

# 海河底泥氮磷营养物静态释放模拟研究

文 威, 孙学明, 孙淑娟, 黄岁樑

(南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

**摘 要:**海河底泥氮磷污染负荷很高。在分析了海河外环河桥(淡水)、中心桥处水(接近海水)中全氮(TN)、全磷(TP)含量和表层底泥中有机质、TN、TP 含量的基础上,采用柱状模拟反应器模拟研究了静态条件下海河底泥 N、P 释放规律。研究表明,海河外环河桥、中心桥处水体氮磷污染严重。底泥中有机质和 TN 存在显著相关关系。静态条件下,底泥中氮磷释放有很大差别:原水模拟柱中,无论是外环河桥还是中心桥,上覆水 TP 浓度都随时间增加而降低,底泥中磷呈负释放;TN 浓度变化趋势相同,先降低后略升,总趋势是降低。自来水模拟柱中,外环河桥柱上覆水 TP 浓度随时间增加而升高,中心桥上覆水 TP 浓度变化趋势正好相反;TN 浓度变化趋势相同,都是随时间增加而升高。高盐度可能会抑制底泥中氮的释放。

**关键词:**海河;底泥;营养物;模拟研究

**中图分类号:**X522 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)01-0295-06

## Release of Phosphorus and Nitrogen from Haihe River Sediments

WEN Wei, SUN Xue-ming, SUN Shu-juan, HUANG Sui-liang

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Haihe River is an alternative water resource of Tianjin city. It is thus significant to study Haihe River pollution for mitigating the shortage of water resources. Based on current state of Haihe River, both the surface water and surface sediments at Waihuanhe Bridge and Zhongxin Bridge of Haihe River mainstream were sampled. Concentrations of phosphorus and nitrogen in the water samples, contents of organic matter, phosphorus and nitrogen in the sediments were determined. In order to study engineering measures to mitigate pollution in Haihe River mainstream, field, static column experiments were conducted to simulate release behaviors of phosphorus and nitrogen from the sediments with Haihe River water and tap water. It was found that the water and surface sediments in Haihe River mainstream were heavily polluted by phosphorus and nitrogen. The concentrations of phosphorus and nitrogen in the water samples at Waihuanhe Bridge and Zhongxin Bridge were  $0.563 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.169 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $5.577 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $3.682 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. The content of total phosphorus(TN) in the sediments highly related to the content of organic matter. The release behaviors of phosphorus and nitrogen were quite different in the experiments. The release of phosphorus was related to its forms in the sediments, and high salinity may restrain the release of nitrogen from the sediments.

**Keywords:** Haihe river; sediments; nutrient; static experiment

底泥一般是指江河湖海沉积物,是各种营养盐和污染物等的主要蓄积场所,也是水域生态系统物质、能量循环的重要环节。水体受到污染后,水中污染物部分沉积或通过吸附作用在底泥中富集。在一定条

件,如微生物分解作用,底泥扰动,底泥中污染物会再次释放出来,影响上覆水体。贺宝根等<sup>[1]</sup>研究表明,苏州河污水截流后,污染物排放大幅度削减,但河流水质并未出现预期的改善程度。河流和湖泊内源污染物的释出,类似于非点源污染,释放面积大,释放时间、途径和释放量具有不确定性<sup>[2]</sup>。因此,模拟研究污染物静态释放,特别是海河这样的“河道型水库”,了解污染物在沉积物-水之间迁移规律,对于控制沉积物中污染物向水体释放有着重要意义。本研究用海河外环河桥(淡水)和中心桥(接近海水)处底泥做室外模拟

收稿日期:2007-01-12

基金项目:天津市科技发展计划项目“海河底泥清淤优化方案研究”(05YFSZSF02100);国家自然科学基金(50479034);南开大学引进人才科研启动项目

作者简介:文 威(1983—),在读硕士研究生,主要研究方向为水污染控制。E-mail:wenwi@mail.nankai.edu.cn

通讯联系人:黄岁樑,教授/博士生导师,E-mail:sthuang@nankai.edu.cn

实验,分别以海河水体和自来水为上覆水,研究自然条件下,海河底泥氮磷释放规律,为海河水体富营养化治理提供有力理论依据。

海河干流起源于天津三岔口,流经天津市,从塘沽入渤海湾,全长 72 km<sup>[3,4]</sup>。海河干流上建有两道闸,从上至下分别为二道闸和海河闸。其中二道闸于 1985 年建成。二道闸的建成使二道闸上游河水和下游河水盐度差别很大。近年来,海河上游来水逐渐减少。由于长期得不到上游来水的补给,海河干流二道闸以上实际上变成一个河道式蓄水库<sup>[5]</sup>。每年 6 至 9 月为汛期,汛期雨污水的排放使海河污染加剧,汛期水质一般为 V 类或劣 V 类,河流污染非常严重<sup>[6]</sup>。

## 1 实验方法

### 1.1 样品的采集与保存

实验用底泥样品采集时间是 2005 年 10 月 20 日至 23 日,采集地点分别是外环河桥下游约 1 000 m 处河中表层底泥和中心桥下游 500 m 处河中表层底泥,采样地点如图 1 所示。其中外环河桥位于海河干流二道闸上游,该处河水为淡水;中心桥位于二道闸下游,海河闸上游,该处河水接近海水。两处水深 8~10 m,采泥装置为 QNC6 型采泥器。两处底泥含水率都很高,呈流态,色深黑,手感粘滑,有强烈的臭味,夹杂有少量螺蛳等杂物,有机物污染严重。采集的泥样用有盖塑料桶盛放。实验用原状水采集地点同底泥样品,即外环河桥和中心桥表层河水。采集的水样用封闭式塑料桶盛放。

### 1.2 实验设计与装置

模拟实验一般有两种,一种是原位实验,另一种是异位实验。原位实验,实验结果准确,可信度高,但

实验装置昂贵。异位实验,通常在实验室内进行,虽然能很好的控制各种影响因子,但受实验模拟装置影响大。本文结合两方面特点,采用无盖大型柱状模拟装置,并考虑到海河干流状况,即是“河道型水库”进行异位模拟。其最大不同在于实验装置位于室外,受大

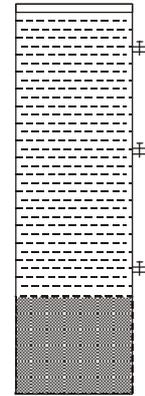


图 2 柱状模拟器示意图

Figure 2 Diagram of the simulated column

气降雨、降尘、挥发等影响。期望尽可能模拟自然条件下,海河底泥氮、磷静态释放。实验装置如图 2 所示。

实验装置由 10 根不透明 PVC 柱组成,每根柱高 170 cm,直径 35 cm,有上、中、下 3 个取样口,分别距管底 35、90、145 cm。本试验分成两组。一组以外环河桥底泥作试验用泥,标记为 WH1#、WH2#、WH3#、WH4#、WH5#;另一组以中心桥底泥作试验用泥,标记为 ZX1#、ZX2#、ZX3#、ZX4#、ZX5#。分别模拟自然条件下二道闸上游和下游河道污染底泥营养盐静态释放。每根柱中加入 20 cm 厚底泥。考虑到天津市在河道治理中采用清洁河水置换污染严重河水的措施,因此在每组模拟柱中各设置 3 根以自来水为上覆水的模拟柱,以确定换水对水中营养物浓度的影响和换水后底泥中营养物的释放。WH1#、WH2# 上覆水为外环河桥海水,ZX1#、ZX2# 上覆水为中心桥海水;3#、4#、5# 柱上覆水为自来水。上覆水沿柱壁缓慢加入,尽量避免对底泥的冲击,加至距柱口 5 cm。加入上覆水后静置 3 d,使悬浮的底泥沉淀后开始测定。试验共进行 40 d 左右,从 10 月 24 日开始至 11 月 30 日结束。

水样测定指标包括全磷(TP)、全氮(TN),同时测定每天水温。TP 采用磷钼蓝分光光度法测定,TN 用紫外分光光度法测定<sup>[6]</sup>。底泥中有机质测定采用浓硫酸-重铬酸钾消解法测定,底泥中 TN、TP 采用浓硫酸-高氯酸消解法测定<sup>[7]</sup>。



图 1 采样地点图

Figure 1 The locations of sampling sites

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验用水样和底泥的基本理化性质

外环河桥和中心桥表层水氮磷污染严重,其浓度分别为 5.577、0.563、3.682、0.169  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如表 1 所示。特别是外环河桥,表层水中 TP 浓度为水体富营养化临界值的(0.02  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )28 倍。国际上一般认为,水体中总磷和总氮的浓度分别为 0.02  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 0.2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时,是湖泊富营养化的发生浓度<sup>[9]</sup>。

将采集的泥样部分自然风干,分别过 60、100、200、400 目金属筛,并测定底泥粒径分布及不同粒径有机质、TN 和 TP 含量。外环河桥和中心桥底泥粒径分布有很大差别,如图 3 所示。外环河桥底泥 0.147~0.246 mm 粒径和 0.038 5~0.074 mm 粒径含量差别不大,分别为 36.5%、36.8%,其次是 0.074~0.147 mm,小于 0.038 5 mm 最少,仅 4.1%。中心桥底泥 0.147~0.246 mm 最多,达 44.1%,其次分别是 0.038 5~0.074

表 1 实验用海河水中污染物基本含量

Table 1 The contents of TN and TP in Haihe river water

	TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
外环河桥	5.577	0.563
中心桥	3.682	0.169

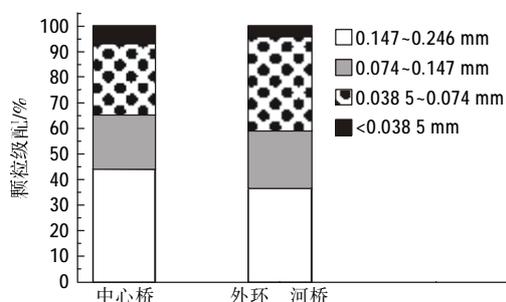


图 3 中心桥、外环河桥底泥颗粒级配

Figure 3 Particle size distribution of sediment in Zhongxin Bridge and Waihuan River Bridge

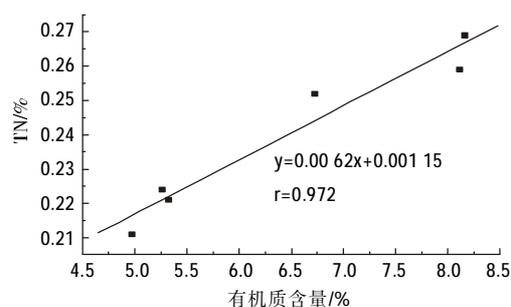


图 4 有机质与 TN 相关关系

Figure 4 The relationship of organic matter and total nitrogen

mm、0.074~0.147 mm, 小于 0.038 5 mm 最少, 仅占 6.7%。

外环河桥不同粒径底泥有机质含量变化范围为 4.97%至 5.32%,粗颗粒有机质含量高;中心桥不同粒径底泥有机质含量变化范围为 6.55%至 8.16%,也是粗颗粒含量高。相同粒径底泥有机质含量,中心桥处底泥的比外环河桥处的要高。小于 0.038 5 mm 沉积物样品太少,故仅测定其有机质含量。外环河桥不同粒径底泥 TN 含量变化范围为 0.211%至 0.224%,TP 含量变化范围为 0.096%至 0.103%;中心桥不同粒径底泥 TN 含量变化范围为 0.252%至 0.269%,TP 含量变化范围为 0.091%至 0.098%。

外环河桥底泥 TN 平均含量比中心桥低,TP 含量正好相反。但无论是外环河桥还是中心桥,底泥氮磷污染都非常严重,3 种粒径平均含量(干重)分别为 2 600、946 和 2 187、1 003  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同粒径底泥 TN、TP 含量差别不大。外环河桥和中心桥底泥 C/N 介于 13.62~18.16 之间。TOC/TN 比值是判断底泥中有机物污染来源的一个重要依据,湖泊浮游生物的 TOC/TN 比值一般为 6~7,而陆生高等植物的 TOC/TN 比值一般在 14~30 之间<sup>[9]</sup>。因此,海河底泥中氮主要是来自陆源污染。外环河桥和中心桥不同粒径底泥有机质含量同 TN 含量显著线性相关( $n=6, \alpha=0.01$ ),如图 4 所示。杨洪等<sup>[10]</sup>在研究武汉东湖底泥中碳氮含量分布时也有类似结论。这表明,海河底泥中氮以有机氮为主。不同粒径底泥有机质、TP 含量没有明显线性关系。这表明,海河底泥中磷除有机磷外,还有相当部分无机磷存在。

### 2.2 模拟实验结果

#### 2.2.1 底泥 TP 的释放

影响底泥中磷释放的因子很多,其作用机理非常复杂,温度、pH 值、扰动、溶解氧等都能影响底泥中磷释放<sup>[11-14]</sup>。由于取出的样品混浊,故第一次取样时下层取样口水样没有进行分析。

图 5 为 WH 和 ZX 原水柱上覆水 TP 变化曲线。实验初期上覆水中 TP 浓度比所用原状水低,这表明底泥对上覆水中磷产生了吸附作用,底泥中磷向上覆水呈负扩散。实验阶段,WH 和 ZX 原水柱上覆水 TP 浓度变化趋势相同,都是逐渐变小。WH 原水柱上覆水 TP 平均浓度从 0.385  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  减小到 0.317  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右时趋于稳定,减小 0.068  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;ZX 原水柱上覆水 TP 平均浓度从 0.368  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  持续减小到 0.082  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且仍有减小趋势,减小 0.286  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,ZX 原水

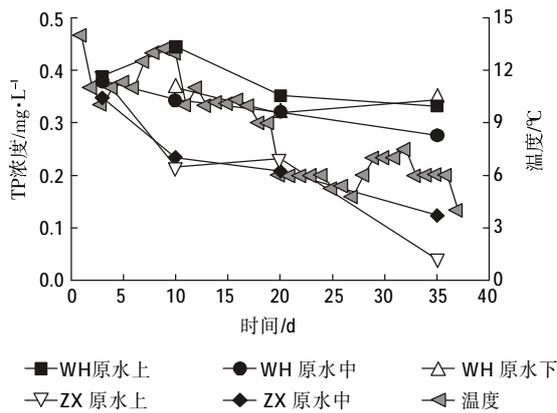


图 5 WH、ZX 原水模拟柱 TP 变化

Figure 5 Changes of TP in simulated river water column of WH and ZX

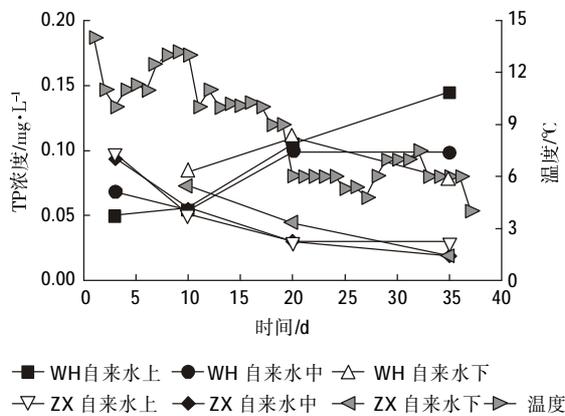


图 6 WH、ZX 自来水模拟柱 TP 变化

Figure 6 Changes of TP in simulated tap water column of WH and ZX

柱 TP 浓度减小趋势更强烈。

图 6 为 WH、ZX 自来水柱上覆水 TP 变化曲线。WH 和 ZX 自来水柱变化趋势不同:WH 自来水柱上覆水 TP 浓度在实验阶段呈持续增大趋势,上覆水中 TP 平均浓度从  $0.059 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至  $0.108 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,增长近 1 倍。ZX 自来水柱上覆水中 TP 浓度在实验阶段却逐渐变小,从  $0.096 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  减小到  $0.022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。WH 和 ZX 自来水柱所用底泥中 TP 含量差别不大,上覆水都是自来水,磷浓度也是相同的,但磷的释放却大不相同。这表明,底泥中磷的释放不仅与底泥和上覆水中磷含量有关,还受其他因素影响。范成新等<sup>[15]</sup>研究表明,底泥中磷的释放与底泥磷的化学沉淀形态有关。底泥和上覆水中 Fe、Ca、Al 等金属离子和有机质含量都能影响底泥中磷的释放<sup>[16]</sup>。

图 7、8 分别为 WH 和 ZX 原水、自来水柱上覆水中 TP 变化曲线。从图 7 和图 8 可以看出,在实验初

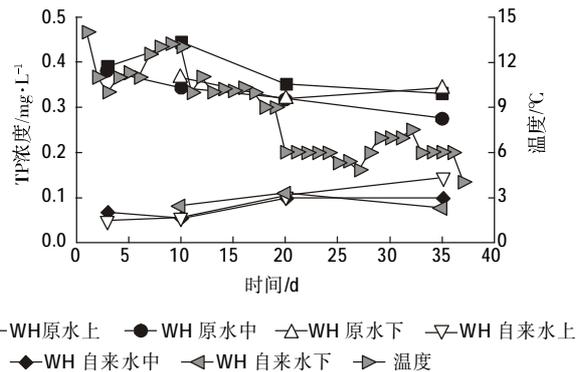


图 7 WH 原水、自来水柱 TP 变化

Figure 7 Changes of TP in WH river water and tap water column

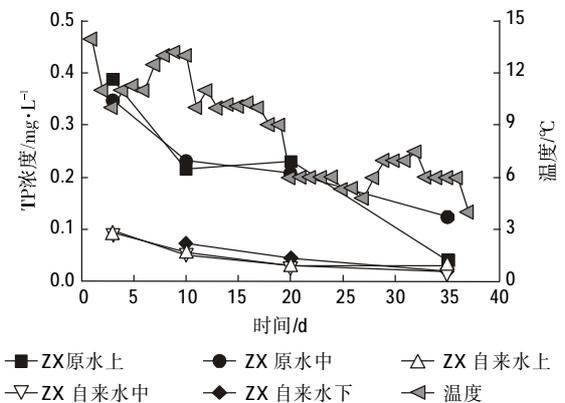


图 8 ZX 原水、自来水柱 TP 变化

Figure 8 Changes of TP in ZX river water and tap water column

期,以自来水为上覆水的模拟柱 TP 浓度比原状水低得多。这表明置换上覆水可以在短期内减小上覆水 TP 浓度。图 7 中,WH 自来水柱中 TP 浓度随时间增长呈逐渐增加趋势,这表明,污染底泥有持续释放磷的能力,且污染底泥释放的磷足以维持水体富营养化需求(大于  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

垂向分布上,无论是 WH 柱还是 ZX 柱,上覆水 TP 浓度都没有明显差别。这可能是实验时间是 10 月底至 11 月底,实验装置置于室外,水温较低,微生物活动受到抑制。胡雪峰等<sup>[17]</sup>在研究上海市郊中小河流氮磷污染时也发现类似现象,夏季温度高,水流滞缓的小河流水中氮磷存在明显分层现象,至秋季气温回落,分层现象逐渐减弱。

### 2.2.2 沉积物中 TN 的释放

静态条件下,底泥中营养盐的向上释放只能通过自然形成的浓度梯度进行<sup>[18]</sup>。但氮、磷的释放也有很大不同,底泥中磷的释放与磷的化学沉淀形态有关,氮的释放主要取决于氮化合物分解难易程度<sup>[15]</sup>。

图 9 为 WH、ZX 原水柱上覆水 TN 变化曲线。与

TP变化不同,在实验初期阶段,WH、ZX 原水柱上覆水 TN 平均浓度分别为 7.56、6.97 mg·L<sup>-1</sup>。与所用海河水相比,TN 浓度明显增大,WH 原水柱增长 1.98 mg·L<sup>-1</sup>,ZX 原水柱增长 3.29 mg·L<sup>-1</sup>,增长尤为显著。实验阶段,WH 和 ZX 原水柱上覆水 TN 浓度总变化趋势相同,随时间增加先降低后略增,总体趋势是减小。和 TP 浓度变化趋势相同,原水柱 TN 浓度的变化趋势也是减小。WH 原水柱上覆水 TN 平均浓度从 7.56 mg·L<sup>-1</sup> 减小到 6.78 mg·L<sup>-1</sup>,ZX 原水柱上覆水 TN 平均浓度从 6.97 mg·L<sup>-1</sup> 减小到 5.32 mg·L<sup>-1</sup>,但都仍维持在较高浓度。

图 10 为 WH、ZX 自来水柱上覆水 TN 浓度变化曲线。WH 和 ZX 自来水柱上覆水 TN 浓度变化趋势相同,随时间增长逐渐变大。WH 自来水柱上覆水 TN 浓度从 1.75 mg·L<sup>-1</sup> 增大到 3.81 mg·L<sup>-1</sup>,增大 2.06 mg·L<sup>-1</sup>。ZX 自来水柱上覆水 TN 浓度从 1.36 mg·L<sup>-1</sup> 增大到 2.24 mg·L<sup>-1</sup>,增大 0.89 mg·L<sup>-1</sup>,WH 自来水柱底泥氮平均释放速率更大。但 ZX 柱中底泥氮含量要比 WH 柱中底泥氮含量高。这可能是因为 ZX 柱底泥

采自中心桥,此处位于二道闸下游,无论是水体还是底泥中盐度都较高。高盐度抑制微生物活动,使 TN 释放强度减弱。刘培芳等<sup>[19]</sup>的研究表明,盐度不仅能直接影响 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在沉积物-水界面的行为,还能通过影响沉积物中微生物的生理活动,间接影响 N 在沉积物-水界面的迁移转化。

图 11、12 分别为 WH 和 ZX 原水、自来水柱上覆水 TN 变化曲线。同原水柱相比,自来水柱在实验初期氮含量要低许多,但自来水柱上覆水中 TN 浓度是逐渐增加的。这表明,置换上覆水虽然在短期内可以降低上覆水中 TN 浓度,但污染底泥有持续释放 TN 的能力,其释放的 TN 仍可以满足富营养化需求(大于 0.3 mg·L<sup>-1</sup>)。

垂向分布上,无论是 WH 柱还是 ZX 柱,上覆水 TN 浓度都没有明显差别,同 TP 垂向分布相同。

在实验初期,自来水柱上覆水 TP 和 TN 浓度都较高。这是因为,上覆水为自来水,水中磷含量很低,

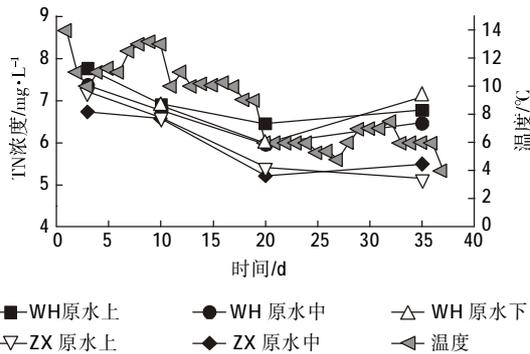


图 9 WH、ZX 原水柱 TN 变化

Figure 9 Changes of TN in simulated river water column of WH and ZX

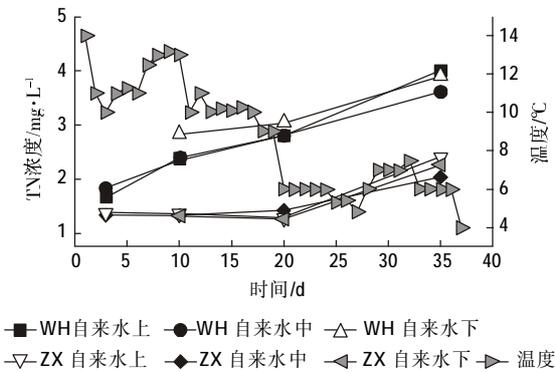


图 10 WH、ZX 自来水柱 TN 变化

Figure 10 Changes of TN in simulated tap water column of WH and ZX

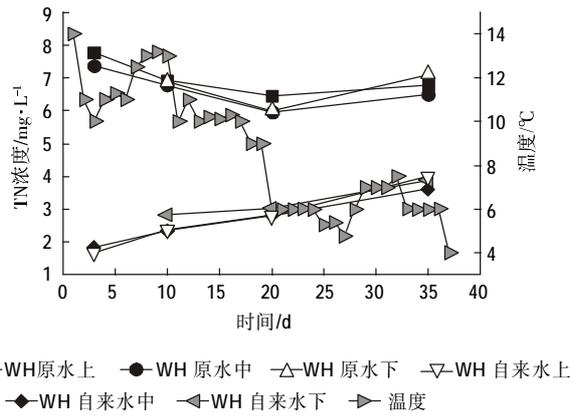


图 11 WH 原水、自来水柱 TN 变化

Figure 11 Changes of TN in WH river water and tap water column

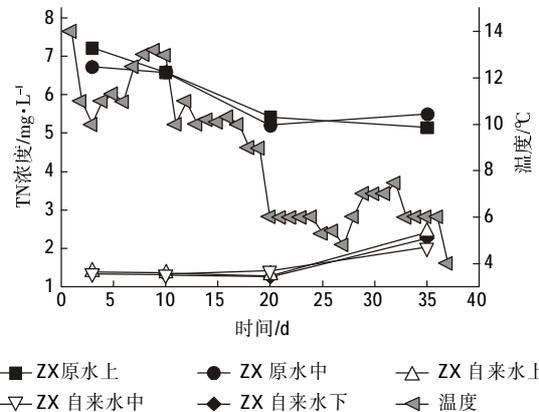


图 12 ZX 原水、自来水柱 TN 变化

Figure 12 Changes of TN in ZX river water and tap water column

而采集表层泥样和将泥样加入模拟柱时,底泥被扰动,破坏了底泥原有的结构,使间隙水中的 TP 和 TN 爆发性释放。

### 3 讨论和结论

(1)海河中心桥、外环河桥水体氮磷污染严重。不同粒径底泥有机质和 TN 含量显著线性相关。有机质与 TP 含量没有明显线性关系。

(2)在底泥氮磷污染严重情况下,通过置换上覆水虽然能在短期内能降低上覆水氮、磷浓度,但污染底泥有持续释放氮、磷的能力,释放的氮磷足以维持富营养化需求。垂向分布上,氮磷浓度均没有明显差别。

(3)原水柱 TN、TP 浓度变化趋势一致,都随时间增加而变小;自来水柱氮磷释放则不同,TN 释放是随时间增加呈正释放;WH 自来水柱 TP 呈正释放,而 ZX 自来水柱则呈负释放。磷的释放不仅与底泥和上覆水中磷的浓度差有关,还与底泥中磷的化学沉淀形态有关。高的盐度能抑制底泥中氮的释放。

(4)底泥磷的形态分布势必影响底泥磷的释放,因此有必要进一步研究海河底泥中磷的形态分布,以了解不同形态磷之间的转化机制及其对释放的影响。

#### 参考文献:

- [1] 贺宝根,周乃晟,袁宣民.底泥对河流二次污染浅析[J]. 环境污染与防治,1999,21(3):41-43.
- [2] 胡雪峰,高效江,陈振楼.上海市郊河流底泥氮磷释放规律的初步研究[J].上海环境科学,2001,20(2):66-70.
- [3] 王 宏,杨霓云,沈英娃,等.海河流域几种典型有机污染物环境安全性评价[J].环境科学研究,2003,16(6):35-37.
- [4] 刘国华,傅伯杰,杨 平.海河水环境质量及污染物入海通量[J].环境科学,2001,22(4):46-50.
- [5] 熊代群.海河干流与临近海域典型污染物的分布及生态环境行为[D].广州:华南热带农业大学优秀硕士论文,2005.5.
- [6] 国家环境保护局.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [7] 中国科学院南京土壤所.土壤理化分析[M].上海:上海科技出版社,1978.
- [8] 金相灿,刘鸿亮,屠清瑛,等.中国湖泊富营养化[M].北京:中国环境科学出版社,1990.17.
- [9] 钱君龙,王苏民,薛 滨,等.湖泊研究中一种定量估算陆源有机碳的方法[J].科学通报,1997,42:1655-1657.
- [10] 杨 洪,易朝路,谢 平,等.武汉东湖沉积物碳氮磷垂向分布研究[J].地球化学,2004,33(5):507-514.
- [11] 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[J].湖泊科学,2001,3:13-1.
- [12] 隋少峰,罗启芳.武汉东湖底泥释磷特点[J].环境科学,2001,1:22-1.
- [13] 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,2004,3:16-1.
- [14] 汪家权,孙亚敏,钱家忠,等.巢湖底泥磷的释放模拟实验研究[J].环境科学学报,2002,22(6):738-742.
- [15] 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[J].湖泊科学,1997,9(4):337-342.
- [16] 徐轶群,熊惠欣,赵秀兰.底泥磷吸附与释放研究进展[J].重庆环境科学,2003,11:25-11.
- [17] 胡雪峰,许世远,陈振楼,等.上海市郊中小河流氮磷污染特征[J].环境科学,2001,22(6):66-71.
- [18] 秦伯强,范成新.大型潜水湖泊内源营养盐释放的概念性模式探讨[J].中国环境科学,2002,22(2):150-153.
- [19] 刘培芳,陈振楼,刘 杰.盐度和 pH 对崇明东滩沉积物中  $\text{NH}_4^+$  释放的影响研究[J].上海环境科学,2002,21(5):271-273.