

文章编号: 1674-5566(2019)02-0267-10

DOI:10.12024/j.sou.20180602355

## 磁性铁锆改性沸石覆盖对河道底泥磷释放的控制效果

汲雨, 奚秀清, 詹艳慧, 陈海洋, 林建伟, 陈璐, 侯雨苇, 李志强, 李十盛, 韩星雨

(上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306)

**摘要:** 通过批量吸附实验考察磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的去除性能, 再通过底泥培养实验考察磁性铁锆改性沸石覆盖对河道底泥磷释放的控制效果。结果表明: 磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力良好。无论是在自然状态下, 还是在缺氧控制状态下, 河道底泥均向上覆水体中释放出一定数量的溶解性活性磷(SRP), 而磁性铁锆改性沸石覆盖可以有效控制河道底泥中磷的释放, 使得上覆水体中 SRP 浓度处于非常低的水平(0.007~0.031 mg/L)。当覆盖层受到破坏并使覆盖材料与表层底泥混合之后, 磁性铁锆改性沸石仍然可以极大地降低上覆水体中 SRP 浓度, 并且使底泥中潜在可移动态磷向较为稳定和非常稳定的磷形态转变, 以及促使底泥中生物可利用性磷向非生物可利用性磷转变, 使得底泥中磷发生释放的风险降低。以上结果初步表明, 磁性铁锆改性沸石是一种非常有希望用于控制河道底泥中磷释放的覆盖材料。

**关键词:** 磁性铁锆改性沸石; 底泥; 磷; 覆盖

**中图分类号:** X 52      **文献标志码:** A

城市河道水体富营养化问题已经成为政府和公众最为关注的环境问题之一<sup>[1-3]</sup>。为有效控制城市河道富营养化, 还城市河道以良好的水生生态环境, 除了有效削减外源性磷的输入之外, 还需要有效地控制河道底泥内源磷的释放<sup>[4-7]</sup>。底泥原位活性覆盖是由底泥原位惰性覆盖发展而来的, 该方法利用对磷具有较强吸附能力的活性材料作为覆盖材料, 达到有效控制底泥内源磷释放的目的<sup>[8-13]</sup>。目前, 底泥原位活性覆盖已经成为底泥内源磷释放控制研究中一个重要的研究方向<sup>[8-13]</sup>, 而安全、环保、高效且经济的活性覆盖材料的开发和研制是底泥活性覆盖研究中非常重要的内容。

近年来, 许多吸附剂材料开始被开发利用作为底泥原位活性覆盖材料, 包括锁磷剂<sup>[8-9]</sup>、铝改性沸石<sup>[10]</sup>、水合氧化铝/沸石复合物<sup>[11]</sup>、方解石<sup>[12]</sup>、壳聚糖改性黏土<sup>[13]</sup>、给水处理厂铁铝污泥<sup>[14]</sup>、热处理凹凸棒土<sup>[15]</sup>、锆改性高岭土<sup>[16]</sup>和锆改性沸石<sup>[17]</sup>等。不同的底泥活性覆盖材料通

常具有不同的优点, 而锆改性沸石作为一种底泥活性覆盖材料的优势<sup>[17-18]</sup>在于: (1) 不仅可以有效地控制底泥中磷的释放, 而且可以显著降低氨氮由底泥向上覆水体的迁移; (2) 氧化锆的化学性质稳定、无毒且不溶于水, 所以将锆改性沸石应用到水体中后不会对水体产生负面影响。因此, 将锆改性沸石作为活性覆盖材料控制河道内源磷释放, 预计应用前景广阔。但是, 应用锆改性沸石控制底泥磷释放时, 还需要考虑材料的可持续利用和磷再次释放等问题。这是因为如果锆改性沸石一次使用后不加以回收, 一方面会造成资源的浪费, 不符合可持续发展理念; 另一方面当外界环境条件发生改变时, 被锆改性沸石所吸附的磷可能会再次释放出来, 从而降低了锆改性沸石的控磷效果<sup>[19-21]</sup>。

借助外加磁场分离和回收吸附剂材料是吸附剂开发和应用中较常采用的方法<sup>[22]</sup>。最近, 也有研究<sup>[19-21]</sup>报道指出可以采用磁性吸附剂作为底泥的修复工具, 这不仅可以控制底泥磷的释

收稿日期: 2018-06-30      修回日期: 2018-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(51408354, 50908142); 上海市自然科学基金(15ZR1420700)

作者简介: 汲雨(1997—), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境工程。E-mail: 425613278@qq.com

通信作者: 詹艳慧, E-mail: yhzhan@shou.edu.cn

放,而且可以采用磁分离的方式对磁性吸附剂进行回收。因此,将锆改性沸石赋予磁性,可能是解决锆改性沸石可持续利用问题的一个有前景的方法。先前的研究<sup>[23]</sup>已经发现,锆-四氧化三铁-沸石复合材料(即磁性铁锆改性沸石)对水中磷酸盐和铵具有良好的吸附性能。但是到目前为止,磁性铁锆改性沸石覆盖对底泥磷释放的控制效果尚不明确。

为此,首先制备一种磁性铁锆改性沸石,并考察了吸附剂磁性铁锆改性沸石投加量对其吸附水中磷酸盐的影响,然后再通过底泥模拟释放系统研究磁性铁锆改性沸石活性覆盖对底泥磷释放的控制效果,进而研究了当覆盖层遭到破坏时磁性铁锆改性沸石对底泥磷释放的控制效果,以及对底泥磷形态分布和生物有效性的影响,以期应用磁性铁锆改性沸石作为活性覆盖材料控制河道内源磷释放提供科学依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

所采用的天然沸石(过500目筛)购自浙江缙云某矿业集团。X射线衍射分析结果表明,该天然沸石含斜发沸石、丝光沸石和石英,它们的质量分数分别为52%、16%和32%。实验所用分析纯化学药剂,包括八水合氧氯化锆、六水合氯化铁、七水合硫酸亚铁、氢氧化钠、盐酸、磷酸二氢钾、无水亚硫酸钠和氯化钴等,均购自国药集团化学试剂有限公司(上海)。模拟释放实验使用的底泥取自上海市金山工业区红光村的一条重污染河道。

### 1.2 磁性铁锆改性沸石的制备

磁性铁锆改性沸石的制备方法参考文献<sup>[23]</sup>。首先,称取10g天然沸石放入1L锥形瓶中备用;其次,称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11.657g)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5.99g)和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5g)分别置于容量瓶中,再加入去离子水配制成100mL的 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Zr}^{4+}$ 溶液;然后,将上述溶液转移至盛有10g天然沸石的锥形瓶中,并将锥形瓶置于恒温磁力搅拌器上进行搅拌和加热,当悬浊液温度为70℃时开始向悬浊液中缓慢滴加1mol/L的NaOH溶液,直至悬浊液pH达到10;最后,悬浊液静置过夜后采用蒸馏水反复清洗固体材料10遍,所得固体经过自然风干、研磨后即得到

磁性铁锆改性沸石。

### 1.3 吸附实验

配制浓度为30mg/L的磷酸盐溶液(浓度以 $\text{PO}_4^{3-}$ 表示),采用NaOH和HCl溶液调节磷酸盐溶液pH至7.0。准确移取适量磷酸盐溶液放入50mL锥形瓶中,再向该锥形瓶中投入适量磁性铁锆改性沸石,然后将锥形瓶置于水浴恒温振荡器(25℃和150r/min)中反应24h。采用离心分离的方法对悬浮液进行固液分离,上清液中磷浓度采用钼锑抗分光光度法进行分析。磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量( $q_e$ , mg/g)和去除率( $\eta$ , %)分别采用以下公式进行计算:

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

$$\eta = 100 - \frac{c_e}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: $c_0$ 和 $c_e$ 分别为反应液中磷的初始浓度和平衡浓度,mg/L; $V$ 为反应液体积,mL; $m$ 为磁性铁锆改性沸石的投加量,g。

### 1.4 底泥释放控制模拟实验

称取8份质量均为100g风干底泥(过200目筛)分别放入8个1L棕色大口瓶中。取2个反应器作为自然状态对照组(CK-1),也就是说这2个反应器不进行密封处理,保持瓶口敞开的状态;取2个反应器作为缺氧状态对照组(CK-2),也就是说这2个反应器中上覆水首先需要进行脱氧处理,然后再进行密封培养;取2个反应器作为自然状态覆盖组(CAP-1),也就是说,向这2个反应器中底泥的表面均匀撒上5g磁性铁锆改性沸石,并使反应器处于自然状态;取剩下的2个反应器作为缺氧状态覆盖组(CAP-2),也就是说,向这2个反应器中底泥的表面均匀撒上5g磁性铁锆改性沸石,并使反应器处于缺氧状态。模拟释放实验所用上覆水的配制方法:采用蒸馏水和NaCl配制浓度为10mmol/L的NaCl溶液,并采用NaOH和HCl溶液调节该溶液的pH至7.0,将该溶液作为自然状态反应器的上覆水;按照同样的方法配制NaCl溶液,再采用化学脱氧法去除溶液中的溶解氧(DO),脱氧试剂为 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,将该溶液作为缺氧状态反应器的上覆水。随后采用虹吸方法向模拟反应器中缓慢加入制备好的上覆水。自然状态模拟反应器不密封,缺氧状态模拟反应器采用橡胶塞和凡士林进

行密封。所有的反应器均置于室温条件下进行培养。模拟释放期间,分别采用溶解氧仪、pH 计和钼锑抗分光光度法测定上覆水的 DO 浓度、pH 和溶解性活性磷(SRP)浓度。模拟释放结束后,采用虹吸法弃去上清液。将底泥连同表层的活性覆盖材料一起转移到盖有保鲜膜的托盘上,置于阴凉处风干,再混合均匀,制备得到用于后续研究的底泥样品。一部分底泥样品将用于底泥中磷赋存形态和生物有效性分析;另一部分底泥样品则用于继续开展底泥释放控制模拟实验,以进一步检验覆盖层破坏后磁性铁铝改性沸石对底泥中磷向上覆水体中释放的控制效果。具体的实验步骤为:分别取 50 g 不含和含覆盖材料的底泥置于 500 mL 棕色试剂瓶中,再分别加入脱氧的 10 mmol/L NaCl 溶液(pH 7),直至水位到达瓶口,再用橡胶塞和凡士林对试剂瓶进行密封,随后置于室温条件下培养 34 d,培养结束后采用钼锑抗分光光度法测定上清液中的 SRP 浓

度。

### 1.5 底泥磷形态分析

采用五步化学提取法对底泥样品中各种形态磷含量进行分析<sup>[24-26]</sup>。该方法将底泥中的磷分为 Liable-P(易解吸态磷)、BD-P(氧化还原敏感态磷)、NaOH-P(金属氧化物结合态磷)、HCl-P(盐酸提取态磷)和 Res-P(残渣态磷)。准确称取 0.5 g 风干底泥放入 50 mL 离心管中,依次加入提取剂分别提取 Liable-P、BD-P、NaOH-P、HCl-P 和 Res-P,并采用钼锑抗分光光度法测定上清液中磷浓度。各种形态磷的提取方法见表 1。底泥中各形态磷的含量( $M$ ,mg/kg)按照公式(3)进行计算。

$$M = \frac{c \times V \times 1\ 000}{m} \quad (3)$$

式中: $c$ 为提取剂上清液中磷的浓度,mg/L; $V$ 为提取剂体积,mL; $m$ 为底泥质量,mg。

表 1 底泥中不同形态磷的提取方法

Tab.1 The extraction methods of phosphorus fraction in sediment samples

磷形态 Phosphorus forms	提取方法 Extraction methods
Liable-P	以 25 mL 浓度为 1 mol/L、pH 为 7.0 的 NH <sub>4</sub> Cl 溶液为提取剂,反应温度 25 ℃,振荡速度 150 r/min,反应时间 1 h,4 000 r/min 离心分离
BD-P	以 25 mL 浓度均为 0.11 mol/L 的 NaHCO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 混合溶液为提取剂,反应温度 40 ℃,振荡速度 150 r/min,反应时间 0.5 h,4 000 r/min 离心分离
NaOH-P	以 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液为提取剂,反应温度 25 ℃,振荡速度 150 r/min,反应时间 16 h,4 000 r/min 离心分离
HCl-P	以 25 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 HCl 溶液为提取剂,反应温度 25 ℃,振荡速度 150 r/min,反应时间 16 h,4 000 r/min 离心分离
Res-P	以 10 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液为提取剂,反应温度 85 ℃,反应时间 24 h,4 000 r/min 离心分离

底泥中磷的生物有效态磷含量,根据所采用的提取方法不同可以分别表示为 Resin-P(树脂可提取态磷)、WSP(去离子水可提取态磷)、RDP(CaCl<sub>2</sub> 可提取态磷)、AAP(NaOH 可提取态磷)和 Olsen-P(NaHCO<sub>3</sub> 可提取态磷)<sup>[26-28]</sup>。Resin-P 的测定方法为:将 1 g 氯型 717 阴离子交换树脂(采用棉布作为包裹材料)与 250 mg 底泥一起放入 50 mL 蒸馏水中以 25 ℃和 150 r/min 的条件反应 24 h,然后采用去离子水反复冲洗树脂以去除底泥,并自然风干,再将其加入到 50 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中反应 24 h(25 ℃和 150 r/min),之后进行离心分离(4 000 r/min),再

采用钼锑抗比色法对上清液中磷浓度进行测定<sup>[26]</sup>。参考文献[28]测定底泥中 WSP、RDP、AAP 和 Olsen-P 的含量,准确称取若干份 100 mg 风干底泥放入 50 mL 锥形瓶中,分别放入 20 mL 的去离子水(提取 WSP)、0.01 mol/L 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液(提取 RDP)、0.1 mol/L 的 NaOH 溶液(提取 AAP)和 0.5 mol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液(提取 Olsen-P),然后分别振荡反应(150 r/min 和 25 ℃)15 min、1 h、4 h 和 30 min 后离心分离,再采用钼锑抗比色法对上清液中磷浓度进行测定。底泥中生物有效态磷含量按照公式(3)进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附性能

由图 1 可知,磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的去除率随吸附剂投加量的增加而增大,这主要是因为当吸附质浓度一定时,吸附剂投加量越大,提供给磷酸盐的有效吸附位点数量越多,越有利于水中磷酸盐的去除<sup>[29]</sup>。另外由图 1 还可以发现,磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量随着吸附剂投加量的增加而快速地下降。这主要是因为随着吸附剂投加量的增大,磁性铁锆改性沸石表面上未被利用的吸附位点会随之增多<sup>[30]</sup>。根据吸附剂投加量影响实验结果,还可以得知本实验条件下磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的单位吸附量达到了 6.28 mg/g (以元素磷计)。这说明磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐具有较强的吸附能力。文献[23]报道了一种锆-四氧化三铁-沸石复合材料(即磁性铁锆改性沸石)对水中磷酸盐的吸附性能,结果发现,该吸附剂对水中磷酸盐的最大吸附容量为 16.2 mg/g (以磷酸盐计),以元素磷计则等同于 5.29 mg/g。这说明本研究所制备的磁性铁锆改性沸石对水中磷酸盐的吸附能力优于文献[23]所报道的结果。

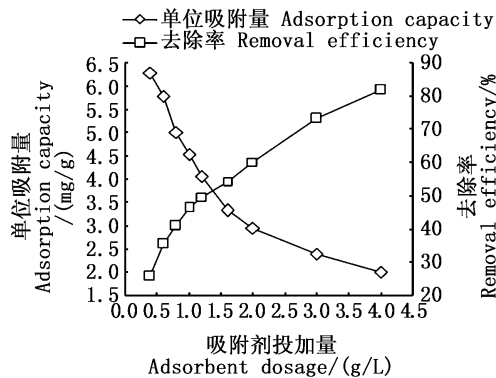


图 1 吸附剂投加量对磁性铁锆改性沸石吸附水中磷酸盐的影响

Fig.1 Effect of adsorbent dosage on phosphate adsorption onto magnetic iron/zirconium-modified zeolite

### 2.2 磁性铁锆改性沸石活性覆盖对上覆水 DO 和 pH 的影响

由图 2 可知,对于自然状态反应器而言,上覆

水中 DO 浓度随着培养时间的增加而呈现下降的趋势,直至达到比较低的水平。对于自然状态,当培养时间由 3 d 增加到 13 d 时,对照组中上覆水 DO 浓度由 4.62 mg/L 下降到 2.27 mg/L,而覆盖组中上覆水 DO 浓度由 5.65 mg/L 下降到 2.82 mg/L。当培养时间继续增加时,在自然状态下对照组和覆盖组中上覆水 DO 浓度则下降至更低的水平(当培养时间为 20 ~ 34 d 时,对照组和覆盖组的 DO 浓度分别为 0.74 ~ 1.40 mg/L 和 0.94 ~ 1.70 mg/L)。这说明,本研究所用底泥具有较高的消耗上覆水中 DO 的能力。此外,对于自然状态,覆盖组中上覆水 DO 浓度稍微高于对照组。这说明,磁性铁锆改性沸石略微延缓了底泥对上覆水中 DO 的消耗。

从图 2 中还可可见,当培养时间为 3 ~ 13 d 时,在缺氧培养条件下反应器上覆水中 DO 浓度处于很低的水平,对照组和覆盖组的 DO 浓度分别位于 0.10 ~ 0.42 mg/L 和 0.10 ~ 0.99 mg/L。当培养时间由 13 d 增加到 34 d 时,在缺氧培养下反应器中上覆水 DO 浓度逐渐增加,对照组和覆盖组的 DO 浓度由 0.42 mg/L 和 0.99 mg/L 分别增加到 1.69 mg/L 和 2.13 mg/L。培养后期 DO 浓度出现一定程度的增加,这可能是因为采样过程中带入了一定体积空气的缘故。当培养时间为 13 ~ 34 d 时,在缺氧培养下覆盖组中 DO 浓度高于对照组。这说明磁性铁锆改性沸石可以阻止底泥对上覆水中 DO 的消耗,从而有利于上覆水中 DO 浓度的恢复。

进一步对比分析自然培养反应器和缺氧培养反应器上覆水中 DO 浓度变化规律发现,当培养时间为 3 ~ 13 d 时,自然培养反应器上覆水 DO 浓度明显高于缺氧反应器上覆水的 DO 浓度。这说明,当培养时间较短时,自然培养反应器中上覆水处于好氧状态 ( $DO > 2.2$  mg/L),而缺氧培养反应器中上覆水则处于缺氧状态 ( $DO < 1.0$  mg/L)。当培养时间为 20 ~ 34 d 时,在自然培养条件下对照组/覆盖组中 DO 浓度与在缺氧培养条件下相差不明显。这说明,当培养时间较长时,在自然培养条件下反应器中上覆水处于缺氧状态,并且在缺氧培养条件下反应器中上覆水同样处于缺氧状态。

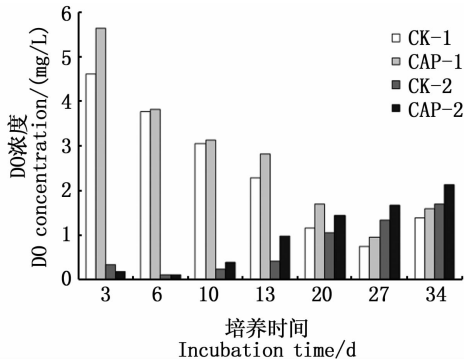


图2 反应器上覆水 DO 浓度的变化情况

Fig.2 Change in DO concentration of overlying water in reactors

由图3可知,当培养时间较短时(3 d),上覆水的 pH 相对较高( $\text{pH} = 8.19 \sim 8.87$ ),而当培养时间较长时,上覆水的 pH 则相对较低( $\text{pH} = 7.08 \sim 7.93$ )。从总体上看,底泥培养期间各反应器中上覆水的 pH 处于略微偏碱的范围,且磁性铁铝改性沸石的覆盖未造成上覆水 pH 的明显改变。

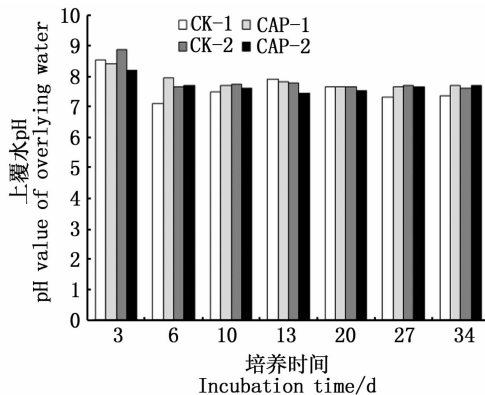


图3 反应器中上覆水 pH 的变化情况

Fig.3 Change in pH value of overlying water in reactors

### 2.3 磁性铁铝改性沸石活性覆盖对上覆水中 SRP 的影响

由图4可知,处于自然状态的对照组反应器上覆水中 SRP 浓度开始随着培养时间的增加(从 0 d 增加到 3 d)而快速增加,而后随着培养时间的继续增加(从 3 d 增加到 10 d)SRP 浓度出现一定程度的降低,然后随着培养时间的继续增加(从 10 d 增加到 34 d)SRP 浓度再逐渐增加到相对较高的值。对于缺氧状态下对照组反应器上覆水中的 SRP 浓度随培养时间的变化情况,与自

然状态非常类似。这说明,无论是处于自然状态,还是处于缺氧状态,本研究所采用的底泥逐渐向上覆水体中释放出 SRP。此外,从图4还可以发现,当培养时间为 3 ~ 20 d 时,处于自然状态的对照组上覆水中 SRP 浓度高于处于缺氧状态的上覆水中 SRP 浓度,而当培养时间为 27 ~ 34 d 时,则刚好相反。这说明,当培养时间较短时,处于自然状态的底泥释放出更多的 SRP 进入上覆水体中;而当培养时间较长时,处于缺氧状态的底泥则释放出更多的 SRP 进入上覆水体中。

底泥中磷释放过程通常包括磷铁同步释放、 $\text{OH}^-$  与铁磷之间的配位体交换和有机物降解导致的磷释放等<sup>[31-33]</sup>。底泥磷铁同步释放过程主要受氧化还原电位的控制。当底泥处于好氧状态时,铁以三价形式存在,被氢氧化铁所固定的磷很难被释放出来;而当底泥处于缺氧状态时,三价铁被还原为二价铁,导致氢氧化铁被还原为氢氧化亚铁,进而使得铁氢氧化物被溶解,最终导致磷与铁被同步释放出来<sup>[31]</sup>。当培养时间较短时(3 ~ 13 d),处于自然状态反应器中上覆水处于好氧状态(图2),而处于好氧状态反应器中上覆水 SRP 浓度却高于处于缺氧状态的反应器(图4)。这意味着,当培养时间较短时,由底泥氧化还原电位变化所引起的磷铁同步释放机制,不是底泥中磷向上覆水体中释放的主要原因。另外,无论是在自然状态下,还是在缺氧状态下,上覆水 pH 均处于略微偏碱的范围(图3)。因此, $\text{OH}^-$  与铁磷之间的配位体交换机制,同样不是底泥中磷向上覆水体中释放的主要原因。有研究<sup>[34]</sup>表明,沉积物有机质矿物分解对磷释放起到促进作用,所以,笔者推测底泥磷释放的原因是表层底泥中有机物的降解引起有机物中磷向上覆水体中释放。

间隙水是底泥-水界面磷交换的重要媒介。间隙水和上覆水之间 SRP 的跨界(底泥-水界面)扩散,对底泥中磷向上覆水体的释放,起到非常重要的作用。通常,间隙水中 SRP 浓度越高,SRP 的界面扩散速率越大。底泥中  $\text{O}_2$  的渗透深度一般较小,通常小于 10 mm<sup>[35]</sup>,而本研究反应器中底泥的厚度约为 4 cm,所以本研究反应器中底层的底泥预计处于缺氧状态。因此,当培养时间较长(27 ~ 34 d)时,底部底泥通过铁氢氧化物的还原溶解机制向间隙水中释放出 SRP,并且与

处于自然状态反应器相比,处于缺氧状态反应器中底层底泥预计向间隙水中释放出更多 SRP,从而可能导致缺氧状态下上覆水中 SRP 浓度高于自然状态。

根据上覆水中 SRP 浓度的变化,底泥向上覆水中释放 SRP 的平均速率 $[J, \text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})]$ 可以采用以下公式<sup>[36]</sup>进行计算:

$$J = \frac{V(C_t - C_0)}{A \times t} \quad (4)$$

式中: $V$ 是上覆水体积,L; $t$ 是底泥培养实验进行的时间,d; $C_t$ 和 $C_0$ 分别是培养实验 $t$ 时刻和初始时刻上覆水中磷的浓度,mg/L; $A$ 是底泥-上覆水界面面积, $\text{m}^2$ 。计算得到模拟释放期间自然状态和缺氧状态下底泥向上覆水体中释放 SRP 的平均速率分别为 0.36 和 0.55  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

由图 4 可见:当培养时间为 3~34 d 时,覆盖组上覆水中 SRP 浓度均低于对照组;特别是,当培养时间较长(20~34 d)时,无论是在自然状态还是在缺氧状态下,覆盖组上覆水中 SRP 浓度明显低于对照组。这说明,磁性铁锆改性沸石活性覆盖可以有效地控制底泥中磷向上覆水体中的释放。

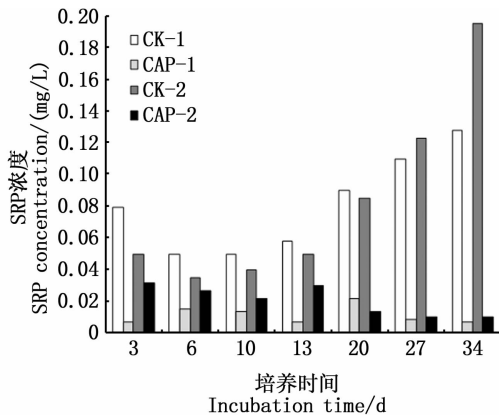


图 4 反应器上覆水中 SRP 浓度的变化情况

Fig. 4 Change in SRP concentration of overlying water in reactors

进一步根据公式(5)计算得到磁性铁锆改性沸石活性覆盖对上覆水中 SRP 的削减效率( $R, \%$ )。

$$R = \frac{C_{\text{CK}} - C_{\text{CAP}}}{C_{\text{CK}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $C_{\text{CK}}$ 和 $C_{\text{CAP}}$ 分别为对照组和覆盖组上覆水中 SRP 的浓度,mg/L。

由图 5 可见,对于自然状态的反应器,磁性铁锆改性沸石活性覆盖对上覆水中 SRP 的削减效率介于 70.0%~94.9%。而对于缺氧状态的反应器,覆盖对上覆水中 SRP 的削减效果则与培养时间的长短存在关系;当培养时间较短时(3~13 d),削减效率介于 23.8%~45.8%;当培养时间较长时(20~34 d)时,削减效率介于 84.6%~95.0%。这进一步说明,磁性铁锆改性沸石活性覆盖可以有效地控制底泥中磷向上覆水体中的释放。

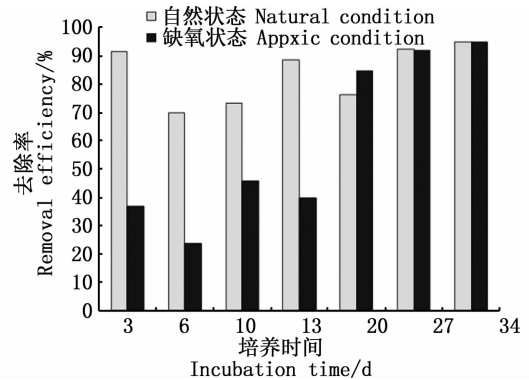


图 5 磁性铁锆改性沸石活性覆盖对上覆水中 SRP 的去除情况

Fig. 5 Removal of SRP from overlying water by capping with magnetic iron/zirconium-modified zeolite

## 2.4 磁性铁锆改性沸石活性覆盖控制底泥磷释放的有效持续时间分析

通常,覆盖层控制底泥磷释放的有效持续时间与底泥磷释放速率、覆盖材料投加量和覆盖材料的吸磷能力等因素密切相关,可以采用以下公式<sup>[37]</sup>进行估算:

$$T = \frac{m \times Q_m}{J} \quad (6)$$

式中: $T$ 为覆盖层控制底泥磷释放的有效持续时间,d; $m$ 为覆盖材料投加量, $\text{g}/\text{m}^2$ ; $Q_m$ 为覆盖材料对水中磷的最大吸附容量,mg/g; $J$ 为底泥中磷向上覆水中释放的通量, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。本研究 $m$ 为 637  $\text{g}/\text{m}^2$ , $Q_m$ 为 6.28 mg/g, $J$ 为 0.36 或 0.55  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。由此计算得到,在自然状态和缺氧状态下覆盖层控制底泥磷释放的有效持续时间,分别为 30.4 和 19.9 年。由此可见,在理想情况下,磁性铁锆改性沸石活性覆盖控制底泥磷释放的有效持续时间是长。需要指出的是,底泥中各种物质对覆盖材料的污染,可能

会影响到覆盖层控制底泥磷释放的有效持续时间。因此,在实际情况下磁性铁锆改性沸石控制底泥磷释放的有效持续时间可能会比理想情况下要短。尽管如此,计算得到的理想情况下非常长的有效持续时间,仍进一步说明了磁性铁锆改性沸石活性覆盖可以有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放。

## 2.5 覆盖层完整性遭到破坏后磁性铁锆改性沸石对底泥磷向上覆水体释放的影响

河道底泥不仅可能受到风浪、水流、鱼类巡游、航运等物理因素的扰动,而且可能受到底栖生物的扰动<sup>[38]</sup>。物理扰动和生物扰动作用可能引起磁性铁锆改性沸石覆盖层完整性的破坏,即磁性铁锆改性沸石可能会与表层底泥发生混合。目前还不了解,当底泥与磁性铁锆改性沸石覆盖层混合后,磁性铁锆改性沸石是否仍然可以有效地控制底泥中磷的释放。为此,本研究进一步考察了覆盖层完整性遭到破坏后磁性铁锆改性沸石对上覆水中 SRP 浓度的影响,结果发现,当不存在和存在磁性铁锆改性沸石时,上覆水中 SRP 浓度分别为 0.236 和 0.036 mg/L。很显然,磁性铁锆改性沸石的存在显著降低了上覆水体中 SRP 的浓度,削减率达到 84.7%。这说明,当覆盖层的完整性遭到破坏之后,位于底泥中磁性铁锆改性沸石仍然可以有效地控制底泥中磷向上覆水体的释放。

## 2.6 磁性铁锆改性沸石对底泥磷形态和生物有效性的影响

底泥中不同形态的磷通常具有不同的磷释放潜力<sup>[39]</sup>。将磁性铁锆改性沸石应用到底泥表面后,覆盖材料将不可避免地与表层底泥发生混合。因此,揭示磁性铁锆改性沸石对底泥中磷赋存形态的影响,显然有助于确定磁性铁锆改性沸石覆盖对底泥中磷释放的控制效率。由图 6 可知,对照组底泥和覆盖组底泥中 Liable-P 含量很少,而 BD-P、NaOH-P、HCl-P 和 Res-P 含量则远远超过 Liable-P 含量。此外,覆盖组底泥中 BD-P 和 HCl-P 含量明显低于对照组底泥,覆盖组底泥中 NaOH-P 含量则略微高于对照组底泥,而覆盖组底泥中 Res-P 含量则远远高于对照组底泥。这意味着,磁性铁锆改性沸石与底泥的混合,促使了底泥中 BD-P 和 HCl-P 向 NaOH-P 和 Res-P 转变。先前的文献<sup>[40]</sup>报道了锆改性沸石添加对底

泥中磷形态的影响,结果发现,将锆改性沸石添加进底泥中后,底泥中 BD-P 和 HCl-P 会向 NaOH-P 和 Res-P 转变。由此可见,磁性铁锆改性沸石与底泥的混合对底泥中磷形态的影响规律,与锆改性沸石的影响规律是类似的。通常,底泥中 Liable-P 和 BD-P 容易释放,NaOH-P 和 HCl-P 比较稳定,而 Res-P 则非常稳定<sup>[14,26]</sup>。Liable-P 和 BD-P 被认为是底泥中潜在可移动态磷(P<sub>m</sub>)的组成成分<sup>[14]</sup>。覆盖组底泥中 P<sub>m</sub> 含量比对照组底泥少 32.7%~50.4%,这说明磁性铁锆改性沸石与底泥的混合,极大地降低了底泥中潜在可移动态磷含量,从而显著地增加底泥中磷的稳定性,并降低底泥中磷的释放风险。

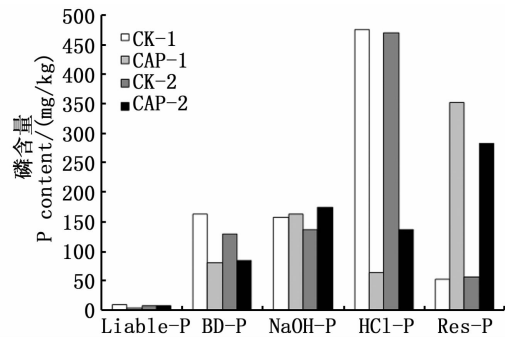


图 6 磁性铁锆改性沸石对底泥磷形态的影响  
Fig. 6 Effect of magnetic iron/zirconium-modified zeolite addition on phosphorus speciation in sediments

底泥中磷生物有效性分析也是评价底泥中磷稳定性的一种方法。为此,本文进一步考察了磁性铁锆改性沸石对底泥中磷生物有效性的影响,结果见图 7。对照组底泥中 RDP 含量较低,而 Resin-P、AAP 和 Olsen-P 含量则明显高于 RDP。此外,覆盖组底泥中 Resin-P、WSP 和 Olsen-P 含量低于对照组底泥。将磁性铁锆改性沸石添加进自然状态和缺氧状态培养底泥中后,Resin-P 含量分别下降了 83.4% 和 51.9%,WSP 含量分别下降了 30.6% 和 48.2%,Olsen-P 含量则分别下降了 22.5% 和 22.2%。另外,将磁性铁锆改性沸石添加进自然状态培养底泥中后,AAP 含量明显下降,下降幅度达到 38.1%。而将磁性铁锆改性沸石添加进缺氧培养底泥中后,AAP 含量仅仅只是略微下降,下降幅度仅为 3.6%。以上结果说明,磁性铁锆改性沸石与表层底泥的混合,可以降低底泥中磷的生物有效性,从而可以

降低底泥中磷的释放风险。

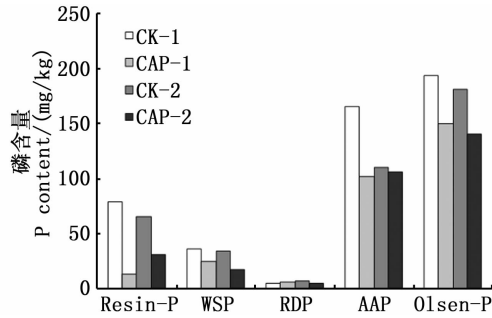


图7 磁性铁锆改性沸石对底泥中各生物有效磷含量的影响

Fig. 7 Effect of magnetic iron/zirconium-modified zeolite addition on contents of bioavailable phosphorus in sediments

### 3 结论

(1)无论是在自然状态还是在缺氧状态下,河道底泥均向上覆水体中释放出一定数量的SRP,而磁性铁锆改性沸石活性覆盖可以有效地控制河道底泥中磷的释放,使得上覆水体中SRP浓度处于非常低的水平。

(2)当活性覆盖层受到破坏并使覆盖材料与底泥完全混合之后,磁性铁锆改性沸石仍然可以显著降低上覆水体中SRP浓度,并且使底泥中潜在可移动态磷向较为稳定和非常稳定的磷形态转变,以及促使底泥中生物可利用性磷向非生物可利用性磷转变,使得底泥中的磷更为稳定,从而使得底泥中磷发生释放的风险降低。

#### 参考文献:

- [1] 郑剑锋, 焦继东, 孙力平, 等. 天津中心城区河网氮磷污染与富营养化特征[J]. 湖泊科学, 2018, 30(2): 326-335.  
ZHENG J F, JIAO J D, SUN L P, et al. Pollution characteristics of nitrogen, phosphate and eutrophication of river network water in central urban area of Tianjin [J]. Journal of Lake Sciences, 2018, 30(2): 326-335.
- [2] 孙玉平, 于恒国, 周钦, 等. 典型富营养化城市河流——浙江温瑞塘河的浮游植物群落类型与季节变化[J]. 湖泊科学, 2018, 30(2): 375-384.  
SUN Y P, YU H G, ZHOU Q, et al. Seasonal variation of phytoplankton communities in Wenrui Tang River-A typical eutrophic urban river, Zhejiang Province [J]. Journal of Lake Sciences, 2018, 30(2): 375-384.
- [3] 赵建国, 李洪波, 刘存歧, 等. 永定河怀来段水体富营养

化评价[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(3): 248-256.

- ZHAO J G, LI H B, LIU C Q, et al. Evaluation of eutrophication of water body in Huailai section of Yongding River [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2018, 8(3): 248-256.
- [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] 谢丹平, 李开明, 江栋, 等. 底泥修复对城市污染河道水体污染修复的影响研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(8): 1447-1453.  
XIE D P, LI K M, JIANG D, et al. Study on effect of polluted sediments bioremediation on water body remediation of polluted urban rivers [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(8): 1447-1453.
- [6] 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.
- [7] ZHU T S, CAO T, NI L Y, et al. Improvement of water quality by sediment capping and re-vegetation with Vallisneria spiralis L.: a short-term investigation using an in situ enclosure experiment in Lake Erhai, China [J]. Ecological Engineering, 2016, 86: 113-119.
- [8] AKHURST D, JONES G B, MCCONCHIE D M. The application of sediment capping agents on phosphorus speciation and mobility in a sub-tropical dunal lake [J]. Marine and Freshwater Research, 2004, 55(7): 715-725.
- [9] WAAJEN G, VAN OOSTERHOUT F, DOUGLAS G, et al. Geo-engineering experiments in two urban ponds to control eutrophication[J]. Water Research, 2016, 97: 69-82.
- [10] 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.
- [11] LI Y W, FAN Y, LI X D, et al. Evaluation of zeolite/hydrous aluminum oxide as a sediment capping agent to reduce nutrients level in a pond[J]. Ecological Engineering, 2017, 101: 170-178.
- [12] LIN J W, ZHAN Y H, ZHU Z L. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(3): 638-646.
- [13] PAN G, DAI L C, LI L, et al. Reducing the recruitment of sedimented algae and nutrient release into the overlying water using modified soil/sand flocculation-capping in eutrophic



- lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 5077-5084.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铝改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1427-1436.
- ZHANG Z, LIN J W, ZHAN Y H, et al. Effect of zirconium modified kaolin-based cap on migration and transformation of phosphorus between sediment and overlying water [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1427-1436.
- [17] 杨孟娟, 林建伟, 詹艳慧, 等. 铝改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥氮磷释放研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2460-2470.
- YANG M J, LIN J W, ZHAN Y H, et al. Releases of ammonium and phosphorus from river sediments capped with zirconium-modified zeolite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(12): 2460-2470.
- [18] FAN Y, LI Y W, WU D Y, et al. Application of zeolite/hydrous zirconia composite as a novel sediment capping material to immobilize phosphorus [J]. *Water Research*, 2017, 123: 1-11.
- [19] ZAMPARAS M, ZACHARIAS I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 496: 551-562.
- [20] FUNES A, DEL ARCO A, ÁLVAREZ-MANZANEDA I, et al. A microcosm experiment to determine the consequences of magnetic microparticles application on water quality and sediment phosphorus pools [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 245-253.
- [21] FUNES A, DE VICENTE J, CRUZ-PIZARRO L, et al. Magnetic microparticles as a new tool for lake restoration; a microcosm experiment for evaluating the impact on phosphorus fluxes and sedimentary phosphorus pools [J]. *Water Research*, 2016, 89: 366-374.
- [22] RASHID M, PRICE N T, PINILLA M Á G, et al. Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles[J]. *Water Research*, 2017, 123: 353-360.
- [23] 李佳, 詹艳慧, 林建伟, 等. 铝-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-沸石复合材料对水中磷酸盐和铵的吸附作用[J]. *水处理技术*, 2013, 39(12): 56-62.
- LI J, ZHAN Y H, LIN J W, et al. Removal of phosphate and ammonium from aqueous solution by using zirconium/magnetite/zeolite composite as adsorbent[J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(12): 56-62.
- [24] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. *Water Research*, 2000, 34(7): 2037-2042.
- [25] WANG C H, BAI L L, JIANG H L, et al. Algal bloom sedimentation induces variable control of lake eutrophication by phosphorus inactivating agents[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557-558: 479-488.
- [26] 何思琪, 张薇, 林建伟, 等. 铝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.
- [27] WANG C H, HE R, WU Y, et al. Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents[J]. *Water Research*, 2017, 109: 196-206.
- [28] LU D, GUO P Y, JI J F, et al. Evaluation of phosphorus distribution and bioavailability in sediments of a subtropical wetland reserve in southeast China [J]. *Ecological Indicators*, 2016, 66: 556-563.
- [29] DING L, WU C, DENG H P, et al. Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 376(1): 224-232.
- [30] ASHEKUZZAMAN S M, JIANG J Q. Study on the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 97-105.
- [31] CHEN M S, DING S M, CHEN X, et al. Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments[J]. *Water Research*, 2018, 133: 153-164.
- [32] 龚梦丹, 金增锋, 王燕, 等. 长江中下游典型浅水湖泊沉积物水界面磷与铁的耦合关系[J]. *湖泊科学*, 2017, 29(5): 1103-1111.
- GONG M D, JIN Z F, WANG Y, et al. Coupling between iron and phosphorus in sediments of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River using diffusive gradients in thin films (DGT)[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, 29(5): 1103-1111.
- [33] KANG M X, PENG S, TIAN Y M, et al. Effects of dissolved oxygen and nutrient loading on phosphorus fluxes at the sediment - water interface in the Hai River Estuary, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 130: 132-139.
- [34] 曹琳, 吉芳英, 林茂, 等. 有机质对三峡库区消落区沉积物磷释放的影响[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(2): 185-190.
- CAO L, JI F Y, LIN M, et al. Impact of organic matter on phosphorus release in sediments from the fluctuating zone of Three Gorges reservoir area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(2): 185-190.

- [35] LIU Q, DING S M, CHEN X, et al. Effects of temperature on phosphorus mobilization in sediments in microcosm experiment and in the field [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 88: 158-166.
- [36] ZILIUS M, GIORDANI G, PETKUVIENE 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.
- [37] 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): 942-958.
- [38] 蔡顺智, 李大鹏, 王忍, 等. 多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响 [J]. *环境科学*, 2016, 37(11): 4203-4211.
- CAI S Z, LI D P, WANG R, et al. Impacts of multiple disturbance on migration and transformation of endogenous phosphorus in lake [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(11): 4203-4211.
- [39] 朱晓芸, 杨红, 高春梅. 磷形态和 pH 对剩余污泥磷释放的影响 [J]. *上海海洋大学学报*, 2014, 23(1): 102-107.
- ZHU X Y, YANG H, GAO C M. The influence of phosphorus form and pH on phosphorus release from sewage sludge [J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2014, 23(1): 102-107.
- [40] 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.

## Efficiency of sediment capping with magnetic iron/zirconium-modified zeolites to control phosphorus release from sediments

JI Yu, XI Xiuqing, ZHAN Yanhui, CHEN Haiyang, LIN Jianwei, CHEN Lu, HOU Yuwei, LI Zhiqiang, LI Shisheng, HAN Xingyu

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

**Abstract:** The performance of phosphate removal by magnetic iron/zirconium-modified zeolite (FeZrZeo) using batch experiments and the efficiency of sediment capping with FeZrZeo to control phosphorus (P) release from river sediments were tested using incubation experiments. The results showed that the as-prepared FeZrZeo exhibited a high phosphate adsorption capacity. P in river sediments could be released into the overlying water under natural and anoxic conditions. However, sediment capping with FeZrZeo can greatly reduce the releasing flux of SRP from the sediment to the overlying water, resulting in a very low level of SRP in the overlying water (0.007–0.031 mg/L). When FeZrZeo-based barrier layer was destroyed, the mixing of FeZrZeo with sediment not only led to the reduction of SRP concentration in the overlying water, but also resulted in the transformation of the mobile P (sum of the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  extractable P ( $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ ) and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$  extractable P (BD-P)) to the more stable phosphorus such as the NaOH extractable P (NaOH-rP) and residual P (Res-P). Furthermore, the mixing of FeZrZeo with sediment led to the transformation of bioavailable P including anion resin extractable P (Resin-P), water soluble P (WSP), readily desorbable P (RDP), NaOH extractable P (AAP) and  $\text{NaHCO}_3$  extractable P (Olsen-P) to the non-bioavailable P in the sediment, resulting in the decrease in the P bioavailability of the sediment. Results of this study show that FeZrZeo is a promising capping material for the control of SRP release from river sediments.

**Key words:** magnetic iron/zirconium-modified zeolite; sediment; phosphorus; capping