

1894



Y1877496

学位论文数据集

中图分类号	X522	学科分类号	610.3020	
论文编号	1001020110149	密 级	公开	
学位授予单位代码	10010	学位授予单位名称	北京化工大学	
作者姓名	辛杰	学 号	2008000149	
获学位专业名称	化学工程	获学位专业代码	081701	
课题来源	国家水体污染控制与治理科技重大专项（水专项）：白洋淀流域污染负荷削减技术与工程示范（项目号：2008ZX07209-007）	研究方向	水污染及其防治	
论文题目	府河磷分布特征及其吸附脱除研究			
关 键 词	磷、富营养化、溶磷菌、吸附、改性、影响因素			
论文答辩日期	2011 年 5 月 29 日	* 论 文 类 型	应用研究	
学位论文评阅及答辩委员会情况				
	姓名	职称	工作单位	学科专长
指导教师	陈晓春	教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 1	于光认	副教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 2	孙巍	副教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 3				
评阅人 4				
评阅人 5				
答辩委员会主席	陈晓春	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 1	张建文	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 2	金君素	副教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 3	刘丽英	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 4	杜俊琪	副教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 5				

注：一. 论文类型：1. 基础研究 2. 应用研究 3. 开发研究 4. 其它
二. 中图分类号在《中国图书资料分类法》查询。
三. 学科分类号在中华人民共和国国家标准（GB/T 13745-9）《学科分类与代码》中查询。
四. 论文编号由单位代码和年份及学号的后四位组成。

果表明：改性后赤泥、粉煤灰和铁铝泥的Zeta电位较改性前有所增加；草酸和柠檬酸能够促进改性铁铝泥表面铁铝的溶出，柠檬酸存在条件下，改性赤泥表面的铁铝有明显的溶出，而草酸条件下并未有明显的铁铝溶出；改性赤泥和改性铁铝泥对DOM有一定的吸附作用，而且DOM提高了其表面的Zeta电位。

关键词：磷、富营养化、溶磷菌、吸附、改性、影响因素

Characteristics of Phosphorus Distribution of the Fuhe River and Research on Phosphorous Adsorption and Removal

Abstract

Phosphorus is the restrictive element of lake eutrophication and the focus problem when research the eutrophication. As the longest river running into the Baiyangdian Lake, the Fu River has delivered amount of phosphorus. Researches on the phosphorus distribution in the river are essential to control pollution of the lake. This study focused on determining the distribution characteristics of phosphorus in the river. Moreover, the adsorption capacity, influencing factors and the mechanism of some adsorbent material and its modified were investigated. Main conclusions were achieved as follows:

(1) Water quality of the Fuhe River in the recent year was monitored continuously, which was worse than that required by Criteria V (GB3838-2002). The river is characterized as containing high phosphorus and low DO. The concentrations of total phosphorus and DO of the river are 0.83-4.14 mg/L and 1.16-7.67 mg/L. The highest concentrations of phosphorus turn up in low-flow period, and followed by average-flow period and high-flow period. DO with a significant negative correlation of phosphorus in water, and TOC is not associated

with the phosphorus in water.

(2) Different forms of phosphorus in sediment of Fuhe River were extracted by the method of SMT. The level of inorganic phosphorus in sediments of Fuhe River is usually a litter higher than that of organic phosphorus; The level of phosphorus in sediments of shaoche area is obviously lower than that in other sampling points. As same as phosphorus in water, the highest concentrations of phosphorus in sediment turn up in low-flow period, and followed by average-flow period and high-flow period. Organic phosphorus and Fe/Al-P with a significant negative correlation of phosphorus in water.

(3) The Fuhe River is very dirty water, and the total bacterial are all more than 1×10^5 CFU/mL. The number of bacterial in sediment was significantly higher than in water. As the bacterial in water, the general trend of bacterial in sediment are showing decreased from upstream to downstream. The content of OPB is higher than the IPB. The phosphate-dissolving bacteria in sediment mainly belong to *Bacillus*, *Agrobacterium*, *Staphylococcus*, *Acinetobacter*.

(4) The capacity of natural zeolite, fly ash, red mud, diatomaceous earth, iron-aluminum mud and the modified adsorbents (iron-aluminum mud modified with hydrochloric acid, fly ash and red mud modified with ferric chloride) for phosphorus adsorption were compared. The results indicate that the order of the phosphorus adsorption is as

followed: modified red mud> modified fly ash> modified iron-aluminum> iron-aluminum > red mud and fly ash > natural zeolite > diatomaceous earth. The adsorption capacity of the modified adsorbents is obviously improved.

(5) The effects of PH, temperature, other ions in water, small molecule organic acid and DOM in sediment of FuHe River on phosphorus adsorption by the modified red mud, modified fly ash and modified iron-aluminum were investigated. The results indicate that the adsorption number will be the best when PH=7; the optimum adsorption temperature is 25—35°C; the adsorption capacity of phosphorus can be inhibited by HCO_3^- and SO_4^{2-} , but the effect of Cl^- and NO_3^- on phosphorus adsorption is insignificant. The adsorption capacity of modified iron-aluminum mud can be inhibited by oxalic acid and citric acid. The adsorption capacity of modified red mud can be improved by oxalic acid but inhibited by citric acid. DOM can promote the adsorption of phosphorus. The mechanism of these influencing factors were investigated, The results indicate that the Zeta potential of the modified red mud, modified fly ash and modified iron-aluminum mud is increased. Oxalic acid and citric acid can promote the dissolution of iron and aluminum in the surfaces of modified iron-aluminum mud, iron and aluminum in the surfaces of modified red mud can dissolve with the condition of citric acid, by not with oxalic acid. The DOM can raise the

Zeta potential of the modified red mud and modified iron-aluminum mud.

KEY WORDS: phosphorus, eutrophication, phosphate-dissolving bacteria, adsorption, modified, influencing factors

目录

摘要.....	I
---------	---

Abstract.....	V
---------------	---

第一章 绪论	1
--------------	---

1.1 白洋淀概况	1
1.2 水体富营养化的基本概念及危害	1
1.3 磷的主要赋存形态	2
1.3.1 水体中磷的存在形式	2
1.3.2 磷在沉积物中的主要形态及分级方法	3
1.4 解磷菌的研究进展	6
1.5 水中磷吸附及其主要影响因素	6

第二章 府河主要理化性质及磷浓度形态分布特征.....	9
-----------------------------	---

2.1 材料和方法	9
2.1.1 样品的采集	9
2.1.2 分析方法	10
2.2 结果与讨论	13
2.2.1 府河水体 DO 和 TOC 的时空分布特征.....	13
2.2.2 溶解性有机质分析	15
2.2.3 水体中磷元素的时空分析	20
2.2.4 水体中磷元素的相关性分析	22
2.2.5 沉积物中磷元素的时空分布	23
2.2.6 沉积物中不同形态磷的相关性分析	26
2.3 小结	27

第三章 府河微生物的分布及溶磷菌的种类.....	29
--------------------------	----

3.1 材料和方法	29
3.1.1 培养基及试剂	29
3.1.2 菌落的计数方法	29
3.1.3 解磷菌的 PCR 分析.....	29
3.2 结果与讨论	30
3.2.1 水体中的总菌数	30
3.2.2 沉积物中的微生物分析	32
3.2.3 沉积物中溶磷菌的计数分析	34
3.2.4 溶磷菌的 PCR 分析.....	35
3.3 小结	36

第四章 不同吸附材料对磷的吸附性能及主要影响因素	37
4.1 实验材料和方法	37
4.1.1 实验材料	37
4.1.2 实验方法	37
4.1.3 分析方法	39
4.2. 结果与讨论	39
4.2.1 几种吸附材料对磷的吸附效能	39
4.2.2 改性材料对磷的吸附效能	45
4.2.3 环境因素对改性材料吸附磷的影响	47
4.2.4 小分子有机酸对改性材料吸附磷的影响	50
4.2.5 DOM 对改性后材料吸附磷的影响	55
4.3 小结	58
第五章 结论	61
参 考 文 献	63
致谢	67
研究成果及发表的学术论文	69
作者及导师简介	71

Contents

Abstract.....	I
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Baiyangdian Overview	1
1.2 The concept and damage of eutrophication	1
1.3 The main form of phosphorus	2
1.3.1 Existing forms of phosphorus in water	2
1.3.2 Phosphorus forms in sediments and the classification	3
1.4 Progress on phosphate-dissolving bacteria.....	6
1.5 Adsorption of phosphate and main factors	6
Chapter 2 Distribution of phosphate and physical and chemical properties of Fu River	9
2.1 Materials and methods.....	9
2.1.1 Sample collection	9
2.1.2 Anaysis.....	10
2.2 Results and discussion.....	13
2.2.1 The distribution of DO and TOC.....	13
2.2.2 DOM analysis	15
2.2.3 The distribution of phosphate in water	20
2.2.4 Correlation and principal component analysis of phosphate in water.....	22
2.2.5 The distribution of phosphate in sediment.....	23
2.2.6 Correlation and principal component analysis of phosphate in sediment	26
2.3 Summary.....	27
Chapter 3 The distribution of microbiological and the type of phosphate-dissolving bacteria	29
3.1 Materials and methods.....	29
3.1.1 Media and reagents	29
3.1.2 Colony counting method	29
3.1.3 PCR analysis of phosphate-dissolving bacteria.....	29
3.2 Results and discussion.....	30
3.2.1 The total number of bacteria in water.....	30
3.2.2 Microbiological analysis of sediments	32
3.2.3 The count of phosphate-dissolving bacteria	34
3.2.4 PCR analysis of phosphate-dissolving bacteria.....	35
3.3 Summary.....	36

Chapter 4 The adsorption capacity and influencing factors of adsorbents.....	37
4.1 Materials and methods.....	37
4.1.1 Materials.....	37
4.1.2 methods.....	37
4.1.3 Analysis methods.....	39
4.2. Results and discussion.....	39
4.2.1 The phosphate adsorption efficiency of some adsorbents	39
4.2.2 The phosphate adsorption efficiency of modified adsorbents	45
4.2.3 Environmental factors on the adsorption of phosphorus modified materials	47
4.2.4 Low molecular organic acids on the adsorption of phosphorus modified materials.....	50
4.2.5 DOM on the adsorption of phosphorus modified materials	55
4.3 Summary.....	58
Chapter 5 Conclusion	61
References	63
Acknowledgements	67
Achievement and academic papers	69
Brief introduction of author and supervisor	71

符号说明

DOP	溶解性有机磷
PP	颗粒态磷
DIP	可溶性无机磷
PolyP	多聚磷酸盐
DOM	溶解性有机质
DO	溶解氧
m	由校准曲线查得的磷的含量
v	水样体积 (mL)
Ca-P	钙结合态磷
IP	无机磷
OP	有机磷
TOC	总有机碳
EEMs	三维荧光光谱
CFU	菌落形成单位
OPB	有机溶磷菌
IPB	无机溶磷菌
W	样品投加量(g)
V	磷溶液体积(L)
c_0	磷溶液初始浓度(mg/L)
c_e	吸附平衡时水中剩余的磷浓度(mg/L)
q_t	吸附 t 小时后样品对磷的吸附量
C	溶液中溶质的质量浓度
t	吸附作用时间
k_1	一级动力学速率常数
A	与初始质量浓度有关的常数
k_2	准二级动力学速率常数

q_e	吸附平衡时单位吸附量 mg/g
q_{\max}	理论单层饱和吸附量 mg/g
b	平衡常数 1/mg
R^2	相关系数

第一章 绪论

1.1 白洋淀概况

白洋淀是中国海河平原上最大的湖泊，位于河北省中部，地处北纬 $38^{\circ}43'-39^{\circ}02'$ ，东经 $115^{\circ}38'-116^{\circ}07'$ 。东接任丘、雄县，西邻清苑、徐水，南连高阳，北接容城。总面积 366 平方公里（水面大沽高程 10.5 米），现有大小淀泊 143 个，其中以白洋淀、烧车淀、羊角淀、池鱼淀、后塘淀等较大^[1]。其中 85% 的水域在安新县境内，几乎占安新县总面积的二分之一。淀区地势自西北向东南倾斜，自然坡度为 1:7000，海拔（大沽）高程高度 7-9 米。属于东部季风区暖温带半干旱区，大陆性气候特点显著。四季分明，春旱少雨，夏湿多雨，秋高气爽，冬寒少雪。平均气温 12.1°C ，日照 2638.3 小时。无霜期 203 天。平均降水量 5522.7 毫米。白洋淀总流域面积 31199 平方公里。占大清河水系流域总面积的 96.13%。汇集了从南、西北三面流来的唐河、府河、漕河、拒马河等九条河水，然后从淀泊东面经赵王新河、大清河汇入海河。

近年来随着白洋淀流域工农业的迅速发展及附近居民活动的加剧，大量的工农业废水和生活污水排放入淀区，使白洋淀淀区受到严重的污染，部分污染物严重超标。尤其是氮、磷等营养物质持续增高，使得白洋淀的存在和发展面临巨大的威胁。据相关资料表明，目前白洋淀水质基本属于 III-IV 类之间，污染较为严重^[2]。

府河是白洋淀最大的入淀河流，发源于保定市的一亩泉，全长 45 km，流经保定市区，原是保定市主要地表水源和白洋淀淀区重要源头之一。现代化工农业发展之前，府河常年流水，水量丰富，水质清澈，大量的水生动植物生长，是白洋淀经济鱼类的产卵场所。然而，随着近年来保定地区的现代化工业和农业的迅速发展，工业废水和生活污水的排放量逐年增加，使得府河水质逐年恶化。而这些污染物通过府河直接排入白洋淀，对淀区内的水质构成严重威胁。实际上府河已多年没有天然径流，全部为上游污水，入淀的安州断面水质连《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）V 类标准都未达到。

1.2 水体富营养化的基本概念及危害

水体富营养化（Eutrophication）是指氮、磷及其它无机盐等营养物质大量输入水库、湖泊、河口、海湾等相对封闭、水流缓慢的水体后，水体

中营养物质增多,引起藻类和其它水生植物大量繁殖,水体透明度和溶解氧下降,水体从生产力水平较低的贫营养状态向生产力较高的富营养状态转化的过程^[3]。水体富营养化可分为自然富营养化和人为富营养化^[4]。自然富营养化主要是由于湖泊等接受其它天然水体输入的氮磷等营养元素以及自身沉积物中磷的大量释放,造成水体中氮磷等营养物质的升高,使得浮游植物,以及以这些植物为食的动物大量繁殖。当这些动植物死亡后,沉积在湖底形成沉积物,残存的动植物残体不断分解耗氧,由此释放出的营养物质又被新的生物体所吸收,通过这种循环实现了营养物质在水体中的天然富集。人为富营养化则是由于近年来工农业发展,使得水体接纳了大量的工农业废水以及生活污水,这些废水中含有的大量氮磷等营养物质使得水体出现富营养化现象^[5-6]。现在人为作用已经成为了富营养化的主要因素,因此加强对人为因素的控制是目前控制水体富营养化的主要手段。

水体出现富营养化现象时主要表现为浮游生物大量繁殖,这种现象在江河、湖泊中称为“水华”,在海洋则称为“赤潮”。当藻类及其它浮游生物迅速繁殖,水体溶解氧量会下降,水质将恶化,水体味觉和嗅觉变坏,鱼类及其它生物大量死亡,甚至会出现人和动物中毒现象^[7]。

富营养化对水库水体有着显著的危害,其可以破坏水产资源。研究表明^[8],富营养化水体中有一种生物神经毒素,它可以使鱼类等水生动物中毒、病变和死亡。另外富营养化污染水源,水中的氮、磷含量增高,形成硝酸盐、亚硝酸盐等对人类身体有害的物质^[9]。总的说来,水体富营养化无论对生物健康还是社会经济发展都有着严重影响^[10]。

1.3 磷的主要赋存形态

1.3.1 水体中磷的存在形式

磷作为大多数湖泊富营养化的限制性元素,越来越成为研究富营养化时所考虑的焦点问题。一般认为当水体中磷浓度在 0.02mg/L 以上时,对水体的富营养化形成明显的促进作用^[11]。磷是影响初级生产力的主要营养物质,在水生生态系统中磷可以以有机磷,溶解性无机磷和不溶性无机磷等多种形式存在。其中溶解性无机磷能被浮游植物直接吸收利用,能有效的影响初级生产力。它的主要存在形式是正磷酸盐离子,根据磷酸盐的电离平衡方程可知,在正常水体 pH 条件下,溶解性磷的主要以 HPO_4^{2-} 形式存在^[12]。在水体中经常发生颗粒固相的磷溶解释放过程和颗粒固相吸附溶解磷的过程。因此水体中磷的实际存在形式较复杂。

水中磷的来源按进入途径可分为内源性磷和外源性磷^[13]，外源性磷主要来源于肥料、农业废弃物、工业废水和城市污水中的含磷化合物等。内源性磷主要包括汇中沉积物释放和生物降解磷。在一定条件下，沉积物中的营养盐可能成为湖泊水库富营养化的主导因子^[14]，同时沉积物中含磷物质的组份形态^[15]也是影响水体富营养化的重要因素，另外，微生物在水体或沉积物营养物质的生物地球化学循环过程中发挥着至关重要的作用^[16-17]。它不仅需要吸收利用水体中的溶解态磷，而且解磷菌可将沉积物中的不溶磷分解成溶解态磷，从而增加水体中的磷含量。

水体中的磷，特别是可溶性正磷酸盐能很快地被藻类等植物吸收，通过食物链逐级传递，生成颗粒有机磷。动、植物死亡后，残体分散，磷又进入循环。进入水体中的磷，有一部分可能直接沉积于深水底泥，从此不参加这一生态循环。磷在水体中的循环存在以下几种形式：其一是年循环；二是完全在富营养层发生的循环；三是在一定条件下溶解性磷同浮游植物或细菌中的磷之间的循环。Taft J.L.假设了四种形态的磷循环模型：图中，DOP表示溶解性有机磷；PP表示颗粒态磷；DIP表示可溶性无机磷；PolyP表示多聚磷酸盐。

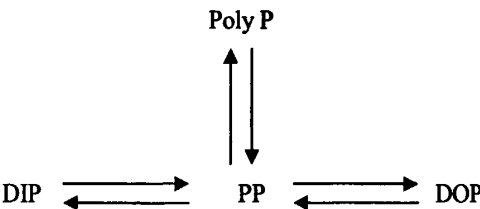


图 1-1 四种形态的磷循环模型

Fig1-1 The circulation model of four forms of phosphorus

1.3.2 磷在沉积物中的主要形态及分级方法

沉积物是自然水域的一个重要组成部分，是水体中磷的一个重要来源。磷通过颗粒物吸附、沉淀、水生生物死亡沉积等方式蓄积在沉积物中，在一定的条件下又可以从沉积物中释放出来，为水生生物的生长提供必要的营养元素，如果磷的释放量高于水体的自净能力，就会造成或加剧水体的富营养化。

沉积物中主要有以下几种组分的磷形态^[18-19]：（1）活性的、松散结合的或可交换的磷组分，这部分磷易于释放并可为水生动植物的生长所利用；（2）铁/铝结合态磷（Fe/Al-P）是指P与沉积物中的铝、铁的氧化物或氢氧化物，如

Fe(OOH)等结合在一起形成的，当沉积物-水界面处在厌氧环境下时，该组分的P可以被OH⁻或其它有机配体所交换，将P释放出来以满足浮游生物生长的需要，因此活性态Fe和Al的氧化物或氢氧化物通常被认为是天然沉积物中吸附P的主要成份；(3) 钙结合态磷是指与自生磷灰石、湖泊沉积碳酸钙以及生物成因的含磷矿物有关的沉积磷存在形态，它可以是天然的，也可以是由岩屑形成的，同时也可能包括与碳酸盐结合的P和少量可酸解的有机态P，它是沉积物中较为稳定的P形态，且常常被永久地掩埋入深层沉积物中而难于被藻类等浮游生物所利用；(4) 有机磷组分相对更复杂，其主要包括酸提取有机磷（潜在生物有效态）和碱提取有机磷（相对较弱的生物可利用态）^[20]。

磷的分级提取一直是磷形态研究的重点问题，已有很多研究者对沉积物中磷的形态分级提取方法做出了研究，沉积物中不同磷形态的分级分离步骤（表 1-1）源于土壤学中相应的方法。

表 1-1 沉积物分级提取的各种方法^[21-24]

Tab.1-1 Extraction schemes for determining the fractions of sediment phosphorus

方法	提取剂	拟提取部分	缺点
C-J 法 (1957 年)	a.NH ₄ Cl	1.0mol/L 不稳定	NH ₄ F 提
	b.NH ₄ F0.5mol/LpH8.2	性磷 (labile P)	取的
	c.NaOH 0.1mol/L	铝结合态磷 (Al-P)	Fe-P 被
	d.HCl 0.5mol/L	铁结合态磷 (Fe-P)	CaF 重吸
	e.CBD	钙结合态磷 (Ca-P)	附有磷酸
W 法 (1976 年)	a.CBD0.22/1.0/1.0mol/L	可还原水溶性磷	铁沉淀产
	b. NaOH 0.1mol/L	(RSP)	生
	c. HCl 0.5mol/L	非磷灰岩磷 (NAP)	碱质沉积
		磷灰岩磷 (AP)	物中碳酸
H-J 法 (1980 年)	a. NH ₄ Cl 1.0mol/L	不稳定性磷 (labile P)	盐重吸
	b. NaOH 0.1mol/L		附, CBD
	c. HCl 0.5mol/L	铁结合态磷 (Fe、Al-P)	溶解部分
			钙磷及有
			机磷
			NH ₄ Cl 溶
			解少量
			Fe、Al-P

P 法 (1985 年)	a. BD 0.11mol/L	钙结合态磷 (Ca-P)	
	b. NaOH 1.0mol/L	可还原水溶性磷 (RSP)	碱质沉积物中碳酸
	c. HCl 0.5mol/L	铁结合态磷 (Fe、Al-P)	盐重吸附
	d. NaOH 1.0mol/L 85℃	钙结合态磷 (Ca-P)	
G 法 (1990 年)		惰态磷 (Refractory P)	
	a. 0.021mol/L Ca-NTA/0.0451 Na ₂ S (Tris 缓冲液 pH=8)	铁结合态磷 (Fe-P)	碱质沉积物中碳酸
	b. 0.05mol/L Na ₂ -EDTA/pH8	钙结合态磷 (Ca-P)	盐重吸附
R 法 (1992 年)	a. 1mol/L MgCl/pH8	可交换磷 (exchangeable P)	提取率不太好
	b. CBD 0.3/1.0/0.144mol/L	碳酸氟磷灰岩磷 (CFAP)	
	c. 1.0 mol/L NaCA/NaHCO ₃ /pH=4	氟磷灰岩磷、钙磷 (FAP、Ca-P)	
	d. HCl 1.0mol/L	氟磷灰岩磷 (FAP)	
	e. 550℃ 1.0mol/L HCl	灰化有机磷 (org-P)	
G 法 (1996 年)	a. 0.05mol/L Ca-EDTA+1% Na ₂ S ₂ O ₄	铁结合态磷 (Fe-P)	
		钙结合态磷 (Ca-P)	
	b. 0.1mol/L Na ₂ -EDTA/pH=4.5	酸可溶性有机磷 (ASOP)	
	c. 0.05 mol/L H ₂ SO ₄		
	d. 2.0 mol/L NaOH 90℃	残余有机磷 (ROP)	
	a. 0.5M NaHCO ₃ (pH 8.5)	活性有机磷	
	b. 1.0M NaOH	中等活性有机磷	
	c. 0.5M NaOH	中等稳定性有机磷	
有机磷分级	d. HCl 酸化到 pH1~1.8	稳定性有机磷	

尽管沉积物中各种磷形态的分级提取方法一直备受关注,且各种磷形态的提取方法也得到了较快的发展,但是目前常用的是淡水沉积物磷形态连续提取的 SMT^[25]协议的方法,该方法是欧洲标准测试测量组织,通过选对用于湖泊沉积物形态研究中四种最广泛被接受的方法 (Williams、Hieltjes-Lijklema、

Golterman、Ruttenburg) 进行比较研究, 在改进的 Williams 的基础上, 最终形成的。该方法在与已有方法比较的基础上并在专家组实验室联合研究的基础上得到了改进和发展。

1.4 解磷菌的研究进展

人们从 20 世纪初开始注意到微生物与土壤磷之间的关系。Sackett (1908)^[26]从土壤中筛选出 50 株细菌, 其中 36 株在平板上形成了肉眼可见的溶磷圈。1948 年 Gerretsen 发现在施有不溶性磷肥的土壤中接种微生物后, 能促进了植物的生长, 增加其对磷的吸收。通过分离出这些微生物, 发现这些微生物可帮助磷矿粉的溶解^[27]。从此, 关于解磷菌的报道越来越多。

具有解磷作用的微生物种类很多, 也比较复杂。有人根据解磷菌分解底物的不同将它们划分为有机溶磷菌和无机溶磷菌, 实际上很难将它们区分开来。目前报道具有解磷作用的微生物解磷细菌种类主要有芽孢杆菌 (Bacillus)、假单胞杆菌 (Pseudomonas)、欧文氏菌 (Erwinia)、土壤杆菌 (Agrobacterium)、沙雷氏菌 (Serratia)、黄杆菌 (Flavobacterium)、肠细菌 (Enterbacter)、微球菌 (Micrococcus)、固氮菌 (Azotobacter)、根瘤菌 (Bradyrhizobium)、沙门氏菌 (Salmonella)、色杆菌 (Clromobacterium)、产碱菌 (Alcaligenes)、节细菌 (Arthrobacter)、硫杆菌 (Thiobacillus)、埃希氏菌 (Escherichia); 解磷真菌类有青霉菌 (Penicillium)、曲霉菌 (Aspergillus)、根霉 (Rhizopus)、镰刀菌 (Fusarium)、小菌核菌 (Sclerotium); 放线菌有链霉菌 (Streptomyces); AM 菌根菌。

1.5 水中磷吸附及其主要影响因素

近年来, 随着水体富营养化问题变得越来越严重。如何控制并采取有效措施去除水体中的磷显得日益重要。目前国内外常用的除磷方法主要有沉淀法、生物除磷、吸附法等^[28]。沉淀法主要是通过向含磷废水中投加化学试剂, 使水中的磷酸根离子生成难溶的磷酸盐, 然后经过分离, 使磷从水体中去除。沉淀法使用的化学沉淀剂一般是铁盐、亚铁盐、铝盐、石灰和镁盐等。沉淀法除磷效率高, 出水的水质一般能达到一级要求, 在一些发达国家得到了广泛的应用。美国的 South Shore 和 Jones Island 污水处理厂、挪威的 Oslo West 污水处理厂以及瑞典的污水处理厂大多是采用沉淀

法除磷。但从运行情况来看,沉淀法运行成本高,后处理困难,且容易引入其它离子造成污染等,这些因素也制约了沉淀法的进一步发展;生物除磷法是通过除磷微生物过量摄取废水中的磷,以聚磷酸盐的形式积累于细胞内,然后作为剩余污泥排出。生物法除磷具有经济、污染小等优点,但是生物法亦存在反应速度慢、处理高浓度含磷废水难以实现水质达标^[29]、易产生生物污染等缺陷。

吸附法是应用对磷有吸附作用的材料对水体中的磷进行吸附,以达到除磷的目的。吸附除磷法以其设备简单、原料来源广泛、低运行成本等优势,被认为是高效的、普遍适用的水体除磷方法^[30]。吸附法的关键在于吸附剂的选择,目前常用的材料有沸石、硅藻土、蒙脱石、膨润土等天然矿物以及粉煤灰、钢渣等工业废弃物。阎存仙等^[31]在实验室以上海某电厂的粉煤灰作为吸附剂对模拟含磷废水进行除磷研究,发现当磷浓度为 50~120 mg/L 时,粉煤灰对磷的去除率达到 99 %以上。黄玲采^[32]利用首钢炼钢厂的炼钢炉渣作为吸附剂,研究了其对磷的吸附性能,结果表明炉渣对磷有很好的去除效果,在生活污水的含磷浓度范围内,其除磷率可达到 97%以上。

虽然很多天然吸附剂对磷具有很好的吸附效果,但其一般只适用于含磷浓度较低的水体。随着对吸附剂吸附除磷机理的深入研究,越来越多研究者致力于高吸附性能材料的开发,或者对现有吸附材料进行改性以提高其吸附能力。不同吸附材料的物理化学属性是影响除磷的一个重要因素,主要包括比表面积、孔隙率、粒径分布、形态结构等^[33-34]。一般情况下,吸附材料的比表面积和孔隙率越大,吸附容量就越大。所以通过酸碱的腐蚀作用增大吸附剂的比表面积和孔径是提高吸附剂除磷能力的一个重要手段。另外吸附剂的化学结构和组成也是影响吸附性能的一个重要因素,其中决定除磷能力的关键因素在于吸附材料中钙、镁、铝、铁等金属氧化物的含量。Michael J Baker 等^[35]认为,金属氧化物的表面是很重要的 PO_4^{3-} 吸附位。根据配位体吸附理论, PO_4^{3-} 可以同氧化物表面的配位基(-OH 或 $-\text{OH}_2$) 进行交换而被吸持。因此增加吸附材料表面铁铝等金属氧化物的含量也是提高其吸附除磷能力的一种重要改性方法。

影响吸附剂对磷吸附效果的影响因素很多,主要包括以下几个方面:

(1) 水体 pH 值的影响。众多的研究表明, pH 值是影响吸附剂除磷效果的关键因素。研究表明水体的 pH 值能够影响一些吸附剂表面的 ζ 电位,而表面 ζ 电位的增大可以促进吸附剂对磷的吸附^[36]。同时研究表明 PH 值能够影响吸附剂表面 Fe、Al 等的溶出以及磷在水体中的存在形式等,这些都会对磷的吸附

效果产生一定的影响。(2) 温度的影响。温度能够影响离子扩散速率, 从而影响 P 的吸附活性, 因此温度也是影响吸附剂对磷吸附效果的重要因素。(3) 水体中其它离子的影响。水体中含有与磷共存离子, 如 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等, 这些离子能够影响水体的离子强度, 同时也可能和磷竞争吸附点位, 从而对磷的吸附造成影响。(4) 低分子量有机酸的影响。低分子量有机酸主要来源于有机质分解、植物根系分泌及微生物分泌, 是一种高活性的有机阴离子, 在自然界有机酸的浓度一般较低^[37-38], 但是在一些特殊的条件下, 有机酸可能会因富集作用而在环境中存在较高的浓度。Staunton S. and Leprince F 研究发现低分子量有机酸会在一定程度上促使土壤中磷的溶解。Li J.Y.^[39] 研究表明低分子量有机酸会不同程度地增加可变电荷土壤交换性铝的量。

(5) 溶解性有机质 DOM 的影响。DOM 是陆地生态系统和水生生态系统中重要且很活跃的组分之一。不但影响环境特性, 而且也影响磷等营养物质的有效性^[40]。相关研究表明, DOM 对吸附剂吸附磷的影响, 可能有两方面的原因, 其一可能 DOM 能够改变吸附剂表面的 PH 值。土壤中 DOM 通过与土壤表面羟基发生交换^[41], 进而对土壤 PH 值产生一定的缓冲作用, 而 PH 值的变化对磷吸附具有较大的影响; 其二是 DOM 的存在可能占据沉积物表面吸附磷的部分有效位点。另外, 一些研究表明, 土壤对 DOM 的吸附可以提高土壤的有机质含量^[42], 还可以改变土壤表面的电荷特征^[43], 进而影响对磷的吸附, 产生这一结果可能与 DOM 与磷的络合和螯合等作用有关。

第二章 府河主要理化性质及磷浓度形态分布特征

2.1 材料和方法

2.1.1 样品的采集

2.1.1.1 采样点的布设

根据历史资料及河流位置，在北淀区内的烧车淀及府河入淀前的河段上布设七个监测断面（表 2-1、图 2-1）。府河上，设有 6 个监测断面，其中包括上游的焦庄（1）、黄花沟（2）；中游的望亭（3）、李庄（4）；下游的安州（5）、安新（6）。其中，烧车淀（7）采样点作为背景对照点。

表 2-1 采样点设置图

Table 2-1 The sampling sites

序号	地点	GPS 数据/国控断面	水深/m
1	焦庄	N38°50'35.3"; E115°31'59.5"	0.2
2	黄花沟/南孙村	N38°50'18.5"; E115°35'30.7"	0.2
3	望亭桥	N38°49'41.0"; E115°39'24.3"	0.3
4	李庄桥	N38°53'6.20"; E115°46'6.6"	0.5
5	安州	N38°50'4.90"; E115°49'7.6"	1.0
6	安新大桥	N38°54'16"; E115°55'22"	1.1
7	烧车淀	N38°56'22.3"; E116°00'00"	0.8

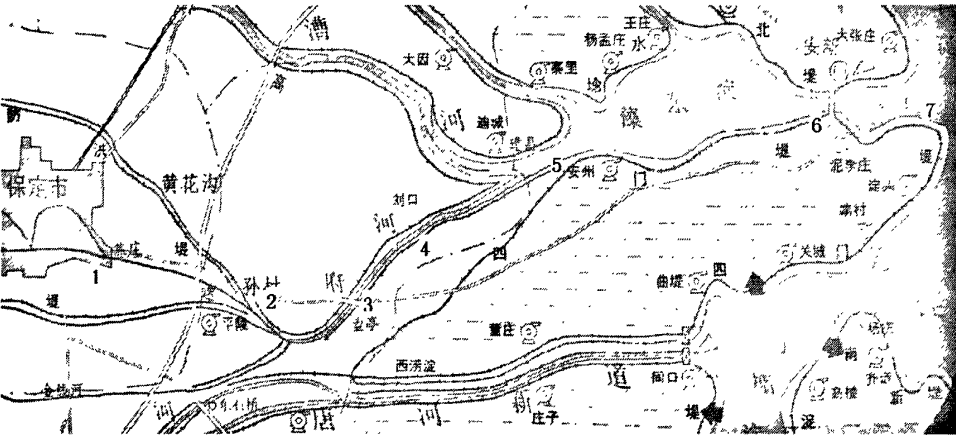


图 2-1 采样点位置图

Fig 2-1 The sampling sites

2.1.1.2 采样时间

分别于 2010 年 3 月、4 月、5 月、6 月、7 月、8 月、9 月、10 月采集水样 8 次。

2.1.1.3 采样对象及原则:

- (1) 府河沿线水样及沉积物样品。
- (2) 由于各处水深不超过 1 m, 根据 《水和废水监测分析方法 (第四版) 》取距水面 10-15 cm 以下的水样
- (3) 沉积物采集水面下 10 cm 左右的泥样。

2.1.1.4 采样流程

- (1) 到达采样点后, 确定采样区域 GPS 坐标并对照。
- (2) 水样采集点应远离航道, 水深至少为 0.5 米, 避免样品混浊, 确定准确采样区域并记录水深。
- (3) 采集水样时, 务必避免将底部泥沙扰动, 用采水器采集水面下 10-15 cm 水样。采样完毕, 应将采样瓶编号, 并贴上标签, 作好采样记录。
- (4) 采集沉积物样品
- (5) 采样结束后, 检查现场记录与样品标签, 确定无遗漏后, 将所有样品均放入 0-4 °C 的冷藏箱中保存, 回到驻地后, 冷藏保存。

2.1.2 分析方法

2.1.2.1 水体理化指标及磷的测定

水体中的 DO 用溶氧仪测定; 水体中磷的测定方法根据 《水和废水监测分析方法 (第四版) 》中的方法。水中磷的测定, 通常按其存在的形式, 而分别测定总磷、溶解性正磷酸盐和总溶解性磷, 下图为测定流程。

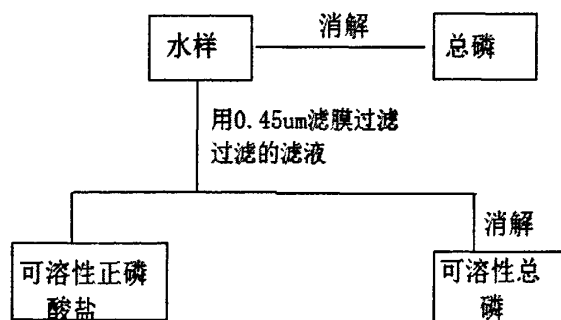


图 2-2 测定水中各种磷的流程图

Fig 2-2 The flow chart of determination various phosphorus

其具体步骤为^[44]

(1) 水样预处理：采用过硫酸钾消解法进行消解：吸取 25 ml 混匀水样(必要时，酌情少取水样，并加水至 25 ml，使含磷量不超过 30 μg)于 50 ml 具塞刻度管中，加过硫酸钾溶液 4 ml，加塞后管口包一小块纱布并用线扎紧以免加热时玻璃塞冲出。将具塞刻度管放在大烧杯中，置于高压蒸汽消毒器或压力锅中加热，调节温度为 121 °C 使保持 30 min 后，停止加热，待压力表指针降至零后，取出放冷。

(2) 钼锑抗分光光度法：取数支 50 ml 具塞比色管，分别加入磷酸盐标准使用液 0、0.5、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0 加水至 50 ml。向比色管中加入 10% 抗坏血酸溶液 1 ml 并混匀，30s 后加 2ml 钼酸盐溶液充分混匀，放置 15 min。用 10 mm 的比色皿，于 700 nm 波长处测量吸光度。

(3) 样品测定：分取适量水样(使含磷量不超过 30μg)用无氨水稀释至标线。按以上绘制标准曲线的步骤进行显色和测量。减去空白试验的吸光度，并从校准曲线上查出含磷量。

(4) 计算水体中磷的含量按如下公式计算

$$\text{磷酸盐 (P, mg/L)} = \frac{m}{v}$$

式中 m 是由校准曲线查得的磷的含量 (μg)；v 是水样体积 (mL)。

(5) 溶解性正磷酸盐和溶解性总磷按图 2-1 上的流程进行处理，其测量与计算的过程与总磷的相同。

2.1.2.2 沉积物中磷的测定方法：

沉积物中的磷采取 SMT^[45]法分级提取和分析测定，该程序操作上含有三个独立的提取步骤：其一，用 1 mol/L NaOH 提取沉积物，接着用 3.5 mol/L HCl 酸化水解上一步中的提取液可得与铝铁结合的磷；用 1 mol/L HCl 提取上一步残渣中的磷，可得钙结合态磷 (Ca-P)；其二，用 1 mol/L HCl 提取可得无机磷 (IP)，残渣经过 450 °C 灼烧处理以分解有机质，并用 1 mol/L HCl 提取原本与有机质结合的磷 (OP)；另外，沉积物总磷含量 (TP) 是经 450 °C 灼烧后，用 3.5 mol/L HCl 提取后测定而得。其流程如图 2-3 所示：

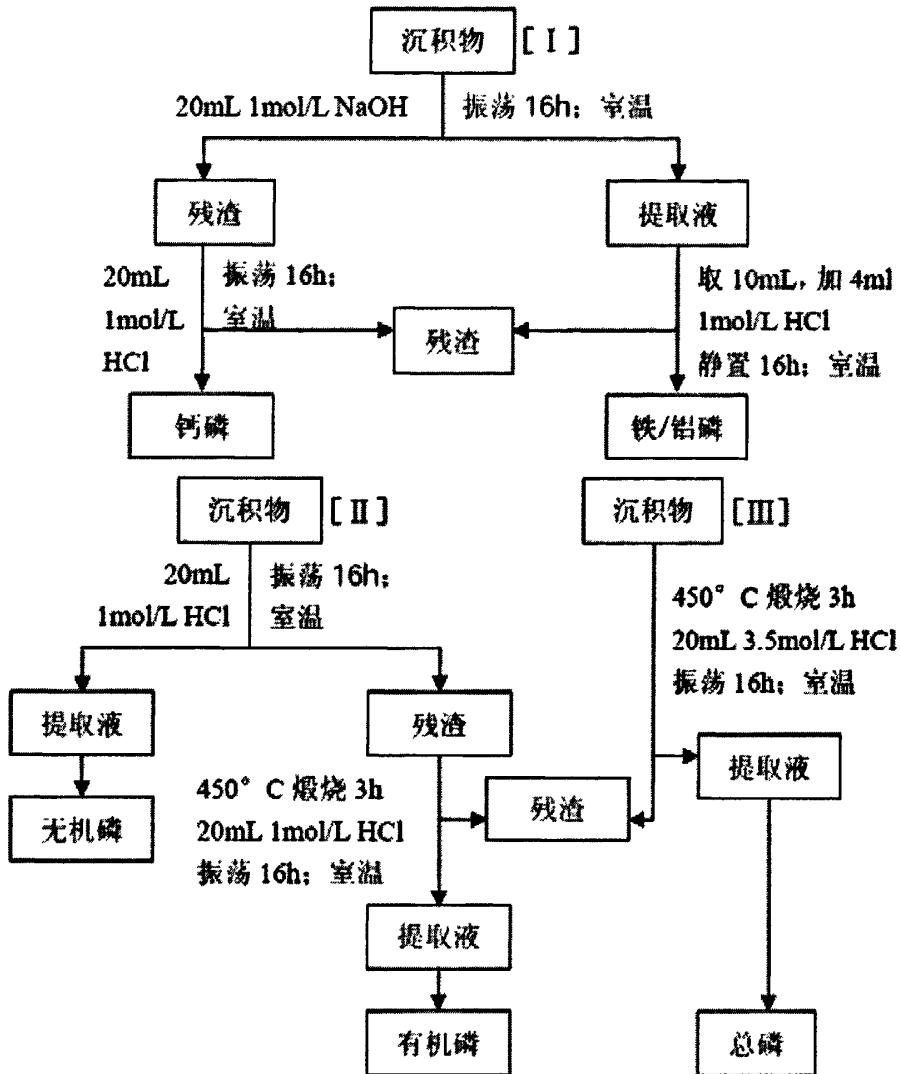


图 2-3 沉积物中磷提取的 SMT 方法的步骤

Fig 2-3 The steps of SMT method for extraction phosphorus in sediments

2.1.2.3 沉积物中 DOM 的提取

取沉积物样品，以1:2比例加入去离子水，室内使用恒温振荡器振荡24h；取上部液体，装入50 mL离心管，用离心机对沉积物样品离心分离20~30 min，转速8000 r/min，倾出水后立即用装有0.45 μm 玻璃纤维滤膜的循环水式真空泵进行抽滤（根据实际情况也可注射过滤），玻璃纤维滤膜先于450°C灼烧5 h。将提取的样品装入已烘干的棕色玻璃瓶（先经1 mol/L HCl浸泡过夜，洗净后置于马弗炉中450°C灼烧5h）内冷冻保存于4 °C冰箱里，供后续仪器分析使用。（实验用化学试

剂均为分析纯。配制溶剂等所有实验用水均为Milli-Q超纯水)

2.1.2.4 DOM 的荧光光谱测定及紫外可见光光谱

DOM的荧光光谱采用Fluorolog-Tau-3荧光光谱仪, 激发光源为150W氙弧灯; PMT电压为700 V; 激发光带通为5 nm, 发射光带通为10 nm; 响应时间为自动; 扫描速度为1200 nm/min, 扫描光谱进行仪器自动校正; 激发光波长335 nm, 发射波长为450-600 nm。

DOM的紫外可见光光谱分析采用U-3010紫外分光光度计, 以去离子水做基线, 190-900 nm全波长扫描, 以1 nm为步长, 中速扫描。样品在装入0.4 cm石英荧光样品池室温测定。空白为去离子水。

2.1.2.5 DOM 的三维荧光光谱测定

激发光源为150W氙弧灯; PMT电压为700 V; 激发光带通为5nm, 发射光带通为10 nm; 响应时间为自动; 扫描速度为1200 nm/min, 扫描光谱进行仪器自动校正; 激发光波长为200-450 nm, 发射波长为250-500 nm。样品在装入1 cm石英荧光样品池测定前保持温度恒定(恒温水浴20℃)。试验空白为Milli-Q超纯水。

2.2 结果与讨论

2.2.1 府河水体 DO 和 TOC 的时空分布特征

溶解氧对水中生物的生存、生长和发育相当重要, 与生物活动有密切的联系。溶解氧含量的变化是衡量水体初级生产力高低的一个重要标志, 同时也可以直接反应水体污染程度。

水中溶解氧含量受到两种作用的影响: 一种是使溶解氧下降的耗氧作用, 包括好氧有机物的降解作用, 生物的呼吸作用等; 另一种是使溶解氧增加的复氧作用, 主要包括空气中氧的溶解, 水生植物的光合作用等。这两种作用的相互消长, 使水中溶解氧含量呈现出时空变化。当污染物降解的耗氧速率大于空气中氧与水体之间氧的交换速率时, 水体中溶解氧含量将会逐渐降低并趋近于零, 这时厌氧微生物开始大量繁殖, 致使水质恶化。而当污染物降解的耗氧速率小于空气中氧与水体之间氧的交换速率时, 水体中溶解氧含量会增加, 有利于好氧微生物的繁殖, 使得在好氧微生物参与下的氧化分解作用极为活跃, 水中污染物的降解速率加快, 有利于水体的净化。这种作用在水体自净化过程中的贡献仅次于物理作用。

水体中的有机污染物质来源于天然有机污染物质及其产物以及化学工业迅

速发展带来的各种有机污染物质。有机污染物质根据其对环境的影响和污染危害可分为易被生物降解的耗氧有机污染物质(多为碳氢化合物、蛋白质、脂肪等)与难降解的有机污染物(酚、苯、多环芳烃等)。而 TOC 是反应水体有机污染的一个重要指标。水体中 TOC 含量越高,表明其有机污染越严重。其与水体中 DO 含量有很大的关系,一般的 TOC 含量高会增加水体降解有机物的负荷,使得水体中的 DO 含量降低。

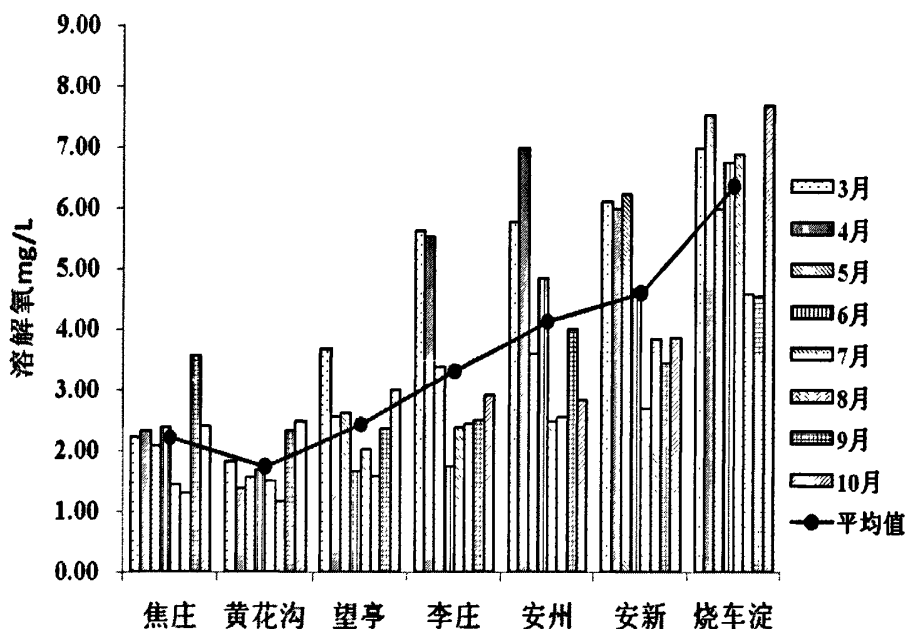


图 2-4 府河各点水体 DO 值沿程变化图

Fig 2-4 The DO distribution of each sampling site

府河水体 DO 值沿程变化趋势如图 2-4 所示。从空间分布来看,府河水体 DO 大体趋势是从府河上游到下游逐渐升高的。焦庄和黄花沟点 DO 含量比较低,平均只有 2 mg/L 和 1.7 mg/L,而白洋淀内的烧车淀处的 DO 浓度达到最高,平均为 6.4 mg/L,这主要是由于焦庄和黄花沟点靠近污水排放口,而且靠近居民区,有大量的工业废水和生活污水的排放,使得这两处水体中耗氧物质含量高,这些物质的降解消耗了大量的氧气。随着下游各点逐渐远离污水排放口,水体的自净使得耗氧物质逐渐减少,DO 的含量也因此逐渐增大。尤其是淀区内的烧车淀处,由于淀区内生长有大量的芦苇等植物以及淀区水体对耗氧物质的稀释作用使得该处的溶解氧含量达到最大。

图 2-5 表明府河水体 TOC 浓度沿程变化趋势。从图中可以看出府河水体中的 TOC 并不很高,焦庄点 TOC 含量在 3 月份达到最高值,为 90 mg/L,其余各取样点 TOC 含量均不超过 60 mg/L,可以看出府河水体属于低碳型污染。

TOC 的总趋势同 DO 的变化趋势相反是从上游到下游逐渐降低的,这主要是因为上游水体中有大量的废水排入,使得水体中的有机物污染物的含量较高,而随着下游各点逐渐远离排污口以及水体中 DO 含量的升高,使得水中有机物的分解加快,从而降低了水体的 TOC 含量。

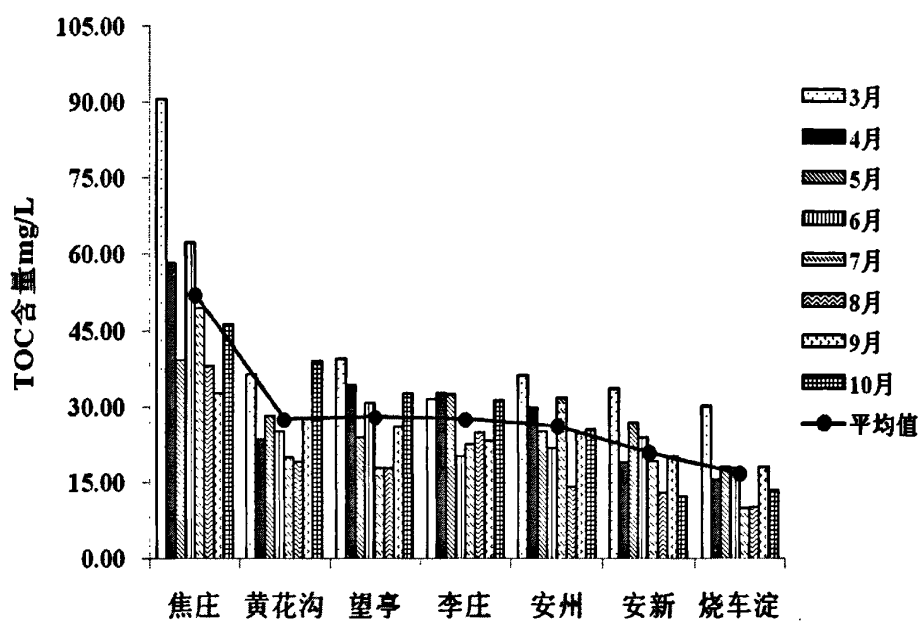


图 2-5 府河各点水体中 TOC 的沿程变化图
Figure 2-5 The TOC distribution of each sampling site

2.2.2 溶解性有机质分析

(1) DOM 的荧光指数

荧光指数定义为激发波长 $Ex=370\text{ nm}$ 时, 荧光发射光谱在 450 nm 与 500 nm 处的强度比值。Meknight提出, 陆源DOM和生物来源DOM两个端源 $f_{450/500}$ 值分别为1.4和1.9^[53-54], 并且pH对 $f_{450/500}$ 值的测定影响不大。 $f_{450/500}$ 与富里酸芳香性之间具有负相关关系, 较低的 $f_{450/500}$ 值揭示了沉积物间隙水中的腐殖类物质芳香性比较强, 含有较多的苯环结构, 这与陆源输入DOM中含有大量木质素类结构的物质相一致。

表 2-2. 府河各点处的荧光指数

Table 2-2. The fluorescent index of each sampling site					
地点	望亭	黄花沟	安新	焦庄	安州
$f_{450/500}$	1.71	1.73	1.90	1.72	1.73

府河沉积物中 DOM 的荧光指数大多在 1.7 左右, 只有安新处达到 1.9, 说明该处的 DOM 来源表现为较强的生物来源, 这可能是因为在安新采样点周围生长有大量的芦苇等水生植物, 而这些水生植物的凋落物及根系的分泌物成为了 DOM 的主要来源。其它各点荧光指数在 1.4-1.9 之间, 说明府河其它各点沉积物中的 DOM 的来源介于陆源和生物来源两种来源之间。

(2) DOM 的荧光发射光谱图

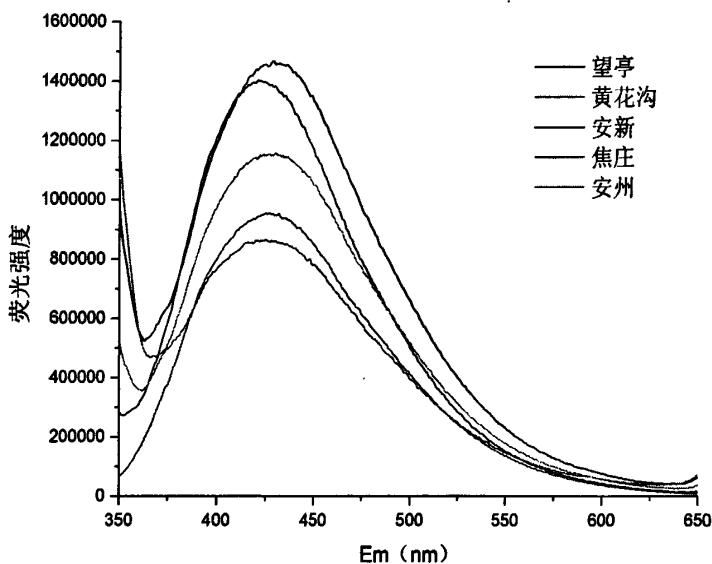


图 2-6. 府河各点 DOM 在 $Ex=335nm$ 下的荧光光谱

Fig 2-6. The fluorescent in $Ex=335nm$ of each sampling site

从图2-6上可以看出, 府河各处沉积物中的DOM荧光发射光谱峰值范围为 420-450 nm, 较宽且无明显特征, 表明DOM中荧光基团组成较复杂, 并且这种荧光特性主要是由于DOM样品中含有未饱和的羧基和羰基所引起。另外, 不同DOM发射峰强度呈现出一定差别, 强度的大小也反映了各点DOM中荧光物质含量的大小关系。其荧光物质含量的大小关系为望亭>安新>安州>黄花沟>焦庄。

(3) 紫外可见光谱分析

表 2-3. 府河各点 DOM 中的 TOC 含量

Table 2-3. The content of TOC in DOM of each sampling site

	望亭	焦庄	安州	安新	黄花沟
TOC (mg/L)	5.307	4.022	3.724	3.173	2.850

从表中可以看出望亭处DOM中的TOC的含量较高, 各点处DOM中的TOC的大小关系望亭>焦庄>安州>安新>黄花沟, 其变化趋势同下图各点在254 nm处

的吸光度 UV_{254} 的大小变化相一致。这主要是因为DOM中某些有机物在254nm处有强烈的吸收,因此 UV_{254} 是衡量水中有机物的重要参数,可用于表征水中的溶解有机碳。

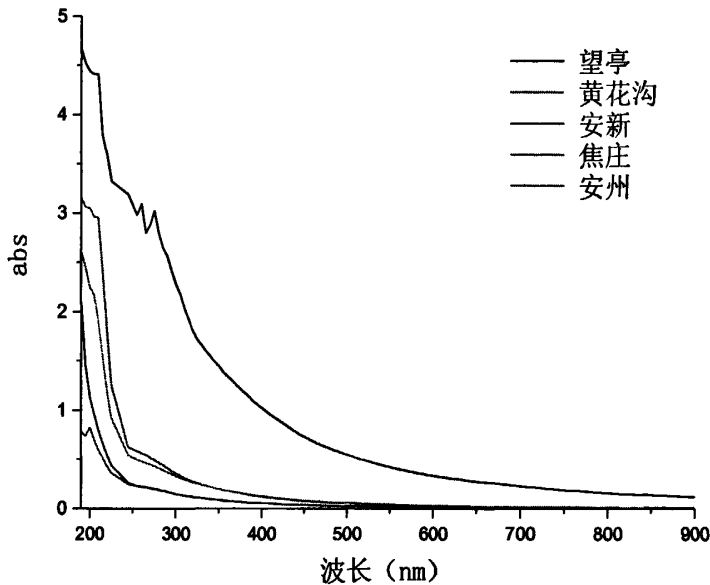


图2-7. 府河各点DOM的紫外可见光光谱图

Fig 2-7. The UV-VIS spectra of DOM in each sampling site

图2-7表示了府河几个采样点沉积物中DOM的紫外可见光光谱,从图中可以看出不同采样点处DOM的紫外可见光光谱均为无特征吸收峰的光谱曲线,其在254-280 nm之间的紫外区有明显的吸收,且它们光谱曲线的吸收值均随波长的增加而降低。

由于腐殖质类物质含有大量共轭双键和各种含O、N元素的官能团,这些官能团中存在具有低能量的“p”或“ π ”键电子跃迁,导致腐殖质在紫外区和可见区有明显吸收^[55-56]。但由于腐殖质中多种官能团的吸收峰的相互叠加和影响,导致腐殖质在整个紫外可见区中(190-800 nm),没有明显的特征吸收峰出现。而其在254-280 nm之间的紫外区有明显的吸收,光谱曲线随波长的变化主要是因为不同官能团在紫外和可见光区的吸光度不同造成的。天然有机物的芳香C=C、酮类羰基C=O结构和其他助色基团(如C-OH和胺基等官能团)均在254-280 nm的紫外区有明显吸收。在这些官能团中,芳香C=C结构在可见区有比较明显的吸收;酮类C=O结构在可见区的吸收较弱;助色官能团本身在可见区并没有吸收,但它的存在可增强其他官能团在可见区的吸收强度。天然有机物在波长为265和465 nm处吸收强度的比值,可作为其官能团相对含量的代表参数。根据Chen^[57]等人的

研究：低的 E_{265}/E_{465} 表示有机物中含有较多的C=C结构；反之，则表示有机物中含有较多的酮类C=O结构或助色官能团。根据表2-4数据分析可推断，府河沉积物DOM中芳香C=C结构与C=O官能团（或助色官能团）含量比例的大小排序为：望亭>黄花沟>安州>安新>焦庄。

天然有机物在波长为 465 和 665 nm 处吸收强度的比值 (E_{465}/E_{665})，可作为腐殖质分子量相对大小的替代参数^[57]。研究者认为高的 E_{465}/E_{665} 比值代表该腐殖质的分子量较小，反之，则说明其具有较高的分子量。由表 2-4 可知各点沉积物中 DOM 的相对分子量大小关系为：望亭>黄花沟>安新>焦庄>安州。

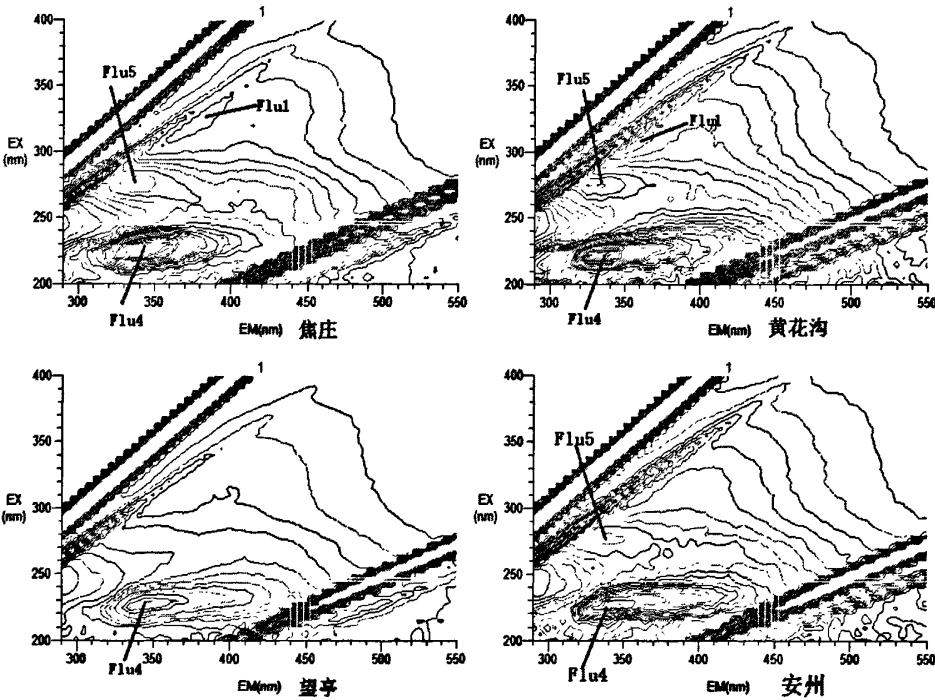
表 2-4.府河各点 DOM 的 E_{265}/E_{465} 和 E_{465}/E_{665} 值

Table 2-4. The ratio E_{265}/E_{465} and E_{465}/E_{665} of DOM in each sampling site

参数	望亭	黄花沟	安新	焦庄	安州
E_{265}/E_{465}	4.41	6.11	6.22	7.71	6.21
E_{465}/E_{665}	2.56	2.68	3.02	3.14	3.26

(4) 三维荧光分析

三维光谱图中荧光峰的位置可定性指示荧光物质的类型和性质，天然环境和污水中各种溶解性有机物的 Ex/Em 荧光峰所代表的特征物质类型如表 2-5 所示。而其荧光强度则可定量指示它们的相对浓度大小。对府河各采样点沉积物中的 DOM 进行三维荧光光谱测定，得到三维荧光光谱等高线图。



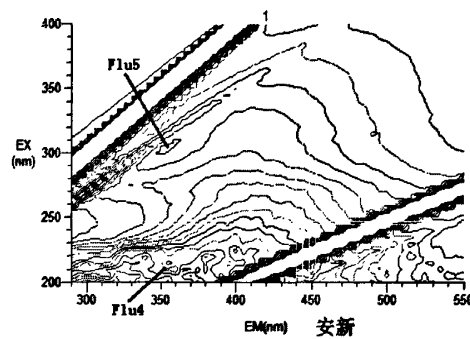


图 2-8. 府河各点处 DOM 的三维荧光光谱图

Fig 2-8 The EEMs of DOM in each sampling site

从图 2-8 可以看出，府河各点处 DOM 的荧光物质主要由腐殖酸类腐殖质 Flu1 和色氨酸类芳香族蛋白质 Flu4 以及溶解性微生物代谢产物 Flu5 组成，其中望亭处仅检测到 Flu4，而安新处在 Ex 低发射区（200-250nm）的荧光物质较为复杂。而从检测的结果看腐殖酸类腐殖质和溶解性微生物代谢产物的强度基本趋于稳定，而色氨酸类芳香族蛋白质在望亭和焦庄处有较高的强度，类蛋白质是城市水体的主要污染物之一，其来源主要是生活中的洗涤水、食品残余物和排泄物等。望亭和焦庄处的类蛋白质强度较大说明两处的生活污水排放较多。

表2-5. 荧光峰所代表的物质类型

Table 2-5. The different material types in different fluorescence

	荧光峰（Ex/Em）		物质类型
	Ex（nm）	Em（nm）	
Flu 1	250~400	380~540	腐殖酸类腐殖质
Flu 2	200~250	380~540	富里酸类腐殖质
Flu 3	200~250	280~330	酪氨酸类芳香族蛋白质
Flu 4	200~250	330~380	色氨酸类芳香族蛋白质
Flu 5	250~340	280~380	溶解性微生物代谢产物

2.2.3 水体中磷元素的时空分析

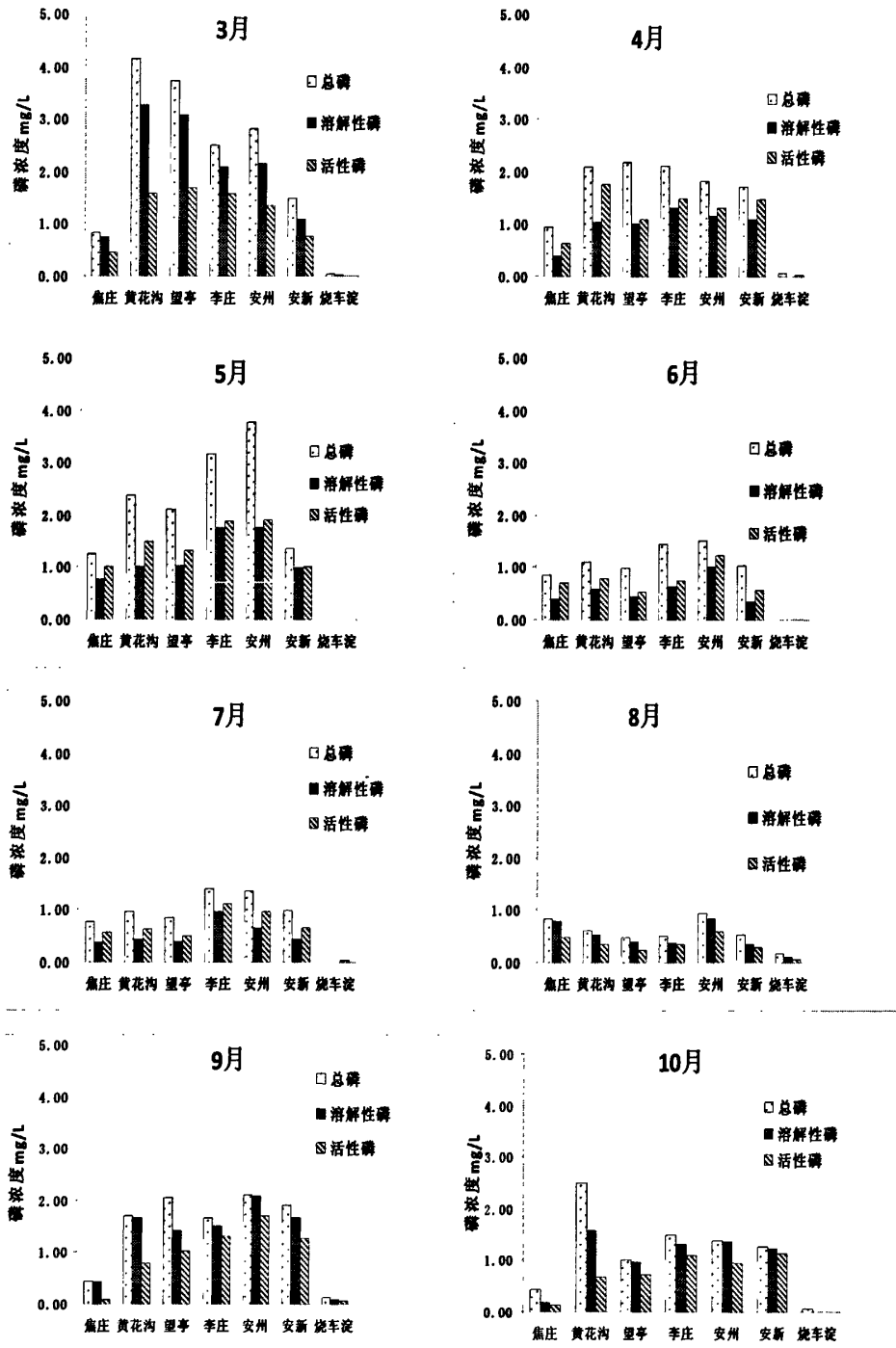


图 2-9.府河水体不同形态 P 分布图

Fig 2-9 Distribution of different phosphorus forms in the Fu River

从图 2-9 中可以看出, 府河水体中总磷的浓度为 0.83-4.14 mg/L, 污染严重超标, 属于劣V类水体。3-5 月府河各点水体中各种形态的磷的含量比较高, 而 6-8 月份各种形态磷的含量较 3-5 月份有了明显的下降, 9、10 月份各形态磷含

量又有所回升,且淀区内的烧车淀处的各种形态磷的含量较低,其浓度保持在 0.1 mg/L 以下。这主要是因为3-5月份属于府河的枯水季,府河水量较小,而污染的排放并未减少,使得水体中磷浓度相对较高。同时3-5月份温度较低,各点处的植被较少,动植物生长对磷的需求量较低也是造成水体中磷含量较高的原因。随着6-8月份府河流域进入丰水季,府河的水量增大,其对水体中磷的稀释作用明显增强,同时随着气温的回升,微生物及植物的生长对磷的需求量增大,使得水体中的磷有所下降。9、10月份为府河流域平水季,降水逐渐减少,水体的稀释作用逐渐不明显,使得水体中磷的浓度又有所回升。烧车淀处于白洋淀淀区内,白洋淀的总体水量相当大,其对磷的稀释作用十分明显,因此烧车淀处的磷含量是比较低的。

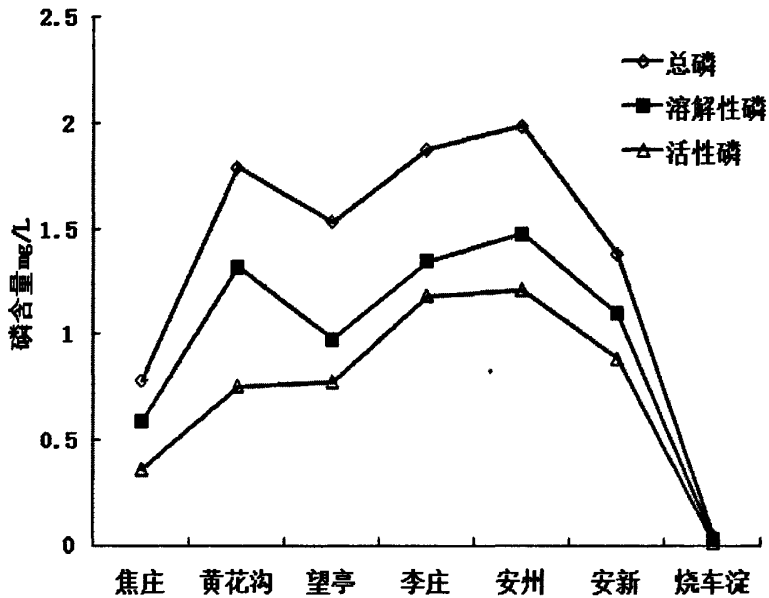


图 2-10. 府河水体不同形态 P 月均值沿程分布图

Figure 2-10 Distribution of different phosphorus forms along the Fu River

图 2-10 表明府河水体不同形态的磷沿程分布情况,可以看出不同形态的磷的变化规律是一致的,除在望亭处有一定的下降外,其总体趋势是先从上游到中游逐渐升高,到安州处达到最高,其后逐渐降低。造成这种趋势的原因可能是焦庄处水生藻类较多,这些藻类的生长繁殖吸收了大量的磷,而望亭处的下降可能是由于望亭采样点远离生活区,生活污水的排放较少造成的;李庄、安州的磷含量的升高可能是由于附近居民向府河中排放的生活污水造成的;而随着府河逐渐流入淀区,府河的水量逐渐增大,磷的含量得到的稀释,因此磷的含量有所下降。府河水体不同形态的磷浓度明显高于淀区内浓度,因此,河流所携带的 P 输入对淀区水体会造成一定的威胁。

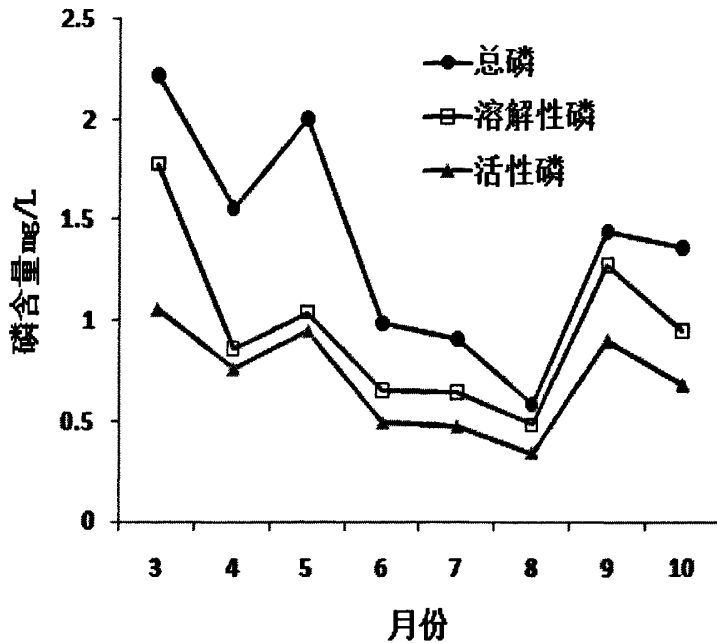


图 2-11 府河水体不同形态 P 均值时间分布图

Fig 2-11 Distribution of different phosphorus forms in different month

图 2-11 表明府河水体总磷、溶解性磷和活性磷随时间的变化趋势，府河水体总磷的浓度在 3 月时为最大值 2.2 mg/L，在 5-8 月逐渐下降到 0.6 mg/L 左右，而后在 9-10 月其浓度攀升到 1.5 mg/L 左右。溶解性磷和活性磷的变化趋势同总磷的变化趋势一致。主要原因是因为 3-8 月份府河流域由枯水季进入丰水季，降水量逐渐增大，水体对磷的稀释作用使得水体中磷的浓度逐渐下降，而 9、10 月份府河流域进入平水季，随着降雨量的减小，磷浓度又有所回升。

2.2.4 水体中磷元素的相关性分析

通过 SPSS 软件，采用 pearson 系数分析统计水体中各形态的磷与 DO、TOC 的相关性分析。相关性系数 $|r| > 0.8$ 为高度相关， $0.5 < |r| < 0.8$ 为显著相关， $0.3 < |r| < 0.5$ 为低度相关， $|r| < 0.3$ 为弱相关^[46]。根据表 2-1 结果总磷、溶解性磷和活性磷之间互相高度正相关，说明三种形态磷的变化规律是相似的；溶解氧 DO 与总磷、溶解性磷和活性磷之间有显著的负相关；TOC 与总磷、溶解性磷和活性磷之间为弱相关，说明总有机碳对水体中磷的含量变化影响不大；TOC 与溶解氧 DO 之间有显著的负相关。

水体中磷的来源有两种，一种是外源输入，另一种是沉积物中磷的吸附和释放，一般认为富氧条件促进沉积物对磷的吸附，而缺氧则有利于磷的释放，本调查期间府河水体中磷的外源输入基本是稳定的，所以影响水体中磷浓度水

平主要是沉积物中磷的吸附和释放。而水体中的总有机碳 TOC 含量越高,表明其有机污染越严重,有机物的降解消耗大量的溶解氧,因此造成溶解氧的下降。

表 2-6. 水体中各形态磷及 DO、TOC 的相关矩阵

Table 2-6. The correlation analysis of P and TOC and DO

	水体中总磷	溶解性磷	活性磷	DO	TOC
水体中总磷	1.000				
溶解性磷	.982**	1.000			
活性磷	.984**	.988**	1.000		
DO	-.604	-.501	-.536	1.000	
TOC	-.001	-.035	.001	-.649	1.000

** . 在 .01 水平 (双侧) 上显著相关。

2.2.5 沉积物中磷元素的时空分布

大量研究表明,磷是水体富营养化的主要限定因素^[47]。当外源性磷得到有效控制的情况下,沉积物向水体中释放的内源性磷就成为水体磷负荷的主要来源。通常,沉积物中的磷与其上覆水体之间不断地进行着释放、吸附过程,维持着一种动态平衡。当水体中的磷浓度较高时,这个动态平衡被破坏,沉积物表现出“汇”的特征,对磷进行吸附,使上覆水体中的磷浓度降低;当水体中磷的浓度过低时,沉积物则表现出“源”的特征,向水体中释放磷。

沉积物磷的释放是一个相当复杂的过程,包括吸附解析、分解、配位体交换以及酶水解等一系列作用。而且沉积物中不同形态的磷对内源磷的释放贡献有显著的差异,如 Fe/Al-P 易于向水体中释放,而 Ca-P、有机磷,则不易向水体中释放。一般情况下,磷释放首先进入沉积物的间隙水中,这一步骤通常被认为是释放速率的决定步骤,再逐渐扩散到水土界面,进而向上覆水混合扩散。此外,溶解氧、pH^[48-49]、温度^[50]、水力搅动^[51-52]、水生生物、沉积物组成等主要环境因素也可以促进磷形态相互转化,从而影响沉积物磷的释放强度。

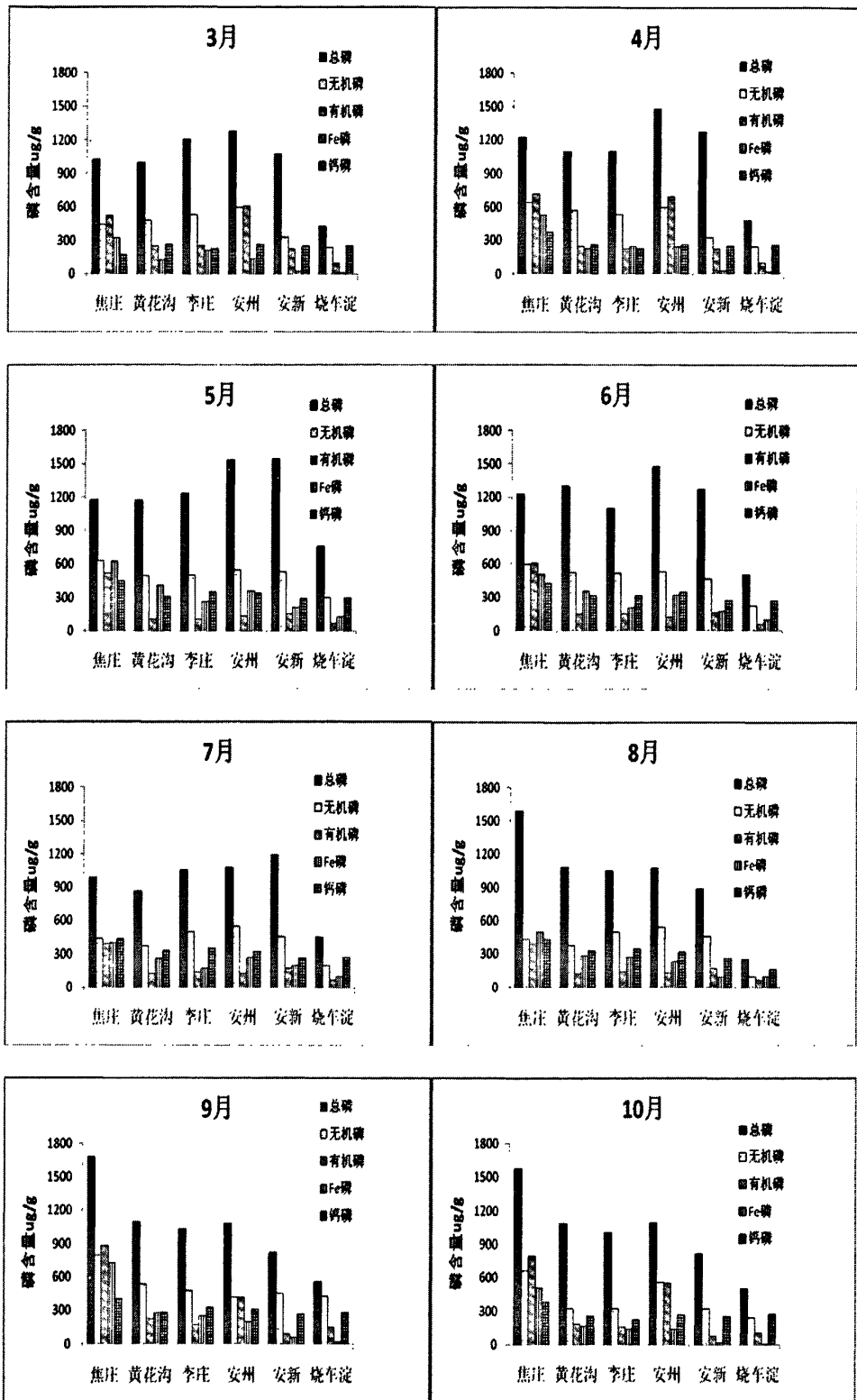


图 2-12 沉积物中各形态磷的变化

Fig 2-12 Distribution of different phosphorus forms in sediment of Fu River

图 2-12 反应了府河各采样点处沉积物中总磷、无机磷、有机磷、Fe/Al-P、Ca-P 在不同月份的分布情况。从图上可以看出沉积物中无机磷的含量一般略高于有机磷的含量，烧车淀处沉积物中各形态磷的含量明显小于其它各点，这主要是因为该点处于白洋淀淀区内，一方面淀区内水体中磷的含量较低，不利于磷在沉积物表面的吸附；另一方面，淀区内水生植物较多，植物的生长需要吸收大量磷，有又利于沉积物中磷的释放。3-5 月份沉积物中的总磷的变化规律相似且含量均比较高，这主要是因为 3-5 月份气温较低，微生物活性下降，水生植物停止生长，这些都使得动植物对磷的需求下降，不利于沉积物中磷的分解和释放。而 6-8 月份时总磷的含量开始有所降低，6 月份时的降低还不是很明显，而 7、8 月份时除焦庄在 8 月份总磷有所升高外，其余均较 3-5 月份有了明显的下降。这主要是因为 6 月份后雨季到来，府河流域进入丰水季，府河水流量增大，对水体中的磷有稀释作用，同时 6-8 月动植物的生长繁殖对磷的需求量加剧，使得水体中磷的含量降低，有利于沉积物中磷的释放。而在焦庄 8-10 月份时的由于水体的污染使得水生植物大量的死亡，这些植物被分解释放大量的磷，有利于沉积物对磷的吸附，因此在 8-10 月份焦庄处沉积物中总磷有一个较大的提高。而 9、10 月份随着降水的减少，水体中的磷逐渐回升，沉积物中的磷有所升高。无机磷和有机磷也有类似的变化趋势。可能是因为无机磷易于向水体中释放。而有机磷的这种变化则可能是因为有机溶磷菌的变化造成的。

钙磷的含量相对比较稳定，其含量在不同月份的变化不大，这主要是因为钙磷是沉积物中较为稳定的 P 形态，且常常被永久地掩埋入深层沉积物中而难于被藻类等浮游生物所利用，因此其含量相对稳定。

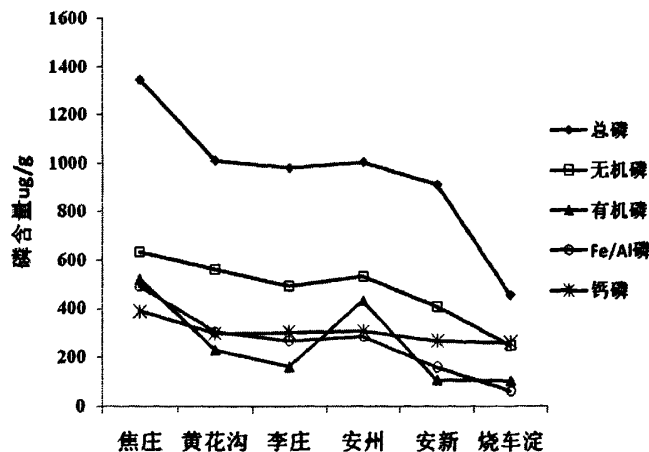


图 2-13 沉积物中不同形态磷的沿程变化趋势

Fig 2-13 Distribution of different phosphorus forms in sediment along the Fu River

图 2-13 表明沉积物中不同形态的磷的变化趋势，总磷的总体趋势是从上游

到下游不断降低的，最高点的焦庄处为 1400 $\mu\text{g/g}$ ，而最低点的烧车淀为 400 $\mu\text{g/g}$ ，无机磷和铁铝磷的变化趋势同总磷的变化趋势相似，均是从上游到下游逐渐降低的。有机磷也有类似的规律，但是其含量在安州点有急剧的升高，这可能与该处附近居民向府河排放较多的生活污水有关。可以看出淀区内的烧车淀处的沉积物中的总磷的含量较其它各处的明显较低，这与淀区内水体中的磷的含量较低有关。

2.2.6 沉积物中不同形态磷的相关性分析

(1) 沉积物中各形态磷同水中各形态磷的相关性

通过 SPSS 软件，采用 pearson 系数分析统计沉积物中各形态磷与水体中各形态磷的相关性。相关性系数 $|r|>0.8$ 为高度相关， $0.5<|r|<0.8$ 为显著相关， $0.3<|r|<0.5$ 为低度相关， $|r|<0.3$ 为弱相关。根据表 2-7 结果表明：沉积物中各形态磷同水体中各形态磷均为负相关，且无机磷和铁铝磷同水中磷的相关性较其它几种形态磷的相关性大，这说明沉积物中无机磷和铁铝磷向水体中的释放对水中磷浓度的增加有一定的作用，而沉积物总磷同水体中各形态磷的相关性较小，这主要是因为沉积物中总磷含量比较大，水体中的磷在沉积物表面的的吸附对沉积物磷浓度影响不明显；沉积物中总磷同无机磷、铁铝磷、有机磷之间为显著正相关，而同钙磷为低度相关。这说明钙磷的变化对总磷含量的变化影响较小。

表 2-7 沉积物中各形态的磷与水中各形态磷的相关性分析

Table 2-7. The correlation analysis of different phosphorus forms in sediment and water

	水中总磷	溶解性磷	活性磷	沉积物总磷	无机磷	有机磷	铁铝磷	钙磷
水中总磷	1.000							
溶解性磷	.949**	1.000						
活性磷	.905**	.926**	1.000					
沉积物总磷	-.108	-.076	-.141	1.000				
无机磷	-.260	-.244	-.264	.572**	1.000			
有机磷	-.198	-.210	-.191	.667**	.575**	1.000		
铁铝磷	-.290*	-.323*	-.351*	.638**	.858**	.745**	1.000	
钙磷	-.114*	-.156*	-.118*	.356*	.645**	.551**	.692**	1.000

** . 在 .01 水平（双侧）上显著相关 * . 在 .05 水平（双侧）上显著相关。

(2) 沉积物中各形态磷同 DO 和 TOC 的相关性

通过 SPSS 软件, 采用 pearson 系数分析统计沉积物中各形态磷与水体中 DO 和 TOC 的相关性。

表 2-8. 沉积物中各形态的磷与 TOC、DO 的相关性分析

Table 2-8. The correlation analysis of different phosphorus forms in sediment and TOC、DO

	沉积物总磷	无机磷	有机磷	铁铝磷	钙磷	DO	TOC
沉积物总磷	1.000						
无机磷	.572**	1.000					
有机磷	.667**	.575**	1.000				
铁铝磷	.638**	.858**	.745**	1.000			
钙磷	.356*	.645**	.551**	.692**	1.000		
DO	-.532**	-.703**	-.400**	-.671**	-.459**	1.000	
TOC	.594**	.273	.607**	.503**	.220	-.330*	1.000

** . 在 .01 水平（双侧）上显著相关。

* . 在 .05 水平（双侧）上显著相关。

根据表 2-8 结果, DO 同沉积物中各形态磷均为比较显著的负相关, 这主要是因为富氧条件促进沉积物对磷的吸附, 而缺氧则有利于磷的释放; 无机磷和铁铝磷同 DO 的相关性较高, 有机磷和钙磷同 DO 的相关性较低。这主要是因为无机磷和铁铝磷易于向水体中释放磷, 而有机磷和钙磷比较稳定, 不易释放磷; TOC 同沉积物中各形态磷为正相关, 这与 TOC 对 DO 的影响有关系。有些研究表明有机污染比较严重时, 在好氧条件下, 有机物的矿化速率远比在厌氧条件下快, 因而在快速矿化释磷的作用下, 造成沉积物内源磷的大量释放。

2.3 小结

(1) 府河水体属于劣 V 类水体, 其中总磷 (TP) 浓度为 0.83-4.14 mg/L, 溶解氧 (DO) 浓度为 1.16-7.67 mg/L, 属于低氧高磷河流。府河的磷含量在枯水季最高, 其次是平水季和丰水季。从空间分布看, 溶解氧 (DO) 从上游到下游逐渐升高, 而总有机碳 (TOC) 则逐渐下降。溶解氧 (DO) 同水体中磷显著负相关, 而总有机碳 (TOC) 同水体中磷相关性不大。TOC 与总磷、溶解性磷和活性磷之间为弱相关; TOC 与溶解氧 DO 之间有显著的负相关。

(2) 府河沉积物中 DOM 的荧光指数大多在 1.7 左右, 说明府河其它各点

水体中的 DOM 的来源在陆源和生物来源两种来源之间, 只有安新处达到 1.9, 说明该处的 DOM 来源表现为较强的生物来源; 府河各处沉积物中的 DOM 荧光发射光谱峰值范围为 420-450 nm, 较宽且无明显特征, 其荧光物质含量的大小关系为望亭>安新>安州>黄花沟>焦庄; 不同采样点处 DOM 的紫外可见光光谱均为无特征吸收峰的光谱曲线, 其在 254-280 nm 之间的紫外区有明显的吸收; 不同采样点沉积物中 DOM 的相对分子量大小关系为望亭>黄花沟>安新>焦庄>安州; 府河各点处 DOM 中的 TOC 的大小关系望亭>焦庄>安州>安新>黄花沟, 其变化趋势同各点在 254nm 处的吸光度 UV254 的大小变化相一致; 府河各点处 DOM 的荧光物质主要由腐殖酸类腐殖质 Flu1 和色氨酸类芳香族蛋白质 Flu4 以及溶解性微生物代谢产物 Flu5 组成。

(3) 府河沉积物中无机磷的含量一般略高于有机磷的含量, 淀区内沉积物中磷的含量明显小于府河沉积物中的磷, 同府河水体中磷的变化一样, 枯水季沉积物中的磷的含量最高, 其次是平水季和枯水季。沉积物中无机磷和铁铝磷同总磷的变化规律类似, 而钙磷含量则相对比较稳定; 无机磷和铁铝磷同水体中磷为负相关, 这说明沉积物中无机磷和铁铝磷向水体中的释放对水中磷浓度的增加有一定的作用, 而沉积物总磷同水体中总磷的相关性较小, 这主要是因为沉积物中总磷含量比较大, 水体中的磷在沉积物表面的的吸附对沉积物磷浓度影响不明显; DO 同沉积物中各形态磷均为比较显著的负相关, 无机磷和铁铝磷同 DO 的相关性较高, 有机磷和钙磷同 DO 的相关性较低。TOC 同沉积物中各形态磷为正相关。

第三章 府河微生物的分布及溶磷菌的种类

3.1 材料和方法

3.1.1 培养基及试剂

(1) 牛肉膏蛋白胨培养基

牛肉膏, 4g; 蛋白胨, 10g; NaCl, 5g; 琼脂, 20g; 蒸馏水, 1000ml 用 1%NaOH 或 HCl 溶液调节 pH 至 7.4-7.6, 于 121℃, 0.11MPa 灭菌 20min。

(2) 无机磷细菌培养基

葡萄糖, 10 g; CaCl₂, 4.4 g; K₂HPO₄, 4.6 g ; MgCl₂·6H₂O, 5 g; MgSO₄·7H₂O, 0.25 g; KCl, 0.2 g; (NH₄)₂SO₄, 0.1 g; 琼脂, 18 g; 蒸馏水, 1000 ml; 0.1 N 的 NaOH 调 pH 至 7.0。

(3) 有机磷培养基以卵磷脂作为唯一的磷源, 具体成分与无机磷培养基相似, 只不过用 0.025 g 卵磷脂和 5 g CaCO₃ 代替 CaCl₂ 和 K₂HPO₄。

3.1.2 菌落的计数方法

平板菌落计数是经典的计数方法, 虽然只有不到 1% 的细菌可以通过平板菌落计数的方法被培养计数, 但通过选择适当的培养基, 平板培养能够直接获得环境中的优势异养细菌。所以本实验采用平板计数法统计细菌的数量。

计数水体中的微生物时用直接稀释培养, 计数底泥中的微生物时, 则先精确称取底泥 10g, 放入 100ml 无菌水中, 并加入适量玻璃珠, 摇床振荡 10min, 然后按梯度稀释, 常规法培养计数。结果以每克干泥所含的微生物数量来表示。

总菌数的测量, 总菌数的测定采用蛋白胨牛肉膏培养基。有机磷溶解菌和无机磷溶解菌计数采用稀释平板计数法^[58]。样品经稀释后分别涂布在无机磷培养基和有机磷培养基上。有机磷细菌数量以 28℃ 培养 2 天后的菌落形成单位 (CFU) 来表示。无机磷细菌数量以 28℃ 培养 3 天后的菌落形成单位 (CFU) 来表示, 具有溶解圈的菌落视为具有解磷活性的菌落, 分别记录具有透明圈的菌落个数, 并同时分别记录菌落数为 30~300 的稀释度分别计细菌总数。

3.1.3 解磷菌的 PCR 分析

总 DNA 的提取: 挑取 1 接种环的细菌悬浮于 50mM Tris·HCl-5mM EDTA

(pH8.0) 缓冲液中, 加入溶菌酶至最终浓度为 1 mg/ml, 充分混匀后在 0℃ 处理 15min, 再加入 SDS 溶液 (10%) 至最终浓度为 1 % (W/V), 混匀后于 65~75℃ 裂解 30 min, 高速冷冻离心 10 min (4 °C 10000g), 除去细胞残骸, 加入等体积的饱和酚: 氯仿: 异戊醇 (25:24:1), 轻轻上下倒置离心管约 5 min, 10000g 离心 2min (4℃) 除蛋白。吸取上清液移入新的离心管中, 加入 0.1 倍体积的 2 M NaCl 与 2 倍体积的冷无水乙醇, 于 -20 °C 放置 2 h, 离心, 弃上清, 70% 冰乙醇洗涤 DNA 沉淀, 离心, 弃上清, 加入 50μl TE 缓冲溶液, 即得基因组 DNA 的粗提液。

PCR 扩增及测序: 模板为提取的总 DNA, 16S rRNA 基因的 PCR 扩增引物采用 27F(5'-AGA GTT TGA TCC TGG CTC AG-3') 和 1492R(5'-GGT TAC CTT GTT ACG ACT T-3'), 它们分别对应于 *E. coli* 16S rRNA 基因的第 8~27 位碱基和第 1492~1510 位碱基。这两条引物确定的 16S rDNA 产物片段长度为 1,503 个碱基。25μl 的 PCR 反应体系为: 0.5μl 的总 DNA 溶液, 2.5μl 的 10× 扩增缓冲溶液、2.5 μl 的 dNTPs, 两种引物各 1.25μl, 2.5 U 的 Taq DNA 聚合酶、适量的双蒸水补足 25 μl。反应条件: 95℃ 5min30s; 94 °C 1 min, 55℃ 1min, 72 °C 2min, 30 个循环; 72 °C 10 min, 结束温度 4℃。PCR 产物用琼脂糖凝胶电泳分离。

3.2 结果与讨论

3.2.1 水体中的总菌数

图 3-1 表示的是府河各处水体中总菌数在不同月份的分布情况, 从图上可以看出, 府河水体中各点的总菌数较大, 均超过 1×10^5 CFU/mL, 而淀区内的烧车淀处的菌数明显小于其它各点, 一般认为, 自然水体中细菌总数 100-1000 CFU/mL 为清洁水, $>10^5$ CFU/mL 则为极不清洁水。这说明府河水域污染严重。

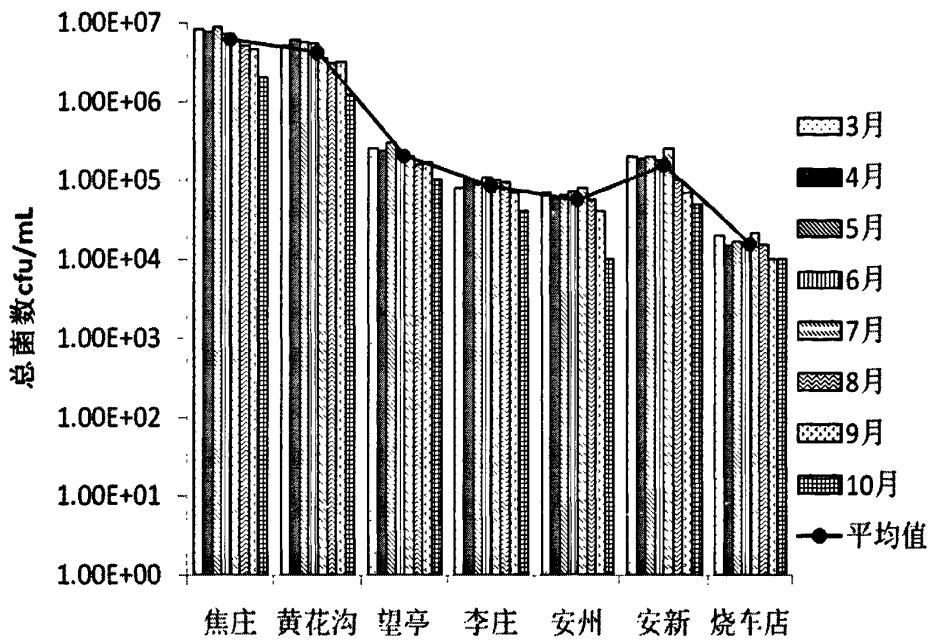


图 3-1. 府河水体中总菌数的沿程分布图

Fig 3-1. Distribution of bacterial counts along the Fu River

另外从图中可以看出不同的采样点的细菌数量总体呈现从上游到下游逐渐降低的趋势。最高的焦庄点的平均菌数为 6.13×10^6 CFU/mL，这主要是因为该点为保定市雨水排污口，有机质含量丰富，有利于细菌的生长。而随着逐渐远离污水排放口，由于水体的自净，使得水体中的有机质含量逐渐下降，这一点从第二章中 TOC 的变化可以说明，有机质含量的下降不利于细菌的生长。因此，细菌总数出现了沿程下降的趋势。在总菌数沿程下降的过程中，安新处有一个明显回升，这可能与安新县城人类活动对府河水质的影响有关。

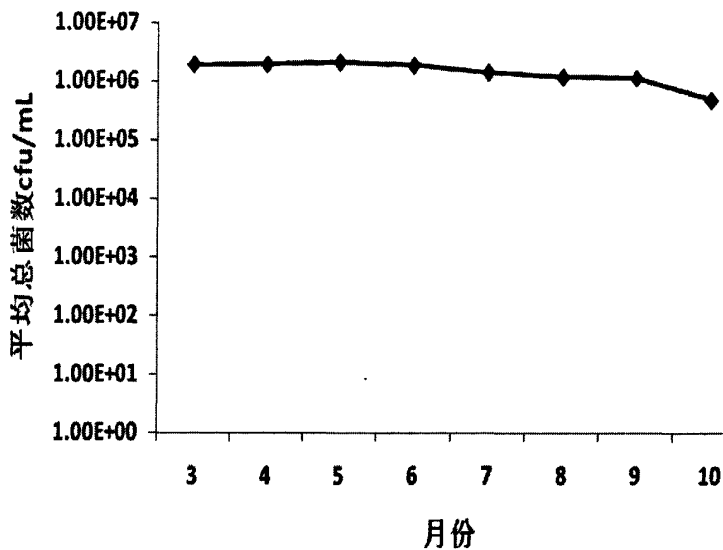


图 3-2. 府河水体中总菌数的时间分布

Fig 3-2. Disrtibution of bacterial counts in different month

图 3-2 是府河水体总菌数的时间分布趋势，从图中可以看出不同的采样时间对细菌数量变化不十分明显，细菌数量较高的 3、4、5、6 月平均数量分别为 1.97×10^6 CFU/mL， 2.01×10^6 CFU/mL， 2.15×10^6 CFU/mL 和 1.90×10^6 CFU/mL。而数量较低的 7、8 和 9 月有 1.45×10^6 CFU/mL， 1.20×10^6 CFU/mL， 1.15×10^6 CFU/mL。10 月细菌总数浓度达到最低最低，为 4.87×10^5 CFU/mL。这说明水体中细菌随季节变化不明显。这可能与水体温度变化不十分明显有一定的关系。

3.2.2 沉积物中的微生物分析

图 3-3 表示的是府河沉积物中总菌数的空间分布情况，从图上可以看出，沉积物中的菌数明显高于水体中的菌数，这是因为，沉积物中含有大量微生物生长所需的元素，有利于其生长；总体趋势同水体中的总菌数的趋势相似，都是呈现从上游到下游逐渐降低的趋势。数量最高的保定市雨污排污口焦庄桥平均数为 6.16×10^7 CFU/g，沿程直下，到安州细菌数量为 7.39×10^5 CFU/g，而安新县城的安新大桥平均数为 1.75×10^6 CFU/g，比安州点数量略有上升，这与安新县城人类活动对府河水质的影响有关。

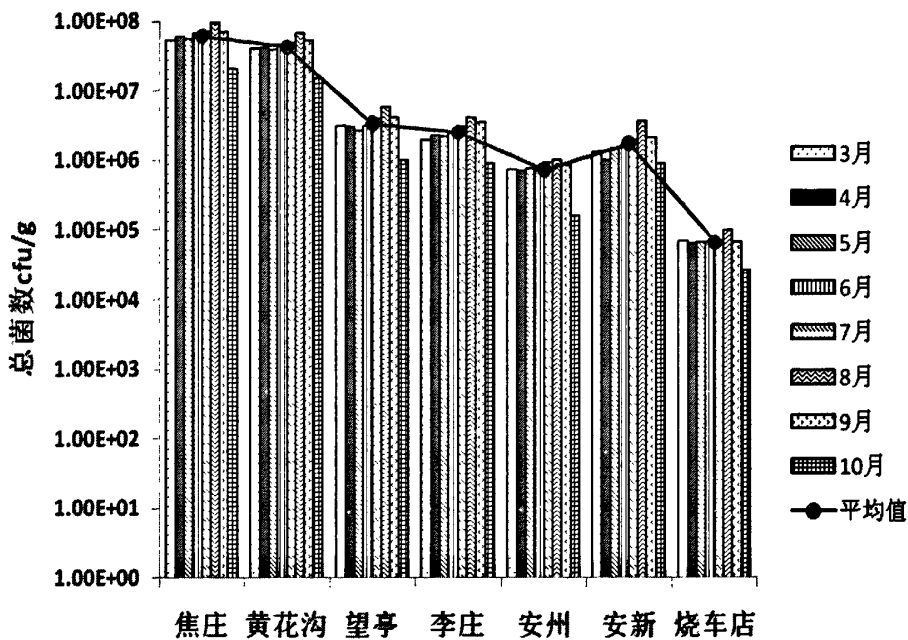


图 3-3 沉积物中总菌数的沿程分布图

Fig 3-3. Distribution of bacterial counts in sediment along the Fu River

不同的采样时间沉积物中细菌数量变化并不十分明显，8 月份的菌数最高，可达到 2.54×10^7 cfu/g，10 月细菌总数浓度最低，为 5.57×10^6 cfu/g。这说明沉积物中细菌季节间差异不显著。这与水体中总菌数的变化相似，从 3 月开始气温逐渐回升，微生物浓度一直保持较高的水平，10 月气温回落，府河沉积物中的细菌数量也相对减少。

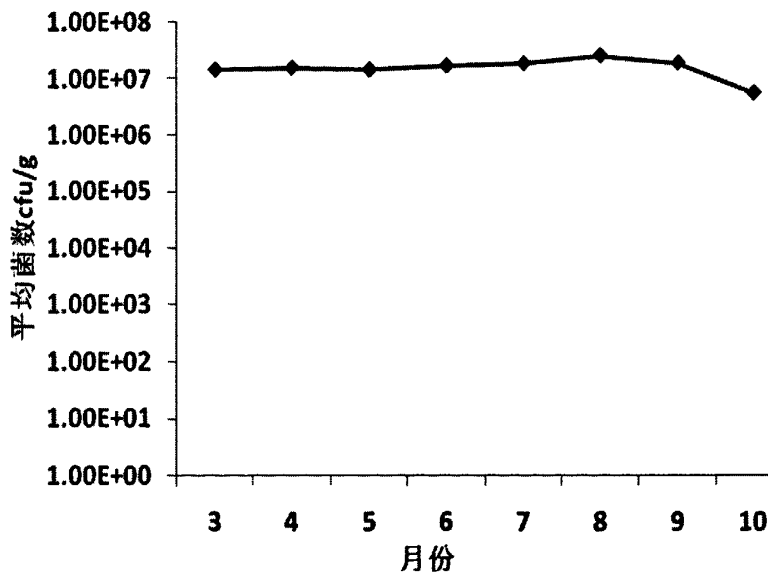


图 3-4 沉积物中总菌数的时间分布

Fig 3-4. Distribution of bacterial counts in sediment in different month

3.2.3 沉积物中溶磷菌的计数分析

图 3-5 表示的是府河沉积物中溶磷菌的分布情况,从图中可以看出各点处的有机溶磷菌的菌落数比无机溶磷菌落数要高,这说明有机溶磷菌的比无机溶磷菌的含量要丰富;有机溶磷菌和无机溶磷菌总体变化趋势同沉积物中的总菌数的趋势相似,都是呈现从上游到下游降低的趋势,同时在安新出一个明显的升高。造成这种变化的主要原因是因为从上游到下游各点的有机磷和无机磷含量大体是逐渐降低的,因此造成了能够分解有机磷和无机磷的溶磷菌也出现类似的变化。而安新处溶磷菌数量的突然上升可能与该处的溶解氧等其它因素有关。数量最高的焦庄平均数分别为 5.96×10^5 CFU/g, 2.47×10^5 CFU/g。而在淀区内的烧车淀处的含量最低,分别为 1.00×10^4 CFU/g, 4.65×10^3 CFU/g。

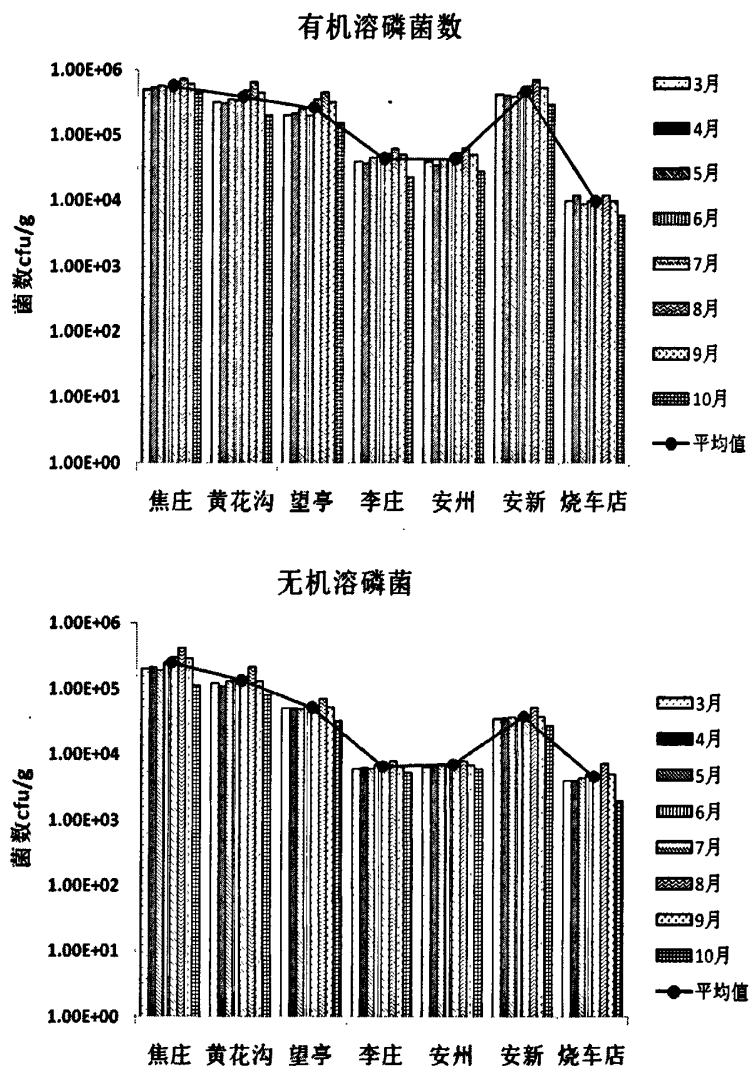


图 3-5 沉积物中溶磷菌的沿程分布

Fig 3-5. Distribution of phosphate-dissolving bacteria in sediment along the Fu River

图 3-6 为有机溶磷菌和无机溶磷菌的时间分布趋势图，由图上可以看出不同的采样时间沉积物中溶磷菌数量变化并不十分明显，8 月份的菌数最高，可分别达到 3.78×10^5 cfu/g, 1.11×10^5 cfu/g。10 月份溶磷菌总数浓度最低，分别为 1.64×10^5 cfu/g, 3.77×10^4 cfu/g。这说明沉积物中细菌季节间差异不显著。这与沉积物中总菌数的变化相似，从 3 月开始气温逐渐回升，微生物浓度一直保持较高的水平，10 月气温回落，府河沉积物中的细菌数量也相对减少。这种变化同总菌的变化十分相似。

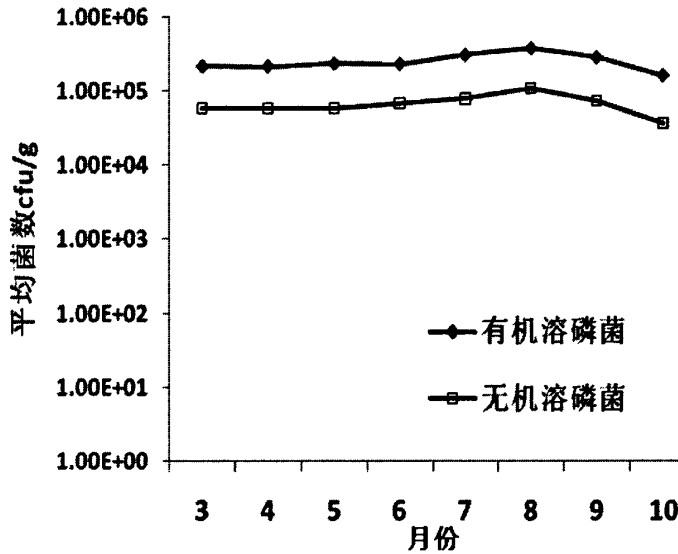


图 3-6 沉积物中溶磷菌的时间分布趋势

Fig 3-6. Distribution of phosphate-dissolving bacteria in sediment in different month

3.2.4 溶磷菌的 PCR 分析

根据菌落形态和磷酸钙及卵黄琼脂培养基中水解圈的大小，我们挑选了 3 株有机磷分解菌和 1 株无机磷分解菌，最终确定这 4 株三峡库区主要磷细菌的种类。从表中可以看出，府河沉积物中的磷细菌优势种类主要属于芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、农杆菌属 (*Agrobacterium*)、葡萄球菌属 (*Staphylococcus*)、不动杆菌属 (*Acinetobacter*) 等。

表 3-1. 磷细菌的鉴定结果

Table 3-1. Identification of phosphor-dissolving bacteria

Strain	Length	Closest match	Identity	Gap	存储号
OPB1	655	<i>Blastobacter aggregatus</i> <i>Agrobacterium sp.</i>	97.56%	0.94%	32M375VA013
OPB2	728	<i>Staphylococcus caprar</i>	98.31%	0.71%	32M7EWSR013
OPB3	734	<i>Acinetobacter haemolyticus</i>	98.82%	0.75%	32MAFVZ2011
IPB1	689	<i>Bacillus megaterium</i>	99.17%	0.44%	32KRKV1G011

3.3 小结

(1) 府河水体中各点的总菌数较大, 均超过 1×10^5 CFU/mL, 为极不清洁水。细菌数量总体呈现从上游到下游逐渐降低的趋势。最高的焦庄点的平均菌数为 6.13×10^6 CFU/mL。水体中的总菌数随季节变化不大。

(2) 沉积物中的菌数明显高于水体中的菌数, 总体趋势同水体中的总菌数的趋势相似, 都是呈现从上游到下游逐渐降低的趋势。数量最高的焦庄点平均数为 6.16×10^7 CFU/g。

(3) 有机溶磷菌的比无机溶磷菌的含量要丰富, 有机溶磷菌和无机溶磷菌总体变化趋势同沉积物中的总菌数的趋势相似, 都是呈现从上游到下游降低的趋势, 数量最高的焦庄平均数分别为 5.96×10^5 CFU/g, 2.47×10^5 CFU/g。

(4) 府河沉积物中的磷细菌优势种类主要属于芽孢杆菌属 (*Bacillus*)、农杆菌属 (*Agrobacterium*)、葡萄球菌属 (*Staphylococcus*)、不动杆菌属 (*Acinetobacter*)。

第四章 不同吸附材料对磷的吸附性能及主要影响因素

4.1 实验材料和方法

4.1.1 实验材料

粉煤灰由北京首钢炼铁厂提供；赤泥由中国科学院生态环境研究中心提供；天然沸石、硅藻土，国药集团；铁铝泥由北京市第九水厂提供。实验所用化学试剂均为分析纯，试验用水为去离子水。

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 吸附材料的改性

(1) 铁铝泥的盐酸改性

取 5g 铝泥分别加入 0.5mol/l、1mol/l、2mol/l 的 NaOH 和 0.5mol/l、1mol/l、2mol/l 的 HCl 溶液振荡 12h，离心弃去上清液，水洗，105 摄氏度下干燥 3h。

(2) 粉煤灰和赤泥的铁盐改性

分别取 5 g 粉煤灰和赤泥于 1 L 的烧杯中，加入 500 ml 水，调节 PH 值至 13，在不断搅拌条件下缓缓加入 0.5 mol/L 的 FeCl_3 溶液直到溶液的 PH 值降到 5 为止，溶液沉淀老化 24 h，离心后的沉淀物在 105 °C 下干燥。干燥后的固体磨碎后过 100 目筛备用。

4.1.2.2 吸附材料对磷的吸附动力学

准确称取 0.2 g 赤泥、粉煤灰、沸石、硅藻土于 50 ml 离心管中，加入 25 ml 质量浓度为 100 mg/L 的磷溶液，在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 下，恒温振荡。取样时间设定为 2、4、6、8、20、24、36、48 h。取样过滤后测定溶液中的磷含量。由于铁铝泥和改性铁铝泥、粉煤灰、赤泥的吸附量较大，因此加入 100 ml 质量浓度为 100 mg/L 的磷溶液进行吸附试验，其它实验条件同上。

4.1.2.3 吸附材料对磷的等温吸附实验

准确称取 0.2 g 赤泥、粉煤灰、沸石、硅藻土于 50 ml 离心管中，分别加入 25 ml 质量浓度为 30、60、100、120、150、300 mg/L 的磷溶液在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡 48h 后取样过滤，测定溶液中的磷含量。

准确称取 0.2g 铁铝泥于 50 ml 离心管中，分别加入 25 ml 质量浓度为 100、150、

300、450、600、750、1000 mg/L的磷溶液在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡48 h后取样过滤,测定溶液中的磷含量。

分别准确称取改性后的铁铝泥、粉煤灰、赤泥0.2 g于50 ml离心管中,分别加入质量浓度为100、300、600、750、1500、3000 mg/L的磷溶液在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下恒温振荡48 h后取样过滤,测定溶液中的磷含量。

4.1.2.4 磷的分级提取

取饱和吸附后的改性前后的吸附材料,按照沉积物中的SMT法分级提取和分析测定总磷和Fe/Al磷的含量。

4.1.2.5 环境因素的影响实验

(1) PH 值的影响

分别取25 ml质量浓度为100 mg/L的磷溶液,调节pH值至1、3、5、7、9、11,投加0.1 g改性材料,在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下,振荡48 h后离心15分钟取上清液,测定溶液中的磷含量。

(2) 其他离子的影响实验

分别配制 PO_4^{3-} 浓度均为0.01 mol/L的 KH_2PO_4 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaNO}_3$ 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaHCO}_3$ 溶液、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl}$ 溶液和混合溶液(由 KH_2PO_4 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 和 NaHCO_3 组成),其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 浓度均为0.01 mol/L。

分别取0.2 g吸附材料放入离心管中,加入上述溶液各25 ml, $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 下振荡48 h后离心15分钟,取上清液分析溶液中磷浓度。

(3) 温度的影响

分别取25 ml质量浓度为100 mg/L的磷溶液,投加0.1 g改性材料,分别10、15、20、25、30、 35°C 下振荡48 h后离心15分钟取上清液,测定溶液中的磷含量。

4.1.2.6 有机酸及 DOM 的影响实验

(1) 有机酸对吸附动力学的影响

取5000 mg/L KH_2PO_4 溶液5 mL分别加入100 ml的若干离心管中,再分别加入1、5、10 mL的5000 mg/L柠檬酸、草酸溶液,然后加入少量超纯离子水,使得溶液总体积为50 mL。称取改性后的样品0.1 g加入离心管中,手动摇匀后,放入恒温震荡器中($30 \pm 1^\circ\text{C}$),分别振荡2、8、30、48、72、96 h后离心(5000 r/min)过滤测定滤液中磷的浓度,计算其吸附量。

(2) 有机酸对吸附等温线的影响

于50mL的离心管中加入5000 mg/L柠檬酸、草酸2.5 mL, 取5000 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液1、2、3、5、7、10、15 mL分别加入上述锥形瓶中, 再分别补充适量的超纯去离子水, 使溶液总体积为25 mL, 分别加入0.1g的改性后的赤泥和铁铝泥。然后手动摇匀后放入恒温水浴振荡器中($30 \pm 1^\circ\text{C}$), 震荡72 h, 离心、过滤、测定滤液中磷的浓度。

(3) DOM对吸附动力学的影响

取5000 mg/L KH_2PO_4 溶液5 mL分别加入100 mL的若干离心管中, 再分别加入望亭和安新处提取的DOM 10 mL, 然后加入少量超纯离子水, 使得溶液总体积为50 mL。称取改性后的样品0.1 g加入离心管中, 手动摇匀后, 放入恒温振荡器中($30 \pm 1^\circ\text{C}$), 分别振荡2、8、30、48、72、96h后离心(5000 r/min)过滤测定滤液中磷的浓度, 计算其吸附量。

(4) DOM对吸附等温线的影响

于50mL的离心管中加入10 mL望亭处提取的DOM, 取5000 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液1、2、3、5、7、10、15 mL分别加入上述锥形瓶中, 再分别补充适量的超纯去离子水, 使溶液总体积为25 mL, 分别加入0.1g的改性后的赤泥和铁铝泥。然后手动摇匀后放入恒温水浴振荡器中($30 \pm 1^\circ\text{C}$), 震荡72h, 离心、过滤、测定滤液中磷的浓度。

4.1.3 分析方法

溶液中磷含量的分析: 根据水和废水监测分析方法中钼锑抗分光光度法。按下式计算样品对磷的吸附量:

$$q_t = \frac{[(c_0 - c_t)V]}{W}$$

式中: W 为样品投加量(g); V 为磷溶液体积(L); c_0 为磷溶液初始浓度(mg/L); c_t 为吸附平衡时水中剩余的磷浓度(mg/L); q_t 为吸附t小时后样品对磷的吸附量。

4.2 结果与讨论

4.2.1 几种吸附材料对磷的吸附效能

4.2.1.1 磷的吸附动力学

赤泥、粉煤灰、沸石、硅藻土、铁铝泥五种材料对磷的吸附动力学结果如图 4-1 所示。可以看出, 吸附的初期, 各吸附材料对磷的吸附量均随吸附时间

显著上升, 一定时间后逐渐趋于平缓, 最终达到饱和吸附量。主要原因是因为吸附开始阶段溶液的浓度比较大, 与吸附材料表面之间存在一定的浓度梯度, 因此吸附速率快, 所以这段时间里吸附量受时间的影响比较明显, 然而随着吸附的进行, 溶液与吸附材料表面浓度梯度逐渐减小, 因此吸附的速率也逐渐减小。当两者之间的浓度差达到一定程度时, 吸附基本达到平衡, 这时的吸附速率与解吸速率趋于相等, 因此这时吸附量不在随时间的延长而增加, 而是达到平衡吸附量。

沸石、硅藻土、粉煤灰、赤泥在30小时后基本达到吸附平衡, 而铁铝泥在48 h后达到平衡。其中铁铝泥的平衡吸附量最大, 可达到20 mg/g。粉煤灰和赤泥次之, 可达到6 mg/g左右, 而沸石和硅藻土的平衡吸附量较小, 仅能达到2 mg/g和0.1 mg/g。

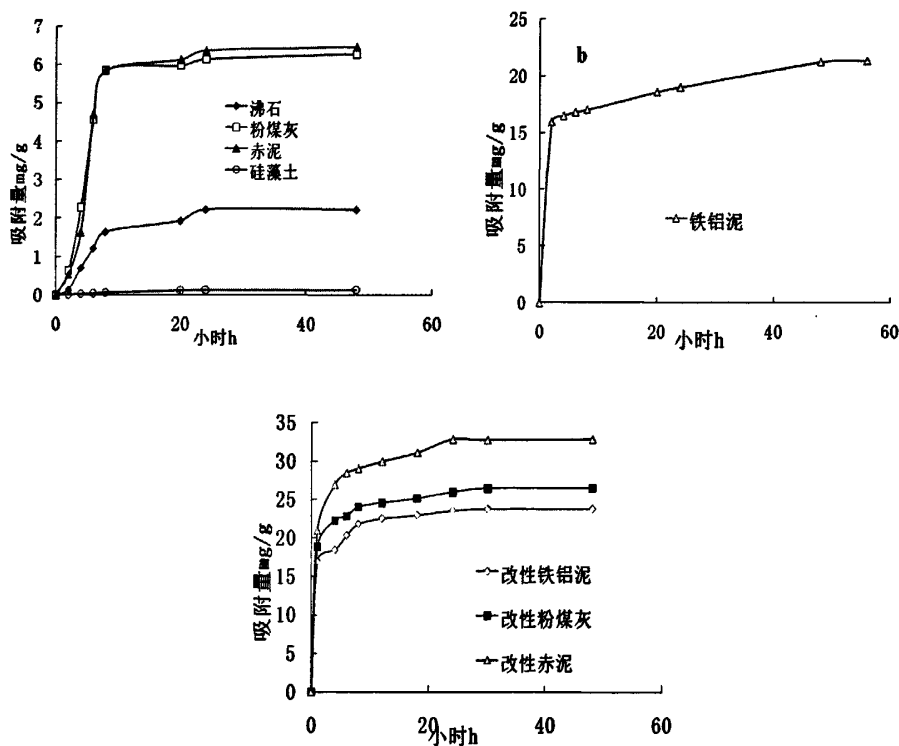


图4-1 吸附材料和改性材料在30℃下的对磷吸附动力学曲线 (a.25 ml P浓度100 mg/L溶液;
b.100 ml, 100 mg/L; c.100 ml, 100 mg/L)

Fig.4-1 The kinetic curve of the adsorbents and modified adsorbents at 30℃ (a.25 ml P concentration 100 mg/L; b.100 ml, 100 mg/L; c.100 ml, 100 mg/L)

通常, 吸附剂对溶液中溶质的吸附动力学过程可用一级和准二级动力学模型进行描述^[59-60]。一级动力学模型的微分表达式为:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 c \quad (1)$$

其常用表达式为

$$q_t = A(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

准二级动力学模型的微分表达式为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

积分后得

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中， c 为溶液中溶质的质量浓度； q_t 为吸附材料对磷的吸附量； t 为吸附作用时间； k_1 为一级动力学速率常数； A 为与初始质量浓度有关的常数； k_2 为准二级动力学速率常数； q_e 为吸附材料对磷的平衡吸附量。

采用一级和准二级动力学模型拟合吸附材料吸附磷动力学过程，结果如表4-1。

表4-1. 吸附材料吸附磷的一级、准二级动力学拟合参数

Table.4-1 Data fitting results parameters of phosphorus adsorption kinetic

	一级动力学拟合			准二级动力学拟合		
	A	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
沸石	2.254	0.125	0.94	3.41	0.015	0.64
粉煤灰	6.373	0.139	0.93	8.01	0.013	0.85
赤泥	6.663	0.122	0.90	9.11	0.007	0.75
硅藻土	0.148	0.072	0.94	0.19	0.351	0.90
铁铝泥	18.910	0.779	0.59	21.88	0.023	0.99
改性铁铝泥	22.171	1.412	0.50	24.33	0.044	0.99
改性粉煤灰	24.711	1.413	0.64	26.95	0.041	0.99
改性赤泥	30.532	1.111	0.71	33.56	0.028	0.99

通过对各种材料的一级和准二级动力学拟合的结果可以看出，沸石、粉煤灰、

赤泥对磷的吸附符合一级动力学模型, 相关系数 R^2 都在0.9以上。在一级动力学模型中, 由式(2)可知, 当时间 $t \rightarrow +\infty$ 时, $q_t \rightarrow A$, 因此 A 近似反应了吸附材料对磷的平衡吸附量 q_e , 因此沸石、粉煤灰、赤泥拟合的平衡吸附量分别为2.25 mg/g、6.37 mg/g、6.66 mg/g; 一级和准二级动力学模型都能较好地反映硅藻土对磷的吸附动力学过程, 平衡吸附量为0.15 mg/g; 铁铝泥的吸附更符合准二级动力学模型, 拟合的平衡吸附量为20.36 mg/g。

结合吸附动力学曲线和拟合结果可以看出, 各材料对磷的平衡吸附量试验值较理论值偏低, 这是由于溶液中的磷被吸附剂吸附后, 质量浓度逐渐降低, 从而吸附推动力变小, 当溶液磷质量浓度降低至一定质量浓度后, 吸附剂对磷的吸附量也相应减少^[61]。

4.2.1.2 磷的吸附等温线

赤泥、粉煤灰、沸石、硅藻土、铁铝泥五种材料对磷等温吸附实验结果如图 4-2 所示。可以看出, 各材料对磷的吸附容量均随着溶液浓度的增大而提高, 最终达到饱和吸附量; 几种吸附材料饱和吸附量的大小关系为铁铝泥>赤泥>粉煤灰>沸石>硅藻土。这主要是由各材料的物理化学属性决定的, 铁铝泥中铝化合物含量较高, 能够提供更多的吸附点位。沸石和硅藻中的铁铝元素含量很小, 它们对磷的吸附主要靠其多孔的结构, 因此吸附量有限。

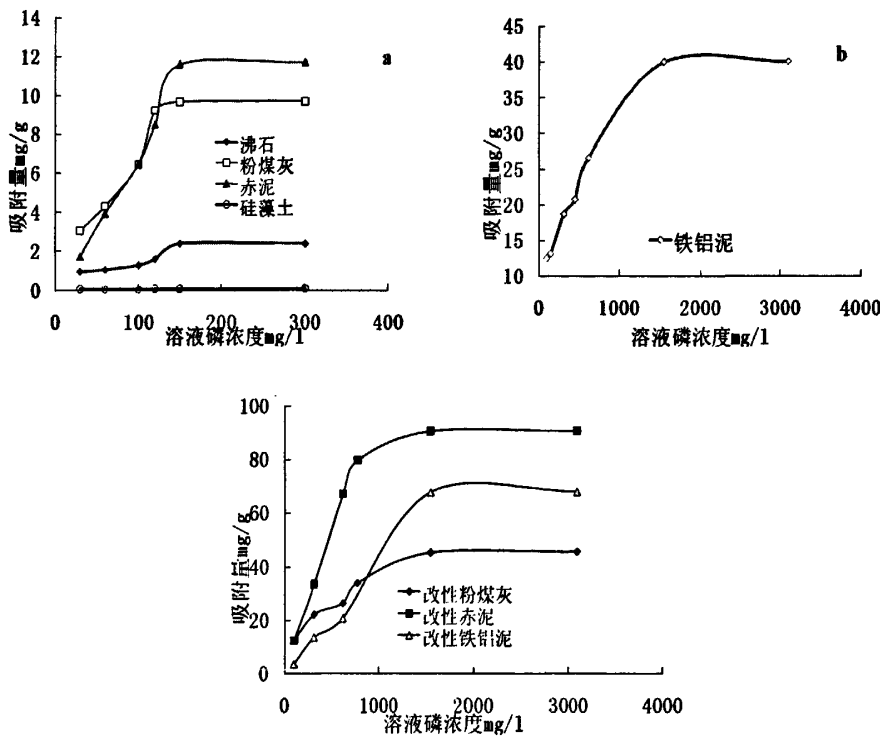


图4-2 吸附材料及改性材料在30℃下的等温吸附曲线

Fig.4-2 The adsorption isotherms of adsorbents at 30°C

对于恒温条件下固体表面发生的吸附现象, 常用 Langmuir 方程来表示其表面的吸附量和介质中溶质平衡浓度之间的关系^[62], 其表达式如下:

$$q_e = \frac{b q_{\max} c_e}{1 + b c_e} \quad (5)$$

式 (1) 可以改写成以下线性表达式:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{c_e}{q_{\max}} \quad (6)$$

式中 q_e 为吸附平衡时单位吸附量 mg/g; q_{\max} 为理论单层饱和吸附量 mg/g; b 为平衡常数 1/mg; c_e 为吸附质平衡浓度。由式 (6) 可以看出 c_e/q_e 对 c_e 是一条直线, q_{\max} 和 b 可以有直线的斜率和节距确定。

通过 Langmuir 方程对各吸附材料拟合的结果如表 4-2

表4-2 各吸附材料的Langmuir拟合方程

Table.4-2 The Langmuir fitting equation of adsorbents

材料	方程	q_{\max} (mg/g)	B (1/mg)	R^2
沸石	$y = 0.3251x + 27.53$	3.08	0.012	0.92
硅藻土	$y = 8.567x + 406.09$	0.12	0.021	0.95
赤泥	$y = 0.0625x + 5.0931$	16.00	0.012	0.94
粉煤灰	$y = 0.0934x + 1.8757$	10.71	0.049	0.97
铁铝泥	$y = 0.0236x + 3.6044$	42.37	0.007	0.99
改性粉煤灰	$y = 0.0208x + 3.3119$	48.07	0.006	0.98
改性赤泥	$y = 0.0109x + 0.3157$	91.74	0.034	0.99
改性铁铝泥	$y = 0.0136x + 7.8959$	73.53	0.002	0.99

从拟合结果可以看出，拟合后的相关系数均在0.9以上，说明Langmuir方程能够很好的描述各材料对磷的吸附等温线。通过 q_{\max} 数据可以看出几种材料的单层饱和吸附量的大小关系为铁铝泥>赤泥>粉煤灰>沸石>硅藻土。

以上结果表明，铁铝泥、赤泥和粉煤灰对磷具有较好的吸附作用，而沸石和硅藻土对磷的吸附效果较差。因此我们选取铁铝泥、赤泥和粉煤灰进行改性，以期得到对磷具有更高吸附能力的材料。

4.2.2 改性材料对磷的吸附效能

4.2.2.1 磷的吸附动力学

采用不同浓度酸碱改性剂对铁铝泥进行改性后的吸附等温线如图4-3

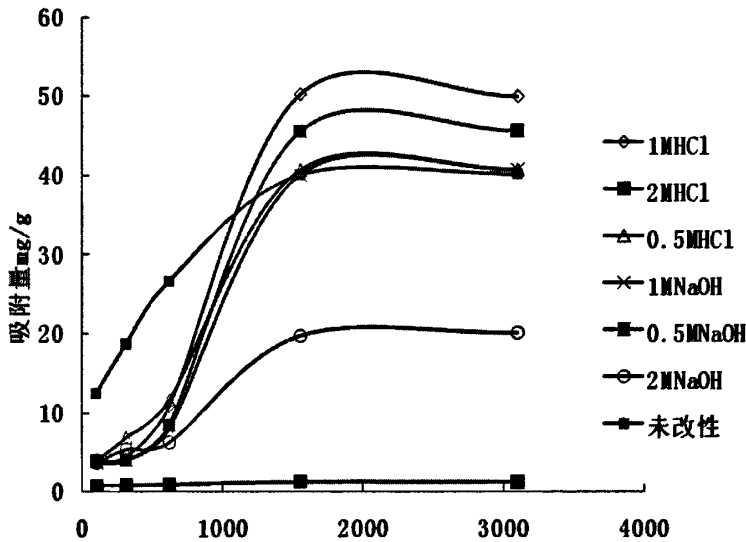


图4-3 不同浓度酸碱改性铁铝泥等温线

Fig.4-3 The adsorption isotherms of modification Fe-Al mud with different concentrations of acid-base

从图 4-3 中可以看出通过 1 mol/L HCl 改性的铁铝泥有最好的吸附效果，其饱和吸附量可以达到 50 mg/g 左右，而在高浓度 HCl 下的改性后的吸附效果最差，这可能是因为高浓度的盐酸可以将铝泥中的铁铝等一些金属溶解掉，从而降低了铝泥中铁铝的含量，影响了吸附量。而低浓度的 HCl 和 NaOH 可能腐蚀铝泥的表面，疏通孔道，从而增大了吸附的比表面积，增大了吸附量。为了得到更好的实验结果，后续实验中的改性铁铝泥均采用 1mol/L 的盐酸改性。

将粉煤灰和赤泥进行铁盐改性，铁铝泥进行盐酸改性，图1c是改性材料对磷的吸附动力学曲线。可以看出，改性后的材料对磷吸附随时间的变化趋势与改性前基本相同，吸附初始阶段磷吸附量随时间增大而显著增加，一段时间后吸附趋于平缓，48小时后达到平衡。同时从平衡吸附量上来看改性后各材料对磷的吸附能力显著提高。

采用一级和准二级动力学模型对改性后材料磷吸附动力学过程进行拟合，结果如表1。可以看出，改性后三种材料对磷的吸附均符合准二级动力学模型，相关系数均达到0.99。改性后铁铝泥、粉煤灰和赤泥对磷的平衡吸附量分别为23.33 mg/g、26.95 mg/g和33.55 mg/g，分别是改性前的1.2、4.3和5.2倍，二级动力学的

速率常数 k_2 有所提高，亦说明改性后的材料对磷有更好的吸附效果。

4.2.2.2 磷的吸附等温线

改性后铁铝泥、赤泥、粉煤灰的磷吸附等温线如图4-2c所示，利用Langmuir方程进行拟合，结果如表4-2。可以看出，改性后各材料的磷吸附能力均明显提高，对磷的吸附符合Langmuir方程。改性后铁铝泥的饱和吸附量达到73.529 mg/g，是改性前的1.7倍，这主要是因为盐酸对铁铝泥表面的腐蚀作用增大了铁铝泥的比表面积，并且盐酸能够溶解铁铝泥中的一些杂质，疏通孔道，使其能为磷提供更多的吸附点位，从而增大了磷的吸附量。改性后粉煤灰和赤泥的吸附量分别达到48.077 mg/g 和91.743 mg/g，分别是改性前的4.8倍和5.7倍。吸附量的增加主要是因为利用铁盐改性，增大了两种物质表面铁氧化物的含量，使得其能为磷吸附提供更多的吸附位。

通过动力学和等温线分析可以看出改性后的赤泥、粉煤灰和铁铝泥对磷的吸附能力都较改性前有了很大的提高。而通过很多的研究表明，吸附剂表面的Fe、Al的物质的氧化物和氢氧化物对磷的吸附起很重要的作用。

表4-3. 吸附材料改性前后不同形态磷的吸附量

Table4-3. The phosphorus forms adsorption of adsorbents before and after modification

	总磷 mg/g	铁铝磷 mg/g	钙磷 mg/g
赤泥	14.94	7.76	5.87
改性后赤泥	82.78	76.32	4.01
粉煤灰	9.02	4.03	4.15
改性粉煤灰	51.34	45.37	3.05
铁铝泥	39.32	27.73	10.35
改性铁铝泥	70.96	60.34	9.05

表4-3显示了吸附材料改性前后不同形态磷的吸附情况，从表上可以看出，吸附材料对磷的吸附形态主要是铁铝磷和钙磷的形态，两种磷的形态约占吸附总磷的90%以上，而改性后材料吸附磷的主要形态是铁铝磷，从数据可以看出，改性后材料的铁铝磷形态有了很大的提高。改性后的赤泥，粉煤灰、铁铝泥吸附的铁铝磷分别是改性前的10、11、2.2倍。改性后赤泥和粉煤灰的铁铝磷含量的提高可能是因为铁盐改性后，表面铁的氧化物的含量提高，使得铁铝磷吸附形态提高。而铁铝泥在用盐酸改性后，使得一些杂质溶出，增大了表面上的铁铝元素对磷的吸附点位，使得铁铝磷的形态提高。

目前，对一些吸附材料进行改性以提高其对磷的吸附能力，已经成为了吸附除磷领域的一个重要的研究方向，陈雪初、孔海南等^[63]以 NaCl 为活化剂，15%

的 H_2SO_4 为改性剂, 采取高温活化后再进行酸处理的方式对粉煤灰进行改性, 改性后的粉煤灰对磷的吸附量可达到 19 mg/g。而丁葵英、朱茂旭^[64]等合成的聚合羟基铁铝蒙脱石复合体对磷的吸附量可达 20 mg/g 以上。与这些已经报道过的改性吸附材料相比较, 本文中的改性材料对磷明显具有更好的吸附容量。这也说明本文中的改性材料对磷的吸附效果是比较理想的。

4.2.3 环境因素对改性材料吸附磷的影响

4.2.3.1 pH 值的影响

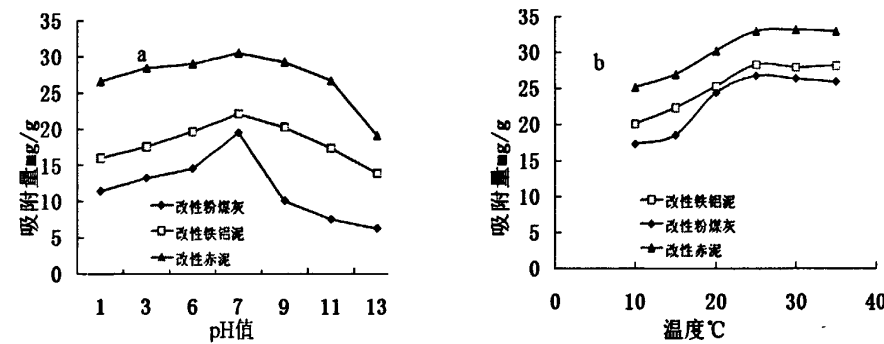


图4-4 PH值和温度对磷的吸附的影响

Fig4-4. Influence of pH value and temperature on phosphorus removal

改性后铁铝泥、赤泥、粉煤灰在不同 pH 值条件下对磷的吸附量变化曲线如图 4-4a。可以看出, 当 pH 小于 7 时, 各材料的磷吸附量均随 pH 的增加而增大; 当 pH 为 7 时, 磷吸附量达到最大值; 随后, 磷吸附量随着 pH 的增加而减少。

用 Js94J 型 Zeta 电位仪对改性前后的吸附材料进行电位分析, 结果如图 4-5。

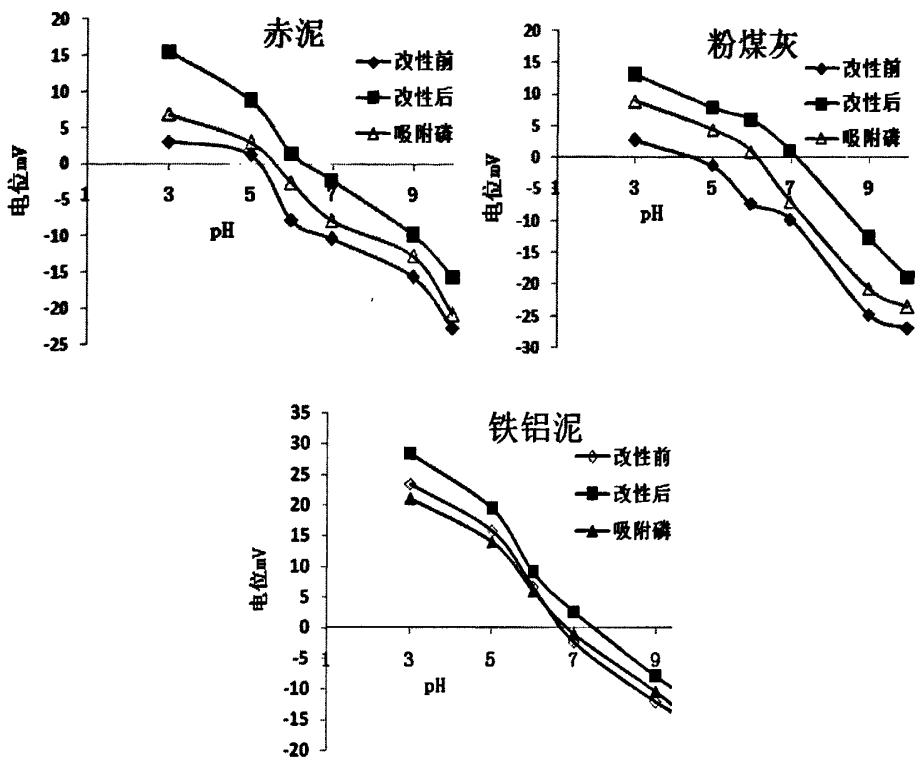


图 4-5 改性前后的赤泥、粉煤灰和铁铝泥的 Zeta 电位

Fig4-5. The Zeta potential of red mud, diatomaceous earth and iron-aluminum mud before and after modification

Zeta 电位一般指胶体颗粒物运动时与液体剪切面(或者滑动面)处的电势,即电动电位。Zeta 电位可以用来解释电动现象,其本质是在固/液界面之间存在双电层。在电场中,固液发生相对运动的滑动面位于扩散层中,因而,从 Zeta 电位可以反映表面的带电特性,有些作者在计算表面电位时,将表面扩散层电位近似等同于颗粒物的 Zeta 电位。通过对改性前后的吸附材料的 Zeta 电位进行比较可以发现,改性前后吸附材料的 Zeta 电位随 pH 的变化规律相同,都随 pH 的增大而逐渐降低,而且改性后吸附材料的 Zeta 电位明显增大。赤泥和粉煤灰的等电点在 pH=5 左右,改性后的等电点为 pH=7 左右;铁铝泥的等电点在 pH=6.8 左右,改性后的等电点为 pH=7.3 左右,可以看出改性后的赤泥、粉煤灰和铁铝泥的等电点都有所增大。

从图 4-5 中还可以看出,吸附磷之后,各改性吸附剂的表面电位和等电点降低了。从溶液中磷和改性后吸附剂界面间等电点的降低可以推断磷的吸附是特性吸附而不仅仅是静电吸附过程。

不同 pH 值下溶液中, P 的存在形式不同,可以为不带电荷的中性分子(H_3PO_4)、一价阴离子(H_2PO_4^-)、二价阴离子(HPO_4^{2-})及三价阴离子(PO_4^{3-})。磷酸(H_3PO_4)的离解常数分别为 $\text{pK}_{\text{a}1}=2.1$, $\text{pK}_{\text{a}2}=7.2$, $\text{pK}_{\text{a}3}=12.3$, 当 $\text{pH}<2.1$ 时,

溶液中主要是不带电的中性 H_3PO_4 分子，其与吸附剂表面没有静电引力；而在 $\text{pH}>2.1$ 时，羟基解离度增大，溶液中开始解离出带负电荷的 H_2PO_4^- ，同时随着 pH 的升高，吸附剂表面的电位逐渐下降，但是其下降速率没有 H_2PO_4^- 的解离速率快，因此表现为它们之间的静电吸附能力逐渐增大，吸附剂对磷的吸附量逐渐增大。当 $\text{PH}>7.2$ 后，溶液中开始解离出带负电荷的 HPO_4^{2-} ，带负电荷量进一步增强，同时吸附剂的表面逐渐过渡到带负电荷，且随 pH 的增大其带负点逐渐增大，对磷排斥作用越来越强，同时 PO_4^{3-} 和 OH^- 发生竞争吸附，因此 $\text{pH}>7$ 后，吸附能力呈下降趋势。

4.2.3.2 温度的影响

改性后铁铝泥、赤泥、粉煤灰在不同温度条件下对磷的吸附结果如图4-4b所示。可以看出，10-20℃吸附材料对磷的吸附量随温度的升高而增大，而温度在25—35℃之间的时候，温度对磷的吸附影响变化不明显。

温度的影响因吸附机理不同而不同，一种是随温度升高离子交换能力增强的化学吸附；一种是随温度升高吸附能力降低的物理吸附，且共吸附都是各种作用力综合作用的结果^[68]。实验结果表明温度升高有利于吸附剂吸附效果的提高，由此推断吸附剂对磷的吸附作用以化学吸附为主。在 PO_4^{3-} 与吸附剂接触的过程中发生了类似离子交换的反应过程，温度的升高增强了这一反应的能力，对磷的去除能力增加；另一方面，高温下的吸附速率常数大于低温下的吸附速率常数，使得 PO_4^{3-} 扩散到吸附剂颗粒表面并进入颗粒内部的速度增加，同时高温使吸附剂颗粒外层膨胀，使得 PO_4^{3-} 进入颗粒内核更加容易，从而提高了吸附除磷效果。

4.2.3.3 其它共存离子的影响

表 4-4 改性材料在不同离子中对初始浓度为 0.01mol/L 的磷溶液的吸附量

Table4-4. The adsorption of 0.01mol/L phosphorus of modified adsorbents with different ions

溶液 \ 材料	ions		
	改性赤泥吸附量 mg/g	改性粉煤灰吸附量 mg/g	改性铁铝泥吸附 量 mg/g
KH_2PO_4	25.991	15.843	12.007
$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_4$	21.412	9.407	9.531
$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{NaNO}_3$	25.991	14.481	11.883
$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{NaHCO}_3$	18.689	7.056	4.704
$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{NaCl}$	25.744	15.719	12.130
混合	21.164	11.264	6.932

改性后铁铝泥、赤泥、粉煤灰在不同离子条件下对磷的吸附结果如表 3 所示。可以看出，硫酸根离子和碳酸氢根离子的存在明显抑制磷的吸附，且碳酸氢根离子的抑制能力大于硫酸根，而氯离子和硝酸根离子对磷的吸附影响不大。共存离子的干扰原因是多方面的，异质离子的加入改变了水溶液中的离子强度和吸附剂的作用环境，从而使吸附剂的吸附效果受到相应的影响^[66]。非敏感离子，如 Cl^- 、 NO_3^- 不会对吸附效果产生明显影响；而 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 的加入使吸附剂的磷吸附能力明显下降，其原因是 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 同 PO_4^{3-} 具有相同的吸附点位， HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 在吸附剂表面占据了大量的活性位点，从而导致吸附剂对磷的去除效果下降^[67]。

4.2.4 小分子有机酸对改性材料吸附磷的影响

4.2.4.1 对动力学影响

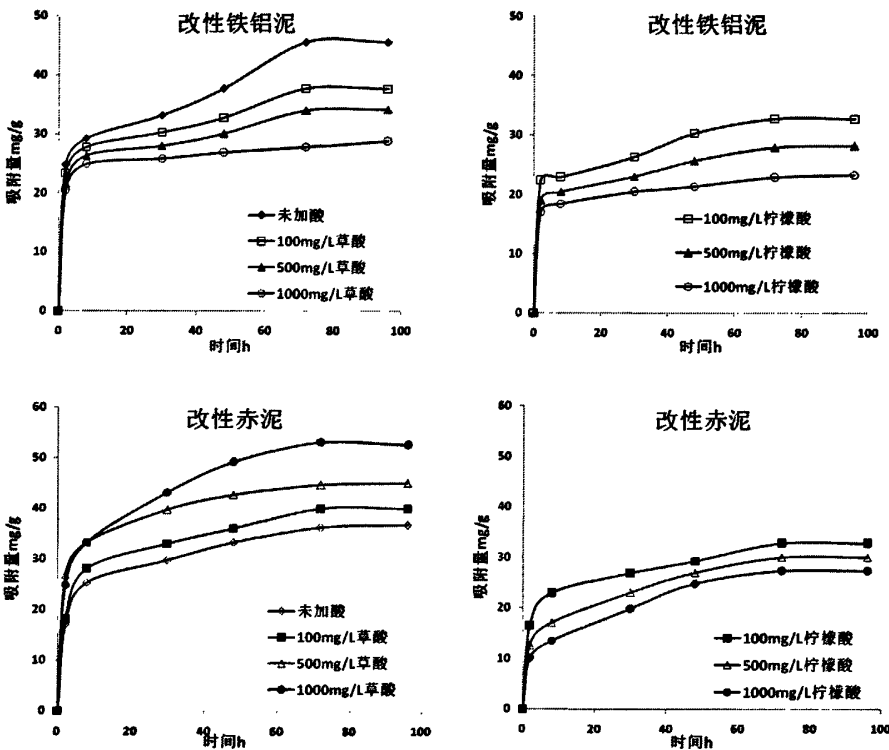


图 4-6. 不同浓度草酸和柠檬酸下改性铁铝泥和赤泥的动力学曲线

Fig4-6. The kinetic curve of modified red mud and Fe-Al mud with different concentrations of oxalic acid and citric acid

图 4-6 为不同浓度的草酸和柠檬酸条件下，改性铁铝泥和赤泥对磷的吸附动力学曲线，从图上可以看出在不同浓度的草酸和柠檬酸条件下，改性铁铝泥和赤泥对磷的吸附动力学曲线的变化趋势是相同的，吸附量均随时间而增大，

在 70h 左右达到平衡。不同浓度的草酸和柠檬酸条件下,铁铝泥对磷的平衡吸附量均有下降,草酸和柠檬酸的浓度越高,平衡吸附量越低。而且相同浓度下,柠檬酸存在时的平衡吸附量较小。对于改性后的赤泥,不同浓度的草酸条件下的对磷的平衡吸附量有所提高,且草酸的浓度越高,平衡吸附量越大。而柠檬酸则使赤泥对磷的平衡吸附量有所下降,且浓度越高,平衡吸附量越低。

对以上的动力学曲线进行一级和准二级动力学拟合,拟合结果如表 4-5 所示,从拟合的结果可以看出一级和准二级动力学拟合的相关系数 R^2 基本都在 0.9 以上,准二级动力学拟合的相关系数 R^2 达到了 0.99,这说明两种拟合均能很好的反应上述的吸附过程,且准二级拟合的平衡吸附量较一级拟合的有所增大,但拟合的平衡吸附量的变化规律同图的表现的变化规律是一致的。以准二级拟合的结果可以看出,草酸和柠檬酸存在条件下铁铝泥的平衡吸附量均随酸浓度的增大而下降,在酸浓度为 1000mg/L 的条件下其平衡吸附量分别是未加酸时的 0.6 和 0.5 倍。改性赤泥在柠檬酸存在条件下平衡吸附量也随酸浓度的增大而下降,在柠檬酸浓度为 1000mg/L 的条件下其平衡吸附量是未加酸时的 0.7 倍,而其在草酸存在的条件下其平衡吸附量却随草酸浓度的增大而增大,在草酸浓度为 1000mg/L 的条件下其平衡吸附量是未加酸时的 1.4 倍。

从以上的动力学曲线和拟合结果可以看出,草酸和柠檬酸的存在对改性铁铝泥对磷的吸附有抑制作用。用 ICP 分析方法测定吸附后溶液中的 Fe、Al 的含量,分析吸附剂表面的 Fe、Al 溶出。通过 ICP 的结果表明,在草酸和柠檬酸存在条件下,铁铝的溶出率(溶出的铁铝的质量占总吸附剂质量的百分比)在 3%-5%之间,且酸的浓度越高,铁铝的溶出率越大。因为铁铝的溶出使吸附剂表面对磷的吸附位点降低,从而使吸附量下降;柠檬酸对赤泥有抑制作用,而在草酸存在时却对改性赤泥对磷的吸附有促进作用。通过 ICP 结果看出在草酸条件下并未有明显的铁铝溶出,而在柠檬酸条件下铁铝则有明显的溶出,溶出率在 2%-4%之间,且柠檬酸的浓度越大铁铝的溶出量越大。草酸对磷吸附的促进作用可能是因为草酸对赤泥表面的铁铝有活化作用。

表 4-5. 不同浓度草酸和柠檬酸影响下动力学拟合曲线

Table 4-5. Data fitting results parameters of phosphorus adsorption kinetic with different concentrations of oxalic acid and citric acid

	一级动力学拟合			准二级动力学拟合		
	A	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²
改性铁铝泥（未加酸）	38.84	0.42	0.87	47.62	0.0031	0.98
草酸（100mg/L）	33.42	0.57	0.92	38.91	0.0057	0.99
草酸（500 mg/L）	30.64	0.58	0.94	35.09	0.0071	0.99
草酸（1000 mg/L）	26.84	0.70	0.98	28.91	0.016	0.99
柠檬酸（100 mg/L）	29.06	0.71	0.90	33.89	0.0071	0.99
柠檬酸（500 mg/L）	25.09	0.68	0.92	28.89	0.0086	0.99
柠檬酸（1000 mg/L）	21.28	0.78	0.96	23.64	0.015	0.99
改性赤泥（未加酸）	33.46	0.26	0.94	38.17	0.0053	0.99
草酸（100mg/L）	36.76	0.25	0.95	41.67	0.0049	0.99
草酸（500 mg/L）	41.50	0.46	0.95	46.08	0.0071	0.99
草酸（1000 mg/L）	48.73	0.22	0.92	55.25	0.0036	0.99
柠檬酸（100 mg/L）	29.71	0.31	0.93	34.01	0.0062	0.99
柠檬酸（500 mg/L）	27.41	0.16	0.91	31.95	0.0045	0.99
柠檬酸（1000 mg/L）	25.36	0.11	0.91	29.67	0.0038	0.99

4.2.4.2 对等温线的影响

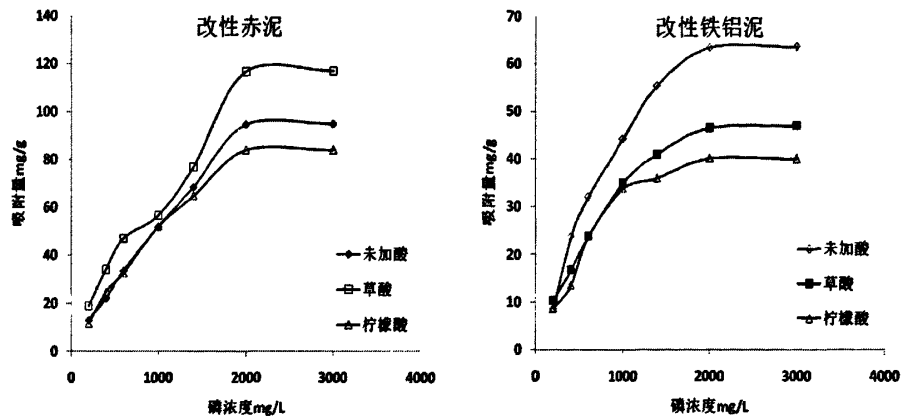


图 4-7. 改性铁铝泥和赤泥在有机酸存在下的吸附等温线

Fig4-7. The adsorption isotherms of modified red mud and Fe-Al mud with oxalic acid and citric acid

图 4-7 为改性的铁铝泥和赤泥在草酸和柠檬酸存在条件下的吸附等温线，从图上可以看出吸附量均随磷浓度的提高而增大，最后达到饱和。铁铝泥在草酸和柠檬酸存在条件下的饱和吸附量均有所下降，且柠檬酸存在条件下的饱和吸附量最低。而改性赤泥在草酸存在时的饱和吸附量有所上升，而在柠檬酸存在条件下的饱和吸附量有所下降。

表 4-6. 草酸和柠檬酸影响下 Langmuir 拟合方程

Table 4-6. The Langmuir fitting equation of modified red mud and Fe-Al mud with oxalic acid and citric acid

	方程	q_{\max} (mg/g)	B (1/mg)	R^2
改性赤泥	$y = 0.0098x + 10.53$	102.04	0.00093	0.96
草酸	$y = 0.0083 + 10.19$	120.48	0.00081	0.94
柠檬酸	$y = 0.013x + 13.79$	76.92	0.00094	0.96
望亭DOM	$y = 0.0084x + 8.42$	119.05	0.00099	0.98
改性铁铝泥	$y = 0.011x + 11.15$	88.03	0.001	0.99
草酸	$y = 0.015 + 14.89$	64.93	0.001	0.99
柠檬酸	$y = 0.021 + 9.94$	47.41	0.002	0.99
望亭DOM	$y = 0.01x + 8.53$	100	0.0012	0.98

从拟合结果可以看出，拟合后的相关系数均在0.9以上，说明Langmuir方程能够很好的描述以上吸附等温线。通过拟合数据可以看出，未加有机酸时改性赤泥的拟合饱和吸附量为102.04 mg/g，而加入草酸后为120.148 mg/g是加入前的1.2倍；加入柠檬酸后的饱和吸附量为76.92 mg/g，是加入前的0.75倍。未加有机酸时改性铁铝泥的拟合饱和吸附量为88.03 mg/g，而加入草酸后为64.93 mg/g是加入前的0.74倍；加入柠檬酸后的饱和吸附量为47.41 mg/g，是加入前的0.54倍。

结合动力学曲线和以上等温线结果表明，草酸和柠檬酸对改性铁铝泥对磷的吸附有抑制作用，柠檬酸对改性赤泥有抑制作用。这主要是因为草酸和柠檬酸能够促进吸附剂表面Fe、Al的溶解^[69]，从而降低了吸附剂表面对磷的活性吸附位，影响了对磷的吸附效果。而草酸对改性赤泥有促进作用，这可能是因为有机酸活化了改性赤泥表面的晶体态的铁和铝，使无定形态的铁铝相对增多，从而间接有利于磷吸附的作用^[70-72]。

4.2.5 DOM 对改性后材料吸附磷的影响

4.2.5.1 对动力学的影响

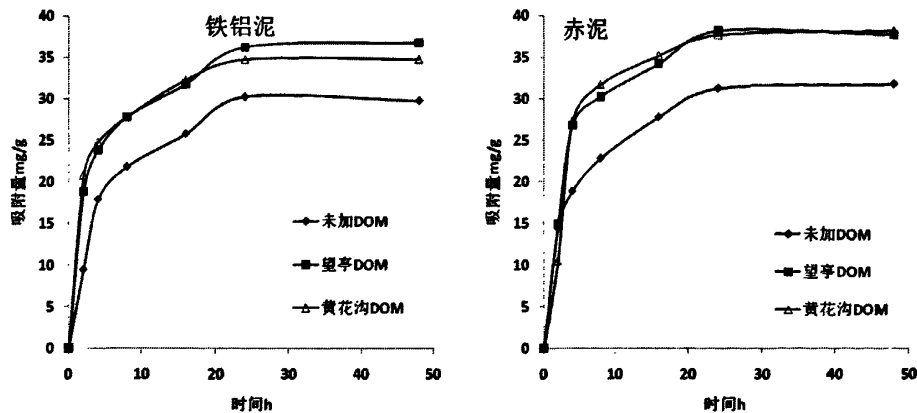


图 4-8.府河 DOM 存在下改性铁铝泥和赤泥的动力学曲线

Fig4-8. The kinetic curve of modified red mud and Fe-Al mud with DOM

图4-8为望亭和黄花沟处提取的DOM对改性后铁铝泥及赤泥吸附磷动力学的影响曲线。从图上可以看出加入DOM后并未改变吸附剂对磷的吸附趋势，而加入DOM后吸附剂对磷的平衡吸附量明显增大，铁铝泥的平衡吸附量由未加DOM时的29 mg/g，增大到36 mg/g。而赤泥的平衡吸附量由31mg/g增大到38mg/g。同时望亭和黄花沟两处的DOM对磷的吸附影响不大，这可能是因为望亭、黄花沟两处DOM中所含的官能团的种类比较相似。

4.2.5.2 对吸附等温线的影响

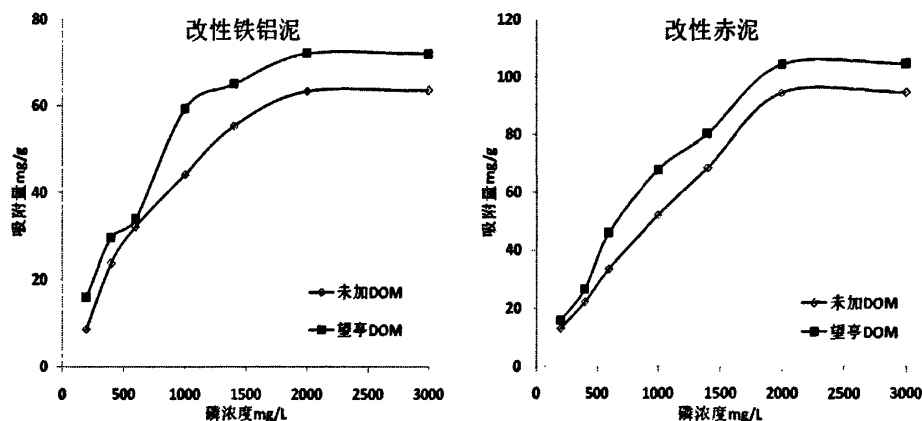


图 4-9.改性铁铝泥和赤泥在 DOM 存在下的吸附等温线

Fig4-9. The adsorption isotherms of modified red mud and Fe-Al mud with DOM

图 4-7 为改性的铁铝泥和赤泥在 DOM 存在条件下的吸附等温线，从图上可以看出吸附量均随磷浓度的提高而增大，最后达到饱和。铁铝泥和赤泥在

DOM 存在的条件下的饱和吸附量均有所提高, 其拟合结果如表 4-6, 铁铝泥在无 DOM 条件下的饱和吸附量为 88.03 mg/g, 而在添加 DOM 条件下的吸附量增大到 100 mg/g。而赤泥的饱和吸附量则由 102.04 mg/g 增大到 119.05 mg/g。

由以上的动力学和等温线可以看出府河水体中的 DOM 能够促进改性后的铁铝泥和赤泥对磷的吸附。可能有以下几方面的因素: 一、DOM 可以对土壤的 pH 起缓冲作用。通过测定改性赤泥和铁铝泥在 DOM 前后的 pH 值可知, 改性赤泥的 pH 在未加 DOM 前为 8.8, 而加 DOM 后的 pH 值为 7.7, 改性铁铝泥的 pH 值则由加 DOM 前的 4.64 变为 6.53。可见在加入 DOM 后吸附剂的 pH 值均得到一定的缓冲。通过前面的实验已经证实了吸附剂在 pH=7 左右的吸附效果最好。可见 DOM 对 pH 值的影响对提高吸附剂对磷的吸附起重要的作用。二、可能是吸附剂表面对 DOM 存在吸附作用, 而这种吸附作用可能会改变吸附剂表面铁铝的活性, 从而影响吸附。三、吸附剂对 DOM 的吸附作用可能会改变吸附剂表面的电荷特性。

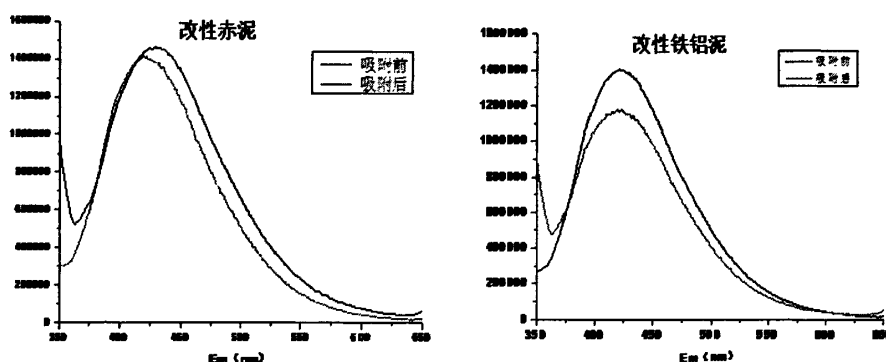
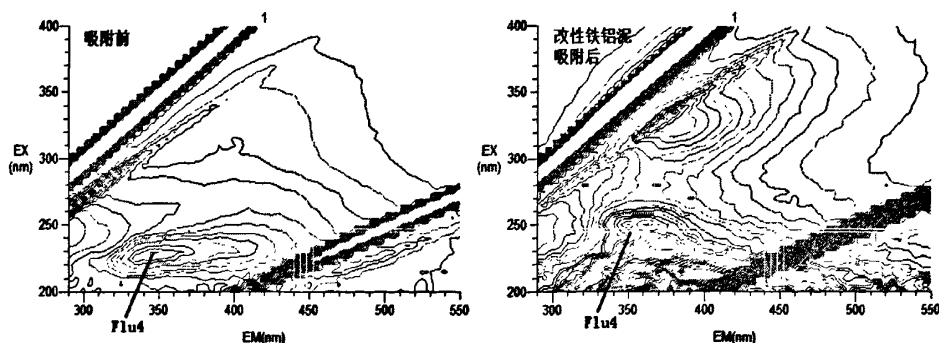


图 4-10. 改性铁铝泥和赤泥吸附前后的 DOM 荧光光谱

Fig 4-10 The fluorescent of DOM with modified red mud and iron-aluminum mud before and after adsorption

图4-10为改性赤泥和铁铝泥在DOM存在条件下吸附前后的荧光光谱的比较, 从图中可以看出两中材料吸附后DOM在420-450nm处的荧光强度在吸附后均有所降低。



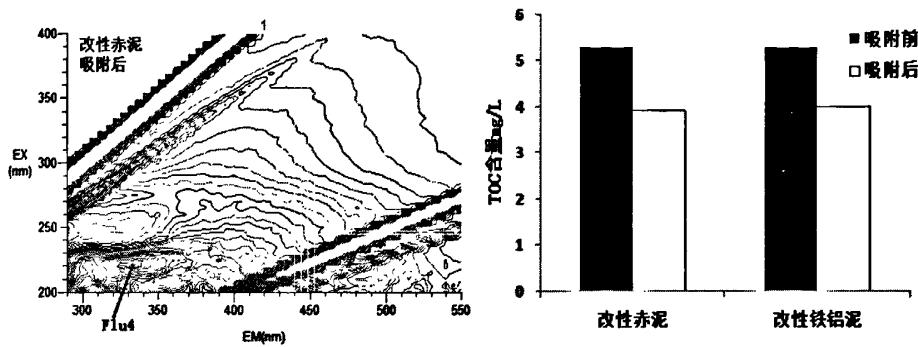


图 4-11. 吸附前后 DOM 的三维荧光光谱和 TOC 变化

Fig 4-11. The EEMs and TOC of DOM with modified red mud and iron-aluminum mud before and after adsorption

图4-11表示了改性赤泥和铁铝泥对府河DOM吸附后的三维荧光光谱图和TOC的变化,从图中可以看出,吸附后Flu4的荧光强度均有所下降,改性赤泥吸附后Flu4的强度又610.9下降到了420.7,而改性铁铝泥吸附后下降到了365.7。吸附后DOM的TOC值也有所下降,改性赤泥吸附后TOC由5.31mg/L下降到4.01mg/L,而改性铁铝泥吸附后则下降到了3.93 mg/L。这可能是因为吸附剂对DOM中的一些荧光物质有一定的吸附作用,而很多的研究表明,土壤对DOM的吸附可以提高土壤的有机质含量,影响吸附剂表面的铁铝的活性等^[73-74]。从而影响吸附剂的吸附作用。

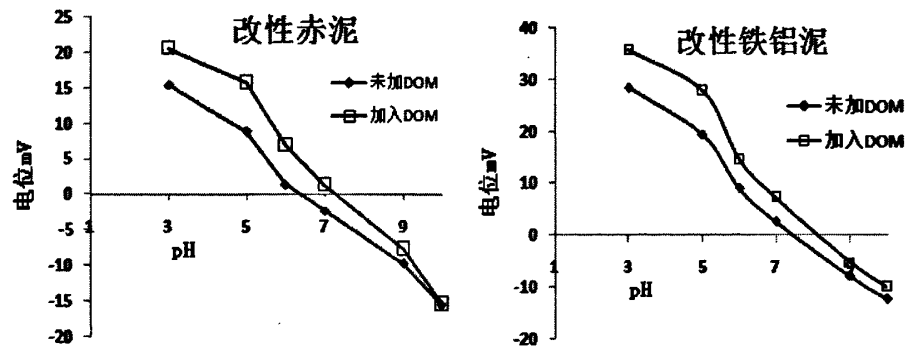


图 4-12. DOM 对改性赤泥和铁铝泥的 Zeta 电位的影响

Fig4-5. The Zeta potential of modified red mud and iron-aluminum mud with DOM

图4-12为改性赤泥和铁铝泥加入DOM前后的Zeta电位随pH的变化趋势,从图中可以看出,加入DOM后的Zeta电位有所增大,同时其零电势点的位置也有所提高。表面Zeta电位的提高可以增大吸附剂表面对磷的静电吸附力,从而提高其对磷的吸附。由此可见DOM对表面电位的改变也是其影响吸附剂对磷的吸附的重要原因。

4.3 小结

(1) 沸石、硅藻土、粉煤灰、赤泥对磷的吸附符合一级动力学模型, 而铁铝泥、改性粉煤灰、改性赤泥和改性铁铝泥对磷的吸附符合准二级动力学模型; 改性前后各吸附材料吸附磷等温线均符合Langmuir方程。各吸附材料吸附磷能力为: 改性赤泥>改性粉煤灰>改性铁铝泥>铁铝泥>赤泥和粉煤灰>沸石>硅藻土。改性铁铝泥、改性后粉煤灰和改性赤泥的饱和吸附量分别达到73.529 mg/g、48.077 mg/g和91.743 mg/g, 分别是改性前的1.7倍, 5.7倍和4.8倍。说明改性材料吸附除磷能力明显提高。

(2) 实验中各吸附材料对磷的吸附形态主要是铁铝磷和钙磷, 而改性后材料吸附磷的主要形态是铁铝磷。改性后材料的铁铝磷形态有了很大的提高。改性后的赤泥, 粉煤灰、铁铝泥吸附的铁铝磷分别是改性前的10、11、2.2倍。

(3) 改性粉煤灰、改性赤泥和改性铁铝泥与其改性前的Zeta电位随pH的变化规律相同, 都随pH的增大而逐渐降低, 而且改性后吸附材料的Zeta电位明显增大。赤泥和粉煤灰的等电点在pH=5左右, 改性后的等电点为pH=7左右; 铁铝泥的等电点在pH=6.8左右, 改性后的等电点为pH=7.3左右, 可以看出改性后的赤泥、粉煤灰和铁铝泥的等电点都有所增大。改性粉煤灰、改性赤泥和改性铁铝泥吸附磷之后, 其表面电位和等电点降低了。可以推断磷的吸附是特性吸附而不仅仅是静电吸附过程。

(4) 溶液pH值明显影响改性材料吸附磷效果, pH为7时吸附量最大; 最佳吸附温度为25—30℃; 硫酸根和碳酸氢根离子抑制磷的吸附, 氯离子和硝酸根离子没有明显影响。草酸和柠檬酸对改性铁铝泥对磷的吸附有抑制作用, 柠檬酸对改性赤泥有抑制作用, 而草酸对改性赤泥对磷的吸附有促进作用。DOM对磷的吸附有促进作用。

(5) ICP分析结果表明, 改性铁铝泥在草酸和柠檬酸存在条件下, 铁铝的溶出率在3%-5%之间, 且酸的浓度越高, 铁铝的溶出率越大。因为铁铝的溶出使吸附剂表面对磷的吸附位点降低, 从而使吸附量下降; 柠檬酸存在条件下, 改性赤泥表面的铁铝有明显的溶出, 溶出率在2%-4%之间, 草酸条件下并未有明显的铁铝溶出, 草酸对磷吸附的促进作用可能是因为草酸对赤泥表面的铁铝有活化作用。

(6) 改性赤泥和改性铁铝泥的pH由未加DOM前为8.8和4.64, 分别变为加DOM后的7.7和6.53。可见在加入DOM后吸附剂的pH值均得到一定的缓冲。改性赤泥和改性铁铝泥对府河沉积物中DOM吸附前后的三维荧光光谱图和TOC的变化表明: 改性赤泥吸附DOM后Flu4的强度由610.9下降到了420.7, 而改性铁铝泥吸附后下降到了365.7。吸附后DOM的TOC值也有所下降, 改性赤泥吸附后TOC

由5.31 mg/L下降到4.01 mg/L，而改性铁铝泥吸附后则下降到了3.93 mg/L。吸附DOM后改性赤泥和改性铁铝泥的Zeta电位有所增大，同时其零电势点的位置也有所提高。

第五章 结论

本文对府河磷的分布以及除磷吸附剂改性和影响因素进行了研究,得到的主要结论如下:

(1) 府河水体属于劣 V 类水体,其中总磷 (TP) 浓度为 0.83-4.14 mg/L,溶解氧 (DO) 浓度为 1.16-7.67 mg/L,属于低氧高磷河流。府河的磷含量在枯水季最高,其次是平水季和丰水季。从空间分布看,溶解氧 (DO) 从上游到下游逐渐升高,而总有机碳 (TOC) 则逐渐下降。溶解氧 (DO) 同水体中磷显著负相关,而总有机碳 (TOC) 同水体中磷相关性不大。TOC 与总磷、溶解性磷和活性磷之间为弱相关; TOC 与溶解氧 DO 之间有显著的负相关。

(2) 府河各处沉积物中 DOM 的来源在陆源和生物来源两种来源之间,只有安新处的 DOM 来源表现为较强的生物来源; 府河各处沉积物中的 DOM 荧光物质含量的大小关系为望亭>安新>安州>黄花沟>焦庄; 不同采样点沉积物中 DOM 的相对分子量大小关系为望亭>黄花沟>安新>焦庄>安州; 府河各点处 DOM 中的 TOC 的大小关系望亭>焦庄>安州>安新>黄花沟; 府河各点处 DOM 的荧光物质主要由腐殖酸类腐殖质和色氨酸类芳香族蛋白质以及溶解性微生物代谢产物组成。

(3) 府河沉积物中无机磷的含量一般略高于有机磷的含量,淀区内沉积物中磷的含量明显小于府河沉积物中的磷,同府河水体中磷的变化一样,枯水季沉积物中的磷的含量最高,其次是平水季和枯水季。沉积物中无机磷和铁铝磷同总磷的变化规律类似,而钙磷含量则相对比较稳定; 无机磷和铁铝磷同水体中磷为负相关,沉积物总磷同水体中总磷的相关性较; DO 同沉积物中各形态磷均为比较显著的负相关,无机磷和铁铝磷同 DO 的相关性较高,有机磷和钙磷同 DO 的相关性较低。TOC 同沉积物中各形态磷为正相关。

(4) 府河水体中各点的总菌数较大,均超过 1×10^5 CFU/mL,为极不清洁水。细菌数量总体呈现从上游到下游逐渐降低的趋势。最高的焦庄点的平均菌数为 6.13×10^6 CFU/mL。水体中的总菌数随季节变化不大; 沉积物中的菌数明显高于水体中的菌数,总体趋势同水体中的总菌数的趋势相似,都是呈现从上游到下游逐渐降低的趋势; 有机溶磷菌的比无机溶磷菌的含量要丰富,有机溶磷菌和无机溶磷菌总体变化趋势同沉积物中的总菌数的趋势相似,都是呈现从上游到下游降低的趋势; 府河沉积物中的磷细菌优势种类主要属于芽孢杆菌属 (Bacillus)、农杆菌属 (Agrobacterium)、葡萄球菌属 (Staphylococcus)、不动杆菌属 (Acinetobacter)。

(5) 沸石、硅藻土、粉煤灰、赤泥对磷的吸附符合一级动力学模型,而铁铝泥、改性粉煤灰、改性赤泥和改性铁铝泥对磷的吸附符合准二级动力学模型;

改性前后各吸附材料吸附磷等温线均符合 Langmuir 方程。各吸附材料吸附磷能力为：改性赤泥>改性粉煤灰>改性铁铝泥>铁铝泥>赤泥和粉煤灰>沸石>硅藻土；实验中各吸附材料对磷的吸附形态主要是铁铝磷和钙磷，而改性后材料吸附磷的主要形态是铁铝磷。改性后材料的铁铝磷形态有了很大的提高。

(6) pH=7 时磷吸附量最大；最佳吸附温度为 25-30 °C；水中 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 可抑制磷的吸附，而 Cl^- 和 NO_3^- 没有明显影响。草酸和柠檬酸对改性铁铝泥吸附磷具有抑制作用，柠檬酸对改性赤泥吸附磷具有抑制作用，而草酸对改性赤泥吸附磷具有促进作用。DOM 可促进磷的吸附。改性后赤泥、粉煤灰和铁铝泥的 Zeta 电位较改性前有所增加；草酸和柠檬酸可以促进改性铁铝泥表面的 Fe、Al 的溶出，且酸的浓度越高，Fe、Al 的溶出率越大。柠檬酸能够促进改性赤泥表面的 Fe、Al 的溶出，且酸的浓度越高，Fe、Al 的溶出率越大。而草酸则无法使其表面的 Fe、Al 溶出。改性赤泥和改性铁铝泥对 DOM 有一定的吸附作用，DOM 能够增加改性赤泥和改性铁铝泥的表面 Zeta 电位，同时能够是其表面的 pH 得到缓冲，以影响其对磷的吸附。

参 考 文 献

- [1] 申世刚, 乔子路, 秦哲等. 白洋淀沉积物中磷的存在形态及垂直变化规律研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(9): 2112-2116
- [2] 林常静. 府河水体微生物分布特征及优势硝化细菌研究[D]. 北京, 北京师范大学, 2005
- [3] 金根东. 我国湖泊富营养化研究现状[J]. 现代农业科技, 2008(16): 334- 336
- [4] Jiao, N.Z., Zhang, Y., Zeng, Y. H., et al. 2007. Ecological anomalies in the East China Sea: impacts of the Three Gorges Dam? *Water Research*, 41: 1287-1293
- [5] Ogrinc, N., Faganeli, J. 2006. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67: 579-588
- [6] Borgnino, L., Avena, M., De Pauli, C. 2006. Surface properties of sediments from two Argentinean reservoirs and the rate of phosphate release. *Water Research*, 40: 2659 -2666
- [7] 况琪军, 谭渝云, 万登榜, 等. 汉江中下游江段藻类现状调查及“水华”成因分析[J]. 长江流域资源与环境, 2000, 9(1): 63~70
- [8] Peltzer, P.M., Lajmanovich, R.C., Sánchez-Hernandez, J.C., et al. 2008. Effects of agricultural pond eutrophication on survival and health status of *Scinax nasicus* tadpoles. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(1): 185-197
- [9] Von Sperling, E., da Silva Ferreira, A.C., Gomes, L.N.L. 2008. Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth. *Desalination*, 226(1-3): 169-174
- [10] Burkholder, J.M., Tomasko, D.A., Touchette, B.W. 2007. Seagrasses and eutrophication. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 350(1-2): 46-72
- [11] 邵林广, 游映玖. 控磷除磷在水体富营养化控制中的作用[J]. 环境与开发, 1999, 14(2): 19~20
- [12] 刘建康. 东湖生态学研究 [M] . 北京: 科学出版社, 1992, 80-87
- [13] Ogrinc, N., Faganeli, J. 2006. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67: 579-588
- [14] 金相灿, 徐南妮, 张雨田等. 1992. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 300-326
- [15] Wang, S.R., Jin, X.C., Zhao, H.C., et al. 2007. Effect of organic matter on the sorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297: 154-162
- [16] Kim, Y.H., Bae, B. and Choung, Y.K. 2005. Optimization of biological phosphorus removal from contaminated sediments with phosphate-solubilizing microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 99(1): 23-29
- [17] Wu, G.F., and Zhou, X.P. 2005. Characterization of phosphorus-releasing bacteria in a small eutrophic shallow lake, Eastern China. *Water Research*, 39(19): 4623-4632
- [18] Golterman, H.L. 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia*, 335: 87-95
- [19] Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., et al. 2001. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in

- freshwater sediments: A synthesis of recent works. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370: 224-228
- [20] 黄清辉, 王东红, 王春霞, 等. 2003. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系. *中国环境科学*, 23(6): 583-586
- [21] 付永清, 周易勇. 沉积物磷形态的分级分离及其生物学意义[J]. *湖泊科学*, 1999, 11(4): 376-380
- [22] 朱广伟, 秦伯强. 浅水湖泊沉积物磷释放的重要因子——铁和水动力[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(6): 762-764
- [23] 尹大强, 覃秋荣. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. *湖泊科学*, 1994, 3(4): 376-380
- [24] 邓辅唐, 孙珮石. 湿地水生植物的利用途径与净化污水作用的研究[J]. *前沿论坛*, 2005: 66-69
- [25] Ruban, V., Brigault, S., Demare, D. et al. 1999. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(4): 403-407
- [26] GERRETSEN F C. The influence of microorganisms on the phosphate intake by Plant[J]. *Plant and Soil*, 1948, 1: 51-81
- [27] SACKETT W G, PATTERN A G, BROWN C W. The solvent action of soil bacteria upon the insoluble phosphates of raw bone meal and natural raw rock phosphate[J]. *Central Bacterial*, 1908, 20: 688-703
- [28] 肖举强, 李玉金, 郑辉. 沸石除磷性能研究[J]. *甘肃环境研究与监测*, 2003, 9(3): 252 - 254
- [29] 北京市环境保护科学研究所. 水污染防治手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.
- [30] Lan Y Z, Zhan G S. Phosphorus removal using steels lag[J]. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2006, 19(6): 449-454
- [31] 阎存仙, 周红. 粉煤灰处理含磷废水的研究. *上海环境科学*[J]. 2000, 19(1): 332-35
- [32] 黄玲. 处理含磷废水吸附剂的实验研究. *华北科技学院学报*[J]. 2004, 1(2): 25-26
- [33] Bruno Kostura, Hana Kulveitova, Juraj Lesko. Blast furnace slag as sorbents of phosphate from water solutions[J]. *Water Research*. 2005, 39: 1795-1802
- [34] Zhu T, Jenssen P D, Maehlum T. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates(LWA) : potential filter media in treatment wetlands[J]. *Water Science and Technology*. 1997, 35(5): 103-108
- [35] Michael J Baker. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onset Waste water disposal systems [J]. *Environmental Science & Technology*. 1998, 32(15): 2308-2316
- [36] Hou Fujun, Wu Qizong. Ranking method for complementary judgment matrix with fuzzy numbers based on Hausdorff metric distance[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2005, 14(4): 458-461
- [37] Jones D.L., Organic acids in the rhizosphere—a critical review[J]. *Plant and Soil*, 1998, 205, 25-44
- [38] Li J.Y., Xu R.K., Xiao S.C., et al., Effect of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284, 393-399
- [39] Li J.Y., Xu R.K., Ji G.L., Dissolution of Aluminum in Variably Charged Soils as Affected

- by Low-Molecular-weight Organic Acids[J], 2005, *Pedosphere*, 2005, 15(4), 484-490.
- [40] Moore T R, Souza W D, Kopnvanjak J F. Controls on the sorption of dissolved organic carbon by soil[J]. *Soil Sci.*, 1992, 2: 120 — 129
 - [41] Kaise K, Zeoh W. Rate of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. *Soil Science*. 1998, 163(9): 714 — 725
 - [42] 黄泽春, 陈同斌, 雷梅. 污泥中的 DOM 对中国土壤中 Cd 吸附的影响-纬度地带性差异. *环境科学学报*, 2002, 22(3): 349 — 353
 - [43] Temminghoff E J, van der Zee, de Haan F A M. Copper mobility in a copper contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter[J]. *Environ. Sci. Tech.* 1997, 31(4): 1109-1115
 - [44] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 243-248, 276-281
 - [45] Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., et al. 2001. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments: A synthesis of recent works[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370: 224-228
 - [46] 卢纹岱. SPSS for windows 统计分析[M]. 第 3 版. 北京: 电子工业出版社, 2006: 477 — 513
 - [47] Cloern, J.E. 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 210: 223-253
 - [48] Moore A J, Reddy K R, Graetz D A. Phosphorus geochemistry in the sediment-water column of a hypereutrophic lake[J]. *Environ. Qual.*, 1991, 20: 869-875
 - [49] 韩卫明. 底泥释磷及其对西湖富营养化的影响[J]. *环境污染与防治*, 1991, 13(5): 31-34
 - [50] Istvanovise V. Seasonal variation of nitrogen during decomposition of plant residues in soil: Effect of spatial placement of N₂ rich and N₂ poor plant residues[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997, 29: 153-162
 - [51] Holdren G C, David E A. Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores[J]. *Environmental Science & Technology*, 1980, 14(1): 79-87
 - [52] 王庭键, 苏睿, 金相灿. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. *环境科学研究*, 1994, 7(4): 12-19
 - [53] Battin T J. Dissolved organic matter and its optical properties in blackwater tributary of the upper Orinoco river, Venezuela [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28 (9 / 10) : 561 - 569
 - [54] McKnight D M, Boyer EW, Westerhoff P K, et al. Andersen, Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. *Limnology . Oceanography*, 2001, 46 (1) : 38 — 48
 - [55] M. Schnitzer, S. U. Khan. In *Humic Substances in the Environment*. Marcek Dekker: New York, 1972, 68-82
 - [56] K. Ghosh, M. Schnitzer. UV and visible absorption spectroscopic investigations in relation to macromolecular characteristics of humic substances[J]. *J. Soil Sci.*, 1979, 30(3): 735-745
 - [57] J. Chen, B. Gu, E. J. Le Boeuf, H. Pan, S. Dai. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 59-68

- [58] Nautiyal C. S., Bhadauria S., Kumar P., Lal H., Mondal R. and Verma D. Stress induced phosphate solubilization in bacteria isolated from alkaline soils[J]. FEMS Microbiol. Lett. 2000, 182,291-296
- [59] Ozacar M. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of phosphorus on calcined alunite [J]. Adsorption, 2003, 9 (2) : 125-132
- [60] Kostura B, Kulveitova H, Juraj L. B last furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions [J]. Water Research, 2005, 39 (9) : 1795-1802
- [61] 刘焱, 王世和, 吴玲琳等. 工业废渣基复合除磷材料的吸附动力学及热力学分析[J]. 东南大学学报, 2009, 36(6):1232-1235
- [62] 袁东海, 张孟群, 高士祥等. 几种粘土矿物和粘粒土壤吸附净化磷素的性能和机理[J]. 环境化学, 2005, 24(1) : 7-11
- [63] 陈雪初, 孔海南, 张大磊等. 粉煤灰改性制备深度除磷剂的研究[J]. 工业用水与废水, 2006, 6(36):65-87
- [64] 丁葵英, 朱茂旭, 卞永荣. 聚合羟基铁铝蒙脱石复合体对磷的吸附行为及其动力学[J]. 矿物学报, 2009, 3(29):19-25
- [65] Hengpeng Ye, Fanzhong Chen, Sheng Y., et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites [J]. Separation Purification Technology. 2006, 50 (3) : 283-290
- [66] 杨艳玲, 李星, 范茜. 复合铁铝吸附剂的制备及对水中痕量磷的去除[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(1):74-84
- [67] 赵桂瑜, 周琪. 钢渣吸附除磷机理研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(11):45-47
- [68] Hou Fujun, Wu Qizong. Additive consistency of complementary judgment matrices with fuzzy numbers [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2004, 24 (4) : 367-372
- [69] Jeanines G, Tjisse H, Willemh V. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(14): 2119-2123
- [70] Zeng Q.R, Zhou X.h., Liao B.H, et al., Activation Effects of Low-molecular-weight Organic Acids on Al, F, P, Cu, Zn, Fe and Mn in Soils of Tea Garden[J]. Journal of Tea Science, 2001, 21(1), 48-52.(in Chinese)
- [71] Kwong K.F.N.K., Huang P.M., Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum[J]. Soil Sci. Soc. Am. J. 1977, 41, 692-697
- [72] Miller W.P., Zelazny L.W., Martens D.C., Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids[J]. Geoderma, 1986, 37(1), 1-13
- [73] 徐阳春, 沈其荣. 长期免耕与施用有机肥对土壤微生物生物量碳、氮、磷的影响. 土壤学报, 2002, 39(1):89-95
- [74] 李淑芬, 俞元春, 何晨. 南方森林土壤溶解有机碳与土壤因子的关系. 浙江林学院学报. 2003, 20(2):119-123

致谢

本文的研究工作是在导师陈晓春教授和北师大王颖老师的悉心指导下完成的。衷心感谢我的导师陈晓春教授，三年前有幸拜在陈老师的门下求学，从开学第一天到今天硕士论文完成，其中的每一步都浸透着陈老师的心血，他的学术指导总能画龙点睛，让我觉得柳暗花明、豁然开朗，他严谨的治学态度、渊博的学识、丰富的实践经验、敏锐的洞察力、精益求精的工作作风、开阔的思路和博大的胸怀，给我留下了深刻的影响，令我敬佩和难忘，必将受益终生。同时也衷心地感谢北京师范大学的王颖老师，在研究生期间我一直跟随王老师进行该课题的研究工作，中间也曾由于自己的工作方法和态度问题，一度耽误了实验的进展，但是王老师一直对我严格要求，并耐心的给与指导，使我的研究工作得以继续，在这里对我曾经给王老师带来的麻烦表示歉意。最后也衷心的感谢于光认老师及帮助过我各位恩师，感谢你们对我实验提供的指导和对我的论文提出的宝贵意见。向恩师们表示衷心的感谢和崇高的敬意！

真诚感谢师兄、师姐、师弟、师妹们对我在学业上的支持，在论文写作过程中所给予的帮助，也感谢这三年来大家在一起朝夕相处、共同学习、共同娱乐给我带来的欢乐和美好的回忆，是他们使我的生活多姿多彩，不久我们将各奔东西，无论身在何方，我都会怀念与他们在一起的点点滴滴。

论文完稿之际，要特别感谢养育我成人的父母，感谢这么多年来他们默默地无私奉献和倾力支持，父母的关怀和期待是我一生奋斗的动力。在此，向他们表示最深的祝福和崇高的敬意。

李杰

2011年5月

研究成果及发表的学术论文

发表及已接受的论文

1. 辛杰, 王颖, 陈晓春. 几种吸附材料对磷吸附性能的对比研究[J]. 环境工程. 2011(CSTA). 已接受.
2. 王颖, 辛杰, 李雪, 阮爱东. 化学催化还原地下水中硝酸盐的研究进展. 水处理技术. 2010,36(7):14-19. 已接受.

作者及导师简介

作者简介

辛杰，2008年毕业于天津理工大学化学工程与工艺专业，获学士学位；2008年至2011年就读于北京化工大学，化学工程专业，攻读硕士学位，师从陈晓春教授。Email: xincom6000@163.com

导师简介

陈晓春，男，博士，教授，博士生导师。从事石油、化工领域绿色化学技术、现代膜分离技术、绿色离子液体技术等节能减排领域的应用、石油化工过程模拟与优化等领域的应用基础研究和石化产品的开发应用工作。曾主持国家自然科学基金，教育部博士点基金，科技部国际合作项目，中国石油、中国石化等项目40余项。指导硕士、博士50余人，发表学术论文70余篇，其中SCI/EI/ISTP收录30余篇，出版译著两部，参编专著两部。

联系方式：电话：010-64433570 E-mail: chenxc@mail.buct.edu.cn

王颖，女，讲师，研究生导师。2000年毕业于北京化工大学环境工程专业，获学士学位；2003年毕业于北京化工大学环境工程专业，获硕士学位；2006年毕业于中国科学院生态环境研究中心，获博士学位；2006-2008于北京师范大学环境学院环境科学与工程博士后流动站进行博士后研究。承担或参加了多项国家和部委级项目，并取得了较好成果，2009年获得教育部科学进步一等奖（项目名称“流域水、沙、污染物相互作用研究”，排名第九）。受聘现岗位期间承担或参加项目9项，包括国家自然科学基金、国家973计划课题、863计划项目、国家水体污染控制与治理科技重大专项等国家级或省部级项目等，其中作为负责人承担项目4项；受聘现岗位期间在国内外较高水平期刊发表论文14篇，其中第一作者10篇，SCI/EI收录论文12篇，ISTP收录1篇，中文核心1篇。

联系方式：电话：010-58805446 E-mail: yingwang@bnu.edu.cn

