

# 温度对钝化剂抑制滇池底泥磷释放的影响

郑苗壮<sup>1</sup>, 卢少勇<sup>1</sup>, 金相灿<sup>1\*</sup>, 胡小贞<sup>1</sup>, 张帆<sup>1</sup>, 卢维盛<sup>2</sup>

(1. 中国环境科学研究院湖泊环境创新基地, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012; 2. 华南农业大学资源与环境学院, 广州 510642)

**摘要** 采用硫酸铝和聚铝 2 种钝化药剂研究温度对滇池重污染底泥磷释放的影响. 结果表明, 温度每升高 10℃, 底泥 TP 释放增量为 1.22% ~ 38.69%, DTP 释放增量为 4.79% ~ 76.82%, 在 25 ~ 35℃, 底泥内源磷释放量增量最大. 随着温度的升高底泥内源磷释放量增加的原因在于: 一方面随着环境温度的升高, 间隙水耗氧量增多, 加速了  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  转化, 促使沉积物中铁结合态磷释放; 另一方面微生物活动可使沉积物中有机态磷转化成无机态磷酸盐而得以释放. 投加钝化剂对沉积物的内源磷释放的抑制和上覆水中含磷颗粒的捕捉有显著效果. 在 25℃ 以下时, 聚铝的抑制效果优于硫酸铝, 在 5、15 和 25℃ 对沉积物内源磷的抑制率聚铝比硫酸铝分别高出 0.49%、1.32% 和 1.03%. 随着温度升高到 35℃, 聚铝控磷的稳定性降低, 抑制效果减弱, 硫酸铝的控制效果反而较聚铝高 2.25%. 聚铝组底泥的温度平均比硫酸铝组底泥的温度低 2 ~ 3℃.

**关键词** 钝化剂; 温度; 沉积物; 磷释放

中图分类号: X524; X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)09-2465-05

## Effect of Inactivation Agents on the Phosphorus Release from Sediment of Lake Dianchi at Different Temperature

ZHENG Miao-zhuang<sup>1</sup>, LU Shao-yong<sup>1</sup>, JIN Xiang-can<sup>1</sup>, HU Xiao-zhen<sup>1</sup>, ZHANG Fan<sup>1</sup>, LU Wei-sheng<sup>2</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. College of Resource & Environment, South China of Agriculture University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract** The influence of temperature on P release from sediment of Lake Dianchi was discussed. Two kinds of inactivation agent schemes ( $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  and PAC-Polymeric Aluminum Chloride) were used. The results show that the P release amount from sediment increased as the environmental temperature increased. As temperature raised 10℃, the TP release amount increased 1.22%-38.69%, the DTP release amount increased 4.79%-76.82%. From 25℃ to 35℃, the sediment had the largest P release increment. When temperature rose, the oxygen demand in the overlying water increased. Then the transformation speed of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  increased, and then the release of Fe-P in sediment accelerated. On the other hand, microbe activity made the release possible through the transformation from organic-phosphorus to inorganic-phosphorus. The inactivation agents used here have significant effect on restraining the phosphorus release from sediment and the capture of particles containing phosphorus in overlying water. PAC had better P inactivation effect than  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  at 25℃. Inhibition rate of P release from sediment by PAC was about 0.49%, 1.32%, 1.03% higher than  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  at 5, 15 and 25℃, respectively. As the temperature rose to 35℃, the capacity that PAC restricted P was weakened, so the effect of P release inhibition was weakened. Inactivation rate of  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  was higher about 2.25% than PAC to P from sediment at 35℃. Temperature of sediments in PAC sets is 2-3℃ lower than that of  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  sets.

**Key words** inactivation agent; temperature; sediment; phosphorus release

沉积物是湖泊营养的内源负荷, 在外源污染得到控制的前提下, 沉积物作为营养盐的蓄积库, 在环境条件(如 pH 值、氧化还原电位 Eh、微生物活动等)改变的情况下, 可能导致沉积物中磷再次释放进入水体, 从而在一定时期控制湖泊的营养化水平. 磷是导致湖泊富营养化的主要限制性营养元素之一<sup>[1]</sup>, 湖泊底泥磷污染的控制成为近年来我国湖泊富营养化控制的重要内容<sup>[2]</sup>. 原位钝化技术是向水/沉积物系统中施加所优选的钝化药剂, 通过沉淀和吸附等理化作用来降低水中的磷浓度, 同时在污染底泥的表层形成隔离层, 增加底泥对磷的束缚能力, 从而有效削减污染底泥中磷的释放<sup>[3]</sup>. 自 20 世纪 60 年代

末起, 钝化剂铝盐已应用于国外多个湖泊如: West Twin 湖、Lake Mirror 湖、White Lake 湖、Morey Lake 湖、Green Lake 湖等<sup>[4~7]</sup>. 磷钝化技术的研究在我国报道较少. 长春南湖、武汉月湖的围隔实验<sup>[8]</sup>、北京密云水库的探索试验<sup>[9]</sup>、中国环境科学研究院和中国科学院水生生物研究所正在开展滇池重污染湖湾重污染底泥钝化的研究工作和示范工程<sup>[10]</sup>.

硫酸铝作为抑制沉积物磷释放的钝化剂在国外

收稿日期: 2007-09-11; 修订日期: 2007-12-01

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2005AA60101005)

作者简介: 郑苗壮(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制与生态修复.

\* 通讯联系人, E-mail: Jinxiang@public.bta.net.cn

得到了一些工程应用.而在我国,聚合氯化铝由于絮凝效果耐受温度变化的能力、耐受 pH 值变化的能力都比硫酸铝强因而已经替代硫酸铝而作为给水处理中最常用的絮凝剂,那么聚合氯化铝作为沉积物磷释放的抑制剂是否可行?这是一个亟需回答的科学问题.

本实验研究在不同温度条件下,硫酸铝和聚铝对沉积物磷释放的影响,以比较硫酸铝和聚铝在不同温度条件下的钝化效果,主要目的是观察在温度改变时,钝化药剂是否仍然能有效控制沉积物磷释放.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

采用彼德森采泥器从滇池重污染区——福保湾北部(大清河河口与海河河口所夹区域,面积约 12 000 m<sup>2</sup>)采集表层污染底泥.现场均匀混合后将样品置于封口袋中排尽气体,带回实验室,冷冻干燥,研磨.在去离子水中加入碳酸氢钠,碱度为 40 mg/L (以 CaCO<sub>3</sub> 计),加入 0.01 mol/L KCl 增加水中的离子强度,作为模拟湖水,调节 pH 值为 7.0,DO 值为 4.00 mg/L.在 50 mL 离心管中,加入 7 g 过 80 目干土

及模拟湖水 50 mL,水土高度比为 5:1,放置在人工培养箱内.

#### 1.2 实验方法

本试验设置 5、15、25、35℃ 共 4 个温度,代表春季、夏季、秋季和冬季.每种温度下放置 30 个 50 mL 的离心管,置于人工气候箱中,闭光,其中对照 10 个,添加硫酸铝(1 mg/L,折算为 0.28 mg/m<sup>2</sup>)10 个,添加聚铝(1 mg/L,折算为 0.28 mg/m<sup>2</sup>)10 个;在 25℃ 下设置 4 个离心管,测定对照样的上覆水与底泥温度和硫酸铝、聚铝组的底泥温度.

在第 1、5、10、20、30 d 取样测定,每次取 2 根离心管,测定水中的总磷和溶解性总磷.

#### 1.3 分析方法

pH 值采用 pH 计(屹源 F-20 pH-mv Meter、PHE-3C)测定,溶解氧采用溶解氧仪(TOA Do meter Do-11P)测定,总磷酸盐(TP)和可溶性总磷酸盐(DTP)均采用钼锑抗分光光度法测定.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 温度对底泥磷释放的影响

温度对底泥磷释放的影响见图 1.

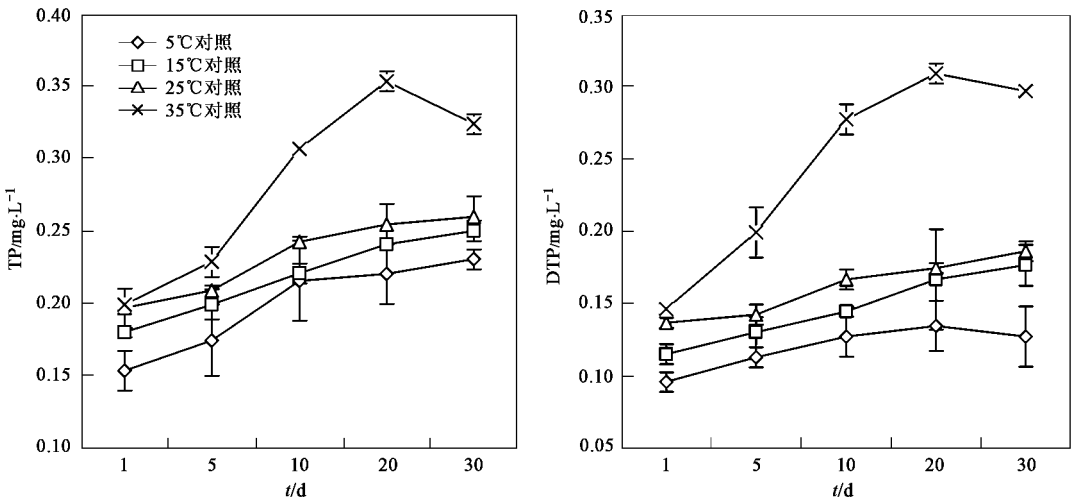


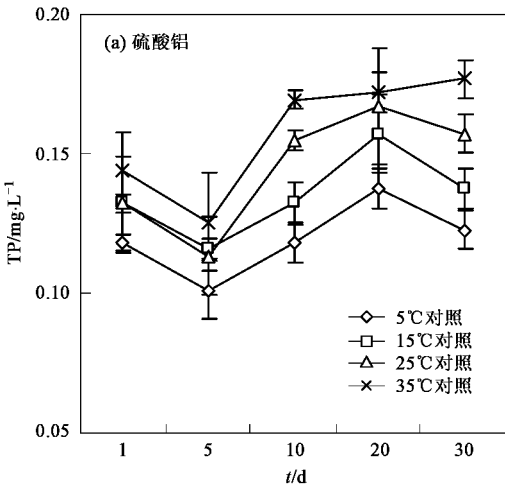
图 1 沉积物水系统的上覆水中 TP、DTP 浓度

Fig.1 Concentration of TP and DTP in the overlying water of sediment/water system

由图 1 可见,在溶解氧等其他条件基本相同的情况下,温度升高沉积物内源磷释放强度明显增强,且最大释放强度出现时间随温度升高提前.温度升高,减少了沉积物中矿物对磷的吸附<sup>[11]</sup>;在其他条件相同的情况下,沉积物对磷的释放随温度升高而增强.随温度升高,沉积物内源磷的释放量均有不同程度增加<sup>[12]</sup>,本研究表明,每增加 10℃,底泥 TP 释

放增量为 1.22%~38.69%,DTP 释放增量为 4.79%~76.82%,在 25~35℃,底泥内源磷释放量增量最大.这与王挺键等<sup>[13]</sup>的研究结果基本一致.温度升高微生物活力增强,促进生物搅动、矿化作用和厌氧转化,导致间隙水耗氧增多,降低了泥层中的氧化还原电位,使环境由氧化状态向还原状态转化,利于 Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>,促使沉积物中铁结合态磷释放.微生物

活动可使沉积物中有机态磷转化成无机态磷酸盐而得以释放<sup>[14]</sup>。所以,就滇池而言,春末夏初水温升高,藻类开始繁殖,减少了水中磷的浓度,使水/沉积物表面反应向磷释放方向进行,故滇池夏季沉积物中磷释放应明显高于冬季<sup>[15]</sup>。



2.2 不同温度条件下硫酸铝和聚铝对底泥磷释放的影响

温度对 2 种固化剂抑制沉积物磷释放能力的影响见图 2。

由图 2(a)可见,实验开始阶段,不同温度条件

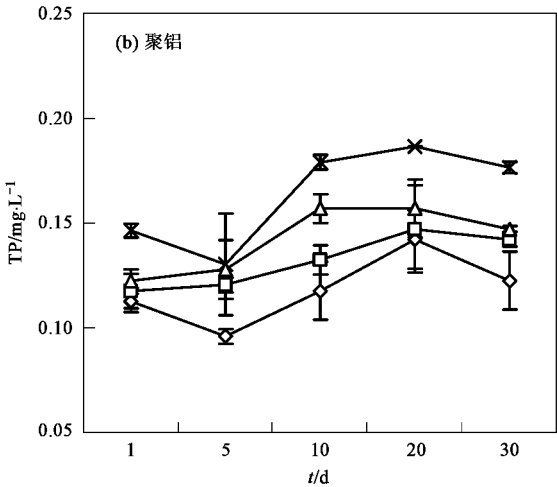


图 2 温度对 2 种固化剂抑制沉积物磷释放能力的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the inhibit ability of phosphorus release from sediment

下沉积物水系统中上覆水磷含量呈降低趋势,到一定程度后,沉积物中内源磷释放量渐增,且沉积物水系统中添加的硫酸铝量较释放量较低,水系统中磷含量迅速提高。图 2(b)的变化趋势与图 2(a)基本相同,除开始阶段 15℃和 25℃上覆水中磷含量呈缓慢上升的趋势外,聚铝均与硫酸铝系统中上覆水磷含量变化相似。

上覆水中总磷浓度这种变化首先是铝盐水解生成  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  具有巨大的比表面积,强烈吸附正磷酸盐和颗粒态磷,在水/泥界面形成一个反应屏障<sup>[3]</sup>,对沉积物释磷起缓冲作用。其次,当间隙水好氧增多,上覆水溶解氧含量降低,泥层中氧化还原电位降低,  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  转化,二价铁盐的溶解度大于三价铁盐的溶解度,三价铁转化为二价铁的同时,伴随沉积物中铁结合态磷释放,因此沉积物水系统中上覆水磷含量会出现降低-升高的变化趋势。此外, pH 值和微生物也对系统中磷的变化产生一定的影响。

2.3 硫酸铝与聚铝控制底泥磷释放效果的比较

不同温度条件下硫酸铝和甲级聚铝对底泥磷释放的影响见图 3。硫酸铝和聚铝在 4 种温度下对沉积物磷释放的抑制率见表 1。25℃底泥和上覆水温度见表 2。

由图 3、表 1 可见,在沉积物水系统中加入 1

mg/L(以 Al 计,下同),在 5、15、25、35℃ 4 种温度条件下,较对照实验均能大量降低上覆水中磷的浓度。5、15、25℃时聚铝对抑制底泥磷释放效果略优于硫酸铝,35℃时硫酸铝抑制底泥磷释放效果略优于聚铝。聚铝与硫酸铝在相同条件下控制底泥磷释放差异不显著,但富营养化水体,尤其受到工业污染后,缺氧环境下底泥微生物利用硫酸根作为电子受体,易产生  $H_2S$ ,导致水体发臭。

表 1 硫酸铝和聚铝在 4 种温度下对沉积物磷释放的抑制率/%

Table 1 Inactivate rate of $Al_2(SO_4)_3$ and PAC on phosphorus release from sediment under four temperatures/%				
种类	5℃	15℃	25℃	25℃
硫酸铝	39.51	38.18	37.82	44.24
聚铝	40.00	39.50	38.85	41.99

表 2 25℃环境下的底泥和上覆水温度/℃

Table 2 Temperatures of sediment and overlying water when the air temperature was 25℃/℃			
对照组上覆水	对照组底泥	硫酸铝组底泥	聚铝组底泥
23.0	25.9	25.9	22.3

在 25℃ 以下,聚铝控制效果略好,可能是由于沉积物水系统中聚铝的 Zeta 电位高于硫酸铝<sup>[15]</sup>,能有效捕捉水系统中的正磷酸盐和颗粒态磷。聚铝吸

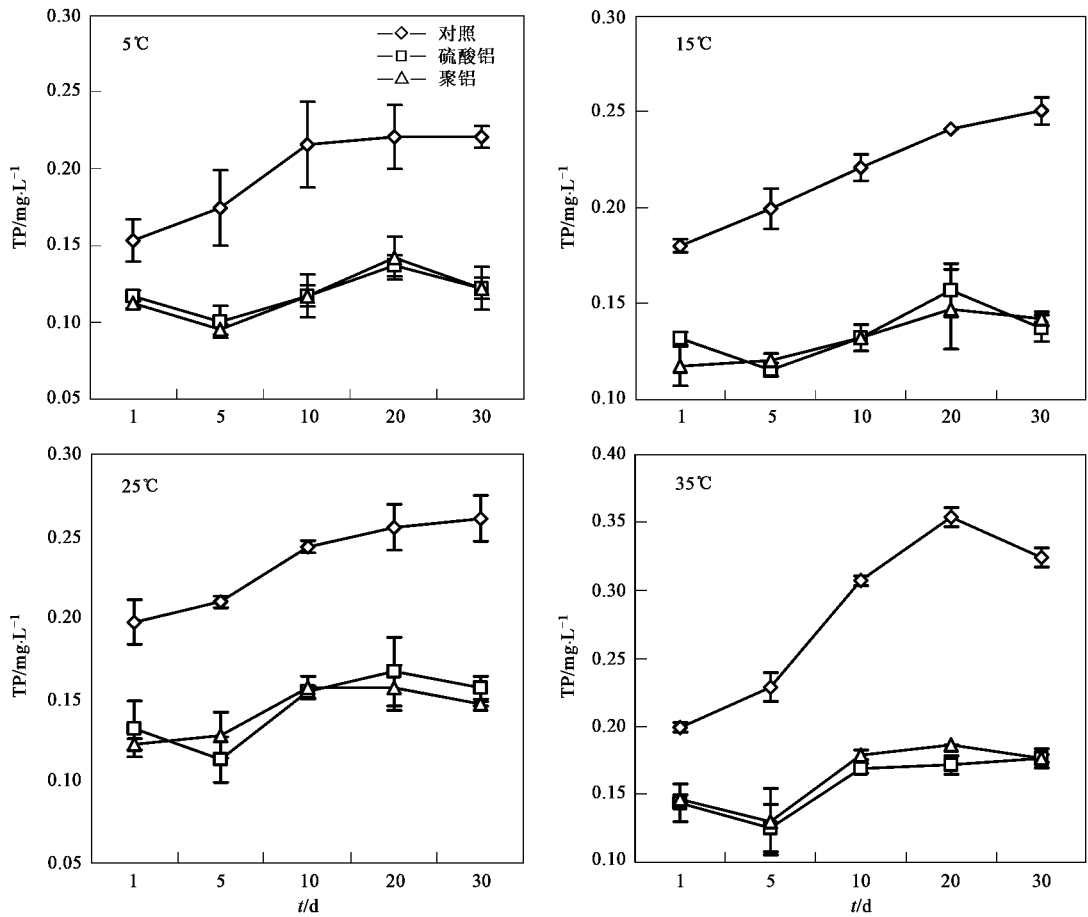


图 3 硫酸铝与聚铝在不同温度下控制底泥磷释放的效果比较

Fig.3 Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and PAC restricted phosphorus release from sediment on different temperatures

附磷的聚合程度、稳定性较高,聚合铝的主要形态是具有 Keggin 结构的 Al<sub>13</sub>,它有被 12 个八面体铝包围的氧基配位四面体铝作为核心,对溶解中发生解体和继续水解都有一定惰性,所以在形态变化的稳定性上要高于一般铝盐的水解生成物<sup>[16]</sup>.由表 2 可以看出,在 25℃时,聚铝组底泥温度平均比硫酸铝组温度低 2~3℃,在较低的温度条件下,降低了底泥磷的释放.

35℃时,硫酸铝抑制底泥磷释放效果略优于聚铝,可能是随温度升高,导致维持聚合铝 Al<sub>13</sub> Keggin 结构稳定 Al<sub>6</sub>的分解<sup>[17]</sup>,Al<sub>6</sub>在较高温度下不稳定,其原因可能是对应 Al<sub>6</sub>的 Al<sub>13</sub>结构中的 AlO<sub>4</sub>四面体在高温下与周围 AlO<sub>6</sub>八面体结构具有均匀碱化趋向,导致 Keggin 结构重排和进一步水解<sup>[18]</sup>,降低了聚铝的控磷能力;此外,温度对底泥中微生物的生理活性具有显著影响,温度过高可能导致部分微生物活性降低,使硫酸铝组底泥释放强度降低,上覆水体的磷含量降低<sup>[19]</sup>.

3 结论

(1)外界环境温度对沉积物内源磷的释放具有一定的影响.在溶解氧等其他条件基本相同的情况下,温度较低,沉积物向上覆水释磷量比较少,温度升高,底泥磷释放强度随之增大,且最大释放强度随时间出现而提前.温度每升高 10℃,底泥 TP 释放增量为 1.22%~38.69%,DTP 释放增量为 4.79%~76.82%,在 25~35℃,底泥内源磷释放量增量最大.

(2)投加硫酸铝和聚铝对沉积物内源磷的释放具有一定的钝化作用.不同温度条件控制下沉积物水系统中上覆水磷含量呈降低的趋势,达到一定程度后,沉积物中内源磷释放量逐渐增加.在 25℃以下时,聚铝的抑制效果略优于硫酸铝,随温度升高,聚铝控磷的稳定性降低,钝化效果减弱,硫酸铝的控制效果略优于聚铝.

(3)在 25℃时,投加聚铝底泥温度比硫酸铝和对照组温度低 2~3℃.

参考文献：

[ 1 ] 金相灿,屠清瑛.中国湖泊富营养化调查规范[ M ].北京 :中国环境科学出版社 ,1990.

[ 2 ] 金相灿.湖泊富营养化控制和管理技术[ M ].北京 :化学工业出版社 ,2001. 87-105.

[ 3 ] 张锡辉.水环境修复工程学原理与应用[ M ].北京 :化学工业出版社 ,2002.

[ 4 ] Welch B E , Cooke G D. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum[ J ]. Lake and Reservoir Management ,1999 , **15** 5-27.

[ 5 ] Cooker G D , Welch E B , Martin A B , *et al.* Effectiveness of Al , Ca and Fe salts for control of internal loading in shallow and deep lakes[ J ]. Hydrobiologia , 1993 **253** 323-335.

[ 6 ] Garrison P J , Knauer D R. Long term evaluation of three alum treated lakes[ R ]. In :Lake and Reservoir Management , EPA 440/5-84-001 ,1984. 513-517.

[ 7 ] Seattle department of parks and recreation. Green Lake Alum Treatment Study[ R ]. Technical Report ,2003.

[ 8 ] 徐锐贤,王才,毕范本,等.长春南湖富营养化与生态治理[ M ].长春 :吉林科学技术出版社 ,1997.

[ 9 ] 金相灿,孟庆义.官厅水库污染底泥处置技术方案比较研究[ R ].北京 :中国环境科学研究院 ,2001.

[ 10 ] 卢少勇,金相灿,胡小贞,等.扰动对水/沉积物系统中磷释放及磷形态的影响研究[ J ].中国环境科学 ,2007 **27**( 4 ) 437-440.

[ 11 ] Berkheiser V E , Street J J , Rao P S C , *et al.* Partitioning of inorganic orthophosphate in soil-water system[ M ]. Gainesville : Agricultural Experiment Station , University of Florida ,1980. 2396.

[ 12 ] Liikanen A N U. Effects of temperature and oxygen availability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of a eutrophic mid-boreal lake[ J ]. Biogeochemistry , 2002 , **59** 269-286.

[ 13 ] 王挺健,苏睿,金相灿,等.城市富营养化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 ) :12-20.

[ 14 ] Holdren Jr G C , Armstrong D E. Factor affecting phosphorus release from intact sediment cores[ J ]. Environment Science Technology , 1980 , **14** :79-87.

[ 15 ] 卢少勇,金相灿,郭建宁,等.沉积物-水系统中氮磷变化及上覆水对藻类生长的影响[ J ].环境科学 ,2007 **28**( 10 ) :2169-2173.

[ 16 ] 汤鸿霄.无机高分子絮凝理论与絮凝剂[ M ].北京 :中国建筑工业出版社 ,2006.70-71.

[ 17 ] Hsu P H. Effect of temperature on the degradation of Al<sub>13</sub> complex [ J ]. Clays Clay Miner ,1997 **45**( 2 ) 286-289.

[ 18 ] 何子函,杨立新,王文波. Al<sub>13</sub> 聚铝离子稳定性的温度效应及硫酸盐沉淀形态[ J ].应用化学 ,2006 **23**( 11 ) :1209-1213.

[ 19 ] 杨磊,林逢凯,胥峥,等.底泥修复中温度对微生物活性和污染物释放的影响[ J ].环境污染与防治 ,2007 **29**( 1 ) 22-26.