

暴雨型湿地孔隙水中铁锰的时空变化特征

陈庆锋¹, 单保庆², 马君健¹, 高新国¹, 丁世刚¹, 刘伟¹, 张婧¹

(1. 山东省分析测试中心山东省大型精密仪器分析应用技术重点实验室, 济南 250014; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为了进一步探究湿地的净化机制和生物地球化学循环过程, 2004~2006 年通过连续 3 a 对武汉动物园暴雨型人工湿地进行原位定期监测, 主要研究了湿地孔隙水中铁锰的时空分布特征及其对氧化还原电位 (oxidation reduction potential, ORP) 的影响. 结果表明, 暴雨型湿地水位出现周期性的波动, 水位的变化范围是 -10~30 cm, 孔隙水中 ORP 的变化范围是 -120~220 mV, 主要发生了硫、铁和锰体系的氧化和还原. 全锰、全铁和亚铁离子的浓度变化范围分别是 0.60~2.35、0.75~1.89 和 0.20~1.25 mg·L⁻¹, 春夏季大于秋冬季, 而硫酸盐的浓度在秋冬季大于春夏季, 亚铁与全铁的比值季节性差异较小. 在湿地孔隙水垂直方向上, ORP 和 pH 沿垂直方向由表层 10 cm 到地下 50 cm 逐渐减少, 全铁、亚铁和全锰的离子浓度则不断升高 (表层上覆水除外). 通过相关性分析表明, 湿地孔隙水中的 ORP 与亚铁和全锰的浓度相关性极显著, 与全铁的相关性不显著 ($R = -0.169$, $p < 0.0001$), 均为负相关, 其相关系数的大小顺序依次为全锰、亚铁和全铁.

关键词: 湿地; 暴雨径流; 铁锰; 孔隙水; 时空变化

中图分类号: X171.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)05-1340-06

Spatial and Temporal Variation of Fe and Mn in the Stormwater Wetland

CHEN Qing-feng¹, SHAN Bao-qing², MA Jun-jian¹, GAO Xin-guo¹, DING Shi-gang¹, LIU Wei¹, ZHANG Jing¹

(1. Key Laboratory for Applied Technology of Sophisticated Analytical Instruments of Shandong Province, Shandong Provincial Analysis Test Center, Jinan 250014, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To study the purification mechanism and biogeochemical cycle of wetlands, the concentration of Fe/Mn and oxidation reduction potential (ORP) in the pore water were monitored in situ on the Wuhan Zoo stormwater wetland from 2004 to 2006. The results showed that the water level of the wetland was changed from -10 cm to 30 cm, and the range of ORP was -120~220 mV. The elements of sulfur, iron and manganese were the main oxidation and reduction systems in the wetland. The ranges of total Fe, Mn and Fe²⁺ concentration were 0.60~2.35, 0.75~1.89 and 0.20~1.25 mg·L⁻¹, respectively. The concentrations of total Fe, Mn and Fe²⁺ were higher in spring and summer than that in autumn and winter, while the sulfate concentration was on the contrary and the ratio of Fe²⁺/Fe was slightly various in different seasons. From the surface of 10 cm to 50 cm underground, ORP and pH was decreased, whereas the concentrations of total Fe, Mn and Fe²⁺ were increased (except for the surface water). Through the correlation analysis, it was showed that the correlation of ORP and total Mn and Fe²⁺ was negative and significant, while there was no significant correlation between ORP and total Fe ($R = -0.169$, $p < 0.0001$). The order of the correlation coefficient was total Mn, Fe and Fe²⁺ in turn. Therefore, the systems of sulfur, iron and manganese were the important component of the oxidation and reduction system for stormwater wetland.

Key words: wetland; stormwater runoff; Mn and Fe; pore water; spatial and temporal variation

国际上对自然湿地中铁锰生物地球化学循环的研究起步于 20 世纪 60 年代, 我国在这方面的研究工作则在 20 世纪 80 年代才开始, 起步相对较晚. 湿地中的铁锰均是典型的氧化还原敏感元素, 是湿地氧化还原体系的重要组成部分, 在湿地元素的生物地球化学循环过程中具有关键作用^[1-3]. 湿地干湿交替反复进行, 影响着湿地中铁锰的存在形态, 从而改变湿地的氧化还原电位^[4-6]. Goulet 等^[7]研究表明, 表层流人工湿地铁形态含量具有强烈的季节性变化, 冬季人工湿地是铁的源, 夏季湿地将溶解的铁转化为颗粒的铁而沉积; 文献 [8, 9] 在对美国东南

部淡水湿地植物根部沉积物培养实验的过程中发现, 由铁氧化-还原过程产生的碳占总碳的 65%, 锰在表层沉积物中对氧耗的贡献率可高达 40%~80%; 在湿地厌氧环境中, 异化铁还原过程将土壤有机质代谢和变价元素的形态转化过程相耦联, Fe(III) 氧化物发生还原, 在 Fe(III) 还原 Fe(II) 过

收稿日期: 2010-05-14; 修订日期: 2010-09-09

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (41003033); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07314-005-001, 2009ZX07210-009, 2008ZX07209-006)

作者简介: 陈庆锋 (1979~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为面源污染控制技术和湿地净化机制, E-mail: chensden@163.com

程中使有机质氧化,是土壤有机质矿化的一个主要因素^[10]。另外,湿地植物根系具有泌氧能力,使其根表及根际微环境呈氧化状态,土壤溶液中铁锰等还原性物质被氧化,形成红色或红棕色胶膜状包裹在根表,称为铁锰氧化物膜^[4,11,12]。铁锰氧化物膜的形成是湿地生态系统内部反应的重要部分之一,目前国内外外的研究报道较多。同时,湿地中铁锰氧化还原体系对重金属、营养物等具有重要的吸附解吸作用^[13-25],对进一步探究湿地的净化机制具有重要的理论意义。但目前,国内外对人工湿地中铁锰的时空分布特征及其对 ORP 的影响的相关报道较少,缺乏系统的长期定位研究数据,尤其是对暴雨型人工湿地中的铁锰形态组成及时空变化特征的研究还鲜见报道。

暴雨型人工湿地是一种自然的间歇反应器,在降雨前后湿地的水位不断波动。降雨时,湿地作为一个存储器首先将污染物质拦截,然后随着时间的推移通过各种物理、化学和微生物的作用逐渐净化。该类型湿地主要用于控制流域的暴雨径流污染,其污染物主要来源于夏季的暴雨径流,在其他季节几乎没有外来污染负荷的输入。本研究以武汉动物园暴雨型湿地为对象,开展暴雨型人工湿地孔隙水中铁锰的时空分布特征及其对 ORP 的影响研究,有助于进一步探究湿地的净化机制和生物地球化学循环过程。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究区位于武汉市汉阳区,武汉市动物园的猩猩馆汇水区(如图 1),紧靠墨水湖,属于亚热带大陆季风性(湿润)气候,具有无冻冰、霜期短、雨量充沛、热量充足、雨热同季、暴雨期相对集中等特点。年均气温 15.8~17.8℃,年降水量 1 300 mm 左右,相对湿度 79% 左右。每年的 4~9 月是本区的主要雨期,降水量占全年降水量的 70% 左右,大暴雨多集中在 6、7 月,个别年份发生在 8 月,多年的次降雨量 25 mm 以上的降雨平均 12.5 次,其中超过 50 mm 的暴雨平均 4 次。2004~2006 年,该研究区的年降雨量分别为 1 497、1 300 和 1 200 mm,年降雨量逐年减少,暴雨径流污染负荷也相应降低。

武汉市动物园的猩猩馆汇水区流域面积 8 753 m²,其中山坡面积 2 874 m²,屋顶和场院总面积为 1 061 m²,道路总面积 754 m²,人工湿地总面积 2 139 m²。该流域主要以原有的自然丘陵地貌为主,以人

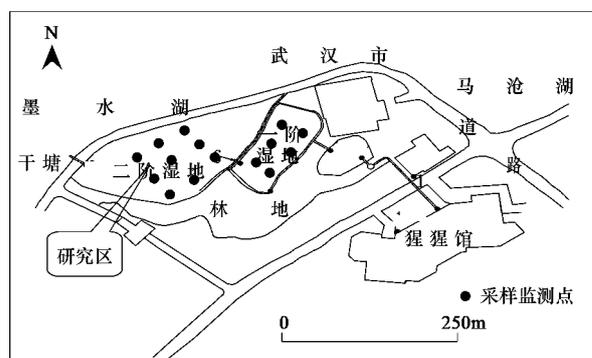


图 1 研究区域位置概况及监测布点

Fig. 1 Location of experimental watershed and monitoring

工构建调控为辅,最高海拔高度 30.4 m,随高度呈现不同的分布特征,由上游往下依次为绿地山坡、水塘、林地和湿地。

本研究区的人工湿地属于人工调控的恢复型暴雨径流湿地,每年主要靠暴雨径流进行物质和能量交换,用于控制该流域的面源污染。2003 年冬季,首次人工引进水生植物种源 20 余种,水深 0~50 cm,水生植物以挺水植物为主,上层为美人蕉、菖蒲和芦苇,下层为水花生,没有沉水植物,水质较好。人工湿地沟渠中所用的基质材料主要是鹅卵石、碎石和沙子等,填充厚度为 40 cm。

1.2 样品采集及分析方法

从 2004 年武汉动物园猩猩馆汇水区暴雨型湿地完全建成以后,开始进行全面的周期性监测,主要的样品采集与分析方法如下。

(1) 水样的采集

暴雨型湿地中共均匀设置 15 个采样点,监测布点见图 1。为了周期性监测湿地地表水和孔隙水中各种水质指标的时空变化特征,在人工湿地建设时均匀预埋了 15 根 PVC 管。在采集水样时,主要通过注射器和细软管,分层抽取土壤孔隙水约 100 mL,周期性监测湿地地表水和土壤孔隙水中铁锰等指标。采集水样时,应快速将水样抽取到 100 mL 塑料瓶中,注满,密封保存,防止空气的氧气将亚铁离子氧化。水样采集方式如图 2。

如图 2 所示,PVC 管总长 1 m,直径 110 mm,其中下部 60 cm 均匀打孔,并用土工布包实,在湿地建设时预埋入土壤中。在每个采样点垂直方向上均分 6 层采样,分别是 10 cm(表层上覆水采样)、-10 cm、-20 cm、-30 cm、-40 cm 和 -50 cm。湿地孔隙水的采样时间为 2004~2006 年,每月采集 1 次,样品采集后迅速送到附近武汉动物园野外实验室中分

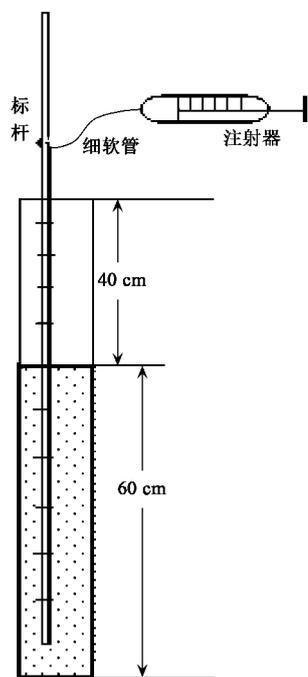


图2 湿地孔隙水样品采集装置示意
Fig. 2 Sketch map of pore water sample collection device in wetland

析. 其中湿地孔隙水中铁锰的监测时间为 2005-05 ~

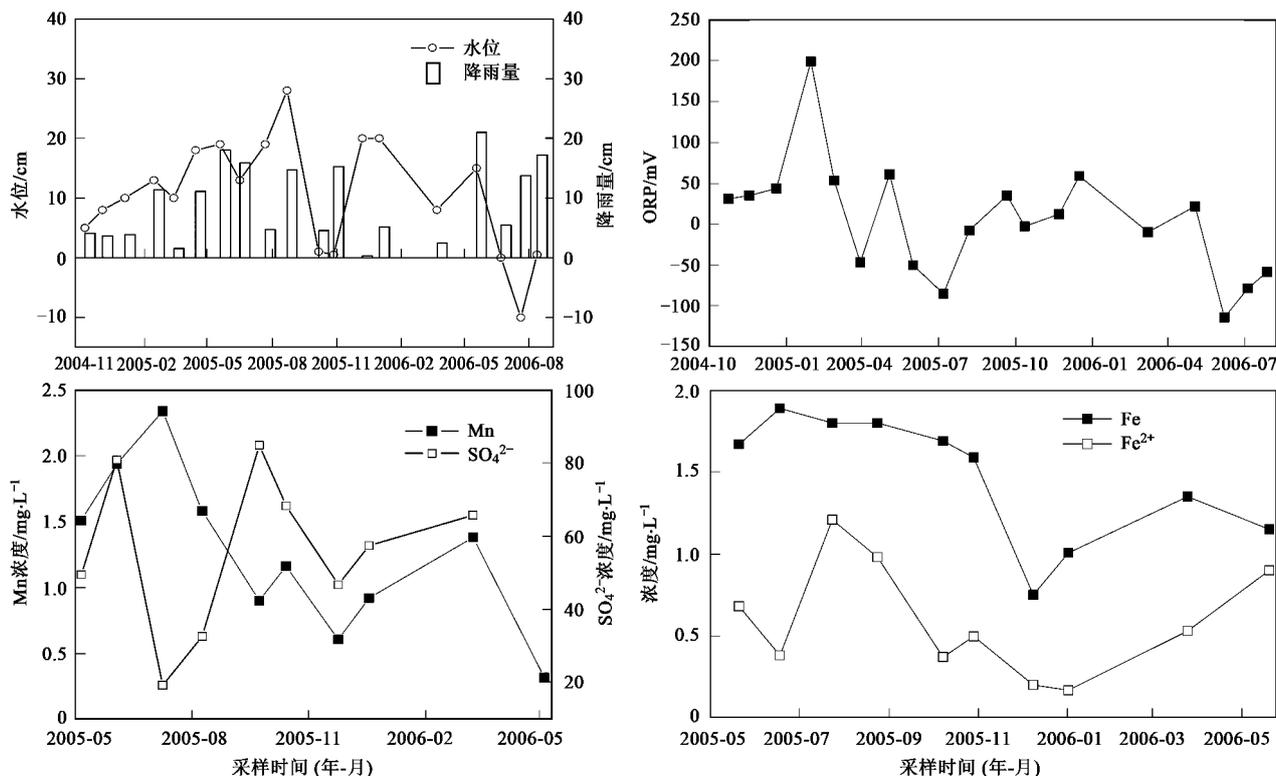


图3 湿地孔隙水中铁锰等指标的时间变化

Fig. 3 Spatial variation of Fe and Mn in the pore water of wetland

2006-05.

(2) 水样分析方法

样品采集后,首先测定亚铁指标,然后过滤测定可溶态的全铁和全锰.亚铁利用邻菲罗啉分光光度法现场测定,全铁和全锰用原子吸收光度法测定,其他指标的检测方法均采用国家环保局的标准方法^[26].湿地水的pH和氧化还原电位(ORP)采用美国YSI公司生产的多参数水质仪进行现场原位测定,测定时直接将探头放入湿地孔隙水样品采集装置中读数,并对仪器定期进行校正,以保证数据的准确性.

2 结果与分析

2.1 湿地中铁锰的时间变化特征

从图3可以看出,随着降雨量和季节的变化,暴雨型湿地水位出现周期性的波动.2004~2006年,湿地水位的变化范围是-10~30 cm.湿地水位的高低,主要受到降雨量和蒸发量的影响.武汉动物园降雨主要集中在每年的5~8月,降雨量大,蒸发量也大;在冬季降雨量小,蒸发量也小.因此,湿地水位的变化存在季节上的差异,但具体的数值由每个月的降雨量和蒸发量数据决定.

湿地干湿交替引起的 ORP 变化是湿地中最为典型、普遍的现象. 湿地水位的波动主要影响到 ORP 和溶解氧, 水位越高, ORP 越低. 2004 ~ 2006 年, 湿地孔隙水中 ORP 的变幅是 -120 ~ 220 mV, 每年 1 月左右最大, 秋冬季节大于春夏季节. 因此, 暴雨型湿地中主要发生了硫、铁和锰体系的氧化和还原. 秋冬季节以氧化过程为主, 春夏季节以还原过程为主.

湿地水位周期性的涨落, 影响着湿地 ORP 的变化和微生物的硝化和反硝化作用, 使得湿地中积累的有机物自然氧化, 从而导致湿地水中铁锰的浓度发生规律性的波动. 湿地孔隙水中全锰和全铁的浓度随季节变化波动受周围环境的影响比较大, 其中全锰、全铁和亚铁离子的浓度在春夏季大于秋冬季, 7、8 月达到最大值, 而硫酸盐的浓度在秋冬季大于春夏季, 这些变化与 ORP 的季节性变化规律相似. 全锰、全铁和亚铁离子的浓度变化范围分别是 0.60 ~ 2.35、0.75 ~ 1.89 和 0.2 ~ 1.25 mg·L⁻¹, 亚

铁与全铁的比值季节之间差异较小.

暴雨型人工湿地 ORP 或通气状况的高低对微生物生长有一定影响. 好氧性微生物需要在有氧气或 ORP 值高, ORP 值为 100 mV 以上的条件下生长, 最适 ORP 值为 300 ~ 400 mV. 厌氧性微生物必须在缺氧或 ORP 值 100 mV 以下的条件下生长. 兼厌氧性微生物适应范围广, 在有氧或无氧, ORP 值较高或较低的环境中都能生长. 由图 3 可知, 2004 ~ 2006 年该湿地孔隙水中 ORP 的变化范围是 -120 ~ 220 mV. 因此, 暴雨型人工湿地可以为好氧、厌氧和兼厌氧性微生物提供适宜的生长条件.

2.2 湿地中铁锰的垂直变化特征

2004 ~ 2006 年, 通过对湿地孔隙水中的 ORP、pH、Fe²⁺、Fe 和 Mn 周期性监测, 监测结果如图 4. 可以看出, 暴雨型湿地孔隙水中 ORP 和 pH 沿垂直方向逐渐减少, 全铁、亚铁和全锰则不断升高(表上层上覆水除外). 通过 SAS 软件对不同层次之间各指标的变化规律来看, ORP 和 pH 随着深度逐渐降低,

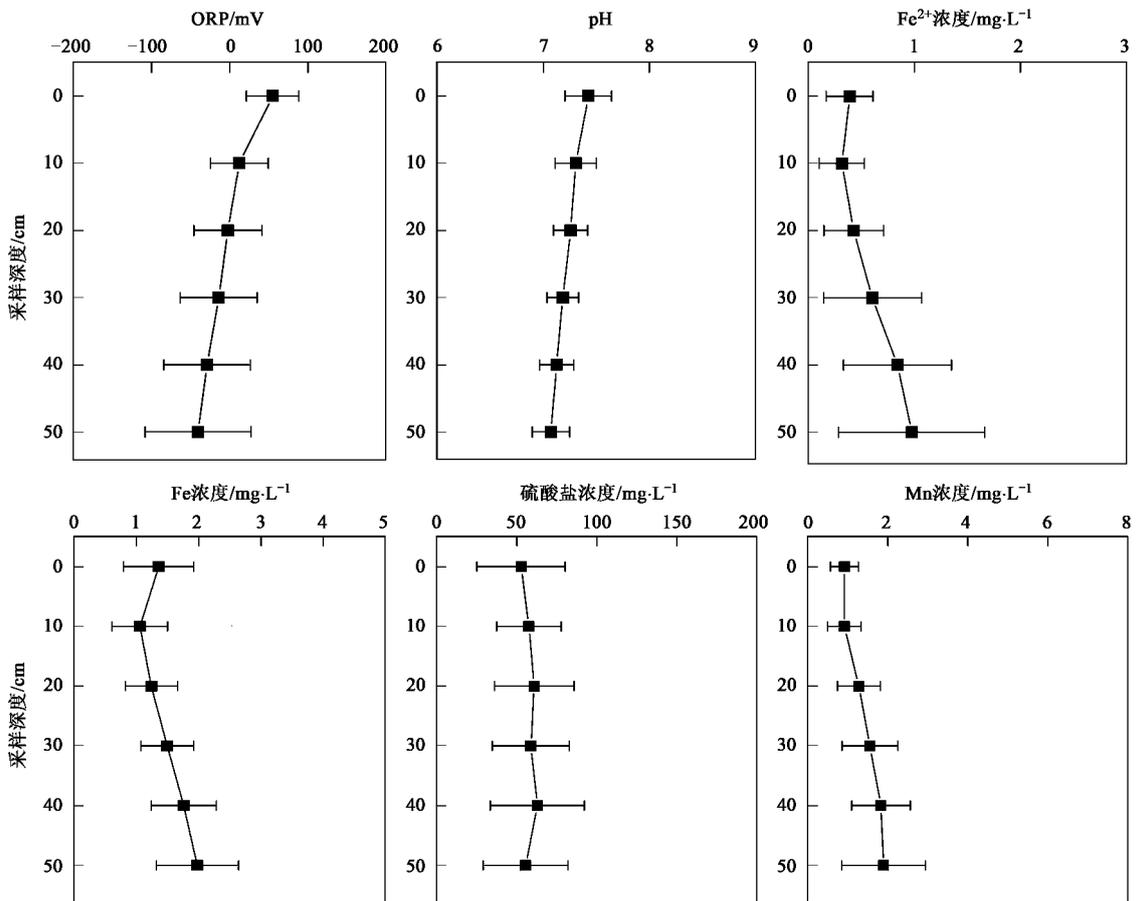


图 4 湿地孔隙水中各主要指标的垂直变化规律

Fig. 4 Vertical change of pollutants in the pore water of wetland

且在各层之间差异显著;硫酸盐、全铁和亚铁离子浓度在土壤下层的 40 cm 和 50 cm 处与其他层次差异显著 ($p < 0.0001$);全锰在土壤下 20 cm 和 40 cm 处与其它各层差异显著.

人工湿地植物有发达的通气组织,可占到植物体积的 60%~70%,以利于 O_2 在体内运输并传送到根区并释放,使其周围环境依次呈现好氧、厌氧、好氧状态,相当于许多的串联或并联的 A/A/O 处理单元,促进根区的氧化还原反应与好气微生物活动,使得硝化和反硝化作用可以同时也在湿地中进行.当土处于非饱和状态时,主要是铁氧化剂 (Fe^{3+}) 使土呈现红色、棕色、黄色和橙色,锰氧化剂 (Mn^{3+} 、 Mn^{4+}) 使土呈现黑色.当处于浸润状态的土被还原后,铁被还原成可溶的二价铁 (Fe^{2+}),锰被还原成可溶的二价锰 (Mn^{2+}),这些可溶性的铁和锰可以渗

出土壤,使土壤孔隙水中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度升高,氧化还原电位降低.在三价铁被还原成二价铁时,难溶的磷酸铁中的磷也就溶解到水中了.再加之有机酸的生成,会使 pH 值降低,也会使难溶盐释放出磷.因此,湿地中铁锰的价态变化直接影响到湿地中磷的吸附与释放,从而影响到湿地对污染物的净化效率.

2.3 湿地中铁锰与 ORP 的相关性分析

2004~2006 年,对暴雨型人工湿地不同层次孔隙水中的 ORP、全铁、全锰和亚铁进行长期监测,总共监测 437 个样本,孔隙水中的 ORP 与全铁、全锰和亚铁的相关性如图 5 所示.可以看出,湿地孔隙水中的 ORP 与亚铁和全锰的相关性极显著,与总铁的相关性不显著 ($R = -0.169$, $p < 0.0001$),均为负相关,其中相关系数大小顺序为全锰、亚铁和全铁.

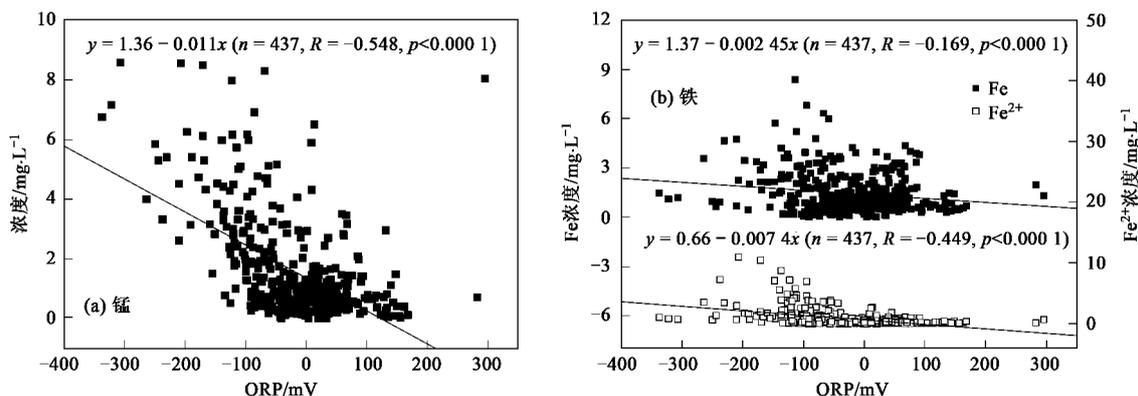


图 5 湿地孔隙水中铁锰与 ORP 的相关性分析

Fig. 5 Correlation analysis of Fe/Mn and ORP in the wetland

3 结论

(1) 2004~2006 年,暴雨型湿地水位出现周期性的波动,水位的变化范围是 -10~30 cm. 湿地孔隙水中 ORP 的变幅是 -120~220 mV,冬春季节大于春夏季节,主要发生硫、铁和锰体系的氧化和还原.该暴雨型人工湿地可以为好氧、厌氧和兼厌氧性微生物提供适宜的生长条件.

(2) 暴雨型湿地孔隙水中全锰和全铁浓度随季节变化波动受周围环境的影响比较大,其中全锰、全铁和亚铁离子的浓度在夏季和春季大于秋季和冬季,而硫酸盐的浓度在秋冬季节大于春夏两季,与湿地水位关系密切.全锰、全铁和亚铁离子的浓度变化范围分别是 0.60~2.35、0.75~1.89 和 0.2~1.25 $mg \cdot L^{-1}$,亚铁与全铁的比值季节之间差异较小.

(3) 暴雨型湿地孔隙水中 ORP 和 pH 沿垂直方向逐渐减少,全铁、亚铁和全锰则不断升高(表层上覆水除外).湿地孔隙水中的 ORP 与亚铁和全锰的相关性极显著,与总铁的相关性不显著 ($R = -0.169$, $p < 0.0001$),其中相关系数大小顺序为全锰、亚铁和全铁.

参考文献:

- [1] 陈振楼,普勇,黄荣贵,等.阿哈湖沉积物-水界面 Fe, Mn 的季节性释放特征[J]. 科学通报, 1996, 41(7): 629-632.
- [2] Davison W. Iron and manganese in lakes [J]. Earth-Science Reviews, 1993, 34: 119-163.
- [3] Zhang M, Karathanasis A D. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables [J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45: 428-439.
- [4] 刘文菊,朱永官.湿地植物根表的铁锰氧化物膜[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 358-363.

- [5] 潘月鹏, 阎百兴, 张凤英, 等. 三江平原毛茛草沼泽和小叶章沼泽化草甸湿地水体中可溶性铁的分布特征[J]. 湿地科学, 2007, 5(1): 89-95.
- [6] Reddy K R, D'Angelo E M. Biogeochemical indicators to evaluate pollutant removal efficiency in constructed wetlands [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(5): 1-10.
- [7] Goulet R R, Pick F R. Changes in dissolved and total Fe and Mn in a young constructed wetland: Implications for retention performance [J]. Ecological Engineering, 2001, 17: 373-384.
- [8] Overnell J. Manganese and iron profiles during early diagenesis in Loch Etive, Scotland: application of two diagenetic models [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002, 54: 33-44.
- [9] 杨钙仁, 童成立, 肖和艾, 等. 水分控制下的湿地沉积物氧化还原电位及其对有机碳矿化的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2381-2386.
- [10] 迟光宇, 张兆伟, 陈欣, 等. 土壤 Fe(III) 异化还原机理及影响因素研究进展[J]. 生态学杂志, 2007, 26(12): 2075-2080.
- [11] Greipsson S. Effects of iron plaque on roots of rice on growth and metal concentration of seeds and plant tissues when cultivated in excess copper [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1994, 25(15-16): 2761-2769.
- [12] 姚海兴, 叶志鸿. 湿地植物根表铁膜研究进展[J]. 生态学杂志, 2009, 28(11): 2374-2380.
- [13] 刘凡, 谭文峰, 刘桂秋. 几种土壤中 铁锰结核的重金属离子吸附与锰矿物类型[J]. 土壤学报, 2002, 39(5): 700-705.
- [14] 王震宇, 刘利华, 温胜芳, 等. 2 种湿地植物根表铁氧化物胶膜的形成及其对磷素吸收的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 781-786.
- [15] 张西科, 张福锁, 毛达如. 水稻根表铁氧化物胶膜对水稻吸收磷的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(4): 295-299.
- [16] Zhang X K, Zhang F S, Mao D R. Effect of iron plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*Oryza sativa* L.): phosphorus uptake [J]. Plant and Soil, 1999, 209: 187-192.
- [17] Zhang X K, Zhang F S, Mao D R. Effect of iron plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*Oryza sativa* L.): zinc uptake by Fe-deficient rice [J]. Plant and Soil, 1998, 202(1): 33-39.
- [18] 李花粉, 张福锁, 李春俭, 等. Fe 对不同品种水稻吸收 Cd 的影响[J]. 应用生态学报, 1998, 9(1): 110-112.
- [19] Liu H, Zhang J, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil [J]. Science of the Total Environment, 2008, 394: 361-368.
- [20] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A. Effects of iron and manganese plaques on arsenic uptake by rice seedlings (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture supplied with arsenate and arsenite [J]. Plant and Soil, 2005, 277(1-2): 127-138.
- [21] Batty L C, Baker A J M, Wheeler B D. Aluminium and phosphate uptake by *Phragmites australis*: the role of Fe, Mn and Al root plaques [J]. Annals of Botany, 2002, 89(4): 443-449.
- [22] 刘艳菊, 朱永官, 丁辉, 等. 水稻根表铁锰对水稻根吸收铅的影响[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 327-330.
- [23] Irving A M, Barbara A K, James A W. Factors controlling the formation of oxidized root channels: a review [J]. Wetlands, 1995, 15: 37-46.
- [24] Morel C, Hinsinger P. Root-induced modifications of the exchange of phosphate ion between soil solution and soil solid phase [J]. Plant and Soil, 1999, 211: 103-110.
- [25] Ye Z H, Cheung K C, Wong M H. Copper uptake in *Typha latifolia* as affected by iron and manganese plaque on the root surface [J]. Canadian Journal of Botany, 2001, 79(3): 314-320.
- [26] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998.