

底泥再悬浮状态下生物有效磷形成机制研究

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:研究了底泥再悬浮状态下, 不同形态磷及生物有效磷(BAP)含量的变化, 并对生物有效磷的形成机制进行了初步探讨。结果表明, 底泥再悬浮对磷的赋存形态有显著的影响。随着底泥再悬浮时间的延长, 铁结合态磷(BD-P), 铝结合态磷(Al-P), 钙结合态磷(Ca-P)含量显著增加, 而弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)则有所减少。底泥再悬浮后, BAP 平均下降 6.59%, 说明底泥再悬浮促进了 BAP 向难被生物利用态磷的转化。藻类可利用磷(AAP)主要来自 BD-P, 但提取 AAP 后, 再悬浮底泥 BD-P 释放量平均下降了 33.4%, 而对照试验底泥 BD-P 释放量则增加了 19.8%, 说明 BD-P 的性质对 AAP 的形成有显著的影响; NaHCO_3 可提取磷(Olsen-P)主要来自 BD-P、Al-P 和 NaOH-nrP , 按照三者的释放量, Olsen-P 与 BD-P 的关系更为密切。

关键词: 磷赋存形态; 生物有效磷; 形成机制; 转化; 底泥再悬浮

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1824-07

Formation Mechanism of Bioavailable Phosphorus in Sediments Under the Conditions of Sediment Re-suspension

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: The concentrations of different sedimentary phosphorus forms and bioavailable phosphorus were studied and the formation mechanism of BAP in sediments was discussed, under the conditions of sediments re-suspension. The results show that sediment re-suspension had obvious effect on the distribution of different sedimentary phosphorus forms. The BD-P, Al-P, Ca-P were increased evidently and the $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ was decreased with the time of sediment re-suspension extending. The BAP in sediments after re-suspended was reduced by 6.59%, indicating that sediment re-suspension could promote the transformation from BAP to nonbioavailable phosphorus. The formation of AAP might mainly have close relationships with BD-P. After extracting AAP, the BD-P was decreased by 33.4% averagely in the sediments after re-suspended, while the release of BD-P in sediments from the control experiment was increased by 19.8%, showing that the formation of AAP was affected marked by the properties of BD-P. The Olsen-P could be mainly formed from BD-P, Al-P, NaOH-nrP . The formation of Olsen-P was closely correlated to BD-P, based on the release of BD-P, Al-P, NaOH-nrP .

Key words: phosphorus forms; bioavailable phosphorus; formation mechanism; transformation; sediment re-suspension

近年来, 随着对水体外源磷的有效控制, 底泥中内源磷的释放成为维持水体富营养化程度的关键^[1~4]。内源磷的释放可以为藻类生长提供足够的磷源, 甚至导致藻类水华的发生。对于藻类而言, 底泥中生物有效磷(BAP)的含量对藻类水华起着决定性的作用^[5~8]。因此, 抑制底泥中 BAP 的形成, 可间接控制藻类水华的发生频率, 而探索 BAP 的形成机制可以为合理地选择水体富营养化控制对策提供理论依据。

通常, 底泥在风浪, 底栖生物扰动, 人工扰动等作用下, 再悬浮极为频繁^[9, 10]。以太湖为例, 范成新等^[11]发现, 太湖在风浪作用下, 每年有三分之一的天数会发生底泥再悬浮。研究表明, 底泥再悬浮是内源磷释放的主要途径^[12~14]。但底泥再悬浮过程中, 上覆水中无机矿物颗粒如粘土, 铁铝氧化物(Fe_{ox} 和 Al_{ox}), 碳酸钙等显著增加^[15~17], 又会使上覆水中的

可溶活性磷(SRP)被迅速吸附, 重新进入底泥, 进而形成某种形态磷。这不仅导致底泥中不同形态磷的数量分布发生改变, 而且通过这一途径形成的形态磷的性质不同于底泥静止状态下形成的形态磷。研究发现: 不同形态磷的生物有效性显著不同^[18~20]。由此可见, 底泥再悬浮后, BAP 的形成量将受到影响。鉴于此, 本研究着重分析了底泥再悬浮状态下, 磷的赋存形态的变化规律及其对生物有效磷形成量的影响, 并对生物有效磷的形成机制进行初步探讨, 这对探索磷在底泥中的永久性沉积具有指导意义。

收稿日期: 2007-07-15; 修订日期: 2007-09-14

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

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,在位于苏州科技学院校园河流入口处的采样点采集表层 15 cm 底泥样品.保存在封口塑料袋中,放入冰盒(4℃)保存,立即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、总磷及磷的各种形态.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	6.62	1 625.33	69.62	13.23

1.2 底泥再悬浮

18 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 E0、E1、E2、E3、E4、E5.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.

采用恒速搅拌机对 E1、E2、E3、E4、E5 中的底泥

进行搅拌(60 r•min⁻¹, 10 min•d⁻¹),底泥处于完全悬浮状态.E0 为对照实验,实验装置中无任何搅拌设施,底泥不悬浮.底泥再悬浮试验于第 0 d 开始,E1、E2、E3、E4、E5 分别在第 1 d、第 3 d、第 10 d、第 20 d、第 30 d 结束.采用钼酸铵比色法分析已结束试验上覆水 SRP 的浓度和对照试验上覆水 SRP 的浓度.

1.3 底泥分析

底泥再悬浮试验结束后,将 E0、E1、E2、E3、E4、E5 中底泥取出,并分别编号为 ES0、ES1、ES2、ES3、ES4、ES5.将原底泥编号为 ESR.分别将不同底泥干燥,磨碎,过 100 目筛网.检测底泥中磷赋存形态以及 BAP 的变化.每个试验 3 个平行.相对误差 < 5%.

称取上述底泥 0.50 g 3 份(平行试验)于 500 mL 锥形瓶中,提取底泥中的藻类可利用磷(AAP),然后分析底泥中不同形态磷的数量分布.

称取上述底泥 1.50 g 3 份(平行试验)于 100 mL 锥形瓶中,提取底泥中的碳酸氢钠可提取磷(Olsen-P),然后分析底泥中不同形态磷的数量分布.

底泥中生物有效磷(BAP)的分析以及磷的形态分析参见表 2 和表 3.

表 2 底泥中生物有效磷的提取方法^[6,7]

Table 2 Extraction method of bioavailable phosphorus in sediments

形态	代码	提取方法
水溶性磷	WSP	0.50 g 底泥加入 100 mL 去离子水, 25℃ 220 r•min ⁻¹ 振荡 2 h, 10 000 r•min ⁻¹ 离心 10 min, 0.45 μm 滤膜过滤, 测定提取液中磷浓度
易解吸磷	RDP	1.00 g 底泥加入 50 mL 0.01 mol•L ⁻¹ CaCl ₂ , 25℃ 220 r•min ⁻¹ 振荡 1 h, 10 000 r•min ⁻¹ 离心 10 min, 0.45 μm 滤膜过滤, 测定提取液中磷浓度
藻类可利用磷	AAP	0.50 g 底泥加入 200 mL 0.1 mol•L ⁻¹ NaOH, 25℃ 220 r•min ⁻¹ 振荡 4 h, 10 000 r•min ⁻¹ 离心 10 min, 0.45 μm 滤膜过滤, 测定提取液中磷浓度
碳酸氢钠可提取磷	Olsen-P	1.50 g 底泥加入 50 mL 0.5 mol•L ⁻¹ NaHCO ₃ , pH = 8.5, 25℃ 220 r•min ⁻¹ 振荡 0.5 h, 10 000 r•min ⁻¹ 离心 10 min, 0.45 μm 滤膜过滤, 测定提取液中磷浓度

表 3 底泥中磷形态及提取方法^[19,21]

Table 3 Species of phosphorus in sediments 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

总磷为以上各种形态磷的总和.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.

2 结果与讨论

2.1 底泥再悬浮对上覆水中磷含量的影响

底泥再悬浮对上覆水中溶解性磷酸盐含量有显著的影响(图 1).如图 1 所示, 试验第 1 d, 上覆水中 SRP 迅速下降, 在底泥再悬浮及对照试验中, SRP 分别从 0.22 mg•L⁻¹ 下降至 0.022 mg•L⁻¹ 和 0.104 mg•L⁻¹. 试验期间, 底泥再悬浮及对照试验上覆水中 SRP 的平均值分别为 0.020 mg•L⁻¹ 和 0.067 mg•L⁻¹. 说明底泥再悬浮对上覆水中 SRP 向底泥迁移的促进作用显著强于对照试验, 这与底泥再悬浮状态下, 上覆水中无机矿物颗粒如粘土, 铁铝氧化物

(Fe_{ox} 和 Al_{ox}), 碳酸钙等显著增加有关^[16, 17]. 在上覆水磷浓度相对较高情况下, 一般都会发生磷向底泥中迁移的现象. 其原因可能是由于吸附作用, 也可能仅仅是被无机矿物颗粒固定或者是与其共沉降^[22].

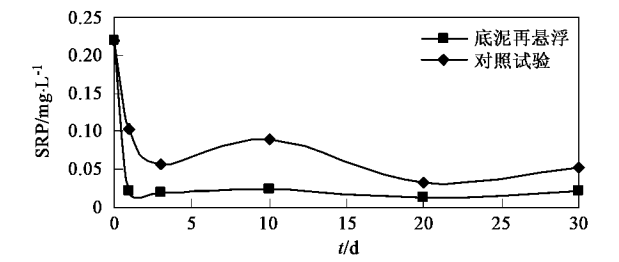


图 1 上覆水中溶解性磷酸盐的变化规律

Fig. 1 Variation of the SRP in the overlying water

2.2 底泥再悬浮状态下形态磷的变化

由表 4 可见, 底泥中 TP 含量随底泥再悬浮时间的延长而呈逐渐增加的趋势. 但 ES1 和 ES2 中 TP 含量与 ESR 相比略有减少, 其原因是底泥再悬浮的初期, 上覆水中增加的悬浮物并不能完全沉淀, 而这些

悬浮物大多为粒径较小的无机矿物颗粒, 其对 SRP 的吸附效果显著. 当试验结束时, 这些未能及时沉淀的悬浮物也随上覆水被一起去掉. 这使得尽管上覆水中 SRP 显著降低, 但底泥中 TP 含量却减少. 在 ES3、ES4、ES5 中, TP 含量显著高于 ESR, 说明上覆水中 SRP 被吸附并进入底泥. 表 4 显示, 经再悬浮的 5 个底泥样品中 TP 含量低于 ES0 中 TP 含量, 说明底泥再悬浮对上覆水磷向底泥迁移的促进效果较对照试验差. 这与图 1 对比明显矛盾, 其原因可能有二: ①对照试验中, 底泥中增加的总磷主要来自上覆水中磷的自然沉降, 并且以物理吸附为主; 而底泥再悬浮状态下, 无机颗粒物对磷不仅是物理吸附, 甚至发生化学吸附或化学反应而形成磷酸盐化合物沉淀^[7, 17], 由此导致其中部分磷通过目前的磷形态分析方法并不能完全检测. ②磷循环过程中有部分形态磷被转化成磷化氢^[23~25], 并且 Gassmann 等^[26]和牛晓君等^[27]发现, 大部分磷化氢以基质结合态的形式吸附在悬浮颗粒物上, 由此推测, 底泥再悬浮有利于磷化氢由底泥向水体迁移, 并最终挥发到大气中.

表 4 底泥中磷的赋存形态/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 4 Phosphorus forms in sediments/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

试验编号	TP	$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
ESR	1 625.33	137.89	837.72	120.49	87.51	306.99	134.73
ES0	1 736.49	123.04	923.71	147.58	73.59	308.13	160.44
ES1	1 561.79	98.03	768.06	130.95	89.47	318.23	157.04
ES2	1 599.35	102.68	789.25	131.20	111.79	315.61	148.83
ES3	1 703.44	83.02	931.77	136.25	73.17	330.59	148.64
ES4	1 699.80	108.59	870.69	136.29	103.64	330.80	149.78
ES5	1 714.20	92.7	879.45	150.89	79.76	347.07	164.33

底泥再悬浮后, 磷的赋存形态发生了明显变化. 在不同形态磷中, BD-P 占 TP 的比例最大, 在 7 个底泥样品中, 平均值达到 51.50%. 随着底泥再悬浮时间的延长, BD-P 含量呈逐渐增加的趋势, 这可能与 Fe_{ox} 的形成有关^[28, 29]. 但 ES1、ES2 中 BD-P 含量与 ESR 相比略有减少, 这是由于底泥再悬浮初期, 系统内 DO 含量显著下降, 促使 BD-P 发生释放. 随着底泥再悬浮时间延长, 系统内 DO 含量增加, 促进了 Fe_{ox} 的形成, 而 Fe_{ox} 对磷具有较强的吸附能力, 被 Fe_{ox} 吸附的磷转化成 BD-P, 导致 BD-P 含量增加. 而此时重新形成的 BD-P 对磷的长期持留能力显著增加^[18]. 另外, Al-P 和 Ca-P 含量也随着底泥再悬浮时间的延长而增加, 说明底泥再悬浮促进了 Al-P 和 Ca-P 的形成, 其中 Al-P 主要是磷酸根离子与 Al_{ox} 结合形成的^[30], 而 Ca-P 则主要是磷酸根离子与钙离子

形成的钙磷酸盐^[31]. 与 ESR、ES0 相比, 经再悬浮的 5 个底泥样品中, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 含量均明显减少, 说明底泥再悬浮促进了 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 向其余形态磷的转化.

2.3 底泥再悬浮状态下生物有效磷的形成量

由表 5 可见, 底泥再悬浮后, BAP 的形成量受到明显抑制. 其中, WSP 和 RDP 含量略有增加, 而 AAP 和 Olsen-P 含量则显著下降. 在 7 个底泥样品中, 4 种 BAP 在 TP 中所占比例大小顺序是一致的, 即 $\text{AAP} > \text{Olsen-P} > \text{RDP} > \text{WSP}$. 尤其是 AAP 所占比例最大, 平均达到 13.03%; 而 Olsen-P 次之, 占 4.99%; WSP 和 RDP 所占比例依次为 1.14% 和 0.06%. 考虑到 WSP 和 RDP 含量过小, 其对水体富营养化程度的贡献可以忽略.

藻类可利用磷(AAP)是指有氧条件下湖泊光合层中藻类可利用磷含量, 能很好地表征底泥中藻类

表 5 底泥再悬浮对底泥上生物有效磷的影响

Table 5 Effect on the BAP in the sediments after re-suspended

试验编号	BAP		WSP		RDP		AAP		Olsen-P	
	含量 /mg•kg ⁻¹	分配系数 /%	含量 /mg•kg ⁻¹	分配系数 /%	含量 /mg•kg ⁻¹	分配系数 /%	含量 /mg•kg ⁻¹	分配系数 /%	含量 /mg•kg ⁻¹	分配系数 /%
ESR	388.93	23.93	17.10	1.05	0.50	0.03	286.00	17.60	85.33	5.25
ES0	415.51	23.93	15.09	0.87	0.75	0.04	304.00	17.51	95.67	5.50
ES1	265.91	17.03	14.08	0.90	1.00	0.06	172.00	11.01	78.83	5.05
ES2	255.58	15.98	13.99	0.88	1.25	0.08	164.00	10.25	76.33	4.77
ES3	271.11	15.92	22.12	1.30	1.50	0.09	166.00	9.74	81.50	4.78
ES4	341.22	20.07	25.72	1.51	1.50	0.09	230.00	13.53	84.00	4.94
ES5	303.54	17.71	24.87	1.45	1.00	0.06	198.00	11.55	79.67	4.65

可利用磷的含量^[32].经再悬浮的 5 个底泥样品中, AAP/TP 平均值为 11.21%,与 ESR、ES0 相比, AAP 分别下降了 6.39% 和 6.3%,说明底泥再悬浮抑制了 AAP 形成. ES0 中 AAP 含量略有增加,可能与 BD-P 的增加有关.随着再悬浮时间的延长, ES1 ~ ES5 AAP 呈先减小再增加的趋势,这与 BD-P 的变化趋势一致.比较 ES0 与 ES3 可以发现, BD-P 含量几乎一致,但 ES0 的 AAP 含量比 ES3 高出近 1 倍.分析其原因可能与 Fe_{ox} 有关^[33].在 ES3 中,增加的 BD-P 主要是由 Fe_{ox} 吸附的磷所形成;而 ES0 中,增加的 BD-P 与悬浮物自然沉降有关,这导致两者的 BD-P 的性质有所不同,从而对 AAP 的形成产生影响. 0.5 mol•L⁻¹ NaHCO₃ 提取的 Olsen-P 主要为活性较高的钙磷^[32].与 ESR 相比,底泥再悬浮后(ES1 ~ ES5), Olsen-P/Ca-P 平均降低了 3.40%,而 ES0 中 Olsen-P/Ca-P 则增加了 3.25%.说明底泥再悬浮状态下, Olsen-P 的形成受到抑制.由此可见,底泥再悬浮能够促进活性钙磷向非活性钙磷的转化,降低了重新生成的钙磷对水体富营养化的贡献,促进磷的永久性沉积.

表 5 显示,底泥再悬浮后, BAP 含量显著下降,

与 ESR 相比, ES1 ~ ES5 中 BAP 含量分别下降了 6.9%、7.95%、8.01%、3.86%、6.22%,说明底泥再悬浮促进了 BAP 向难被生物利用态磷转化;而对照试验中, BAP 含量明显增加,达到 26.58 mg•kg⁻¹,说明上覆水中磷向底泥迁移时首先形成 BAP.因此,对于底泥很难发生再悬浮的水体,底泥中的 BAP 形成量将逐年增加;对于底泥经常发生再悬浮的水体,底泥中 BAP 的形成量存在减少的趋势,这对于富营养化水体控制措施的选择具有指导意义.

3 生物有效磷的形成机制分析

研究表明, BAP 与 TP、各形态磷含量具有显著的相关性.本研究探讨了底泥再悬浮后, BAP 与 TP、各形态磷含量以及潜在生物可利用磷(PAP)含量之间的相关性(表 6).

由表 6 可知, BAP 中的 WSP 和 Olsen-P 与 TP 具有较好的相关性,而 RDP 和 AAP 与 TP 的相关性较差.底泥再悬浮后, BAP 与大多形态磷并不具备显著的相关性,特别是 AAP 和 Olsen-P.王琦等^[7,34]的研究表明: AAP 与 BD-P 和 Ca-P 具有显著的相关性,而 Olsen-P 则与 Ca-P 具有显著的相关性,并且两者均

表 6 再悬浮底泥 TP、PAP、各形态磷与 BAP 相关关系

Table 6 Correlation of TP, PAP, various phosphorus fractions and BAP in the sediments after re-suspended

	WSP	RDP	AAP	Olsen-P	NH ₄ Cl-P	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P	PAP	TP
WSP	1											
RDP	0.387	1										
AAP	0.748	0.230	1									
Olsen-P	0.807	0.607	0.738	1								
NH ₄ Cl-P	-0.109	0.02	0.545	0.043	1							
BD-P	0.827	0.573	0.277	0.209	-0.551	1						
Al-P	0.710	-0.285	0.397	0.211	-0.304	0.537	1					
NaOH-nrP	-0.368	0.117	0.189	-0.254	0.891	-0.244	-0.503	1				
Ca-P	0.857	-0.077	0.504	0.454	-0.340	0.705	0.963	-0.582	1			
Res-P	0.178	-0.835	0.151	-0.162	-0.166	-0.085	0.726	-0.419	0.600	1		
PAP	0.907	0.639	0.503	0.708	-0.260	0.943	0.554	-0.341	0.710	-0.137	1	
TP	0.952	0.455	0.538	0.675	-0.301	0.930	0.720	-0.438	0.849	0.087	0.975	1

与 TP 显著相关.本研究的结果却恰好相反,其原因是底泥再悬浮后,部分形态磷之间发生了相互转化,致使某些形态磷中的一部分为重新生成,如 BD-P、Al-P、Ca-P,而重新生成的该形态磷的性质有所改变,导致对 BAP 的形成产生抑制作用^[18].为了了解

底泥再悬浮状态下,BAP 的形成机制,本研究分析了不同底泥样品提取 BAP(分别提取 AAP 和 Olsen-P)后,不同形态磷的数量分布(表 7 和表 8),目的是通过分析 AAP 和 Olsen-P 与不同形态磷之间的关系来推断 AAP 和 Olsen-P 的形成机制.

表 7 提取 AAP 后底泥中磷的形态/mg•kg⁻¹

Table 7 Phosphorus forms in the sediments after the extraction of AAP/mg•kg⁻¹

试验编号	TP	NH ₄ Cl-P	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
ESR	1 331.77	131.09	593.56	100.60	30.18	331.81	144.53
ES0	1 407.86	144.02	631.21	109.46	19.88	337.97	165.32
ES1	1 375.60	141.09	608.41	120.72	15.09	342.05	148.24
ES2	1 438.96	134.62	634.62	125.00	19.23	375.00	150.49
ES3	1 544.20	119.28	755.47	139.17	14.91	367.79	147.58
ES4	1 507.56	109.56	697.21	149.40	24.90	373.51	152.98
ES5	1 534.50	110.97	730.85	151.13	15.12	398.19	128.24

表 8 提取 Olsen-P 后底泥中磷的形态/mg•kg⁻¹

Table 8 Phosphorus forms in the sediments after the extraction of Olsen-P/mg•kg⁻¹

试验编号	TP	NH ₄ Cl-P	BD-P	Al-P	NaOH-nrP	Ca-P	Res-P
ESR	1 515.27	181.96	772.84	77.22	47.43	309.08	126.74
ES0	1 631.02	190.27	819.40	85.60	58.42	331.58	145.75
ES1	1 471.49	177.11	692.33	77.46	60.81	327.64	136.14
ES2	1 512.55	178.45	732.60	86.88	62.61	320.75	131.26
ES3	1 633.23	174.46	852.50	92.11	53.26	339.15	121.75
ES4	1 597.83	170.81	791.99	99.10	51.97	344.06	139.90
ES5	1 637.90	152.62	839.58	102.49	37.55	370.48	135.18

由表 7 可见,提取 AAP 后,底泥中磷的赋存形态发生了显著变化.与未提取 AAP(表 4)时相比,BD-P 与 NaOH-nrP 显著减少.7 个底泥样品中 BD-P 平均减少了 192.76 mg•kg⁻¹,显著高于 NaOH-nrP 的减少量,说明 AAP 的形成与 BD-P 关系密切.在不同底泥样品中,ES0 BD-P 的释放量最大,并且显著高于再悬浮后的底泥(ES1 ~ ES5)BD-P 的释放量.研究中分析了不同底泥 BD-P 释放量占其 BD-P 的比例,在 ESR、ES0、ES1 ~ ES5 中分别为 29.15%、31.67%、20.79%、19.59%、18.92%、19.92%、16.90%.可以看出,底泥再悬浮后,BD-P 的释放明显受到抑制,说明底泥再悬浮减小了 BD-P 对 AAP 的贡献,相应地抑制了 AAP 的形成.比较 ES0,ES3BD-P 的释放量比例可见,前者 BD-P 释放量高出后者 12.75%,说明前者对 AAP 的贡献显著高于后者,其可能与 Fe_{ox} 的形成有关^[18,33].7 个底泥样品中,NaOH-nrP 平均减少了 68.52 mg•kg⁻¹,而各底泥样品中 Ca-P 显著增加,平均增加了 38.42 mg•kg⁻¹.NH₄Cl-P、Res-P、Al-P 变化幅度不大,其中,ESR、ES0、ES1、ES2 中 Al-P 减少,而 ES3、ES4、ES5 则有所增加,其与 Al_{ox} 的生成有

关^[30],但也表明,底泥静止状态下形成的 Al-P 易于释放.

如表 8 所示,提取 Olsen-P 后,7 个底泥样品的 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 发生了显著释放,其平均释放量分别为 71.34、47.54 和 35.27 mg•kg⁻¹,而 Olsen-P 的平均形成量仅为 83.05 mg•kg⁻¹,说明释放的 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 并未完全转化成 Olsen-P,其中有部分磷被转化成 NH₄Cl-P 和 Ca-P,平均转化量分别为 68.53 mg•kg⁻¹和 12.19 mg•kg⁻¹,这也表明,不同形态磷之间确实存在着相互转化的可能性.

与提取 AAP 相类似的是,ES0 中 BD-P 的释放量最大,达到 104.31 mg•kg⁻¹,而再悬浮后的底泥(ES1 ~ ES5)BD-P 的平均释放量仅为 66.04 mg•kg⁻¹,这表明底泥再悬浮后,BD-P 的释放受到抑制,相应的也就降低了 BD-P 对 Olsen-P 的贡献.与提取 AAP 后磷的形态变化不同的是,提取 Olsen-P 后,Al-P 发生显著释放,但 ES1 ~ ES5 中 Al-P 的释放量小于 ES0;NH₄Cl-P 和 Ca-P 含量增加,Ca-P 增加幅度明显小于 NH₄Cl-P,其原因可能是:提取 Olsen-P 与 AAP 时,反应时间分别为 0.5 h 和 4 h,由此导致提取 Olsen-P

时,释放的磷与钙离子或者碳酸钙的反应时间过短,从而导致大部分磷被无机颗粒迅速吸附形成 $\text{NH}_4\text{Cl-P}^{[35]}$,使其在向 Ca-P 转化时,因时间过短受到抑制.

综上所述, AAP 的形成与 BD-P 密切相关,而 Olsen-P 主要来自 BD-P、Al-P、NaOH-nrP,根据 BD-P、Al-P、NaOH-nrP 的释放量推测, Olsen-P 与 BD-P 的关系更加密切. BD-P 对 AAP 的贡献与 BD-P 的性质密切相关. 随着底泥再悬浮时间延长, BD-P 被转化成 AAP 的量显著减小,这表明, Fe_{ox} 的形成量对 AAP 的形成有着至关重要的作用. 另外, NaOH-nrP 和 Al-P 对 AAP 也有一定的贡献,但其显著小于 BD-P. 而释放的 BD-P 和 NaOH-nrP 并未完全转化为 AAP,其中一部分活性磷与钙离子或碳酸钙生成磷酸钙而转化成钙磷;另一部分则被 Fe_{ox} 和 Al_{ox} 吸附而转化成 BD-P 和 Al-P. 与 AAP 的形成机制相类似的是, BD-P 的性质对 Olsen-P 的形成也有着类似的影响. 因此,底泥再悬浮后, AAP 和 Olsen-P 的形成受到明显抑制,进而有效地抑制了 BAP 的形成.

4 结论

(1)底泥再悬浮可以促进上覆水中磷向底泥迁移. 试验期间,底泥再悬浮及对照试验上覆水中 SRP 的平均值分别为 $0.020\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.067\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

(2)底泥再悬浮促进了底泥中不同形态磷间的转化. 随着底泥再悬浮时间的延长, BD-P、Al-P、Ca-P 含量显著增加,而 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 则有所减少. 并且底泥再悬浮状态下形成的 BD-P 与底泥静止状态下形成的 BD-P 的性质有所不同.

(3)底泥再悬浮后,生物有效磷含量显著降低,平均下降了 6.59%,而对照试验底泥中生物有效磷含量却有所增加,说明底泥再悬浮促进了生物有效磷向难被生物利用态磷的转化.

(4)藻类可利用磷(AAP)和 NaHCO_3 可提取磷(Olsen-P)的形成机制相似. AAP 主要来自 BD-P,但底泥再悬浮后,重新生成的 BD-P 对 AAP 的形成有显著的抑制作用; Olsen-P 主要来自于 BD-P、Al-P、NaOH-nrP,按三者的释放量推测, Olsen-P 的形成与 BD-P 关系密切.

(5)底泥再悬浮后,测得底泥中总磷增加量低于对照试验,这与上覆水中磷含量变化规律恰好矛盾. 这可能是底泥中存在按照目前磷形态的分析方法不能检测的磷,或者是底泥再悬浮促进了不同形态磷

向磷化氢的转化,导致总磷减少.

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] 郭建宁, 卢少勇, 金相灿, 等. 滇池福保湾沉积物不同形态磷的垂向分布[J]. 环境科学研究, 2007, 20(2): 78-83.

[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] 陈永川, 汤利, 张德刚, 等. 滇池沉积物总磷的时空分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 51-57.

[5] 欧冬妮, 刘敏, 侯立军, 等. 河口潮滩沉积物磷的季节性累积和生物有效性[J]. 海洋科学, 2007, 31(2): 20-26.

[6] 徐玉慧, 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.

[7] 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.

[8] 袁宪正, 潘纲, 田秉晖, 等. 氯化铜改性黏土固化湖泊底泥中磷的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 403-406.

[9] 李剑超, 胡仁志, 王波, 等. 船舶螺旋桨射流扰动下的污染底泥起悬研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(2): 6-8.

[10] 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.

[11] 范成新, 张路, 秦伯强, 等. 风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算[J]. 中国科学, D 辑, 2003, 33(8): 760-768.

[12] 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.

[13] 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.

[14] Horppila J, Numminen L. Effects of submerged macrophytes on sediment resuspension and internal phosphorus loading in lake Hiidenvesi(southern Finland)[J]. Water Research, 2003, 37: 4468-4474.

[15] 薛传东, 杨浩, 刘星. 天然矿物材料修复富营养化水体的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 381-385.

[16] Evans R D. Empirical evidence of the importance of sediment resuspension in lakes[J]. Hydrobiologia, 1994, 284: 5-12.

[17] 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.

[18] Reddy K R, Flaig E G, Graetz D A. Phosphorus storage capacity of uplands, wetlands and streams of the lake Okeechobee watershed, Florida[J]. Agriculture Ecosystems and Environment, 1996, 59: 203-216.

[19] Zhou A M, Wang D S, Tang H X. Phosphorus fractionation and bio-

- availability in taihu lake (china) sediments [J]. Journal of Environmental Science, 2005, **17**(3): 384-388.
- [20] Stone M, English M C. Geochemical composition, phosphorus speciation and mass transport of fine-grained sediment in two lake Erie tributaries[J]. Hydrobiologia, 1993, **253**: 17-29.
- [21] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in lake erken sediment[J]. Water Research, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [22] House W A, Denison F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments[J]. Water Research, 2000, **34**(4): 1187-1200.
- [23] Dévai I, Felföldy L, Wittner I, *et al.* Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere[J]. Nature, 1988, **333**(26): 343-345.
- [24] 母清林, 宋秀贤, 俞志明. 磷化氢在胶州湾沉积物中的分布特征[J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 135-138.
- [25] 王彩虹, 牛晓君, 任洪强. 湖泊沉积物内源磷分布及其相关性研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(5): 1328-1332.
- [26] Gassmann G. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere[J]. Marine Chemistry, 1994, **45**: 197-205.
- [27] 牛晓君, 耿金菊, 马宏瑞, 等. 富营养浅水湖泊中新发现的磷化氢[J]. 中国环境科学, 2004, **24**(1): 85-88.
- [28] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems[J]. Wat Res, 1998, **32**(2): 393-399.
- [29] Reddy K R, O' Connor G A, Gale P M. Phosphorus sorption capacities of wetland soils and stream sediments impacted by dairy effluent[J]. J Environ Qual, 1998, **27**: 438-447.
- [30] Heleen D L, Lijklema L, Coenraats M. Iron content of sediment and phosphate adsorption properties[J]. Hydrobiologia, 1993, **253**: 311-317.
- [31] Huang Q H, Wang Z J, Wang D H, *et al.* Origins and mobility of phosphorus forms in the sediments of lake Taihu and Chaohu, China [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2004, **40**(1): 91-102.
- [32] 卜玉山, Magdoff F R. 十种土壤有效磷测定方法的比较[J]. 土壤学报, 2003, **40**(1): 140-146.
- [33] Reddy K R, Diaz Q A, Sinto L J, *et al.* Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the Lake Okeechobee Watershed[J]. Ecol Eng, 1995, **5**: 183-208.
- [34] Fabre A, Dauta A Q A, Baldy V. Relation between algal available phosphate in the sediments of the river Garonne and chemically-determined phosphate fraction[J]. Hydrobiologia, 1996, **335**: 43-48.
- [35] 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.