中间隙水SRP和DGT有效态磷浓度以及最上层底泥中氧化还原敏感态磷(BD-P)含量,这对于其控制水体内部磷释放会起到至关重要的作用。与单一的硝酸钙添加技术相比,组合技术对上覆水中SRP的去除效果较优,对底泥间隙水中SRP及底泥-水界面SRP扩散速率的削减效果更佳,对最上层底泥中BD-P的削减率也较高。与单一的锆改性膨润土覆盖相比,组合技术在底泥修复后期对上覆水中SRP的削减效果更佳。另外,组合技术对底泥中间隙水SRP和DGT有效态磷的削减率要高于单一的锆改性膨润土覆盖技术,前者对底泥-水界面SRP扩散速率以及表观磷扩散速率的削减效果也优于后者。硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖组合是一种很有希望的水体内源磷释放控制技术。

关键词: 硝酸钙添加; 锆改性膨润土覆盖; 联用; 底泥; 内源磷释放; 控制

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0305-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202006138

Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments

ZHANG Hong-hua¹, LIN Jian-wei^{2*}, ZHAN Yan-hui², YU Yang², ZHANG Zhi-bin³

(1. Center for Membrane and Water Science & Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 3. College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China)

Abstract: In this study, sediment incubation experiments were carried out to investigate the efficiency and mechanism of the control of phosphorus (P) release from sediments. The results showed that under anoxic conditions, P could be released from the sediment into the pore water first and then the dissolved P in the pore water could be transported into the overlying water, leading to high concentrations of soluble reactive P (SRP) and diffusive gradient in thin-films (DGT)-labile P in the overlying water. However, the combined use of calcium nitrate (CN) addition and zirconium-modified bentonite (ZB) capping could effectively control the release of P from sediment, resulting in the low concentrations of SRP and DGT-labile P in the overlying water. Furthermore, the combined use of CN addition and ZB capping could significantly decrease the concentrations of SRP and DGT-labile P in the sediment. In addition, the combined utilization of CN addition and ZB capping also could result in a reduction of redox sensitive P (BD-P) in the uppermost sediment layer. The reduction of pore water SRP, DGT-labile P, and BD-P in sediment solids is of great importance to the control of sediment-P liberation by the combined use of CN addition and ZB capping. The reduction efficiency of overlying water SRP by combined CN addition/ZB capping technology was higher than that of single CN addition technology. Compared to that of single CN addition technology, the reduction efficiencies of pore water SRP, SRP diffusion flux across the sediment/overlying water interface (SWI), and BD-P in the sediment by the combined use of CN addition and ZB capping were also higher. The combined technology based on CN addition and ZB capping had a higher reduction efficiency of overlying water SRP during the late stage of sediment remediation than the single technology based on ZB capping, and the former had higher reduction efficiencies of pore water SRP, DGT-labile P, and SRP diffusion flux across the SWI and apparent P diffusion flux through the SWI than the latter. The results of this work indicate that the combined use of CN addition and ZB capping is a very promising method for the control of P release from sediments.

Key words: calcium nitrate addition; zirconium-modified bentonite capping; combined use; sediment; internal phosphorus release; control

收稿日期: 2020-06-13; 修订日期: 2020-06-28

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); 上海市科学技术委员会项目(10230502900); 山东省重大科技创新工程项目(2018YFJH0902)

作者简介: 张宏华(1978~), 男, 硕士, 主要研究方向为水体生态环境治理与修复, E-mail: zhh124@zjut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

控制缓流水体底泥中内源磷的释放已引起国内外学者的广泛关注^[1]. 这是因为当外源磷输入得到有效控制之后,内源磷释放对缓流水体富营养化的发生将起到至关重要的作用^[2,3]. 当前,国内外的水体内源磷释放控制技术可分为异位控制技术和原位控制技术. 异位控制技术是指将底泥从水体中移除出来再进行处理处置的技术. 原位控制技术是指就地采取措施控制底泥中内源磷释放的技术. 异位控制技术存在费用高、需要额外的疏浚底泥处理处置场地和对原有底栖生态系统破坏严重等缺陷^[4~6]. 而原位控制技术则可克服异位控制技术的缺陷,近年来已引起了国内外学者的广泛关注^[5~8].

目前,已引起国内外学者关注的底泥内源磷原位控制技术有曝气供氧^[9]、铝盐钝化^[10]、物理惰性覆盖^[11]、薄层活性覆盖^[12~23]和硝酸盐注射^[24~27]等. 其中,薄层活性覆盖和硝酸盐注射是两种近年来国内外学者研究较多的水体内源磷原位控制技术. 应用薄层活性覆盖技术控制水体内源磷释放的首要关键是选择合适的材料. 到目前为止,已被提议用于水体内源磷释放控制的活性覆盖材料包括镧改性膨润土^[12]、镧改性沸石^[13]、热处理凹凸棒土^[14]、铝改性热处理凹凸棒土^[15]、镧铝联合改性热处理凹凸棒土^[16]、铁铝泥^[17]、镧改性铁铝泥^[18]、铝改性沸石^[19]、铝改性黏土^[20]、锆改性沸石^[21,22]和锆改性膨润土^[23~25]等. 其中,锆改性膨润土被认为是一种极具应用前景的活性覆盖材料. 这是因为,锆改性膨润土不仅对水体内源磷释放的控制效果好,而且安全环保、制备方便^[23~25]. 硝酸盐注射技术不仅可促进底泥中有机污染物的降解去除,而且可有效控制底泥中内源磷的释放^[26~29]. 如果将锆改性膨润土覆盖和硝酸盐注射进行联用,那么该组合技术预计仍然可有效控制底泥中磷的释放. 揭示锆改性膨润土覆盖和硝酸盐注射组合技术控制底泥中磷释放的效果及机制,对于应用该技术控制水体内源磷释放而言,是非常重要的. 但是,目前国内外关于这方面的研究尚鲜见报道. 为此,本文通过底泥培养实验,研究了锆改性膨润土覆盖和硝酸钙添加组合技术控制底泥中磷释放的效果及机制,以期应用该技术控制水体内源磷释放提供科技支撑.

1 材料与方法

1.1 材料

本实验所用的原始膨润土购自上海试四赫维化工有限公司. 所有的化学试剂均购自国药集团化学试剂有限公司. 本实验所用的高分辨率渗析采样装置(HR-Peeper)和薄膜扩散梯度装置(DGT)均购自

南京智感环境科技有限公司. 所有溶液均采用去离子水配制. 本实验所用底泥采自上海市浦东新区沪城环路 999 号上海海洋大学校园的景观河道.

1.2 锆改性膨润土制备

将 500 g 膨润土和 50 g 八水氧氯化锆一并放入锥形瓶中,再加入 500 mL 的去离子水,然后将该锥形瓶放到恒温水浴振荡器(298 K 和 200 r·min⁻¹)上振荡反应 24 h; 反应结束后,采用离心分离的方式获得固体材料,再用去离子水清洗 5 遍; 最后,将清洗后的固体材料放入到 378 K 的烘箱中烘干.

1.3 吸附实验

采用批量吸附实验考察了锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附性能,具体步骤为:分别称取 50 mg 的锆改性膨润土置于一系列锥形瓶中,再分别加入初始磷浓度为:2、4、6、10、12、15、20、25 和 30 mg·L⁻¹的磷酸盐溶液,体积均为 25 mL,初始 pH 值均为 7; 然后将锥形瓶置于恒温水浴振荡器(298 K 和 150 r·min⁻¹)中振荡反应 24 h; 反应结束后,先离心分离获得上清液,再经 0.45 μm 膜过滤得到用于分析磷酸盐浓度的溶液; 采用钼锑抗分光光度法分析所获溶液中磷的浓度. 采用 3 种等温吸附模型,即: Langmuir^[30]、 Freundlich^[31] 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 模型^[32] [见公式(1)~(3)]对实验数据进行拟合.

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2)$$

$$Q_e = Q_{DR} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (3)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (4)$$

式中, Q_e 为吸附剂对吸附质的吸附量(mg·g⁻¹); c_e 为水中吸附质平衡浓度(mg·L⁻¹); Q_{\max} 为最大单层吸附量(mg·g⁻¹); K_L 为 Langmuir 常数(L·mg⁻¹); K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 常数; Q_{DR} 为根据 D-R 等温吸附模型计算得到的最大吸附量(mg·g⁻¹); K_{DR} 为 D-R 模型常数(mol²·kJ⁻²). 在 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型中, c_e 的单位为 mg·L⁻¹. 在 D-R 等温吸附模型中, c_e 的单位为 mol·L⁻¹. 根据 K_{DR} 值进一步计算得到平均吸附自由能(E , kJ·mol⁻¹):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (5)$$

1.4 底泥培养实验

将完全混合均匀的底泥加入到 4 个圆柱形有机玻璃容器(直径为 10 cm、高度为 20 cm)中,底泥的厚度为 6 cm. 然而对这 4 个容器中的底泥分别加以

以下处理: ① 对底泥不加任何处理, 作为对照组; ② 向底泥中注入 10 mL 的硝酸钙溶液(四水硝酸钙质量浓度为 $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 作为硝酸钙添加组; ③ 将 10 g 锆改性膨润土均匀覆盖到底泥-水界面上方(覆盖强度为 $1.27 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$), 作为锆改性膨润土覆盖组; ④ 首先向底泥中注入 10 mL 的硝酸钙溶液(四水硝酸钙质量浓度为 $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 再将 10 g 锆改性膨润土均匀覆盖到底泥-水界面上方(覆盖强度为 $1.27 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$), 作为硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖组合组。配制含 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 和 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 的溶液, 再将该溶液的 pH 值调节至 7.5, 然后再采用亚硫酸盐氧化法脱除该溶液中的溶解氧(DO), 使之低于 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。随后将所配制的溶液加入到有机玻璃容器, 使之充满底泥上方的空间, 再用橡胶塞加以密封。然后用锡箔纸将有机玻璃容器进行包裹, 以避免光线的影响, 再置于室温条件下培养 201 d。当底泥培养进行到第 140 d 时, 向硝酸钙添加组和组合组底泥中再次注入 10 mL 的硝酸钙溶液(四水硝酸钙质量浓度为 $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

每间隔一段时间后, 测定上覆水中的 DO 浓度, 并测定上覆水的 pH 值。同时, 采集一定体积的上覆水样, 分别采用钼锑抗分光光度法和紫外分光光度法测定所采集水样中的溶解态活性磷(SRP)和硝态氮(NO_3^- -N)浓度。每次采集水样后, 向容器中补充相同体积的原始上覆水。当底泥培养进行至第 198 d 时, 将 HR-Peeper 和 DGT 装置同时插入底泥中。反应 24 h 后将 DGT 装置取出, 并用去离子水清洗该装置的表面。反应 48 h 后将 HR-Peeper 装置取出, 并用湿滤纸将该装置表面的底泥擦拭干净。DGT 膜中磷浓度采用文献[33]所报道的方法进行分析。对于 HR-Peeper 装置, 先将每个小室中的水样取出放置于离心管中, 并加入 $20 \mu\text{L} \text{ } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液, 再采用钼蓝比色法测定水样中的 SRP 浓度[34]。实验结束后, 将 0~50 mm 的底泥分为 3 层取出, 即 0~10、10~20 和 20~50 mm。采用文献[35]所报道的方法测定底泥中的易解吸磷(LS-P)、氧化还原敏感态磷(BD-P)、氢氧化钠提取无机磷(NaOH-IP)、盐酸提取磷(HCl-P)和残渣磷(RES-P)。

底泥-水界面磷扩散速率 [$J_D, \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] 采用公式(6)进行计算[36]:

$$J_D = -\phi D_s \left. \frac{\partial L_{\text{SRP}}}{\partial X} \right|_{x=0} \quad (6)$$

式中, $\left. \left(\frac{\partial L_{\text{SRP}}}{\partial X} \right) \right|_{x=0}$ 为泥水界面附近上覆水-底泥剖面上 SRP 的浓度梯度 [$\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{mm})^{-1}$]; D_s 为底泥中

磷的扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$); ϕ 为底泥的孔隙度。

底泥-水界面磷表观扩散速率 [$J_A, \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] 采用公式(7)进行计算[37]:

$$J_A = -D_w \left. \left(\frac{\partial L_{\text{DGT}}}{\partial X_w} \right) \right|_{x=0} - \left(\phi D_s \frac{\partial L_{\text{DGT}}}{\partial X_s} \right) \Big|_{x=0} \quad (7)$$

式中, $\left. \left(\frac{\partial L_{\text{DGT}}}{\partial X_w} \right) \right|_{x=0}$ 为上覆水中 DGT 有效磷浓度的梯度 [$\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{mm})^{-1}$]; $\left. \left(\frac{\partial L_{\text{DGT}}}{\partial X_s} \right) \right|_{x=0}$ 底泥中 DGT 有效磷浓度的梯度 [$\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{mm})^{-1}$]; D_w 为上覆水中磷的扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$); D_s 为底泥中磷的扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$); ϕ 为底泥的孔隙度。

2 结果与讨论

2.1 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附等温线

图 1 为锆改性膨润土对水中磷酸盐的等温吸附曲线。从中可见, 随着水中磷酸盐平衡浓度的增加, 锆改性膨润土对磷酸盐的单位吸附量随之增加。采用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型对图 1 中的实验数据进行非线性拟合, 结果见图 1 和表 1。从中可见, Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型均可用于描述锆改性膨润土对水中磷酸盐的等温吸附实验数据。根据 Langmuir 模型确定的锆改性膨润土对水中磷酸盐的最大单层吸附量为 $3.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Freundlich 常数 $1/n$ 为 0.387, 大于 0 小于 1。这说明, 锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附属于优惠吸附[31]。根据 D-R 模型计算得到的平均吸附自由能 E 为 $11.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 大于 $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这说明锆改性膨润土对水中磷酸盐的吸附属于化学吸附[32]。

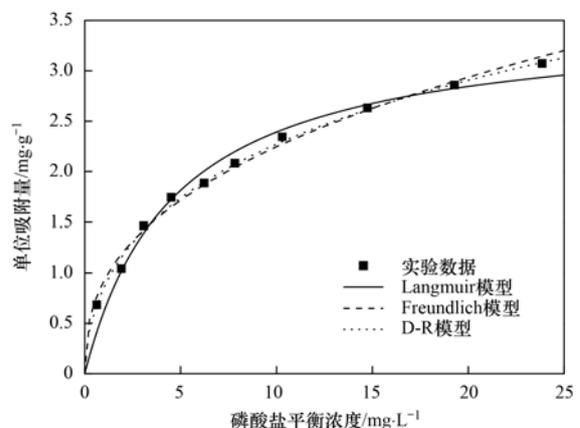


图 1 锆改性膨润土对水中磷酸盐的等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherms of phosphate on zirconium-modified bentonite

2.2 上覆水 DO 浓度、pH 值和 NO_3^- -N 浓度随时间的变化

图 2 为各实验组中上覆水 DO 浓度、pH 值和 NO_3^- -N 浓度随时间的变化。从图 2(a) 可见, 在底泥

表 1 锆改性膨润土吸附水中磷酸盐的等温模型参数

Table 1 Parameters of the isotherm models of phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite

| Langmuir 模型 | | | Freundlich 模型 | | | D-R 模型 | | | |
|----------------------------------|------------------------------|-------|---|-------|-------|---------------------------------|---|------------------------------|-------|
| Q_{max} /mg·g ⁻¹ | K_L /L·mg ⁻¹ | R^2 | K_F /(mg·g ⁻¹)·(mg·L ⁻¹) ⁻ⁿ | 1/n | R^2 | Q_{DR} /mg·g ⁻¹ | K_{DR} /mol ² ·kJ ⁻² | E /kJ·mol ⁻¹ | R^2 |
| 3.51 | 0.214 | 0.973 | 0.921 | 0.387 | 0.989 | 10.1 | 0.00376 | 11.5 | 0.995 |

培养期间,对照组、硝酸钙添加组、锆改性膨润土覆盖组、硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖组合组上覆水 DO 浓度分别为: 0.01 ~ 0.46、0.16 ~ 0.48、0.10 ~ 0.78 和 0.14 ~ 0.78 mg·L⁻¹. 这说明本研究各实验组中底泥均处于缺氧状态. 从图 2(b) 可见,在底泥培养期间,对照组上覆水的 pH 值在中性附近波动 (6.78 ~ 8.16), 并且硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对上覆水 pH 值的影响较小. 由图 2(c) 可见,在整个底泥培养期间,对照组和锆改性膨润土覆盖组上覆水中 NO₃⁻-N 浓度处于很低的范围. 但是,在底泥培养时间为 6 ~ 46 d 和 146 ~ 201 d 期间,硝酸钙添加组和组合组上覆水中 NO₃⁻-N 浓度明显高于对照组和锆改性膨润土覆盖组. 这说明,向底泥中添加硝酸钙导致了上覆水中 NO₃⁻-N 浓度的增加. 此外,从图 2(c) 还可见,对于硝酸钙添加组和组合组而言,上覆水中 NO₃⁻-N 浓度会随着底泥培养时间的延长而下降,直至下降到很低的浓度水平. 这主要是因为:硝酸盐的存在会促进底泥中反硝化细菌的繁殖,而反硝化细菌会利用底泥中有机物作为电子供体、利用硝酸盐作为电子受体进行新陈代谢活动,进而导致上覆水中 NO₃⁻-N 浓度的下降^[38]. 如果将对硝酸盐具有良好吸附能力的吸附剂材料覆盖到硝酸钙添加底泥上方,有望通过吸附剂的吸附能力而降低硝态氮的二次污染风险. 但这需要进一步通过实验进行验证.

2.3 上覆水中 SRP 浓度随时间的变化

图 3 为各实验组上覆水中 SRP 浓度随时间的变化及各处理组中 SRP 浓度的对比. 图 4 为硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对上覆水中 SRP 的削减效果. 从图 3(a) 中可见,在缺氧条件下,底泥中的磷会逐渐释放出来,导致上覆水中 SRP 浓度的增加. 当底泥培养时间为 6 d 时,上覆水中 SRP 浓度仅为 0.116 mg·L⁻¹. 当底泥培养进行到 161 d 时,上覆水中 SRP 浓度达到了 2.57 mg·L⁻¹. 这主要归咎于:在缺氧条件下,底泥中的三价铁氧化物/氢氧化物会被微生物所还原,形成二价铁氧化物/氢氧化物,进而导致被铁结合的磷释放出来^[35]. 但是,在底泥培养时间为 6 ~ 201 d 时,硝酸钙添加组上覆水中 SRP 浓度 (0.020 ~ 0.086 mg·L⁻¹) 明显低于对照组 (0.156 ~ 2.57 mg·L⁻¹). 在底泥培养时间为 11 ~

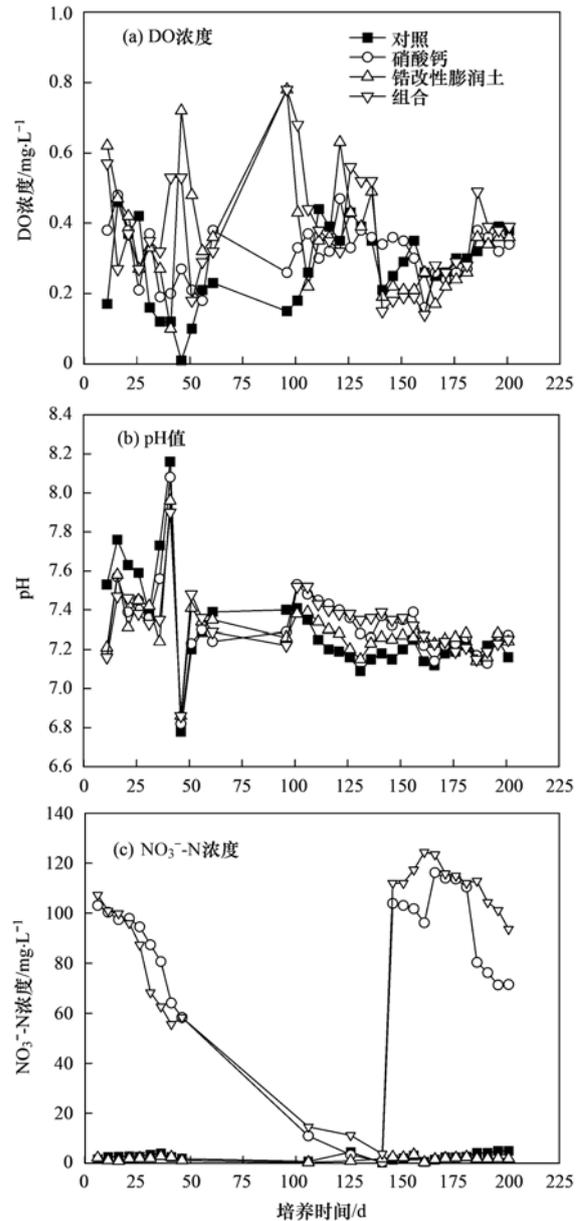


图 2 各实验组中上覆水 DO 浓度、pH 值和 SRP 浓度随时间的变化

Fig. 2 Variation in the DO concentration, pH value, and SRP concentration of the overlying water in all columns

201 d 时,硝酸钙添加对上覆水中 SRP 的削减率为 61.7% ~ 99.2%. 这说明硝酸钙添加可以有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放. 另外,在底泥培养时间为 6 ~ 201 d 时,锆改性膨润土覆盖组上覆水中 SRP 浓度 (0.010 ~ 0.109 mg·L⁻¹) 同样明显低于对照组 (0.156 ~ 2.57 mg·L⁻¹). 在底泥培养时间为 11 ~

~201 d 时, 锆改性膨润土覆盖对上覆水中 SRP 的削减率为 89.4%~99.5%。这说明锆改性膨润土覆盖同样可以有效地阻止底泥中磷向上覆水体的释放。再者, 在底泥培养时间为 6~201 d 时, 组合组上覆水中 SRP 浓度(0.010~0.066 mg·L⁻¹) 同样显著低于对照组。在底泥培养时间为 11~201 d 时, 锆改性膨润土覆盖/硝酸钙添加组合对上覆水中 SRP 的削减率达到了 66.0%~99.6%。这说明, 联合使用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖也可以有效地拦截底泥中磷向上覆水体的释放。

进一步将硝酸钙添加组和组合组进行对比分析, 发现组合组上覆水中的 SRP 浓度均低于硝酸

钙添加组[图 3(b)]。这说明与单纯的硝酸钙添加相比, 联合使用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖可以更加有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放。从图 3(b) 还可见, 当底泥培养时间为 6~61 d 时, 组合组上覆水中 SRP 浓度高于锆改性膨润土覆盖组; 当底泥培养时间为 96~156 d 时, 二者差异不明显; 而当底泥培养时间为 161~201 d 时, 组合组上覆水中 SRP 浓度低于锆改性膨润土覆盖组。这说明, 与单纯的锆改性膨润土覆盖相比, 虽然在底泥修复的初期组合技术在控磷方面并没有显示出明显的优势, 但是在底泥修复的后期其控磷的效果更佳。

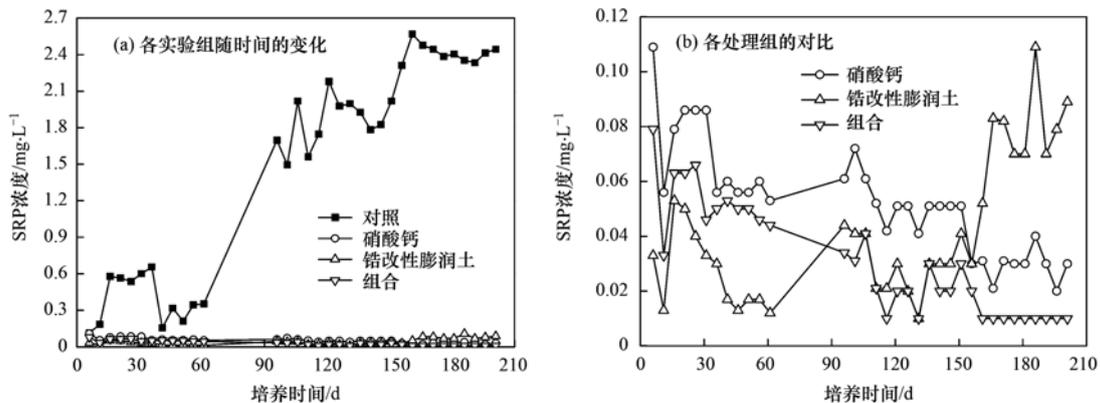


图 3 各实验组上覆水中 SRP 浓度随时间的变化及各处理组中 SRP 的对比

Fig. 3 Variation of the overlying water SRP concentration in all columns with incubation time and the comparison of the overlying water SRP in the different treatment columns

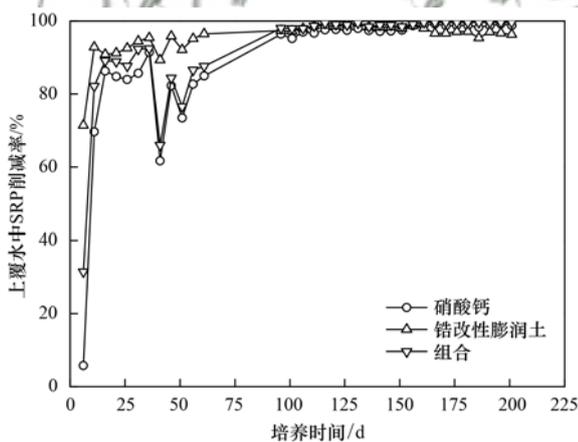


图 4 硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对上覆水中 SRP 的削减效果

Fig. 4 Reduction efficiencies of the overlying water SRP by Ca(NO₃)₂ addition, zirconium-modified bentonite capping, and Ca(NO₃)₂ addition combined with zirconium-modified bentonite capping

2.4 硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥-上覆水垂向剖面上 SRP 分布的影响

为了进一步确定硝酸钙添加/锆改性膨润土组合技术对底泥中磷释放的控制效果, 并阐明相关的控磷机制, 本文研究了硝酸钙添加、锆改性膨润土覆

盖及其组合对底泥-上覆水垂向剖面上 SRP 分布的影响, 结果见图 5。根据其中的实验数据, 进一步计算确定各实验组中底泥-水界面磷扩散速率, 结果见图 6。从图 5 中可见, 对于对照组, 间隙水中 SRP 浓度明显高于上覆水, 且间隙水中 SRP 浓度随着深度的增加而增加直至保持不变。这说明, 在缺氧条件下, 底泥中的磷会首先释放出来进入间隙水中, 而后再通过分子扩散的机制穿过底泥-水界面到达上覆水中, 导致上覆水中 SRP 浓度的增加。与对照组相比, 各处理组上覆水和间隙水中 SRP 浓度明显较低。这说明, 无论是单一的硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖, 还是联合使用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖, 均可以有效地阻止底泥中磷向间隙水和上覆水的释放。另外, 从图 6 中可见, 各处理组底泥-水界面 SRP 扩散速率明显低于对照组。这说明, 采用硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合均可以显著降低间隙水中 SRP 向上覆水扩散的速率。

通常情况下, 底泥中磷向上覆水体中释放的过程, 包含 2 个基本的步骤。其一是底泥中磷向间隙水的释放。其二是间隙水中溶解态磷通过分子扩散机制穿过底泥-水界面向上覆水的迁移^[39, 40]。对于硝

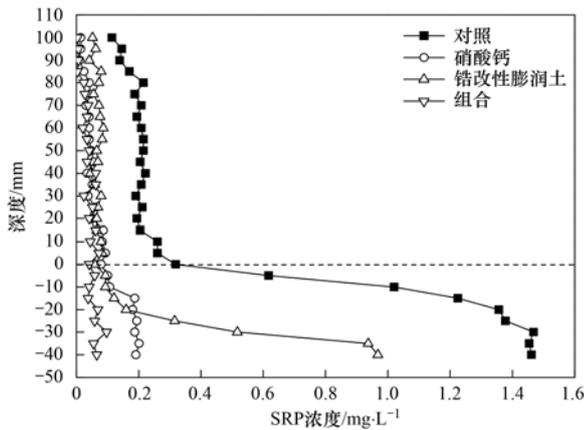


图5 硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥-上覆水垂向剖面上 SRP 分布的影响结果

Fig. 5 Effect of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition, zirconium-modified bentonite capping, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition combined with zirconium-modified bentonite capping on the SRP concentration in the overlying water/sediment profile

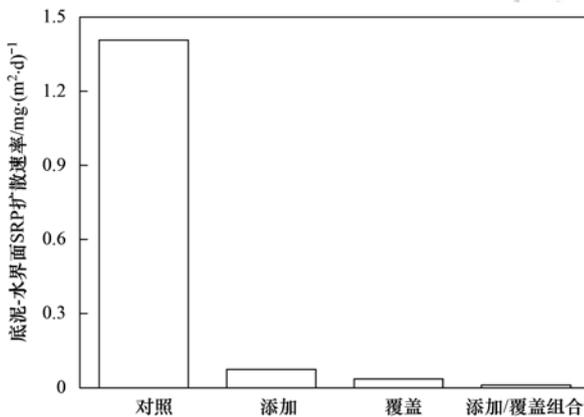


图6 各实验组中底泥-水界面 SRP 扩散速率

Fig. 6 Diffusive flux of SRP from the pore water to the overlying water across the water-sediment interface

酸钙添加组,硝酸盐的存在会抑制底泥中三价铁氧化物/氢氧化物被微生物所还原,进而导致被铁所结合的磷很难释放出来^[41],从而导致上层底泥(0~40 mm)中 SRP 浓度处于较低的水平(范围为 0.101~0.201 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 0.169 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),而间隙水 SRP 浓度的下降降低了泥水界面两侧间隙水中 SRP 浓度差,从而降低了底泥-水界面 SRP 扩散速率,最终导致上覆水中 SRP 浓度处于较低的水平.对于锆改性膨润土覆盖组,覆盖层中锆改性膨润土会吸附间隙水中的 SRP,导致上层底泥(0~20 mm)中 SRP 浓度处于较低的水平(范围为 0.094~0.160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 0.117 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),进而降低了底泥-水界面 SRP 扩散速率,最终导致上覆水中 SRP 浓度处于较低的水平.对于组合组,一方面硝酸盐的存在会抑制底泥中铁结合态磷的释放,从而降低间隙水中 SRP 的浓度,另一方面覆盖层中锆改性膨润

土会吸附间隙水中的 SRP,进一步降低间隙水中 SRP 的浓度,导致间隙水中 SRP 浓度处于较低的水平(范围为 0.038~0.097 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 0.061 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),进而降低泥水界面两侧间隙水中 SRP 的浓度差以及泥水界面 SRP 扩散速率,最终导致上覆水中 SRP 浓度处于较低的水平.综上,表层底泥间隙水中 SRP 浓度下降并形成 SRP 浓度很低的“静止层”,对于硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合控制底泥中磷释放进入上覆水体起到关键性的作用.

需要指出的是,虽然硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合均可以明显降低间隙水中 SRP 的浓度,但是它们对间隙水 SRP 及底泥-水界面 SRP 扩散速率的影响规律却是不同的.从图 5 可见,与单一的硝酸钙添加相比,硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖联合作用下间隙水(0~40 mm)中 SRP 浓度更低.另外,硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖联合作用下间隙水(0~40 mm)中 SRP 浓度也低于单一的锆改性膨润土覆盖,并且二者的差距随着深度的增加而急剧扩大.这说明,与单一的技术相比,联合采用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖可以更加有效地阻止底泥中磷向间隙水的释放.这可以解释组合技术与单一技术相比可更加有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放.从图 6 可见,组合组中底泥-水界面 SRP 扩散速率低于单一的硝酸钙添加组和单一的锆改性膨润土覆盖组.这说明,与单一的技术相比,组合使用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖可以更加有效地阻止间隙水中 SRP 穿过底泥-水界面向上覆水的扩散.这亦可以解释组合技术与单一技术相比可更加有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放.

2.5 硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥-上覆水垂向剖面上 DGT 有效磷分布的影响

图 7 为硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥-上覆水垂向剖面上 DGT 有效磷分布的影响结果.从中可见,对于对照组,底泥中 DGT 有效态磷浓度大于上覆水,且随着深度的增加而增大.这说明,在缺氧条件下,底泥中磷会释放出来进入间隙水中,进而释放进入上覆水中.从图 7 还可见,硝酸钙添加组和组合组上覆水和底泥中 DGT 有效态磷浓度明显低于对照组.这说明,无论是采用单一的硝酸钙添加,还是联合使用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖,均可以有效地控制底泥中磷向间隙水和上覆水的释放.从图 7 中还可见,锆改性膨润土覆盖组上覆水中 DGT 有效磷浓度明显小于对照组.对于上层底泥,前者的 DGT 有效磷浓度明显小于后者,而对于下层底泥,二者 DGT 有效磷浓度的差距则明显小

于上层底泥. 这说明锆改性膨润土覆盖可有效地控制内源磷向上层底泥间隙水中释放以及向上覆水中释放. 图 8 为各实验组中底泥-水界面表观磷扩散速率. 从中可见, 各处理组中底泥-水界面表观磷扩散速率明显低于对照组, 这说明无论是采用单一的硝酸钙添加和单一的锆改性膨润土覆盖技术, 还是联合采用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖技术, 均可有效地降低泥-水界面磷扩散速率.

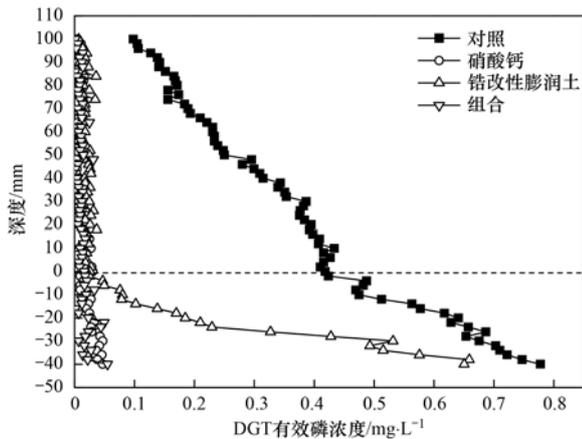


图 7 硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥-上覆水垂向剖面上 DGT 有效态磷分布的影响结果

Fig. 7 Impact of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition, zirconium-modified bentonite capping, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition combined with zirconium-modified bentonite capping on the DGT-labile P concentration in the overlying water/sediment profile

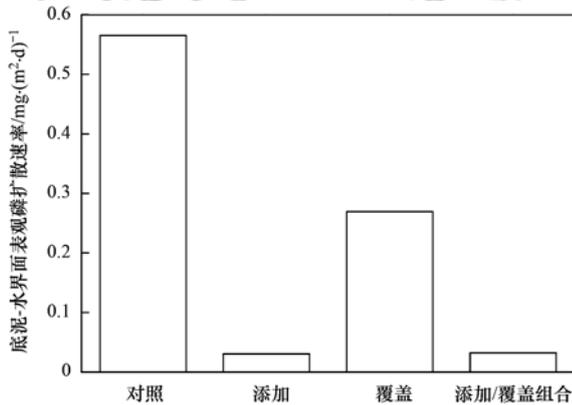


图 8 各实验组中底泥-水界面表观磷扩散速率

Fig. 8 Apparent diffusion flux of P from the sediment to the overlying water across the water-sediment interface

在硝酸钙添加作用下, 底泥中三价铁氧化物/氢氧化物的还原溶解得到了压制, 从而有效地阻止了底泥中磷向间隙水的释放^[41], 使得间隙水中 DGT 有效磷浓度处于很低的水平, 进而降低了底泥-水界面表观磷扩散速率, 最终使得上覆水中 DGT 有效磷处于很低的浓度水平. 在锆改性膨润土覆盖作用下, 底泥中的磷仍然会释放出来进入间隙水中, 使得间隙水中 SRP 浓度增高, 但是覆盖层中锆改性膨润土

会吸附间隙水中的 SRP, 从而导致间隙水中 SRP 浓度的下降; 一旦间隙水中 SRP 浓度下降后, 底泥会向间隙水补充 SRP; 覆盖层中锆改性膨润土对间隙水中 SRP 的吸附速率要高于底泥向间隙水补充 SRP 的速率, 从而导致表层底泥中 DGT 有效态磷浓度明显低于对照组, 最终导致泥水界面表观磷扩散速率的下降以及上覆水中 DGT 有效态磷浓度的下降. 在硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖联合作用下, 一方面硝酸盐的存在会抑制底泥中铁结合态磷向间隙水的释放, 导致底泥中 DGT 有效态磷浓度处于很低的浓度水平, 另一方面覆盖层中锆改性膨润土也会吸附间隙水中 SRP, 也会导致表层底泥中 DGT 有效态磷浓度的下降, 从而导致底泥中 DGT 有效态磷浓度明显低于对照组, 进而导致泥水界面表观磷扩散速率的下降, 最终导致上覆水中 DGT 有效态磷浓度的下降. 综上, 表层底泥中 DGT 有效态磷浓度下降并形成 DGT 有效态磷浓度很低的“静止层”, 对于硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖及其组合控制底泥中磷释放进入上覆水体同样起到关键性的作用.

从图 7 还可见, 硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖组合组底泥中 DGT 有效态磷浓度与单一硝酸钙添加组相比差异不显著, 这说明二者均可有效地降低底泥中 DGT 有效态磷浓度. 另外, 组合组底泥中 DGT 有效态磷浓度要低于单一锆改性膨润土覆盖组, 并且随着深度的增加, 二者的差距随之增加. 对于下层底泥而言, 组合组的 DGT 有效态磷浓度明显低于单一锆改性膨润土覆盖组. 这说明, 与单一的锆改性膨润土覆盖技术相比, 组合技术对底泥中 DGT 有效态磷浓度的削减效果更好. 先前研究发现, 活性覆盖材料和硝酸盐对表层底泥中 DGT 有效态磷的削减, 对于其控制水体内部磷释放起到了至关重要的作用^[33, 42]. 所以, 从底泥 DGT 有效态磷削减的角度看, 硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖组合技术比单一锆改性膨润土覆盖技术可更加有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放. 从图 8 可见, 虽然组合技术作用下底泥-水界面表观磷扩散速率与单一硝酸钙添加技术作用下相比差别不明显, 但是与单一锆改性膨润土覆盖相比, 组合技术的泥水界面表观磷扩散速率更低. 这说明, 从泥水界面表观磷扩散速率削减的角度看, 硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖组合技术比单一锆改性膨润土覆盖技术可更加有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放.

2.6 硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥磷形态分布的影响

图 9 为硝酸钙添加、锆改性膨润土覆盖及其组合对底泥磷形态分布的影响结果. 从中可见, 各实验

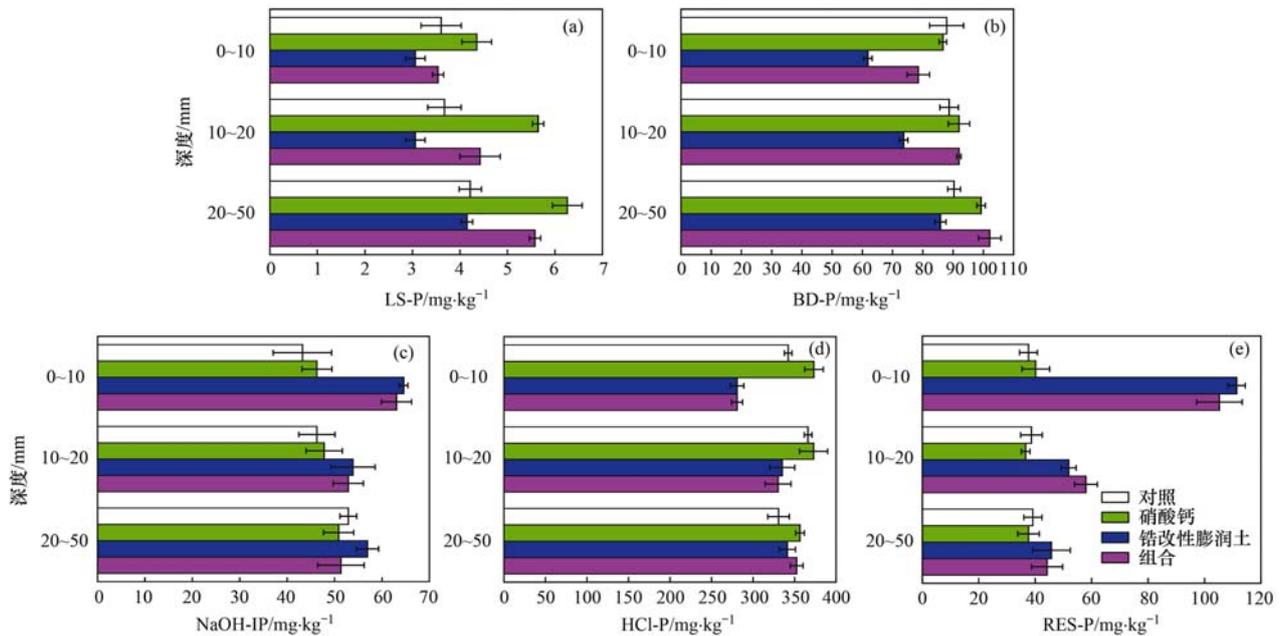


图9 锆改性膨润土覆盖、硝酸钙添加及其组合对底泥磷形态分布的影响结果

Fig. 9 Influence of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition, zirconium-modified bentonite capping, and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ addition combined with zirconium-modified bentonite capping on the P speciation of sediments

组底泥中 BD-P、NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 含量较高,而 LS-P 可忽略不计. 硝酸钙添加组底泥中 BD-P、NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 含量与对照组相比差异不显著. 这说明,单一硝酸钙添加处理对底泥中 BD-P、NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 的影响较小. 与对照组相比,锆改性膨润土覆盖组 0~10 mm 和 10~20 mm 底泥中 BD-P 含量较低;但是,锆改性膨润土覆盖组 20~50 mm 底泥中 BD-P 含量与对照组相比差别不明显. 这说明锆改性膨润土覆盖会降低 0~20 mm 深度处底泥中 BD-P 含量,但是对 20~50 mm 深度处底泥中 BD-P 含量影响较小. 在覆盖作用下,锆改性膨润土会对 0~10 mm 底泥直接产生改良作用,从而导致 BD-P 含量的下降;另外,覆盖层中锆改性膨润土对间隙水中 SRP 的吸附作用也会促进 10~20 mm 深度处底泥中 BD-P 的释放,从而导致 10~20 mm 底泥中 BD-P 含量的降低. 与其对 BD-P 的影响规律不同的是,锆改性膨润土覆盖对 0~10 mm 深度处底泥中 NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 含量的影响较大(NaOH-IP 和 RES-P 含量增加,而 HCl-P 含量下降),而对 20~50 mm 深度处底泥中 NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 含量的影响则较小. 这说明,锆改性膨润土活性覆盖会促使最上层(0~10 mm)底泥中 BD-P 和 HCl-P 向 NaOH-IP 和 RES-P 转化. 与单纯锆改性膨润土覆盖不同的是,组合技术仅仅只是降低了 0~10 mm 深度处底泥中 BD-P 含量,对 10~50 mm 深度处底泥中 BD-P 含量的削减作用有限. 另外,与单纯锆改性膨润土覆盖类似的是,组合

技术对 0~10 mm 深度处底泥中 NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 含量的影响较大(NaOH-IP 含量增加, HCl-P 含量下降, RES-P 含量增加),而对 10~50 mm 深度处底泥中 NaOH-IP、HCl-P 和 RES-P 含量的影响较小. 这说明,组合技术促使了最顶层底泥(0~10 mm)中 BD-P 和 HCl-P 向 NaOH-IP 和 RES-P 的转化. 考虑到硝酸钙添加对最上层底泥中磷形态影响较小,而锆改性膨润土活性覆盖对最上层底泥中磷形态的影响较大,所以组合技术对最上层底泥中磷形态的影响主要归功于锆改性膨润土的作用而非硝酸钙.

通常,底泥中磷的释放风险与其形态密切相关. BD-P 在缺氧条件下容易发生释放, NaOH-IP 在 pH 值较高条件下容易发生释放, HCl-P 在 pH 值较低条件下容易发生释放,而 RES-P 最为稳定,不容易发生释放^[43,44]. 在通常 pH 值(5~9)且缺氧的条件下,这 4 种形态磷中 BD-P 的释放风险最高, NaOH-IP 和 HCl-P 的释放风险中等,而 RES-P 的释放风险最低. 因此,组合技术对最上层底泥中 BD-P 的削减是有利于其控制底泥中内源磷向上覆水体的释放. 在锆改性膨润土覆盖的作用下,最顶层底泥(0~10 mm)中 RES-P 显著增加,这与先前文献[22,35]中锆改性沸石对底泥中 RES-P 含量的影响是相一致的. 推测可能原因是锆与磷之间所形成的化合物是很稳定的.

2.7 对实际应用的指示作用

以上研究发现,锆改性膨润土活性覆盖可有效

阻止底泥中磷向上覆水体的释放, 其对底泥中间隙水 SRP、DGT 有效态磷和 BD-P 的削减, 对于其控制水体内部磷释放而言是非常重要的。但是, 锆改性膨润土活性覆盖对底泥中间隙水 SRP 和 DGT 有效态磷的削减效果与底泥的深度密切相关, 其对上层底泥中 SRP 和 DGT 有效态磷的削减效果要优于下层底泥。而下层底泥中存在较高浓度的间隙水 SRP 和 DGT 有效态磷, 使得磷从下层底泥向上层底泥、再向覆盖层迁移的风险仍较高, 这会加速覆盖层中锆改性膨润土达到吸附饱和。硝酸钙的添加则可压制下层底泥中磷的释放, 使得下层底泥中间隙水 SRP 和 DGT 有效态磷处于很低的浓度水平, 从而可降低下层底泥中磷向上层底泥迁移、再向覆盖层迁移的风险, 进而可延长覆盖层中锆改性膨润土达到吸附饱和的时间。因此, 联合采用硝酸钙添加和锆改性膨润土覆盖是一种非常有应用前景的控制水体内部磷释放的方法。

3 结论

(1) 硝酸钙添加/锆改性膨润土覆盖组合技术可有效控制底泥中磷向上覆水体的释放, 使得上覆水中 SRP 浓度和 DGT 有效磷浓度处于很低的水平。该组合技术对底泥中间隙水 SRP、DGT 有效态磷和 BD-P 的削减、及其控制水体内部磷释放是非常重要的。

(2) 与单一的硝酸钙添加技术相比, 组合技术对上覆水中 SRP 的去除效果较优, 对底泥间隙水中 SRP 及底泥-水界面 SRP 扩散速率的削减效果更佳, 对最上层底泥中 BD-P 的削减率也较高。

(3) 与单一的锆改性膨润土覆盖相比, 组合技术在底泥修复后期对上覆水中 SRP 的削减效果更佳; 另外, 组合技术对底泥中间隙水 SRP 和 DGT 有效态磷的削减率高于单一的锆改性膨润土覆盖技术, 前者对底泥-水界面 SRP 扩散速率以及表观磷扩散速率的削减效果也好于后者。

(4) 综上, 硝酸钙添加/锆改性膨润土组合是一种很有希望的水体内部磷释放控制技术。

参考文献:

- [1] Copetti D, Finsterle K, Marziali L, *et al.* Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite; a review[J]. *Water Research*, 2016, **97**: 162-174.
- [2] Tu L Y, Jarosch K A, Schneider T, *et al.* Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa basin (Lake Lugano, Switzerland) since 1959 [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **685**: 806-817.
- [3] Yang C H, Yang P, Geng J, *et al.* Sediment internal nutrient loading in the most polluted area of a shallow eutrophic lake (Lake Chaohu, China) and its contribution to lake eutrophication[J]. *Environmental Pollution*, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114292.
- [4] Ghosh U, Luthy R G, Cornelissen G, *et al.* In-situ sorbent amendments; a new direction in contaminated sediment management[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(4): 1163-1168.
- [5] Yin H B, Wang J F, Zhang R Y, *et al.* Performance of physical and chemical methods in the co-reduction of internal phosphorus and nitrogen loading from the sediment of a black odorous river [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **663**: 68-77.
- [6] 黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 等. 紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3835-3841.
Huang X J, Shi W H, Ni J P, *et al.* Efficiency and mechanism of capping with purple parent rocks to control phosphorus release from sediments[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(10): 3835-3841.
- [7] Yin H B, Zhu J C, Tang W Y. Management of nitrogen and phosphorus internal loading from polluted river sediment using Phoslock® and modified zeolite with intensive tubificid *oligochaetes* bioturbation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**: 46-55.
- [8] Lürling M, Van Oosterhout F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation[J]. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6527-6537.
- [9] 周子振, 黄廷林, 李扬, 等. 扬水曝气器对水源水库水质改善及沉积物控制[J]. *中国环境科学*, 2017, **27**(1): 210-217.
Zhou Z Z, Huang T L, Li Y, *et al.* Improvement of water quality and sediment control by WLAs in a source water reservoir[J]. *China Environmental Science*, 2017, **27**(1): 210-217.
- [10] Rydin E, Welch E B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments [J]. *Water Research*, 1998, **32**(10): 2969-2976.
- [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] Meis S, Spears B M, Maberly S C, *et al.* Assessing the mode of action of Phoslock® in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK) [J]. *Water Research*, 2013, **47**(13): 4460-4473.
- [13] 李佳, 林建伟, 詹艳慧. 镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4266-4274.
Li J, Lin J W, Zhan Y H. Evaluation of *in situ* capping with lanthanum-modified zeolite to control phosphate and ammonium release from sediments in heavily polluted river [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(11): 4266-4274.
- [14] 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.
- [15] Yin H B, Ren C, Li W. Introducing hydrate aluminum into porous thermally-treated calcium-rich attapulgite to enhance its phosphorus sorption capacity for sediment internal loading management [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **348**: 704-712.
- [16] Yin H B, Yang P, Kong M, *et al.* Use of lanthanum/aluminum co-modified granulated attapulgite clay as a novel phosphorus (P) sorbent to immobilize P and stabilize surface sediment in shallow eutrophic lakes [J]. *Chemical Engineering Journal*,

- 2020, **385**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123395.
- [17] Wang C H, Gao S J, Pei Y S, *et al.* Use of drinking water treatment residuals to control the internal phosphorus loading from lake sediments: laboratory scale investigation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **225**: 93-99.
- [18] Wang C H, Wu Y, Wang Y Q, *et al.* Lanthanum-modified drinking water treatment residue for initial rapid and long-term equilibrium phosphorus immobilization to control eutrophication [J]. Water Research, 2018, **137**: 173-183.
- [19] Gibbs M, Özkundakci D. Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment-water interface using core incubations[J]. Hydrobiologia, 2011, **661**(1): 21-35.
- [20] Wang J F, Chen J G, Chen Q, *et al.* Assessment on the effects of aluminum-modified clay in inactivating internal phosphorus in deep eutrophic reservoirs [J]. Chemosphere, 2019, **215**: 657-667.
- [21] Lin J W, He S Q, Zhang H H, *et al.* Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus mobilization in sediments [J]. Science of the Total Environment, 2019, **646**: 144-157.
- [22] 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.
- [23] Zhan Y H, Yu Y, Lin J W. Impact of application mode on the control of phosphorus release from sediments using zirconium-modified bentonite as geo-engineering material [J]. Science of the Total Environment, 2020, **712**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135633.
- [24] Lin J W, He S Q, Zhan Y H, *et al.* Assessment of sediment capping with zirconium-modified bentonite to intercept phosphorus release from sediments [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(4): 3501-3516.
- [25] 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, doi: 10.1007/s12665-016-5744-9.
- [26] Hansen J, Reitzel K, Jensen H S, *et al.* Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake [J]. Hydrobiologia, 2003, **492**(1-3): 139-149.
- [27] 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.
- [28] Liu X N, Tao Y, Zhou K Y, *et al.* Effect of water quality improvement on the remediation of river sediment due to the addition of calcium nitrate [J]. Science of the Total Environment, 2017, **575**: 887-894.
- [29] Wauer G, Gonsiorczyk T, Kretschmer K, *et al.* Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release [J]. Water Research, 2005, **39**(2-3): 494-500.
- [30] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids [J]. Journal of the American Chemical Society, 1916, **38**(11): 2221-2295.
- [31] Tran H N, You S J, Hosseini-Bandegharai A, *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review [J]. Water Research, 2017, **120**: 88-116.
- [32] D'Arcy M, Weiss D, Bluck M, *et al.* Adsorption kinetics, capacity and mechanism of arsenate and phosphate on a bifunctional TiO₂-Fe₂O₃ bi-composite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **364**(1): 205-212.
- [33] Wang Y, Ding S M, Wang D, *et al.* Static layer: a key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **325**: 49-58.
- [34] Chen M S, Ding S M, Liu L, *et al.* Kinetics of phosphorus release from sediments and its relationship with iron speciation influenced by the mussel (*Corbicula fluminea*) bioturbation [J]. Science of the Total Environment, 2016, **542**: 833-840.
- [35] 何思琪, 张薇, 林建伟, 等. 锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 [J]. 环境科学, 2018, **39**(9): 4179-4188.
- He S Q, Zhang W, Lin J W, *et al.* Effect of zirconium-modified zeolite addition on phosphorus release and immobilization in heavily polluted river sediment [J]. Environmental Science, 2018, **39**(9): 4179-4188.
- [36] Wen S L, Zhong J C, Li X, *et al.* Does external phosphorus loading diminish the effect of sediment dredging on internal phosphorus loading? An in-situ simulation study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **394**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122548.
- [37] Norgbey E, Li Y P, Ya Z, *et al.* High resolution evidence of iron-phosphorus-sulfur mobility at hypoxic sediment water interface: an insight to phosphorus remobilization using DGT-induced fluxes in sediments model [J]. Science of the Total Environment, 2020, **724**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138204.
- [38] Wang L Q, Li Y, Fan C Y, *et al.* Nitrate addition promotes the nitrogen cycling processes under the co-contaminated tetrabromobisphenol A and copper condition in river sediment [J]. Environmental Pollution, 2019, **251**: 659-667.
- [39] 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.
- [40] Boström B, Andersen J M, Fleischer S, *et al.* Exchange of phosphorus across the sediment-water interface [J]. Hydrobiologia, 1988, **170**(1): 229-244.
- [41] Wauer G, Gonsiorczyk T, Casper P, *et al.* P-immobilisation and phosphatase activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron [J]. Limnologia, 2005, **35**(1-2): 102-108.
- [42] Zhan Y H, Wu X L, Lin J W, *et al.* Combined use of calcium nitrate addition and anion exchange resin capping to control sedimentary phosphorus release and its nitrate-nitrogen releasing risk [J]. Science of the Total Environment, 2019, **689**: 203-214.
- [43] 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.
- [44] 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.

CONTENTS

| | |
|--|---|
| Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System | GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i> (1) |
| Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model | YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (9) |
| Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter | MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i> (19) |
| Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang | WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i> (30) |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding | LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (38) |
| Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing | HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (45) |
| Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019 | GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i> (55) |
| Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou | LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i> (65) |
| Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer | LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i> (75) |
| Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017 | XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i> (88) |
| Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019 | ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i> (97) |
| Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise | LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i> (106) |
| Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves | YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i> (114) |
| Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed | ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo (127) |
| Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River | YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i> (136) |
| Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China | LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i> (147) |
| Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province | ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i> (159) |
| Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou | WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i> (166) |
| Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River | LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i> (175) |
| Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China | LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i> (184) |
| Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area | CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (195) |
| Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland | YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i> (204) |
| Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir | ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao (211) |
| Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir | YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (221) |
| Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir | ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (234) |
| Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake | GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i> (242) |
| Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed | DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (251) |
| Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems | CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i> (263) |
| Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff | CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i> (274) |
| Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland | LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i> (283) |
| Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs | LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (293) |
| Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments | ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (305) |
| Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants | XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i> (315) |
| Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion | LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i> (323) |
| Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land | WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i> (333) |
| Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors | GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i> (343) |
| Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China | DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i> (353) |
| Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province | LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (359) |
| Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation | YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (368) |
| Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice | JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (378) |
| Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains | ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i> (386) |
| Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms | ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i> (394) |
| Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang | ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i> (403) |
| Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China | ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i> (411) |
| Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism | FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i> (422) |
| Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i> | ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i> (433) |
| Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer | SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i> (443) |
| Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen | HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i> (450) |
| How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils | SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i> (459) |
| Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation | YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i> (467) |
| Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application | YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i> (477) |
| Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i> | ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i> (485) |
| Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data | YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i> (492) |
| Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale | SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i> (501) |