城市重污染河道底泥对外源磷的吸附和固定机制

李大鹏[1,2], 黄勇[2], 袁砚[2], 范成新[1]

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008; 2. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215011)

摘要: 以重污染河道底泥和上覆水为材料, 研究了周期性加入外源磷条件下, 间歇扰动对底泥吸附和固定外源磷的作用机制. 结果表明, 扰动状态下, 39d 内底泥对外源磷的累积吸附量达到 363.4 mg·kg^{-1}, 远高于静态试验(213.2 mg·kg^{-1}). 内源磷形态分析表明, 扰动状态下底泥吸附的外源磷中超过 61% 被结合到铁铝结合态磷(Fe/Al-P)中, 而静态试验则上升为 83%. 考虑到 Fe/Al-P 的生物有效性, 结合到非闭蓄态铁铝结合态磷中的外源磷分别占 40.6%(扰动试验)和 59.5%(静态试验). 另外, 扰动状态下, 超过 23% 的底泥吸附的外源磷结合到钙结合态磷(HCl-P), 而静态试验中 HCl-P 基本保持不变. 底泥吸附外源磷后, 2 种底泥磷最大吸附容量(S_{max})均有所降低, 而扰动后底泥的磷平衡浓度(EPC_0)、磷饱和度 P(%)的增加幅度明显低于静态试验底泥. 因此推测, 底泥扰动不仅可以加快底泥对磷的吸附, 而且提高了内源磷持留能力.

关键词: 底泥; 吸附; 磷形态; 磷平衡浓度

中图分类号: X171.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2011)01-0096-06

Mechanism of Phosphorus Adsorption and Immobility by Sediments in Inner-City Heavily Polluted Canal

LI Da-peng[1,2], HUANG Yong[2], YUAN Yan[2], FAN Cheng-xin[1]

(1. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract: The mechanisms of phosphorus (P) adsorption and immobility were investigated in laboratory experiments. The sediments and waters used were taken from an inner-city heavily polluted canal. Addition of KH_2PO_4 into the operated experimental units, with and without (i.e., static) intermittent sediment resuspension, were made similar to the external P input and carried out periodically. The results show that the amount of the accumulative P adsorption onto the sediments was up to 363.4 mg·kg^{-1} under the conditions of sediment disturbance over a 39-day period, and it was evidently higher than that (213.2 mg·kg^{-1}) under static conditions. Sequential fractionation indicated that most of the incorporated P was accounted for in the Fe/Al-P. There were over 61% in the case of intermittent sediment disturbance and up to 83% in the case of static conditions. Based on the bioavailability of Fe/Al-P, 40.6% of the incorporated P was accounted for in non-occluded Fe/Al-P of the sediments under intermittent sediment disturbance conditions. This value increased to 59.5% under static conditions. In addition, more than 23% of the incorporated P was accounted for in HCl-P of the sediments under intermittent sediment disturbance conditions, on the other hand, the concentration of HCl-P kept relatively constant under static conditions. After 39 d of P adsorption by the both sediments, the values of the maximum sorption capacity (S_{max}) decreased, while zero equilibrium P concentration (EPC_0) and P saturation P(%) increased. However, the extent of EPC_0 and P% under intermittent sediment disturbance conditions was obviously lower than that under static conditions. It was hopefully suggested that intermittent sediment disturbance can not only accelerate the P adsorption but also enhance the P retention by sediments.

Key words: sediment; adsorption; phosphorus fraction; zero equilibrium phosphorus concentration

随着我国城市化进程的加快, 城市河道的诸多功能已经或正在消失. 目前, 城市河道的主要功能是纳污、泄洪和作为景观水体. 尽管采取了许多措施来应对城市水环境的恶化, 但城市河道仍然频发水华甚至藻类疯长, 这主要与非点源污染物的大量输入有关[1].

通常, 城市河道由于流速较低, 水体中悬浮物易于沉降, 故底泥积累速度较快, 而且底泥中蕴含丰富的 Fe、Al、Mn、Ca 等金属离子以及有机质等. 这些物质通过与磷结合并对其固定是水环境持留磷的最重要机制[2,3]. 然而, 上覆水中的磷若与这些物质相结合, 必须在浓度梯度的作用下扩散到底泥表面才能实现. 这将大大延缓底泥对上覆水中磷的吸附和固定, 从而延长了磷在水体中的停留时间, 这为藻类水

收稿日期: 2010-01-09; **修订日期**: 2010-03-25

基金项目: 国家自然科学青年基金项目(50908154); 国家自然科学基金重点项目(50938005)

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

华的暴发提供了条件.

底泥扰动可以促使底泥悬浮,导致水体中能够与磷发生物理、化学、生物吸附的颗粒物质数量迅速增加[4~7],进而增加水体中磷与这些物质的接触几率,加快底泥对磷的吸附和固定. 另外,底泥扰动过程中,随着大量溶解氧的融入[8],会加快铁铝氧化物的形成[9],改变某些物质的存在形态,而这些物质对磷的吸附则显著提高了内源磷持留能力[10~12]. Nguyen[13]研究认为,底泥在好氧条件下扰动,闭蓄态铁铝结合态磷(难释放态磷)含量显著增加的主要原因是溶解态的 Fe^{2+} 化合物被氧化成晶体 Fe^{3+} 化合物. 研究表明,底泥对磷的持留主要发生在易于氧化的底泥-水界面上[14,15]. 这些研究似乎表明,底泥扰动不仅可以加快磷由上覆水向底泥迁移,而且可以提高内源磷的持留能力. 然而,迄今为止,鲜有见到有关城市河道底泥资源化用于水体磷的吸附和内源磷固定的研究报道. 其主要原因是,以往研究[16~18]一直认为底泥扰动会促使内源磷释放,增加水体富营养化程度,而忽视了在特定条件下(好氧状态、上覆水中磷含量较高等),底泥扰动也可以促使底泥对磷吸附和固定这一现象. 本研究采用间歇扰动的方式,分析了底泥对上覆水中外源磷的吸附和内源磷的固定效果以及机制,以期为底泥资源化用于城市重污染河道的治理提供理论依据.

1　材料与方法

1.1　试验用底泥及上覆水

试验用底泥及上覆水于 2007-09-10 采自某校园河道. 自从 2004 年监测以来,该河道一直处于重度富营养化状态(TP 0.75 $mg \cdot L^{-1}$),藻类水华频繁. 底泥采样点位于河道入口处. 采用活塞式柱状沉积物采样器采得表层 3 cm 的底泥样品,立即用冰盒保存(4℃)送至实验室,采用孔径为 1 mm 的铁筛筛除大颗粒物质,对筛过的底泥进行充分混匀,备用. 同时取采样点上覆水 50 L. 底泥 pH = 7.15,含水率为 76.8%,烧失量为 12.19%,总磷(TP)含量为 1 194.3 $mg \cdot kg^{-1}$,Ox-Fe 和 Ox-Al 含量分别为 13 700 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 11 200 $mg \cdot kg^{-1}$. 上覆水溶解氧含量为 1.89 $mg \cdot L^{-1}$,pH = 7.15,总磷(TP)含量为 0.675 $mg \cdot L^{-1}$,溶解性活性磷(SRP)为 0.42 $mg \cdot L^{-1}$,氨氮为 9.88 $mg \cdot L^{-1}$.

1.2　磷吸附试验

6 个 5 L 圆形有机玻璃容器作为实验装置(d = 17 cm,h = 25 cm),每 3 个为 1 组,其中,1 组作为底泥间歇扰动试验(每天采用恒速搅拌机以 140 $r \cdot min^{-1}$ 的转速对底泥扰动 10 min,然后静置沉淀 1 430 min. 试验共持续 39 d);另 1 组作为静态对照试验(对底泥和上覆水均不扰动). 在每个容器中分别加入 200 g 湿底泥,沉积物厚度约为 1.2 cm. 沿器壁用虹吸管缓缓注入采集自底泥采样点的河水 2.5 L(SRP 为 0.42 $mg \cdot L^{-1}$),尽量避免扰动底泥.

试验从第 0 d 开始,采样间隔时间为 2 d,每次采集水面以下 10 cm 处水样 25 mL. 采完水样,立即向容器中补充等量的河水. 每次补充水样时,河水中均含有一定体积的已知浓度的 KH_2PO_4 溶液,目的是模拟外源磷的加入. 1 ~ 8 次采样,分别加入 1.25 $mg \cdot mL^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 1 mL;9 ~ 12 次采样,则分别加入 1.25 $mg \cdot mL^{-1}$ 的 KH_2PO_4 溶液 2 mL. 试验期间,共加入 P 20 mg(以 SRP 计).

试验结束后,将 6 个试验装置中底泥分别取出,干燥,磨碎,过 100 目筛网,备用.

1.3　等温吸附试验

分别在一系列 100 mL 比色管中,加入 0.5 g 底泥干样(磷吸附试验结束后的底泥)和 50 mL 不同浓度的 KH_2PO_4 溶液,其初始浓度分别为 0、0.05、0.10、0.20、0.50、1.10、2.00、4.00 mg/L,在(25 ± 1)℃下,恒温振荡至吸附平衡(24 h),离心(3 500 $r \cdot min^{-1}$,20 min),过滤,测定 SRP 浓度(平衡浓度). 根据初始浓度与平衡浓度之差,计算底泥吸附 SRP 的量. 每个试验 3 个平行. 相对误差 <5%.

1.4　分析方法

底泥中磷赋存形态的分析参照 Hieltjes 等[19]的分析方法. 底泥含水率的定义为 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. 底泥中活性铁(Ox-Fe)与活性铝(Ox-Al)的测定参照文献[20]的方法.

2　结果与讨论

2.1　底泥对上覆水中磷的吸附

底泥扰动增加了上覆水中颗粒物质含量,强化了对上覆水中磷的吸附. 因此,加快了上覆水中磷向底泥的迁移(图 1). 图 1 显示,扰动状态下,底泥对磷的累积吸附量远高于静态试验. 从第 30 d 开始,静态试验中底泥对磷的吸附逐渐饱和,而底泥扰动试验中,并未出现饱和的迹象. 试验结束时,静态试验中底泥对磷的累积吸附量为 213.2 $mg \cdot kg^{-1}$,而底泥扰动状态下,则高达 363.4 $mg \cdot kg^{-1}$,是静态试验底泥吸附量的 1.7 倍. 由此说明,底泥扰动加快了上

覆水中磷向底泥的迁移. 而试验期间,上覆水中 SRP 浓度的变化规律也能说明这一点(结果未显示). 底泥扰动状态下,每次加入外源磷后的第 1d,上覆水中 SRP 含量均显著降低,而且随着底泥扰动次数的增加,该值进一步降低. 这可能与底泥扰动强化了悬浮的颗粒物质的絮凝、沉降效果[17,21],从而加快了悬浮物的沉降速度有关,而这会缩短扰动期间吸附了大量 SRP 的悬浮物在水体中的停留时间,并抑制颗粒态磷向溶解态磷的转化. 然而,在每次加入外源磷后的第 3 d,上覆水中 SRP 基本保持在平衡状态,平衡浓度约为 0.02 $mg \cdot L^{-1}$,说明加入的大部分外源磷被底泥吸附. 这主要是由于上覆水中能够对磷进行物理、化学、生物吸附的颗粒物质含量因扰动而显著增加所致[4~7]. 而静态试验中,SRP 随着外源磷的加入而逐渐升高,试验结束时,SRP 高达 2.52 $mg \cdot L^{-1}$. 远高于底泥扰动试验. 其底泥对磷的吸附主要是通过磷在浓度梯度作用下扩散到底泥表面,被表层底泥中的无机颗粒物质捕捉完成的. 另外,水体中的游离微生物以及底泥中的微生物可能也利用了部分磷[22,23].

Kelderman 等[24]关于人工湿地净化污水中磷的研究表明,输入的磷中有大约 55% 被湿地基质吸附并持留. 本研究中,经过 39 d 的试验,发现扰动状态下输入的外源磷中大约 80% 被底泥吸附,而静态试验则仅为 48% 左右. 后者与 Kelderman 等[24]的研究结果类似,而前者明显较高. 其原因可能与底泥扰动增加了颗粒物质与水体中磷的接触几率以及提高了对内源磷持留能力有关.

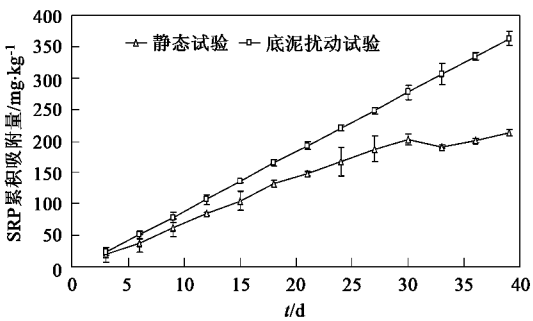

图 1 间歇扰动对底泥吸附磷的强化效果

Fig. 1 Enhancement of intermittent disturbance on phosphate adsorption by sediments

2.2 不同底泥吸附磷等温线

经过 39 d 底泥对外源磷的吸附后,底泥中磷的吸附位将会减少,从而对底泥的吸附容量、磷平衡浓度等吸附特征参数产生显著影响(图 2,表 1). 图 2 显示,底泥吸附外源磷后,对磷的吸附能力均有不同程度的降低,其中,扰动后底泥对磷的吸附能力显著降低;而静态试验底泥的降低幅度很小. 其主要原因是扰动状态下底泥吸附磷的量要远高于静态试验. 另外,静态试验条件下,仅是表层底泥对磷发生了吸附,而底层底泥则很难对磷吸附,因为磷从底泥表层扩散至底层的速度十分缓慢. 这就导致底层底泥的大量吸附位剩余,在等温吸附试验中采用的底泥为表层底泥和底层底泥的混合物,因此,与原底泥相比,静态试验底泥对磷吸附能力降低幅度很小. 然而,扰动试验中,表层底泥和底层底泥基本被完全混合,吸附位被大量占据,导致磷的吸附能力显著降低. 由此推测,底泥吸附外源磷后,磷最大吸附容量(S_{max})将会显著降低,而磷平衡浓度(EPC_0)将会显著升高.

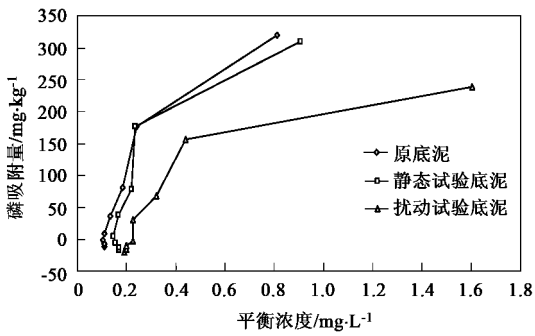

图 2 不同底泥对磷等温吸附线

Fig. 2 Sorption isotherm for phosphorus on the sediments

表 1 不同预处理底泥磷 Langmuir 吸附模型参数

Table 1 Langmuir parameters for phosphorus on different sediments

底泥	S_0 /$mg \cdot kg^{-1}$	K /$L \cdot mg^{-1}$	S_{max} /$mg \cdot kg^{-1}$	EPC_0 /$mg \cdot L^{-1}$	R^2
原底泥	144.05	0.78	1111.1	0.191	0.9570
静态试验	288.52	0.36	909.1	1.291	0.8129
扰动试验	146.21	0.99	833.3	0.215	0.9246

采用 Langmuir 模型[25]进行吸附等温线拟合时,得到模型参数(表 1),包括 S_0:初始状态下吸附的磷量($mg \cdot kg^{-1}$);S_{max}:磷吸附最大值($mg \cdot kg^{-1}$);K:键能常数($L \cdot mg^{-1}$). 底泥磷平衡浓度(EPC_0)参照 Li 等[26]的计算方法.

如表 1 所示,原底泥具有较高的磷最大吸附容量(1 111.1 $mg \cdot kg^{-1}$),并且显著高于 31 ~ 500 $mg \cdot kg^{-1}$(Florida 泻湖河口底泥)[27]以及 11 ~ 826 $mg \cdot kg^{-1}$(Kissimmee 河湿地)[27],这主要是与本研究中河道底泥含有较高的 Ox-Fe、Ox-Al、有机质有关. 底泥吸附外源磷后,导致底泥中磷吸附位减少,

致使 S_{max} 显著降低. 如果底泥每吸附单位质量的外源磷,底泥中磷吸附位的减少是一致的,那么 S_{max} 就会出现相应的降低幅度,但计算却发现,与静态试验底泥 S_{max} 降低幅度相对比,扰动后底泥 S_{max} 应该降至 766.8 mg·kg^{-1},该值远小于通过 Langmuir 模型计算所得(833.3 mg·kg^{-1}). 这可能与底泥扰动状态下 Ox-Al、Ox-Fe 含量显著变化有关. Ox-Al 含量从 11 200 mg·kg^{-1}(原底泥)升至 15 800 mg·kg^{-1}(扰动后底泥);Ox-Fe 含量则从 13 700 mg·kg^{-1}(原底泥)降至 11 200 mg·kg^{-1}(扰动后底泥). Ox-Al 含量的增加导致底泥中磷吸附位增加,而 Ox-Fe 含量的减少则可能是无定形的铁氧化物被氧化成晶体铁氧化物[13],提高了对内源磷的持留能力[28],从而使得扰动后底泥具有较高的 K 值(表 1),而 K 值越高说明底泥对磷的持留能力越高[25]. 因此,尽管扰动状态下底泥吸附了大量外源磷,但扰动导致大量溶解氧融入,致使吸附位数量增加以及内源磷持留能力提高,使得 S_{max} 并未大幅度下降. 并且,扰动后底泥的 K 值明显高于静态试验底泥,说明底泥扰动提高了内源磷的持留能力.

S_0 与水体污染程度密切相关,即水体污染程度越高,则 S_0 越大. 底泥扰动后,与原底泥相比,S_0 几乎没有变化,而静态试验底泥的 S_0 则升高了 2 倍左右(表 1). 从而说明,底泥扰动后,大量外源磷在底泥中并未形成易交换态磷,而静态试验中,则是大部分外源磷形成了易交换态磷.

磷平衡浓度(EPC_0)可以用来描述底泥吸附过程的方向[9,27],即底泥是"源"还是"汇". 原底泥中 EPC_0 为 0.191 mg·L^{-1},这也代表了该河的污染状况和发展过程(从 2004 年监测以来,该河一直处于重度富营养化状态). 由于河水中 SRP 含量显著高于 EPC_0,底泥仍会吸附上覆水中的磷. 然而,底泥经过 39 d 对外源磷的吸附后,扰动状态下底泥和静态试验底泥 EPC_0 的变化显著不同. 前者略有升高(0.215 mg·L^{-1}),而后者则升至 1.291 mg·L^{-1}. 高的入流磷负荷会增加 EPC_0 值[20],但本研究中却恰好相反,说明底泥扰动是导致两者 EPC_0 完全不同的关键因素. 因此,若以当前河水中 SRP 含量为标准,前者将会成为"磷汇",后者即成为"磷源". 同时也说明,尽管静态试验底泥仍具有较高的吸附容量,但从其磷平衡浓度(EPC_0)考虑,其已经不再适合对磷吸附. 因此,为了保证底泥对磷的有效吸附,需要及时清除吸附趋于饱和的底泥. 但是若采用底泥扰动的方式,则清淤周期可适当延长.

磷饱和度 P(%)被定义为底泥吸附的磷占底泥磷最大吸附容量的百分比[26]. 计算可知,扰动后底泥以及静态试验底泥中磷饱和度分别从 12.96%(原底泥)升高至 17.54% 和 31.73%. 通常为了保护表层和地下水质,磷饱和度的阈值为 25%[20],即超过该值,就不应该接受外源磷的输入. 因而,静态试验中底泥的磷饱和度已经超过了 25%,应该及时清淤,而扰动状态下底泥对外源磷仍具有一定的缓冲能力. 磷饱和度通常与水体外源磷负荷和底泥内部 Ox-Al、Ox-Fe 含量有关. 由于扰动状态下底泥吸附的外源磷量明显高于静态试验底泥,并且两者含有的 Ox-Al、Ox-Fe 含量几乎一致. 因此,底泥扰动是导致磷饱和度明显不同的关键,其可能是通过改变内源磷赋存形态的数量分布来实现的.

2.3　底泥内源磷赋存形态

底泥吸附外源磷后,总磷含量显著增加. 扰动后底泥与静态试验底泥分别从 1 194.3 mg·kg^{-1}(原底泥)升高至 1 509.0 mg·kg^{-1}和 1 373.3 mg·kg^{-1}. 根据图 1 计算可知,2 种底泥中总磷的净增加量与上覆水中消失的磷量(认为被底泥吸附)基本一致. 另外,底泥对外源磷的吸附导致内源磷赋存形态的数量分布发生了显著改变(图 3).

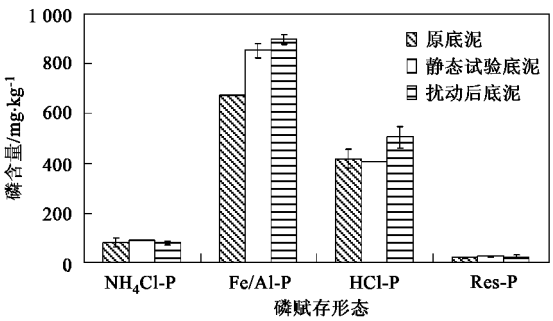

图 3　内源磷赋存形态的数量分布

Fig. 3　Distribution of phosphorus fractionations

图 3 显示,与原底泥相比,扰动状态下底泥中铁铝结合态磷(Fe/Al-P)含量显著增加,从原底泥中的 675.0 mg·kg^{-1}升高至 898.3 mg·kg^{-1},净增加量为 223.3 mg·kg^{-1},占被吸附外源磷量的 61.4%. Golterman[29] 认为被底泥吸附的磷大多数会与 FeOOH 结合,而 De Groot 等[30] 对河道底泥研究发现,外加磷中超过 85% 会形成 Fe/Al-P. 尽管底泥扰动状态下,仅有 61% 的磷被结合到 Fe/Al-P 中,低于 De Groot 等[30] 的研究结果,但是在静态试验底泥中却发现,超过 83% 的磷结合到 Fe/Al-P 中. 这与 De

Groot 等[30]的研究结果基本一致. 由于校园河道底泥含有大量的 Ox-Fe、Ox-Al,因此,底泥对外源磷具有较强的吸附能力. 外源磷在底泥中的存在形态也以 Fe/Al-P 为主. 这可能是导致 S_0、EPC_0 以及 $P\%$ 显著增加的关键因素.

底泥扰动状态下,Fe/Al-P 的形成量占被吸附外源磷的百分比(61.4%)远小于静态试验(83.6%). 说明被底泥吸附的外源磷可能被转化成其它形态磷. 从其它形态磷的变化规律来看,除钙结合态磷(HCl-P)外,其余如弱吸附态磷(NH_4Cl-P)和残渣磷(Res-P)基本未发生变化. 而 HCl-P 则增加了 86.7 $mg\cdot kg^{-1}$,占被底泥吸附外源磷的 23.9%. HCl-P 的形成意味着底泥对磷持留能力的增加[31]. 根据静态试验底泥中不同形态磷的变化规律,除 Fe/Al-P 显著增加外,其余如 NH_4Cl-P、HCl-P 和残渣磷(Res-P)基本未发生变化. 因此推测,静止状态下,被底泥吸附的外源磷会首先形成 Fe/Al-P,而底泥扰动状态下,被吸附的外源磷在形成 Fe/Al-P 后,可能又被转化成了 HCl-P. HCl-P 的形成可能还有其它原因,如外源磷与钙离子形成 $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4\cdot 5H_2O$沉淀,或者底泥中的磷酸钙对外源磷吸附[7]等.

尽管 Fe/Al-P 被广泛认为是易释放态磷[31,32],但有研究认为其包含部分难释放态磷[18,28]. 通常把这部分磷称为闭蓄态 Fe/Al-P(occluded Fe/Al-P)[13],而另一部分易于释放的 Fe/Al-P 被称为非闭蓄态 Fe/Al-P(non-occluded Fe/Al-P). 这部分磷可以采用藻类可利用态磷(AAP)来表征[33]. 结果表明,底泥吸附外源磷后,AAP 由 305.5 $mg\cdot kg^{-1}$(原底泥)分别升高至 452.9 $mg\cdot kg^{-1}$(扰动试验)和 432.3 $mg\cdot kg^{-1}$(静态试验),净增加量分别为 147.4 $mg\cdot kg^{-1}$和 126.8 $mg\cdot kg^{-1}$,分别占 Fe/Al-P 净增加量的 66.0% 和 71.1%. 说明扰动状态下形成非闭蓄态 Fe/Al-P 的量较低,相应地提高了底泥对磷持留能力. 另外,扰动后底泥和静态试验底泥中非闭蓄态 Fe/Al-P 分别占底泥吸附外源磷总量的 40.6% 和 59.5%,从而表明,扰动状态下,外源磷更易于在底泥中形成难释放态磷(occluded Fe/Al-P、HCl-P). 因此,从内源磷的生物有效性考虑,将非闭蓄态 Fe/Al-P 和 NH_4Cl-P 看作易于释放态磷[32,33],则底泥吸附外源磷后,生物有效磷的增加量分别占底泥吸附外源磷量的 41.0%(扰动试验)和 64.2%(静态试验). 由此可见,尽管扰动状态下底泥吸附了更多的外源磷,但其存在形态以难释放态磷为主. 这可能是导致 S_0、EPC_0、$P\%$ 明显低于静态试验的主要原因.

值得指出的是,底泥吸附外源磷后,由于 S_{max} 显著降低,EPC_0 和 $P\%$ 有所升高. 因此,为了保证底泥对磷的有效吸附和固定,需要定期清淤. 清除的底泥由于含磷量较高,可以考虑作为农田土壤或者贫瘠土地的改良土壤以实现磷的资源化利用.

3 结论

(1)扰动状态下,底泥对外源磷的累积吸附量达到 363.4 $mg\cdot kg^{-1}$,其中,分别有 61.4% 和 23.9% 被结合到铁铝结合态磷和钙结合态磷中. 而静态试验底泥对磷的累积吸附量仅为 213.2 $mg\cdot kg^{-1}$,其中超过 83% 的磷被结合到 Fe/Al-P 中. 这主要是由于校园河道底泥中蕴含丰富的 Ox-Fe 和 Ox-Al.

(2)底泥吸附外源磷后,被结合到 Fe/Al-P 中的外源磷分别有 66.0%(扰动试验)和 71.1%(静态试验)形成了非闭蓄态 Fe/Al-P. 从内源磷生物有效性考虑,前者有 41.0% 的外源磷形成了生物有效磷,而后者则为 64.2%.

(3)底泥吸附外源磷后,磷吸附最大值显著降低,磷平衡浓度和磷饱和度在不同底泥中均有所增加,但增加幅度显著不同. 因此,定期清淤是保证底泥对磷吸附和固定的有效方法,而清除的底泥由于含磷量较高,可以考虑作为农田土壤或者贫瘠土地的改良土壤以实现磷的资源化利用.

(4)对于重污染河道而言,底泥扰动似乎不仅可以加快上覆水中磷向底泥迁移,而且可以提高内源磷持留能力.

参考文献:

[1] Lehtoranta J, Pitkänen H. Binding of phosphate in sediment accumulation areas of the eastern Gulf of Finland, Baltic Sea[J]. Hydrobiologia, 2003, **492**: 55-67.

[2] Reddy K R, Kadlec R H, Gale P M. Phosphorus retention in streams and wetlands[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999, **29**(1): 83-146.

[3] 李大鹏,黄勇,李伟光. 曝气预处理强化底泥对磷的吸附效果研究[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(19): 23-26.

[4] Peng J F, Wang B Z, Song S H. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of a wastewater stabilization pond[J]. Ecological Engineering, 2007, **31**(2): 92-97.

[5] Spears B M, Carvalho L, Perkins R, *et al*. Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake: spatio-temporal variation in phosphorus pools and release[J]. Hydrobiologia, 2007, **584**: 37-48.

[6] Sun S J, Huang S L, Sun X N, *et al*. Phosphorus fractions and its release in the sediments of Haihe River, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21**: 291-295.

[7] House W A, Denison F H, Armitage P D. Comparison of the

uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment[J]. Water Research,1995,**29**(3):767-779.

[8] Qin B Q,Hu W P,Gao G, *et al*. Dynamics of the sediment resuspension and the conceptual schema of nutrient release in the large shallow Lake Taihu,China[J]. Chinese Science Bulletin, 2004,**49**(1):54-64.

[9] House W A,Denision F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments[J]. Water Research,2000,**34**(4):1187-1200.

[10] Reddy K R,Diaz O A,Scinto L J,*et al*. Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin[J]. Ecological Engineering,1995,**5**:183-207.

[11] 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.

[12] 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.

[13] Nguyen L M. Phosphate incorporation and transformation in surface sediments of a sewage-impacted wetland as influenced by sediment sites,sediment pH and added phosphate concentration [J]. Ecological Engineering,2000,**14**:139-155.

[14] Hohener P,Gachter R. Nitrogen cycling across the sediment-interface in an eutrophic,artificially oxygenated lake[J]. Aquatic Sciences,1994,**56**(2):115-131.

[15] Gachter R,Meyer R S,Mares A. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments [J]. Limnology and Oceanography,1988,**33**:1542-1558.

[16] 秦伯强,朱广伟,张路,等.大型浅水湖泊沉积物内源营养盐释放模式及其估算方法——以太湖为例[J].中国科学(D辑),2005,**35**(增刊):33-44.

[17] 孙小静,秦伯强,朱广伟,等.持续水动力作用下湖泊底泥胶体态氮、磷的释放[J].环境科学,2007,**28**(6):1223-1229.

[18] Selig U. Particle size-related phosphate binding and P-release at the sediment-water interface in a shallow German lake [J]. Hydrobiologia,2003,**492**:107-118.

[19] Hieltjes A H,Lijklema L. Fractionation of inorganic phosphate in calcareous sediments [J]. Journal of Environmental Quality, 1980,**9**:405-407.

[20] 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.

[21] 张彬,李涛,刘会娟,等.模拟扰动条件下太湖水体悬浮物的结构特性[J].环境科学,2007,**28**(1):70-74.

[22] Richardson C J,Marshall P E. Process controlling movement, storage and export of phosphorus in fen peatland[J]. Ecological Monographs,1986,**56**:279-302.

[23] House W A,Denison F H,Armitage P D. Comparison of the uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment[J]. Water Research,1995,**29**(3):767-779.

[24] Kelderman P,Kansiime F,Tola M A,*et al*. The role of sediments for phosphorus retention in the Kirinya wetland (Uganda)[J]. Wetlands Ecology and Management,2007,**15**:481-488.

[25] 周爱民,王东升,汤鸿霄.磷(P)在天然沉积物-水界面上的吸附[J].环境科学研究,2005,**25**(1):64-68.

[26] Li W, Friedrich R. Balancing phosphorus adsorption and consumption processes in experimental treatment ponds for agricultural drainage water[J]. Ecological Engineering,2006, **28**:14-24.

[27] Lai D Y F,Lam K C. Phosphorus retention and release by sediments in the eutrophic Mai Po Marshes,Hong Kong[J]. Marine Pollution Bulletin,2008,**57**:349-356.

[28] Saavedra C, Delgado A. Iron-related phosphorus in eroded sediments from agricultural soils of Mediterranean areas [J]. Geoderma,2005,**125**:1-9.

[29] Golterman H L. The calcium-and iron-bound phosphate phase diagram[J]. Hydrobiologia,1988,**159**:149-151.

[30] De Groot C J,Fabre A. The impact of desiccation of a freshwater marsh(Garcines Nord, Camargue, France) on sediment-water-vegetation interactions[J]. Hydrobiologia,1993,**252**:105-116.

[31] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment [J]. Water Research,2000,**34**:2037-2042.

[32] Ribeiro D C, Martins G, Nogueira R, *et al*. Phosphorus fractionation in volcanic lake sediments(Azores-Portugal)[J]. Chemosphere,2008,**70**:1256-1263.

[33] Sharpley A N. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper[J]. Journal of Environmental Quality,1993,**22**:597-601.