

扰动强化河道底泥对磷持留能力的研究

费忠民, 李大鹏, 黄 勇

(苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215011)

摘 要: 以城市河道上覆水和底泥为材料, 研究了扰动对底泥持留磷能力的强化作用, 并分析了强化机理。结果表明, 底泥扰动促进了上覆水中磷向底泥中迁移。与对照试验相比, 溶解性磷酸盐(DIP)和总磷(TP)平衡浓度分别降低了 73.02% 和 42.39%; 与原底泥相比, 扰动试验底泥中溶解性磷酸盐(DIP)的释放量降低了 $173.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对照试验底泥中 DIP 的释放量基本保持一致。另外, 底泥扰动后, 钙结合态磷(Ca-P)含量显著增加, 并接近总磷的增加量; 而对照试验底泥中, 总磷的净增加量比较均匀地分配到弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)中。

关键词: 磷; 扰动; 底泥; 城市河道

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)08-1689-04

Enhancement of Disturbance on Phosphorus Immobility of River Course Sediments

FEI Zhong-min, LI Da-peng, HUANG Yong

(Department of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: The enhancement of disturbance on phosphorus immobility of the sediments was investigated and the mechanism of phosphorus immobility was discussed, using overlying water and sediments from city river course as materials. Results showed that sediment disturbance could promote the migration of phosphorus from the overlying water to sediments. The equilibrium contents of DIP and TP were reduced by 73.02% and 42.39%, respectively, compared with the control experiment. Compared with the raw sediment, the accumulative release of DIP was reduced by $173.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in the disturbed sediments, while the content kept relatively constant in the control. Moreover, the net increase of Ca-P increased obviously in the disturbed sediments, and it is almost equal to the net increase of TP in the sediment. On the other hand, the net increase of TP in the control was distributed basically uniformly to $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, Fe-P and Ca-P.

Keywords: phosphorus; disturbance; sediment; city river course

底泥不仅是城市河道水污染物迁移的一个主要归宿, 同时也是制约河道水质改善的重要次生污染源。特别是在富营养化成为水质重要指标之一的今天, 有关底泥磷在底泥-水界面的迁移转化已经越来越引起关注^[1-2]。研究表明, 即使河道外源污染得到有效控制, 但内源释放仍会使上覆水中磷含量维持在较高的水平, 甚至可以维持水体富营养化水平长达数十年^[3]。因此, 如何有效地控制内源磷的释放愈加得到人们的重视, 并研究了多种物理、化学、生物方法来控制

内源磷的释放^[4-7]。但不容忽视的是, 每一种方法均或多或少地会向水环境引入化学、生态风险或显著改变底泥-水界面的化学性质, 特别是以往的研究大多忽视了如何利用底泥的典型特点(比表面积大, 富含铁、锰等金属离子以及碳酸钙等矿物颗粒)来探索内源磷的控制方法。

研究表明, 底泥扰动会促进内源磷的释放^[8-9]。但底泥扰动过程中, 在复氧作用下, 中小分子有机物会被氧化殆尽, 底泥的组成被改变, 即以矿物构架为主的铁、硅等无机大分子胶体成为其主要组成, 有利于对磷的专属性吸附^[10], 并且底泥扰动会加速具有高能吸附点的铁氧化物的形成^[11], 这均有利于对上覆水中磷的吸附。被吸附的磷又会转化成底泥中的某种形态磷, 进而导致底泥中磷的形态分布被改变^[12-13], 这可能有利于强化内源磷在底泥中的固定。基于此, 本文采

收稿日期: 2008-12-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA601070); 江苏省高校自然科学基金研究项目(07KJD610196)

作者简介: 费忠民(1965—), 男, 江苏常熟人, 学士, 研究方向为城市水环境修复。

通讯作者: 黄 勇 E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

用扰动的方式促使底泥再悬浮,研究了扰动对底泥持磷能力的强化作用,并分析了扰动对底泥强化磷持留能力的机理,以期合理利用底泥进行水体修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 底泥样品的采集与处理

利用自制的底泥采样器,在校园河流入口处采集表层5 cm底泥样品。保存在封口塑料袋中,立即送至实验室,采用1 mm铁筛筛除大颗粒物质,并将筛过的底泥进行充分混匀,冷冻备用。同时取上覆水50 L,带回实验室,备用。底泥氧化还原电位 -89.15 V,总磷含量 822.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pH6.39,含水率65.39%,烧失量9.88%,粒径(4~63 μm)83.55%。

1.2 试验方法

采用5 L试剂瓶(直径17 cm,高25 cm),在每个试剂瓶中分别加200 g筛过并充分混匀的湿底泥(厚度约为1.2 cm),并加入采集的河水2.5 L。对照试验处理尽量避免底泥受扰动悬浮。底泥再悬浮试验采用恒速搅拌机(60 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)对底泥进行扰动,使底泥处于完全悬浮状态,每天扰动10 min。

在试验开始即取样,并于第1 d取样之后每隔1 d采1次水样。每次采样时间为停止扰动24 h后,采样位置为水面以下5 cm处,采样量为25 mL。分析上覆水中溶解性磷酸盐(DIP)和总磷(TP)含量。每次采完水样,立即向容器中补充等量的已采集的河水。试验期间,定期补充去离子水以弥补蒸发量。试验的时间长度为39 d。

试验结束后,采用虹吸方法将上覆水去除,将底泥取出,并分成两份,一份用于磷释放试验,一份用于磷形态分析。原底泥、扰动后底泥、对照试验底泥分别编号为ES0、ES1、ES2。

1.3 磷释放试验

取0.1 g底泥干样加入100 mL比色管中,加入去离子水50 mL,去离子水采用高纯氮气曝气,使去离子水厌氧($\text{DO}<1$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。在 (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 下,恒温振荡6 h,离心(3 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 min),过滤,测定DIP浓度,计算磷释放量。将振荡后的底泥转移回比色管,重复上述步骤。释放试验连续进行共10次。

1.4 磷形态分析

磷形态分析参见文献[14]。磷赋存形态分为4类:弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)、有机磷(OP)。

2 结果与讨论

2.1 底泥再悬浮对上覆水中磷含量的影响

图1和图2反映底泥再悬浮对上覆水中溶解性磷酸盐和总磷含量的影响。

由图1可见,底泥扰动状态下,上覆水中DIP迅速下降,并保持在较低浓度;对照试验中,DIP的下降速度比较缓慢,并且明显高于底泥扰动试验中DIP的浓度。第1 d,底泥扰动作用下,上覆水中DIP就从0.25降至0.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;对照试验中,DIP仅降至0.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随后一直下降并达到平衡状态。底泥扰动与对照试验中,DIP分别在第7 d和第11 d达到平衡状态,平衡浓度分别为0.017和0.063 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这说明底泥再悬浮加快了上覆水中溶解性磷酸盐向底泥的迁移。其原因可能有二:一是底泥再悬浮导致上覆水中铁、锰等金属氧化物含量增加^[15],特别是加快了具有高能吸附点的铁氧化物的形成^[11],这均有利于对磷的专属性吸附,而磷被这种氧化物吸附后,显著提高了对磷的持留能力^[16],这与以往研究中投加铁盐来控制上覆水中磷含量或抑制内源磷释放的机理一致^[3]。二是底泥再悬浮增加了细小颗粒物质与溶解性磷的接触几率,也会强化细小颗粒物的聚集与絮凝^[17],从而使吸附了大量溶解态磷的悬浮物发生沉降,促使上覆水中溶解态磷含量迅速降低,同时也导致上覆水中总磷含量显著降低,如图2所示。底泥扰动作用下,上覆水中TP含量迅速下降,并一直低于对照试验。底泥扰动作用下,第1 d,TP含量显著降低,从0.542降至0.18 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而对照试验,则仅降至0.367 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试验期间,底泥扰动与对照试验中,TP分别在第7 d和第11 d达到稳定状态,并分别稳定在0.053和0.092

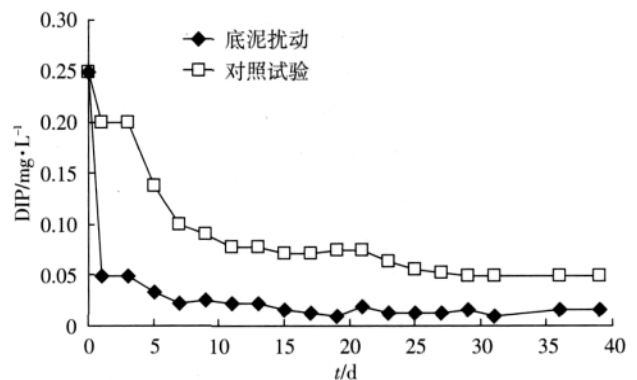


图1 底泥再悬浮对上覆水中溶解性磷酸盐含量的影响

Figure 1 Effect of sediment re-suspension on the content of DIP in overlying water

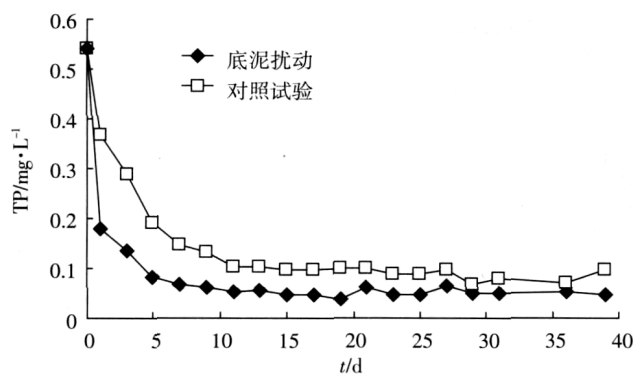


图 2 底泥再悬浮对上覆水中总磷含量的影响

Figure 2 Effect of sediment re-suspension on the content of TP in overlying water

mg·L⁻¹。

从 DIP 和 TP 的平衡浓度来看,对照试验上覆水中的 DIP 和 TP 分别是底泥扰动试验中的 3.7 倍和 1.7 倍。并且, DIP 和 TP 达到平衡状态的时间也比底泥扰动状态长。这与对照试验上覆水中颗粒物质含量较少,吸附作用和絮凝作用不明显有关。

2.2 再悬浮底泥对内源磷的固定效果

不同底泥内源磷的释放效果见图 3。

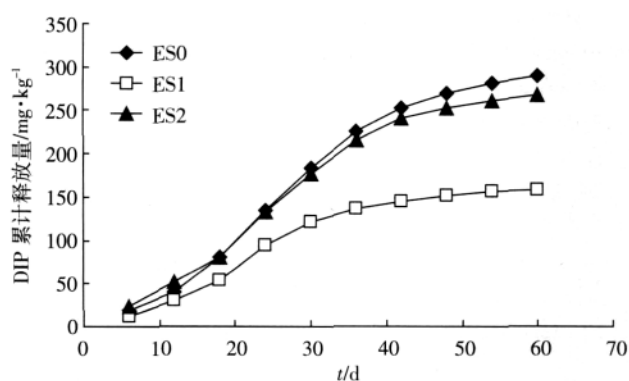


图 3 不同底泥的溶解性磷酸盐的累积释放量

Figure 3 Accumulative release of DIP in the sediments

由图 3 可以看出,底泥扰动后,底泥释放磷的能力明显下降,而未经扰动的原底泥和对照试验底泥,磷的释放能力十分接近,并明显大于扰动过的底泥。不同底泥的 DIP 累积释放量随着时间的增加而增加。扰动后的底泥(ES1),从第 36~42 h 时段开始, DIP 的累积释放量就趋于平衡状态,而原底泥(ES0)与对照试验底泥(ES2)仍处于增加状态。试验期间, ES0、ES1、ES2 DIP 的平均释放量分别为 6.43、3.53、5.95 mg·kg⁻¹·h⁻¹。可以看出,未扰动的底泥(ES0、ES2) DIP 的释放量达到扰动底泥(ES1)的 1.69~1.82 倍。另外,考虑到底泥扰动后, TP 含量会有所改变,因此计算了

ES0、ES1、ES2 中 DIP 的累计释放量占 TP 的百分比,分别为 43.70%、21.38%、39.54%。说明扰动确实强化了底泥对磷的固定作用。其原因可能是底泥扰动加快了铁、锰等金属离子氧化物的形成^[11,15],强化了对磷的固定作用^[3,16]。另外,底泥扰动加快了底泥中不同形态磷间的转化,促进了难释放态磷的形成。

2.3 扰动前后底泥中磷形态的变化规律

研究中分析了扰动前后底泥中磷形态的数量分布的变化规律(表 1)。

表 1 底泥中磷形态的变化规律(mg·kg⁻¹)

Table 1 Variation of phosphorus forms in the sediments(mg·kg⁻¹)

底泥样品	TP	NH ₄ Cl-P	Fe-P	Ca-P	OP
ES0	822.2	56.8	294.6	399.2	71.6
ES1	990.5	40.6	332.3	562.3	55.3
ES2	902.6	76.2	323.6	434.5	68.3

由表 1 可见,扰动后,底泥中 TP 含量显著增加,并且, ES1 的 TP 净增加量(168.3 mg·kg⁻¹)明显高于 ES2(80.4 mg·kg⁻¹),说明扰动强化了底泥对上覆水中磷的吸收。其中, Ca-P 所占比重最大,为 48.14%~56.77%, Fe-P 次之,为 33.55%~35.85%, NH₄Cl-P 和 OP 所占比重最小,分别为 4.10%~8.44%和 5.58%~8.71%。与初始状态相比,底泥扰动后, Ca-P 明显增加,净增加量达到 163.1 mg·kg⁻¹,接近 TP 的增加量,而对照试验中, Ca-P 的增加量仅为 35.3 mg·kg⁻¹。另外,底泥扰动后, Fe-P 含量有所增加,这与铁锰等金属氧化物的吸附有关^[11,15],而 NH₄Cl-P 和 OP 含量略有降低。对照试验中,除 OP 基本保持不变外, Fe-P 和 NH₄Cl-P 均有所增加,净增加量分别为 29 和 19.4 mg·kg⁻¹。由此可见,底泥静止状态下,上覆水中的磷向底泥迁移时,可能会比较均匀地分配到不同形态磷中;而底泥扰动显著促进了易释放态磷向难释放态磷的转化,这种转化对磷在底泥中的固定具有促进作用。

3 结论

(1)底泥扰动有利于上覆水中磷向底泥迁移。底泥扰动作用下,上覆水中溶解性磷酸盐和总磷含量明显低于对照试验。

(2)与初始状态和对照试验底泥相比,底泥扰动后,提高了底泥对磷的持留能力。

(3)底泥扰动后,磷的赋存形态的数量分布发生了显著变化,这可能是底泥对磷持留能力得到强化的主要原因。底泥扰动后, Ca-P 含量显著增加,接近总

磷的增加量,其他形态磷含量的变化较小;而对照试验中,总磷的净增加量则比较均匀地分布在 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Fe-P 和 Ca-P 中。

参考文献:

- [1] Poulenard J, Dorioz J M, Elsass F. Analytical electron-microscopy fractionation of fine and colloidal particulate-phosphorus in riverbed and suspended sediments[J]. *Aquat Geochem*, 2008, 14 :193-210.
- [2] Burger D F, Hamilton D P, Pilditch C A, et al. Benthic nutrient fluxes in a Eutrophic, Polymictic Lake[J]. *Hydrobiologia*, 2007, 584 :13-25.
- [3] Sørensen M, Windolf J, Jeppesen E. Phosphorus fractions and profiles in the sediments of shallow danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry[J]. *Wat Res*, 1996, 30 (4) :992-1002.
- [4] Quaak M, Van der does J, Boers P, et al. A new technique to reduce internal phosphorus loading by in-lake phosphate fixation in shallow lakes[J]. *Hydrobiologia*, 1993, 253 :337-344.
- [5] Murphy T P, Prepas E E, Lim J T, et al. Evaluation of calcium carbonate and calcium hydroxide treatments of prairie drinking water dugouts[J]. *Lake and Reservoir Management*, 1990, 6(1) :101-108.
- [6] Azcue J M, Zeman A J, Alena M, et al. Assessment of sediment and porewater after one year of subaqueous capping of contaminated sediments in Hamilton Harbour, Canada[J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 7(6) :323-329.
- [7] Xu F L, Tao S, Li B G, et al. Modeling the effect of ecological engineering on ecosystem health of a shallow eutrophic Chinese lake (Lake Chao)[J]. *Ecological Modeling*, 1999, 17 :239-260.
- [8] Pettersson K. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken [J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 266, 79-86.
- [9] Horppila J, Nurminen L. Effects of submerged macrophytes on sediment resuspension and internal phosphorus loading in lake hiidenvesi(southern Finland)[J]. *Water Research*, 2003, 37 :4468-4474.
- [10] 范成新, 张 路, 包先明, 等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化——磷释放的热力学机制及源-汇转换[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(3) :207-217.
- FAN Cheng-xin, ZHANG Lu, BAO Xian-ming, et al. Migration mechanism of biogenic elements and their quantification on the sediment-water interface of Lake Taihu : . Chemical thermodynamic mechanism of phosphorus release and its source-sink transition[J]. *Journal of Lake Science*, 2006, 18(3) :207-217.
- [11] House W A, Denison F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments[J]. *Wat Res*, 2000, 34(4) :1187-1200.
- [12] 李大鹏, 黄 勇, 李伟光. 再悬浮条件下底泥中磷赋存形态的转化研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5) :1289-1294.
- LI Da-peng, HUANG Yong, LI Wei-guang. Transformation of phosphorus forms in the sediments under the conditions of sediments re-suspension[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5) :1289-1294.
- [13] 李大鹏, 黄 勇, 李伟光. 底泥再悬浮状态下生物有效磷形成机制研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(7) :1824-1830.
- LI Da-peng, HUANG Yong, LI Wei-guang. Formation mechanism of bioavailable phosphorus in sediments under the conditions of sediment re-suspension[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7) :1824-1830.
- [14] Kim L H, Choi E, Gil K I, et al. Phosphorus release rates from sediments and pollutant characteristics in Han River, Seoul, Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 321 :115-125.
- [15] Qin B Q, Yang L Y, Chen F Z, et al. Mechanism and control of lake eutrophication[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(19) :2401-2412.
- [16] Reddy K R, Flaig E G, Graetz. Phosphorus storage capacity of uplands, wetlands and streams of the Lake Okeechobee Watershed, Florida[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 1996, 59 :203-216.
- [17] 尤本胜, 王同成, 范成新, 等. 风浪作用下太湖草型湖区水体 N、P 动态负荷模拟[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(1) :33-38.
- YOU Ben-sheng, WANG Tong-cheng, FAN Cheng-xin, et al. The simulation of ammonia nitrogen and phosphorus loading variations under the influence of wind-wave in aquatic macrophytes areas of Taihu [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(1) :33-38.