

底泥不同预处理对潜在活性磷形成及释放的抑制作用

李大鹏^{1,2}, 黄勇², 李伟光¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 苏州科技学院环境科学与工程系, 苏州 215011)

摘要:以校园河流底泥为材料,研究了不同预处理(底泥曝气、水曝气)对底泥中潜在活性磷的形成及释放的抑制作用.结果表明,底泥曝气对上覆水中的磷向底泥迁移的促进作用明显优于水曝气.底泥经不同预处理后,磷的释放量明显降低.与未处理底泥相比,经底泥曝气和水曝气预处理底泥,溶解性磷酸盐释放量分别下降了 $193.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $44.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总磷释放量分别下降了 $334.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $163.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;而对于潜在活性磷而言,前者降低了 $58.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,后者则增加了 $167.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.其原因可能是,上覆水中的磷向底泥迁移时,首先形成潜在活性磷,而通过不同的预处理,潜在活性磷向难释放态磷的转化得到了强化.底泥曝气的这种强化作用比水曝气更为明显.

关键词:底泥曝气;磷形态;潜在活性磷;迁移转化

中图分类号:X171.4 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)12-2705-05

Inhibition on Formation and Release of Potentially Mobile Phosphorus in Sediments by Various Pretreatments

LI Da-peng^{1,2}, HUANG Yong², LI Wei-guang¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215011, China)

Abstract: Inhibition on formation and release of potentially mobile phosphorus in sediments by various pretreatments (aerating to sediments, aerating to water) were studied, using sediments from the campus canal as materials. The results show that the improvement on phosphorus migration from overlying water to sediments by aerating to sediments was better than that by aerating to water. With different pretreatments, release of phosphorus was decreased obviously. After aerating to sediments and aerating to water, release of soluble reactive phosphate was reduced by $193.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $44.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and release of total phosphorus was reduced by $334.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $163.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively compared with that of the sediments without pretreatments. As for potentially mobile phosphorus in sediments, the former was reduced by $58.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, while the later was increased by $167.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The possible reason of it could be that phosphorus was transformed into potentially mobile phosphorus at the first step in migration from overlying water to sediments, while the pretreatments would enhance the transformation from potentially mobile phosphorus to refractory forms in sediments. The enhancement to this transformation by aerating to sediments was more evident than that by aerating to water.

Key words: aerating to sediments; phosphorus forms; potentially mobile phosphorus; migration and transformation

水体外源磷得到控制后,内源磷的释放是维持水体营养程度的主要因素^[1~4].而底泥中(在合适的环境条件易于发生释放的)潜在活性磷^[5]含量决定了从底泥进入水体的磷含量,也是衡量水体富营养化是否容易发生的一个重要因素.已有的研究中,弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、铁结合态磷(BD-P)以及有机磷(NaOH-nrP)被认为是易释放态磷^[5~7];钙结合态磷(Ca-P)和残渣磷(Res-P)通常被认为是难释放态磷^[8,9];而对铝结合态磷(Al-P)释放的难易程度则有不同的看法^[10,11].

内源磷的释放量不仅取决于底泥中潜在活性磷的含量,同时也取决于磷的释放途径^[12,13].内源磷释放的主要途径为底泥悬浮和间隙水扩散.底泥再悬浮后,内源磷通过底泥-水界面进入上覆水^[14,15],同时,外源磷(可能包括部分内源磷)向底泥迁移的过

程也随之发生,并转化为某种形态的磷,导致潜在活性磷含量有所改变.另外,底泥再悬浮过程中,底泥的某些物化性质也会发生改变^[16].基于此,本研究以弱吸附态磷、铁结合态磷以及有机磷作为潜在活性磷,探讨底泥经不同预处理后,对潜在活性磷的形成及释放的影响,旨在探索不引入任何化学风险或生态风险而修复城市污染水体的方法.

1 材料与方法

1.1 试验用底泥

利用自制的底泥采样器采集位于苏州科技学院

收稿日期:2007-01-05;修订日期:2007-04-03

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2003AA601070);江苏省环境科学与工程重点实验室开放课题项目(ZD061202)

作者简介:李大鹏(1975~),男,博士研究生,主要研究方向为城市水体修复, E-mail: ustslp@163.com

校园河道入口处的底泥样品.采集表层 15cm 的底泥样品,立即用冰盒保存,送至实验室进行均化处理,并对底泥进行分析.底泥的本底值包括 pH 值、有机质、总磷及磷各种形态.底泥的理化性质见表 1.

表 1 底泥的理化性质				
Table 1 Physics-chemical characteristics of sediments				
项目	pH	TP/mg·kg ⁻¹	含水率/%	烧失量/%
数值	7.12	1 602.8	89.37	13.98

1.2 预处理方法

9 个 5 L 试剂瓶作为实验装置,每 3 个试剂瓶为 1 组,分别编号为 E1、E2、E3. 在每个试剂瓶中分别加 200 g 湿底泥,并小心加入采集自底泥采样点的河水 2.5 L,尽量避免底泥悬浮.

底泥曝气方法:采用电磁式空气压缩机通过设置在试剂瓶底部的一个微孔曝气头(气泡尺寸 1.5

~ 3 mm)对 E1 底泥进行曝气(25 L·min⁻¹, 10 min·d⁻¹),使底泥处于完全悬浮状态.

水曝气方法:采用电磁式空气压缩机通过设置在上覆水中部的一个微孔曝气头(气泡尺寸 1.5 ~ 3 mm)对 E2 进行上覆水曝气(25 L·min⁻¹, 10 min·d⁻¹),底泥不悬浮.

E3 为对照实验,实验装置中无任何曝气设施,底泥不悬浮.每隔 1 d 分析上覆水溶解性磷酸盐(SRP)和总磷(TP)浓度.

1.3 底泥分析

磷形态分析试验:试验开始 29d 后,将未预处理底泥及经过预处理(E1、E2、E3)的底泥取出,干燥,磨碎,过 100 目筛网,分别编号为 ES0、ES1、ES2、ES3.检测底泥中磷赋存形态的变化.每个试验 3 个平行.相对误差 < 5%.

底泥中磷的形态分析见表 2.

表 2 底泥中磷形态及提取方法 ^[5]	
Table 2 Species of phosphorus and sequential extraction methods	
磷形态	提取方法
弱吸附态磷(NH ₄ Cl-P)	1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Cl 溶液(pH = 7),振荡 2.2 h,离心,过滤,取上清液测定
铁结合态磷(BD-P)	0.11 mol·L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₄ /NaHCO ₃ ,振荡 1 h,离心,过滤,取上清液测定
铝结合态磷(Al-P)	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH,振荡 16 h,离心,过滤,取上清液测定
有机磷(NaOH-nrP)	取上步上清液消解,得 NaOH-TP, NaOH-nrP = (NaOH-TP) - (Al-P)
钙结合态磷(Ca-P)	0.5 mol·L ⁻¹ HCl,振荡 16 h,离心,过滤,取上清液测定
残渣磷(Res-P)	残渣 550℃灼烧 5 h, 1 mol·L ⁻¹ HCl,振荡 16 h,离心,过滤,取上清液测定

总磷为以上各步提取磷的总和.含水率的定义为 105℃烘干 12 h 的质量损失,有机质含量的定义为 550℃灼烧 2.5 h 的质量损失.

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,去离子水采用氩气曝气 5 min,使去离子水厌氧,再用 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 至 7.在 25℃ ± 1℃下,恒温振荡 6 h,离心(3 500 r·min⁻¹, 20 min),过滤,测定磷酸盐浓度和总磷浓度,计算磷释放量.将振荡后的底泥转移回比色管,重复上述试验步骤.释放试验共连续进行 8 次.

2 结果与讨论

2.1 不同预处理对上覆水中磷含量的影响

图 1 为不同预处理对上覆水中溶解性磷酸盐质量浓度的影响,图 2 为不同预处理对上覆水中总磷质量浓度的影响.

图 1 显示,试验开始 1 d 后,上覆水中溶解性磷

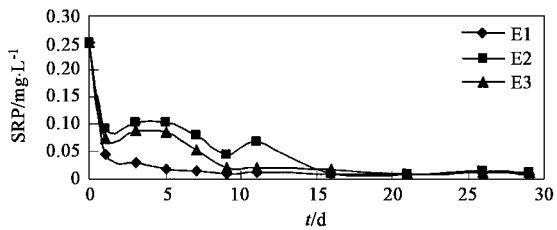


图 1 预处理过程中溶解性磷酸盐的变化规律
Fig.1 Variation of SRP during the process of different pretreatments

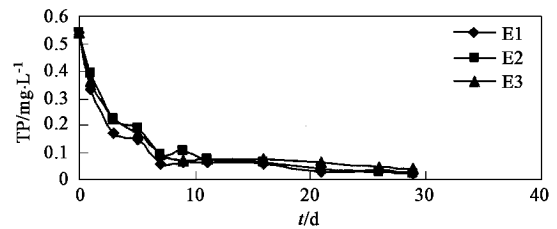


图 2 预处理过程中总磷的变化规律
Fig.2 Variation of TP during the process of different pretreatments

酸盐就迅速下降.其中,E1 磷酸盐下降幅度最大,随后一直保持在 $0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,为 3 组试验中最低.而 E2、E3 均于第 3d 发生磷酸盐释放,随后磷酸盐含量逐渐下降,而 E2 在第 11 d 又出现了较大值.15 d 后,3 组试验中磷酸盐质量浓度相差无几.试验期间,E1、E2、E3 磷酸盐平均含量分别为 0.017 、 0.053 和 $0.039\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.同期的浊度试验表明,E1、E2、E3 的浊度分别是 29.88 、 9.63 和 9.75 NTU (平均值).由此可见,上覆水磷酸盐含量可能与底泥再悬浮有关^[17].研究表明:当风浪搅动时,水体中可溶性磷酸盐含量保持相对稳定^[18],其原因是大量释放的磷酸盐被重新快速吸附到悬浮物(粘土、铁铝氧化物和碳酸钙等矿物颗粒)^[10、19]上.因此,尽管上覆水磷酸盐含量减少,其可能被悬浮物吸附,而未必迁移进入底泥.试验期间检测了上覆水总磷的变化规律.图 2 显示,总磷的下降趋势明显,从第 7d 开始,总磷下降速率趋缓.E1 对总磷由上覆水向底泥迁移的促进作用明显优于 E2、E3.试验期间,E1、E2、E3 总磷平均浓度分别为 0.049 、 0.063 和 $0.067\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.由此可见,采用底泥曝气可以促进上覆水磷向底泥迁移,而水曝气同样可以促进这种迁移^[20],但效果略差.

2.2 潜在活性磷的释放效果分析

图 3、图 4 为经不同预处理后的底泥在厌氧条件下磷的释放试验结果.

分析图 3 可知,溶解性磷酸盐的累积释放量随时间增加而增大,ES1 磷酸盐的累积释放量明显小于其它底泥.在试验开始的 24 h 内,ES2 磷酸盐释放速率最大,而其余 3 种底泥磷酸盐的释放速率比较接近;在后 24 h 内,不同底泥磷酸盐释放速率差异明显增大,ES0 磷酸盐释放速率最大,而 ES1 则最小.在第 18~24 h 时段内,ES0、ES1 溶解性磷酸盐释放量达到最大值,分别为 $19.9\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $14.4\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$;而 ES2、ES3 则在第 24~30 h 时段内,磷酸盐释放量达到最大值,分别为 $16.6\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 $17.7\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$.试验期间,ES0、ES1、ES2、ES3 溶解性磷酸盐的平均释放量分别为 12.89 、 8.85 、 11.95 和 $11.29\text{ mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$.图 4 中总磷的释放规律与图 3 溶解性磷酸盐的释放规律相似.4 种底泥的总磷释放均于第 18~24 h 时段内达到了最大值,依次分别为 34.9 、 32.7 、 38.3 和 $39.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,ES1 总磷的最大释放量明显低于其它底泥,并且 ES1 总磷的累积释放量最小(表 3).由此说明,底泥曝气对磷的释放有较好的抑制效果,其原因可能有二:一是底泥曝气对底泥表面物化性质的改

变^[21],强化了底泥对磷的固定作用;二是底泥曝气使底泥处于再悬浮状态,促进了不同形态磷间的转化,特别是潜在活性磷向难释放态磷的转化^[22、23].而 ES2 磷的释放量明显高于 ES1,说明尽管水曝气对上覆水磷向底泥迁移有一定的促进作用,但迁移进底泥的磷比较活跃,而底泥的相对静止,则可能导致不同形态磷间很难发生相互转化,导致 ES2 磷释放明显.因此可以推断,上覆水磷向底泥迁移时,其可能最先形成潜在活性磷.从 ES3 磷释放中也可以证明这一点.

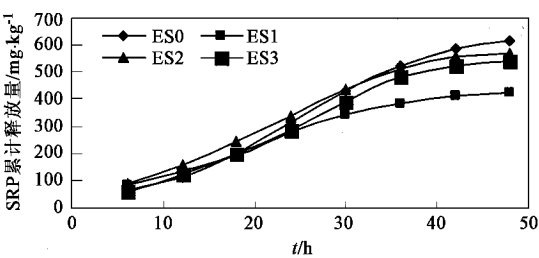


图 3 不同预处理底泥溶解性磷酸盐累积释放量
Fig.3 Accumulative release of SRP in sediments by different pretreatments

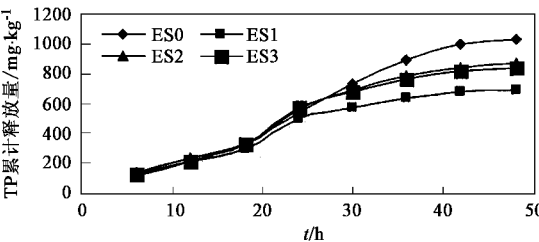


图 4 不同预处理底泥总磷累积释放量
Fig.4 Accumulative release of TP in sediments by different pretreatments

表 3 潜在活性磷的释放量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 3 Release of potentially mobile phosphorus/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

试验编号	总磷	潜在活性磷	溶解性磷酸盐释放总量	总磷释放总量
ES0	1 602.8	1 107.0	618.5	1 029.3
ES1	1 644.0	1 048.4	424.9	695.3
ES2	1 879.1	1 274.4	573.8	865.5
ES3	1 700.7	1 210.0	541.9	842.1

从表 3 中可以看出,经不同预处理后,溶解性磷酸盐和总磷的释放总量均显著下降.其中,ES0 溶解性磷酸盐和总磷释放总量均为最大,而 ES1 均为最小,ES2 则均略大于 ES3.考虑到不同预处理对潜在活性磷含量有所改变,试验中计算了不同底泥溶解性磷酸盐释放总量占潜在活性磷含量的百分比,分别为 55.87% 、 40.53% 、 45.03% 、 44.79% .由此可

见,经不同预处理后,底泥释放磷的能力均有所下降,但底泥曝气对磷释放的抑制作用最佳,而水曝气对磷释放的抑制效果一般,仅相当于对照试验水平.

2.3 不同预处理对磷赋存形态及数量分布的影响
表 4 显示了预处理前后磷形态数量分布的变化.

表 4 不同预处理对底泥中磷形态的影响/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 4 Effect on phosphorus forms in sediments by different pretreatments/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

试验编号	磷形态						
	TP	$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
ES0	1 602.8	107.5	954.4	204.1	45.1	204.1	83.7
ES1	1 644.0	97.8	896.5	217.0	54.7	284.6	93.5
ES2	1 879.1	146.1	1 128.3	200.9	106.3	204.8	93.5
ES3	1 700.7	136.4	993.1	207.3	80.5	197.6	85.7

表 4 显示,预处理对底泥中磷形态有明显的影响,但不同形态磷数量分布的改变并不一致.经不同预处理后,底泥总磷含量明显增加.在不同形态磷中,BD-P 所占比重最大,54.5% ~ 60%; NaOH-nrP 所占比重最小,2.8% ~ 5.7%;次之为 Res-P,5% 左右;再次是 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$,5.9% ~ 6.7%; Al-P 与 Ca-P 所占比重相当,分别为 10.7% ~ 13.2% 和 11.6% ~ 17.3%. ES0、ES1、ES2、ES3 潜在活性磷的含量分别为 1 107.0、1 048.4、1 274.4 和 1 210.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. ES1 潜在活性磷含量较预处理前有了小幅度的下降(58.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),而 ES2、ES3 潜在活性磷含量均有所增加,分别达到 167.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 103.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 因此,可以推断,当外源磷向底泥迁移时,其可能最先形成潜在活性磷.但因曝气导致的底泥再悬浮促进了不同形态磷间的转化,促使形成的潜在活性磷逐渐转化为 Al-P 与 Ca-P(Al-P 与 Ca-P 含量均较其他底泥有所增加).而水曝气预处理及对照试验,由于其底泥不悬浮,可能导致不同形态磷间的转化很难发生,故 Al-P 与 Ca-P 的含量基本不变,而 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P、NaOH-nrP 的含量均显著增加.从而进一步证实上覆水磷向底泥迁移时,首先形成潜在活性磷.

3 结论

(1)底泥曝气对上覆水溶解性磷酸盐向底泥迁移有明显促进作用.试验 5 d 后,溶解性磷酸盐低于 0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而水曝气以及对照试验在第 16 d 才达到这一水平.不同预处理对总磷的迁移具有促进作用.试验期间,底泥曝气,水曝气以及对照试验上覆水中总磷的平均含量分别为 0.049、0.063 和 0.067 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
(2)磷释放试验表明,不同预处理均降低了溶解性磷酸盐和总磷释放量.底泥曝气预处理对溶解性

磷酸盐和总磷释放的抑制效果最佳,而水曝气预处理对溶解性磷酸盐和总磷释放的抑制效果与对照试验相差不大.
(3)与未预处理底泥相比,底泥曝气预处理降低了底泥中潜在活性磷的含量,仅为 58.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而水曝气预处理及对照试验底泥中潜在活性磷含量均明显增加,分别达到 167.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 103.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
(4)底泥经不同预处理后,磷形态发生了明显变化.底泥曝气预处理降低了潜在活性磷的含量,而铝结合态磷和钙结合态磷的含量增加,说明底泥曝气强化了不同形态磷间的转化.水曝气预处理及对照试验则表现为潜在活性磷含量增加,铝结合态磷和钙结合态磷的含量几乎不变,说明底泥不悬浮时,不同形态磷间很难发生相互转化.另外也说明,上覆水磷在向底泥迁移时,可能最先形成潜在活性磷.

参考文献:

[1] Perkins R G, Underwood G J C. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate[J]. Water Research, 2001, 35(6): 1399 ~ 1406.
[2] 胡俊,刘剑彤,刘永定. 沉积物与悬浮物中磷分级分离形态差异的初步研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1517 ~ 1522.
[3] 王圣瑞,金相灿,赵海超,等. 长江中下游浅水湖泊沉积物对磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 38 ~ 43.
[4] 徐玉霞,姜霞,金相灿,等. 太湖东北部沉积物生物可利用磷的季节性变化[J]. 环境科学, 2006, 27(5): 869 ~ 873.
[5] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2037 ~ 2042.
[6] 陈红军,黄怀曾,冯流,等. 永定河沉积物中磷的存在形态及其指示意义[J]. 岩矿测试, 2005, 24(3): 176 ~ 180.
[7] 侯立军,陆健健,刘敏,等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 488 ~ 494.

[8] 王琦,姜霞,金相灿,等. 太湖不同营养水平湖区沉积物磷形态与生物可利用磷的分布及相互关系[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(2): 120 ~ 126.

[9] 胡凯,柯鹏振,吴永红,等. 高原浅水湖泊沉积物中磷、氮形态化学研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, **14**(4): 507 ~ 511.

[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-2. 磷释放的热力学机制及源-汇转换[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(3): 207 ~ 217.

[11] 赵颖,王国秀,章北平. 典型城内过富营养湖泊沉积物和间隙水中各形态磷的相关性研究[J]. 长江流域资源与环境, 2006, **15**(4): 490 ~ 494.

[12] 钱嫦萍,陈振楼,胡玲珍,等. 崇明东滩沉积物再悬浮对沉积物-水界面氮、磷交换行为的影响[J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 114 ~ 119.

[13] Sondergaard M, Peder J J, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes[J]. Hydrobiologia, 2003, **506/509**: 135 ~ 145.

[14] Kim L H, Gil E C, Stenstrom M K. Phosphorus release rates from sediments and pollutant characteristics in Han River, Seoul, Korea [J]. Science of the Total Environment, 2004, **321**: 115 ~ 125.

[15] Wallbrink P J, Martin C E, Wilson C J. Quantifying the contributions of sediment, sediment-P and fertilizer-P from forested, cultivated and pasture areas at the landuse and catchment scale using fallout radionuclides and geochemistry[J]. Soil & Tillage Research, 2003, **69**: 53 ~ 68.

[16] Banaszuk P, Wysocka-Czubaszek A. Phosphorus dynamics and fluxes in a lowland river: The Narew Anastomosing River system, NE Poland[J]. Ecological Engineering, 2005, **25**: 429 ~ 441.

[17] Van Der Molen D T, Portielje R, Boers P C M, *et al.* Changes in sediment phosphorus as a result of eutrophication and oligotrophication in lake Veluwe, The Netherlands[J]. Water Research, 1998, **32**(11): 3281 ~ 3288.

[18] 石晓勇,史致丽,余恒,等. 黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨 I .黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸研究[J]. 海洋与湖沼, 1999, **30**(2): 192 ~ 198.

[19] 付强,尹澄清,马允. 源头农业区不同类型水塘中水体沉积物磷吸附容量[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 70 ~ 76.

[20] 袁文权,张锡辉,张丽萍. 不同供氧方式对水库底泥氮磷释放的影响[J]. 湖泊科学, 2004, **16**(1): 28 ~ 34.

[21] 谭林立. 环境因子对浅水湖泊沉积物中磷释放的影响[J]. 江苏环境科技, 2006, **19**(1): 90 ~ 92.

[22] 张路,范成新,朱光伟,等. 长江中下游湖泊沉积物生物可利用磷分布特征[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(1): 36 ~ 42.

[23] 黄清辉,王磊,王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态[J]. 湖泊科学, 2006, **18**(3): 199 ~ 206.