

运河(杭州段)沉积物磷释放的模拟试验*

朱广伟^{1,2} 陈英旭² 周根娣³ 秦伯强¹

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008;

2: 浙江大学环境工程系, 杭州 310029; 3: 杭州市环境保护科学研究所, 杭州 310005)

提 要 采用室内模拟的方法研究了扰动情况下运河(杭州段)表层沉积物磷的释放对上覆水的影响以及投加石灰、投加三氯化铁、连续曝气、换水清洗等措施对沉积物磷释放的控制效果。研究表明,在扰动、开放体系条件下,运河(杭州段)沉积物磷释放导致的上覆水总磷浓度在释放初期最高,随时间逐渐下降,表现出净吸附。采集于有机污染较重河段的沉积物磷释放能力显著高于总磷含量较高但以重金属污染为主的河段的沉积物。上覆水投加石灰最终导致沉积物磷释放量的增加,投加三氯化铁显著降低了上覆水总磷浓度,上覆水连续曝气降低了上覆水的平衡磷浓度,换水清洗对上覆水磷浓度的降低效果是有限的。然而上述措施均未能将上覆水总磷浓度控制在 V 类水的浓度限定值以下。因此,就上覆水 TP 的浓度指标而言,运河(杭州段)沉积物的内源释放对其影响很大。

关键词 沉积物 磷释放 模拟 大运河

分类号 X522

沉积物既可成为水体磷的汇,又可成为水体磷的源,对于地表水的富营养化起着关键作用。沉积物磷释放的影响因素很多,如温度^[1]、酸度^[2~5]、氧化还原状况^[6~8]、有机质含量及类型^[8~10]、微生物^[11,12]、藻类^[13,14]以及湖泊水化学组成^[15]等。此外,由于自然因素(如风浪、生物扰动)或人为因素(如游船、底泥疏浚等)引起的沉积物扰动也会引起表层沉积物再悬浮,导致间隙水中高浓度磷释放到上覆水体当中,甚至成为一些水体沉积物磷释放的主要动力^[16~18]。

在污染水体的治理当中,经常采用水体曝气的方法来改善水质。投加石灰也常常被用于控制水体酸化^[19~21]或抑制沉积物磷的释放^[22]。另外,还可以向湖泊中投加适量的 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $Na_2Al_2O_4$ 、 $FeCl_3$ 等絮凝剂来抑制沉积物释磷,同时提高水体的透明度^[3]。这些措施对污染水体沉积物的磷释放行为的影响仍需要研究。

本文在室内模拟研究了间歇性扰动条件下运河(杭州段)沉积物磷的释放,为合理实施城市污染水体治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 沉积物样品的采集

水体表层沉积物于 1999 年 9 月采自运河(杭州段)的大关桥北侧(DG)和东谢村码头附近(DX)。其中,DG 沉积物代表了受城市生活污水排放和城市地表径流影响较大的运河(杭州段)

* 杭州市环境保护局项目“运河(杭州段)底泥污染特征及其处置研究”(9812)。

收稿日期 2002-02-15; 收到修改稿日期 2002-05-08。朱广伟,男,1972 年生,博士, E-mail: gwzhu@niglas.ac.cn。

沉积物,DX 沉积物代表了工业污染较重、重金属含量较高的运河沉积物.样品用蚌式采样器采集,采样量在 10L 左右.样品采集后 2h 之内带到实验室进行模拟实验.2 种沉积物的基本性质见表 1.

表 1 模拟试验用运河(杭州段)沉积物的主要性质

Tab.1 Basic properties of the sediment from the Grand Canal used in model experiments.

沉积物	pH	烧失量%	TN (g/kg)	TK (g/kg)	Cu (g/kg)	Zn (g/kg)	Cd (g/kg)
DG	6.49	7.2	2.5	0.9	81.34	647.80	3.70
DX	6.59	7.6	3.5	1.2	152.66	839.07	4.07

1.2 模拟用水由于采用蒸馏水进行的模拟试验结果与实际河水差异较大^[23],模拟试验用上覆水的选择很重要.考虑到在运河的治理过程中,可能会调用上游相对清澈的水排入运河来更换污染较为严重的河水,因此本试验中的上覆水均选用运河上游水质良好的贴沙河河水.试验中的贴沙河河水的基本性质见表 2.

表 2 模拟试验中贴沙河河水的基本性质

Tab.2 Basic properties of water from Tiesha River used in model experiments

项目	pH	DO (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	TN (mg/L)	TK (mg/L)	Zn (mg/L)	Cu (mg/L)
贴沙河河水	7.88	6.96	15.27	2.86	0.11	< 0.012	0.0043

1.3 试验方法

在容积为 7.5L,内径 15cm 的塑料容器的底部平铺一层体积为 1L 的混合均匀的新鲜沉积物,通过虹吸管非常缓慢地在沉积物上面加入 5L 贴沙河河水,尽量不扰动沉积物.每天分别在 8:00、12:00、16:00、20:00 时四次以 60r/min 的速度搅动上覆水,每次搅动 1min,搅棒深度为 5cm.释放试验共进行 21d,定期监测上覆水的 COD_{Cr}、TN、TP、pH 等指标,取样时间均在早上 7:30~8:00 之间.另外,取三个平行处理,其中在第一组平行的水体中均匀布撒 20g 石灰,第二组平行的水体中均匀布撒 2g 三氯化铁粉末,第三组平行的上覆水中连续进行曝气处理,曝气头在液面下 10cm.试验期间的搅动、取样、监测等与前面的释放试验相同.

换水清洗的方法与文献中所用类似^[24],即在 7.5L 容积的塑料桶中分别加入 1L 沉积物鲜样,用虹吸管在尽量不扰动沉积物的情况下加入 5L 的贴沙河河水.每天分别在 8:00、12:00、16:00、20:00 时以 60r/min 的速度搅动上覆水 1min,搅棒深度为 5cm.每天早上取样以后,用虹吸管去掉所有的上覆水,重新加入 5L 新取来的贴沙河河水,同样进行搅动释放试验,如此连续进行换水 11 次,监测上覆水中 COD_{Cr}、TN、TP、pH 等水质指标随换水次数的变化.

模拟试验中上覆水的水质的测定均采用相应的国家标准.烧失量是指将 105℃ 烘干的沉积物在马福炉中 550℃ 下灼烧 2.5h 的质量损失.不同处理间差异性检验采用成对 *t* 检验.

2 结果与讨论

2.1 沉积物磷的释放曲线

间歇搅动的试验条件下,DG 和 DX 沉积物的释放引起的上覆水总 P 含量随模拟时间的变化见图 1.从图中可以看出,上覆水中 TP 的浓度在前两天就达到了最大,然后,随着模拟试验

的不断进行,上覆水中 TP 的含量逐渐下降,10d 以后, DG 所对应的上覆水 TP 浓度基本稳定在 0.4 mg/L, DX 沉积物中 TP 浓度基本稳定在 0.2 mg/L 左右. 产生这一结果的主要原因可能有两点:

(1) 模拟试验前沉积物(湿的,包括大量间隙水)经过充分的混合,消除了自深层向表层的沉积物的间隙水中活性磷的浓度梯度以及不同层的沉积物胶体在释放磷的能力之间的差异,从而产生爆发性的磷释放. 这种情况爆发性的磷释放在沉积物的疏浚中表现的更为突出,例如,濮培民等^[25]经过对国内外一些环境疏浚工程效果的分析认为,试图通过疏浚工程来控制沉积物 N、P 的释放的项目结果往往是适得其反.

(2) 许多研究表明,沉积物的氧化性增高,释磷能力下降^[4, 17, 26~29]. 本试验一些文献中的严格控制试验条件下的模拟试验不同,由于模拟试验在敞开的容器中进行,每天都进行间歇性扰动,上覆水及表层沉积物,特别是沉积物-上覆水界面不断得到氧化,表层沉积物对 P 的吸附能力增大,使上覆水中 P 的浓度逐渐回落,直到上覆水和表层沉积物的氧化还原状况达到一种相对的平衡.

对比污染状况不同的两种沉积物的释放曲线之间,不论是磷释放的浓度峰值,还是平衡浓度之间都存在显著差别($t = 9.378$, $df = 4$, $P = 0.001$). 从表 1 知, DG 中总磷的含量为 0.9 g/kg, DX 沉积物为 1.2 g/kg, 高于 DG, 但是 DX 沉积物的 P 释放能力却小于 DG. 这可能是由于来自生活污水污染最重的大关桥河段的 DG 沉积物中 P 具有更高的活性. 据杭州市环境监测部门的测定,市区大关桥河段运河的溶解氧含量向来是运河(杭州段)中最低的,在这种极端还原条件下形成的沉积物磷的活性更高.

与我国地表水环境质量标准相比,即便在后期的平衡阶段,因沉积物的释放也导致上覆水的 TP 浓度超过 V 类水质标准(V 类水质标准中限定值为 0.2 mg/L, GHZB1-1999),这说明沉积物 P 释放导致的上覆水 TP 浓度超标可能是沉积物影响运河(杭州段)水质级别划分的一个主要方面.

2.2 环境条件对沉积物磷释放的影响

投加石灰、三氯化铁及上覆水连续曝气对上覆水总磷含量的影响见图 2. 从图中可以看出,石灰的加入在释放试验的初始阶段有效降低了上覆水中总磷的含量,然而随着释放时间的增加,上覆水中总磷浓度逐渐增高,到第 21d 时,反而超过了对照处理. 这种现象是由于产生两种结果相反的效果:一是石灰提高了水体碱性,对上覆水中的悬浮物具有清扫性的絮凝沉降作用(Scavenge),这属于石灰加入的物理化学作用;二是水体 pH 提高增大了沉积物 P 释放能力的提高,当体系平衡时上覆水 pH 值高的体系沉积物释放出更多的磷^[4, 26~29]. 这两种作用对上覆水总磷含量产生相反的影响,从试验结果看,上覆水 TP 浓度开始降低,而后逐渐增加.

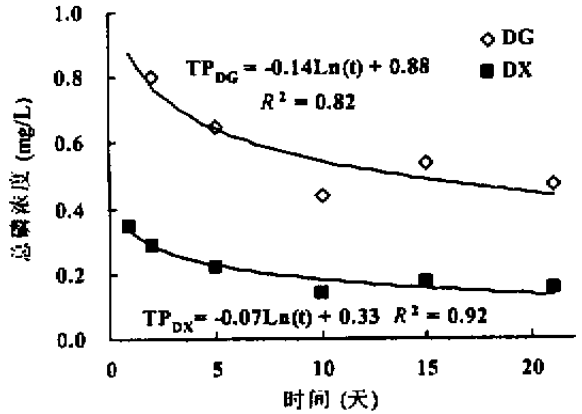


图 1 上覆水中总磷含量随模拟时间的变化

Fig. 1 Variation of TP Concentration in overlying water with time

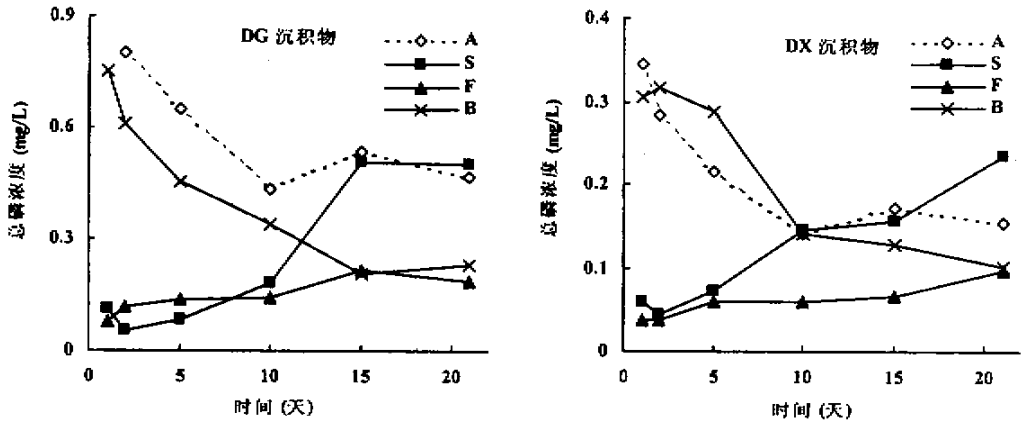


图 2 投加石灰、三氯化铁及水体连续曝气对上覆水总磷含量的影响

Fig.2 Effect of liming, ferric chloride addition and aeration on the releasing of phosphorus

A: 对照; S: 投加石灰处理; F: 投加三氯化铁处理; B: 连续曝气处理

铁盐对沉积物 P 释放的影响比较特殊. 从图 2 中可以看出, 在试验开始阶段, 铁盐加入的上覆水体总磷含量在几种处理中是最低的. 随着释放试验的进行, 上覆水总磷含量呈幅度不大但持续增加的趋势. 上覆水中总磷浓度的这种变化的原因主要是三氯化铁的加入存在絮凝沉降作用和以及后来随着三氯化铁性质变化而引起的磷缓慢释放两种作用. 铁盐加入初期以絮凝作用为主, 然而铁盐加入后使表层沉积物中的活性磷主要转化为铁磷形态, 这是一种比较活泼的形态. Rydén^[30] 研究发现, 铁磷是沉积物释放磷的主要贡献形态. 随着三氯化铁的引入, 沉积物表层的电子供体逐步被消耗, Fe^{3+} 含量减少, 铁对磷的吸附能力逐渐下降, 部分磷就被再次释放到上覆水中.

上覆水连续曝气处理对沉积物磷释放的影响与前二者不同. 从图 2 中可以看出, 在释放试验初期, 曝气的效果不明显, 甚至还引起上覆水总磷浓度的增高. 但是随着上覆水的不断曝气, 上覆水总磷浓度开始下降, 最后明显低于对照处理. 其原因可能是曝气引起的水体扰动作用大大增加了沉积物的磷释放有效界面, 在试验初期由于表层沉积物氧化程度低, 其影响就更加明显. 然而, 由于曝气提高了上覆水体及表层沉积物的氧化还原电位, 使得反应平衡时上覆水中磷浓度要低于未进行曝气的对照, 因而最终降低了上覆水总磷浓度, 而且东谢村河段沉积物体系的上覆水磷浓度已经降到接近 V 类地表水质量标准的限定值(21d 时 DG 沉积物所对应的上覆水总磷浓度为 0.23mg/L, 限定值为 0.2 mg/L). 另外, 曝气还改变了水体和沉积物表面的微生物作用特征, 影响沉积物-上覆水间的磷交换, 其生物作用机制十分复杂.

2.3 换水清洗对沉积物 P 释放的影响

换水清洗试验中上覆水总磷浓度随换水次数的变化规律见图 3. 从图中可知, 上覆水中 TP 含量随着换水次数的增加显著下降. DG 沉积物的上覆水 TP 由 0.8 mg/L 下降到 0.2mg/L, DX 沉积物的上覆水 TP 浓度由 1 mg/L 下降到 0.3 mg/L. 但是在换水 11 次以后, 2 种沉积物所对应

的上覆水中总磷的浓度仍在 0.2mg/L 以上,超过 V 类水质标准中 TP 浓度限定值(0.2 mg/L, GHZB1 - 1999)。这表明即便在入河水水质得到改善后,运河(杭州段)沉积物磷释放潜力仍相当大,在轻微扰动下,沉积物释放能使上覆水 TP 浓度长期保持在劣 V 类水体。

这一结果表明,试图通过换水清洗的方法来削减沉积物释磷对上覆水的影响,从而实现运河水质的 TP 指标达标有很大困难。然而,这并不说明运河水质不能得到改善,因为即便在上覆水磷含量较高的情况下,由于水体生态系统的改观,运河水质恶臭的现状仍能得以改善。沉积物的磷释放需要通过物理的、化学的以及生态的综合调控措施加以控制。

3 结语

从以上在扰动、开放体系条件下对污染程度不同的两种运河(杭州段)沉积物磷释放的模拟试验结果可以发现,沉积物磷的释放在试验初期最大,在间歇性扰动的试验条件下,上覆水总磷浓度逐渐下降,仍表现出净吸附。沉积物总磷含量并不能决定沉积物的磷释放能力,有机污染相对较重的大关桥河段沉积物磷释放能力显著高于总磷含量较高的东谢村河段沉积物。上覆水投加石灰最终导致沉积物磷释放量的增加,投加三氯化铁则显著降低了上覆水总磷浓度,上覆水连续曝气也最终降低上覆水的平衡磷浓度。换水清洗对上覆水磷浓度的降低效果有限。上述措施均未能将上覆水总磷浓度控制在 V 类水的浓度限定值以下。因此,就上覆水 TP 浓度指标而言,运河(杭州段)沉积物的内源释放对其影响很大。

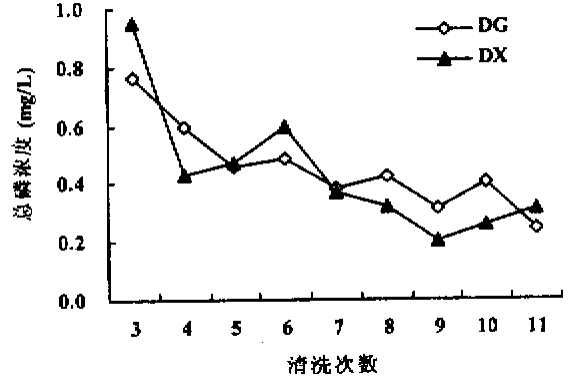


图3 换水清洗对沉积物磷释放的影响

Fig.3 Effects of overlying water refreshment on the release of phosphorus from the sediments

参 考 文 献

- 1 高锡云,刘元波,陈宇炜,梅梁湾及大太湖富营养化限制性营养盐研究.见:蔡启铭主编.太湖环境生态研究(一).北京:气象出版社,1998:50~54
- 2 Rydin E, Welch E B. Aluminum Dose Required to Inactivate Phosphate in Lake Sediments. *Water Research*, 1998, 32(10): 2969~2976
- 3 Olila O G, et al. Influence of pH on Phosphorus Retention in Oxidized Lake Sediments. *Soil Science Society American Journal*, 1995, 59: 946~959
- 4 王晓蓉,华兆哲,徐菱等.环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响.环境化学,1996,15(1):15~19
- 5 韩伟明.底泥释磷及其对杭州西湖富营养化的影响.湖泊科学,1993,5(1):71~77
- 6 Gachter, Wehli B. Ten years of artificial mixing and oxygenation: no effect on the internal phosphorus loading of two eutrophic lakes. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(3): 3659~3665
- 7 范成新,相崎守弘.好氧和厌氧条件对霞浦湖沉积物-水界面氮磷交换的影响.湖泊科学,1997,9(4):337~342
- 8 D' Angelo E M, Reddy K R. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water: I. Distribution of dissolved nutrients in the soil and water column. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(5): 928~936
- 9 Eckerrot A, Pettersson K. Pore water phosphorus and iron concentrations in a shallow, eutrophic lake-indications of bacterial regulation.

- Hydrobiologia*, 1993, **253**(1-3): 165 ~ 177
- 10 Newman S, Reddy K R. Alkaline phosphatase activity in the sediment - water column at a hypereutrophic lake. *Journal of Environmental Quality*, 1993, **22**(4): 832 ~ 838
 - 11 尹大强, 覃秋荣, 阎航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响. *湖泊科学*, 1994, **6**(3): 240 ~ 244
 - 12 Eckert W, A Nishri, and R Parparova. Factors Regulating the Flux of Phosphate at the Sediment-Water Interface of a Subtropical Calcareous Lake: A Simulation study with Intact Sediment Cores. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1997, **99**: 401 ~ 409
 - 13 Brooks A S, Edgington D N. Biogeochemical Control of Phosphorus Cycling and Primary Production in Lake Michigan. *Limnology and Oceanography*, 1994, **39**(4): 961 ~ 968
 - 14 Tuominen L *et al.* Increased Bioavailability of Sediment Phosphorus due to Silicate Enrichment. *Water Research*, 1998, **32**(7): 2001 ~ 2008
 - 15 Jensen H S, Anderson F. Importance of Temperature, Nitrate, and pH for Phosphate Release from Aerobic Sediments of Four Shallow, Eutrophic Lakes. *Limnology and Oceanography*, 1992, **37**(3): 577 ~ 589
 - 16 张路, 范成新, 秦伯强等. 模拟扰动条件下太湖表层沉积物磷行为的研究. *湖泊科学*, 2001, **135** ~ **142**
 - 17 宋静. 西湖沉积物碳氮磷释放的模拟研究. 浙江大学硕士学位论文, 1999
 - 18 Reddy K R, Fisher M M, Ivanoff D. Resuspension and Diffusive Flux of Nitrogen and Phosphorus in a Hypereutrophic Lake. *Journal of Environmental Quality*, 1996, **25**: 363 ~ 371
 - 19 Egeberg P K, Hakedal J T. The effect of river liming on the trace metal budgets of a down stream lake. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998, **104**: 57 ~ 75
 - 20 Borg H, Andersson P, Nyberg P, *et al.* Influence of wetland liming on water chemistry of acidified mountain streams in Lofsdalen, Central Sweden. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1995, **85**(2): 907 ~ 912
 - 21 Dickson W, Borg H, Ekstrom C, *et al.* Reliming and reacidification effects on lakewater, chemistry, plankton and macrophytes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1995, **85**(2): 919 ~ 924
 - 22 王莉红, 汤福隆, 张美云. 西湖水体中铁铝钙镁的环境行为探讨. *环境与开发*, 1998, **13**(1): 31 ~ 34
 - 23 汤鸿霄, 薛含斌, 田宝珍等. 逐级化学分离法对水体沉积物各组分吸附作用模式的研究. *环境科学学报*, 1982, **2**(4): 279 ~ 292
 - 24 方宇翹, 姚振淮, 孙为民等. 城市河流中底泥再悬浮释放重金属的研究. *环境科学学报*, 1987, **7**(3): 289 ~ 296
 - 25 濮培民, 王国祥, 胡春华等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗? *湖泊科学*, 2000, **12**(3): 269 ~ 279
 - 26 唐孟成, 贾之慎, 朱荫湄. 西湖沉积物磷释放影响因子的研究. *浙江农业大学学报*, 1997, **23**(3): 289 ~ 292
 - 27 陈竑, 陈家宝, 刘文炜. 南宁市南湖沉积物磷释放的研究. *重庆环境科学*, 1998, **20**(6): 18 ~ 21
 - 28 王庭健, 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. *环境科学研究*, 1994, **7**(4): 12 ~ 19
 - 29 Gomez E, Durillon C, Rofes G, *et al.* Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence. *Water Research*, 1999, **33**(10): 2437 ~ 2447
 - 30 Rydin E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037 ~ 2042

Study on the P Release from Sediments of the Hangzhou Section of the Grand Canal , China

ZHU Guangwei^{1, 2} CHEN Yingxu² ZHOU Gendi³ QIN Boqiang¹

(1 : *Nanjing Institute of Geography and Limnology , Nanjing 210008 , P. R. China ;*

2 : Depart Environ Eng , Zhejiang University , Hangzhou 310029 , P. R. China ;

3 : Hangzhou Institute of Environmental Protection Science , Hangzhou 310005 , P. R. China)

Abstract

The Release of phosphorus from sediments from the Hangzhou section of the Grand Canal and the effects of liming , ferric chloride addition , aeration and overlying water refreshment were studied in this paper . Two kinds of polluted sediments from the canal , one was sampled from sewage polluted section and the other sampled from the industrial wastewater polluted section of the canal , were used in the release experiment in the overlying water- sediment ratio of 1 : 5 (v/v) . The results showed that , concentration of total phosphorus (TP) in overlying water was highest at the beginning of the release experiment with infrequently disturbed the overlying water , and decreased with the time of running . Release potential of the sediment sampled from the sewage-polluted section was significantly higher than that of the sediment sampled from the industrial wastewater polluted section . Liming of overlying water resulted in the increase of TP concentration in overlying water , while ferric chloride addition and aeration lead to the decrease of TP concentration in overlying water . Overlying water refreshment also decreased the TP concentration in overlying water . However , all the above methods have not decreased the TP concentration in overlying water to 0.2 mg/L , which is the limitation value of the V catalog surface water . , suggesting the release of phosphorus from the sediment of the canal could drastically affect the water quality .

Keywords Sediment ; phosphorus release ; modeling ; the Grand Canal