

小城镇河流底泥沉积物 – 上覆水磷迁移循环特征

刘 伟, 陈振楼, 王 军, 张 菊, 姚春霞, 李利娜

(华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室, 上海 200062)

摘 要: 通过河流原状沉积物在通气和厌气下实验室模拟培养, 通过对河流上覆水, 孔隙水和沉积物的磷浓度和形态的分析研究了沉积物 – 上覆水磷的迁移循环特征。结果表明, 对于高营养和长期处于缺氧的河流沉积物, 通气条件可改变沉积物的透气性和沉积物有机质的降解速率, 通气条件下磷迁移是向上覆水方向, 厌气条件下磷迁移是向沉积物方向。通气下沉积物和孔隙水总磷均随培养过程下降, 而厌气下反之。对于沉积物形态磷的含量变化在通气和厌气下不同。

关键词: 磷; 沉积物; 孔隙水; 有机质降解

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)04 – 0727 – 04

Cycling Characters of Phosphorus Between Water and Sediment of River from a Small Town

LIU Wei, CHEN Zhen-lou, WANG Jun, ZHANG Ju, YAO Chun-xia, LI Li-na

(The Center of Geography Information of Education Ministry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: With rapid department of economy, environment of rivers and lakes in small towns suffers from enormous aggravation. It has been known that fate of phosphorus in water and sediment plays an important role in eutrophication of aquatic system. In the year of 2003, we took some samples of both water and column – sediments from a small river in a small town. These water and sediments were cultivated under both aerobic and non – aerobic conditions. The results showed that phosphorus moved up to water from sediment under aerobic condition. In contrast, under non – aerobic condition, phosphorus was prone to be accumulated in sediment. Phosphorus decreased under aerobic condition and remained relatively consistent in either above or down – sediment. On the other hand, under non – aerobic condition, the phosphorus did no show this phenomenon. It has also been found that decomposition of organic matter affected the cycle of phosphorus, while conversion on habits for phosphorus was derived from the decomposition of organic matter under both aerobic and non – aerobic conditions.

Keywords: phosphorus; sediment and pore – water; decomposition of organic matter

磷是水体生态系统中一种重要的生源要素, 是浮游植物和沉水植物生长所必须吸收的营养元素, 但磷的输入过剩会导致水体出现富营养化现象^[1]。小城镇由于居民生活, 基础设施和生产结构等的具有明显的半城市化特征, 大量的居民生活污水, 乡镇企业废水和养殖废水未经处理直接排入河道, 使得小城镇河流环境问题十分突出。小城镇河流具有高氮磷污染, 高有机质含量和季节动态性强等特点。

河流沉积物不仅是河流环境重要的组成部分, 而且河流沉积物作为河流上覆水的重要物质源和物质

库对河流上覆水物质循环迁移起着很重要的作用。小城镇河流夏秋季节常常是水葫芦和藻类爆发的季节, 沉积物上覆水磷的迁移和循环有着直接意义。

1 试验分析

本试验为柱状沉积物在通气下和厌气下静置避光短期培养。取样时间为 2003 – 07 – 12, 柱状沉积物直径为 8 cm, 高度大约为 15 cm, 沉积物上覆水体积为 1 L。试验培养时间为 3 d。每 24 h 对上覆水取样和对柱状沉积物切分, 柱状沉积物切分分上表沉积物(0 ~ 5 cm)和下表沉积物(5 ~ 15 cm), 孔隙水取样主要通过切分沉积物高速离心获得。

柱状沉积物和上覆水取自上海市金山区枫泾镇的一条村级河流, 该河流主要以接纳周围居民生活污水为主, 河流沉积物较为疏松有部分生活垃圾。该河

收稿日期: 2003 – 11 – 19; 修订日期: 2004 – 01 – 05

基金项目: 国家自然科学基金(40131020); 国家自然科学基金(40173030); 上海青年科技启明星跟踪计划(01QMH1406); 上海市科委基础研究重点项目(02QJ14029)

作者简介: 刘 伟(1980—), 华东师范大学在读硕士生, 研究方向为城市环境和滨岸生物地球化学。E – mail: liuweil8079@tom.com

流属于一条富营养型河流, 限制型为磷限制型, 该河流溶解氧含量低, 藻类和水葫芦生长繁盛, 河流长期处于缺氧状态。

河流上覆水样和孔隙水样取样后加氯化汞冷冻保存, 沉积物在 45 °C 下烘干, 研磨过 100 目尼龙筛。取过筛后的沉积物样品 2 g 在马弗炉 600 °C 煅烘 6 h, 利用质量差异分析沉积物有机质百分比。

上覆水和孔隙水样加过硫酸钾高压蒸煮消解, 消解样稀释利用磷钼蓝分光光度法测总磷。取过筛后的沉积物样品 0.5 g 加高氯酸和浓硫酸高温消煮, 获取的消煮样用磷钼蓝分光光度法测总磷。取过筛后的沉积物样品 2.0 g 分析形态磷, 沉积物形态磷采用溶液分级提取法, 取部分过筛后的样品, 利用氟化氨溶液提取可溶态磷, 氢氧化钠溶液提取铁结合态磷和稀硫酸溶液提取钙结合态磷。

2 结果与讨论

2.1 河流上覆水总磷结果讨论

从图 1 可以看出通气状态下和厌氧状态下上覆水总磷的培养变化结果。在 3 d 的短期培养试验中, 通气下, 上覆水总磷浓度从最初的 $1.602 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 3 d 后的 $5.047 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 而厌氧下上覆水总磷浓度从最初的 $1.602 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 3 d 后的 $1.204 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。在通气下上覆水磷的变化较大而厌氧下变化较小。从图 1 也可以看出 3 d 短期培养中沉积物-上覆水体系在通气下和厌氧下磷的迁移方向不同: 通气下磷的迁移方向是向上覆水的, 这可能是因为高富营养化河流和长期缺氧条件下在改善通气条件时底泥作为污染内源向上覆水释放所致。厌氧下磷的迁移方向是向沉积物的, 可能是上覆水的静水环境使上覆水可溶态磷吸附沉积物能力增强的缘故。

从图 1 还可以看出通气下沉积物-上覆水磷向上覆水方向的迁移最大值出现在第 3 d, 上覆水总磷浓度变化了 $2.732 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 这为河流污染治理提

供了理论基础, 对于高富营养化河流和缺氧河流如果只是单纯对河流充氧, 而不做其他处理, 只能对河流水质起到加剧污染的作用。同时也证实了如果对河流底泥不加以处理, 只采取换水措施, 河流治理只能出现短暂洁净。西湖治理的例证就是最好的证明。而厌氧培养下上覆水向沉积物方向迁移的最大值出现在第 1 d, 上覆水总磷浓度变化了 $0.61 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 这主要因为河流表层沉积物对上覆水磷酸盐的吸附所致, 而上表沉积物对磷酸盐的吸附最大速率恰好发生在试验初期, 这与刘敏等对长江滨岸沉积物对上覆水 PO_4^{3-} 态的吸附试验结论相符合, 沉积物对上覆水的磷吸附主要发生在试验初期^[3] (主要集中在 0~10 h 内)。而后上覆水总磷浓度出现上升, 这主要与沉积物中有机质降解释磷相关。

2.2 沉积物和孔隙水总磷结果讨论

从图 2 可以看出通气下和厌氧下沉积物和孔隙水总磷的浓度变化。结果反映, 通气下和厌氧下沉积物孔隙水总磷浓度变化趋向完全相反。

通气下上表沉积物孔隙水总磷浓度持续下降, 从 $9.676 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $7.321 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到第 3 d 的 $4.954 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 这主要是因为孔隙水与上覆水由于总磷存在浓度差异, 可迁移态磷酸盐向上覆水迁移交换的结果, 上表孔隙水总磷浓度变化和上覆水总磷浓度变化基本耦合, 比较第 3 d 上覆水总磷浓度和上表孔隙水总磷浓度说明磷酸盐在水相中迁移基本均衡, 同时上覆水磷酸盐吸附作用也存在, 但吸附速率远小于浓度差异引起的迁移速率; 通气下下表沉积物孔隙水总磷浓度远小于上表层, 培养变化也出现持续下降, 从 $0.602 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $0.463 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $0.416 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 可能是静水环境下的磷酸盐持续吸附作用所致。

厌氧下上表沉积物孔隙水总磷浓度持续上升, 从 $4.630 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $7.176 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到第 3 d 的 $7.408 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 而下表沉积物孔隙水总磷浓度也出现上升, 从第 1 d 的 $0.694 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $0.972 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 到 $1.574 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 厌氧下上下沉积物孔隙水均出现持续累积, 这主要是因为沉积物中有机质降解释磷累积的结果。通气条件改变沉积物的透水性, 使得通气下孔隙水与上覆水相透性较强, 所以出现孔隙水和上覆水浓度差异引起的迁移, 而相对厌氧下孔隙水磷出现累积。

试验结果还可以反映出, 在通气下 1 d 后的孔隙水总磷浓度要高于厌氧下第 1 d 的浓度, 通气下, 第 1

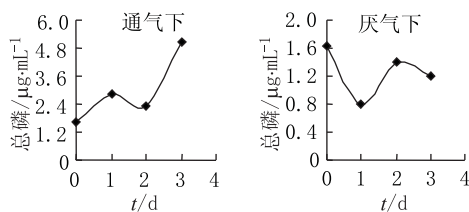


图 1 通气下和厌氧下上覆水培养结果

Figure 1 The concentrations of various forms of inorganic phosphorous in water under both aerobic and non-aerobic conditions

d 孔隙水总磷浓度是 $9.676\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，而厌氧下为 $4.630\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，这主要是由于该河流沉积物长期处于高营养和高缺氧环境下，当通气条件发生改变，有

机质降解会出现一个短暂的高速期。
表 1 为培养沉积物有机质的变化结果，可以明显地看出通气下沉积物有机质降解速度远大于厌氧下，

表 1 培养实验有机质含量变化(%)
Table 1 The contents of organic matter in sediments under both aerobic and non – aerobic conditions(%)

时间	通气下上沉积物	通气下下沉积物	厌氧下上沉积物	厌氧下下沉积物
第 1 d	10.028 7	10.148 5	9.928 8	8.468 7
第 2 d	8.896 8	7.976 9	9.602 3	7.451 4
第 3 d	7.943 3	4.475 7	9.004 1	7.337 0

同时还可以看出下表沉积物有机质降解速率要大于上表沉积物。从沉积物有机质变化可解释孔隙水和沉积物磷的迁移变化。

图 1 也反映了通气下和厌氧下沉积物总磷的变化，从图表可以看出通气下上表沉积物总磷变化幅度较大，从 $5231.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $3796.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $2963.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要与沉积物有机质降解释磷相关，通气下下表沉积物总磷变化也较大，从 $3518.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $2407.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $2268.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，这也主要是由于有机质降解释磷的缘故，从通气下沉积物有机质变化也可反映。

厌氧下上表沉积物总磷从 $2847.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $3819.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $3194.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，上表沉积物由于上覆水磷酸盐吸附，上表沉积物出现累积，但由于有机质降解和浓度差异的影响也出现向上覆水方向的迁移，下表沉积物由于有机质降解的累积作用所以总磷浓度从 $2430.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $3078.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $3541.83\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 出现持续累积。

无论通气下还是厌氧下沉积物磷的变化和上覆水磷变化及孔隙水磷变化都有很好的对应，从图 1 和

图 2 可以看出上下表沉积物磷的变化有很好的一致性，通常沉积物上表总磷高于下表沉积物，这主要与小城镇的沉积物较为疏松相关；上表孔隙水总磷浓度高于下表孔隙水。孔隙水和沉积物磷变化具有很好的一致性，通气下上覆水和沉积物磷变化相反，厌氧下上覆水磷变化和沉积物一致。孔隙水作为沉积物 – 上覆水体系物质循环迁移的中介所，孔隙水的变化可反映出沉积物 – 上覆水的物质迁移方向。

该试验为河流污染治理提供了依据，当通气条件发生改变时，越缺氧的底泥其对上覆水的第二次污染就越严重，可以从通气下上下表沉积物释磷的对比可以推断。

2.3 沉积物形态磷的变化

2.3.1 可溶态磷的结果分析

可溶态磷是沉积物各形态磷最为活跃的形态，在磷的界面迁移循环研究中变化最显著。小城镇河流沉积物形态磷中以钙结合态和铁结合态磷为主，可溶态磷含量低。

从试验结果可以看出，上表沉积物可溶态磷的变化，通气条件下，沉积物可溶态磷从 $54.980\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

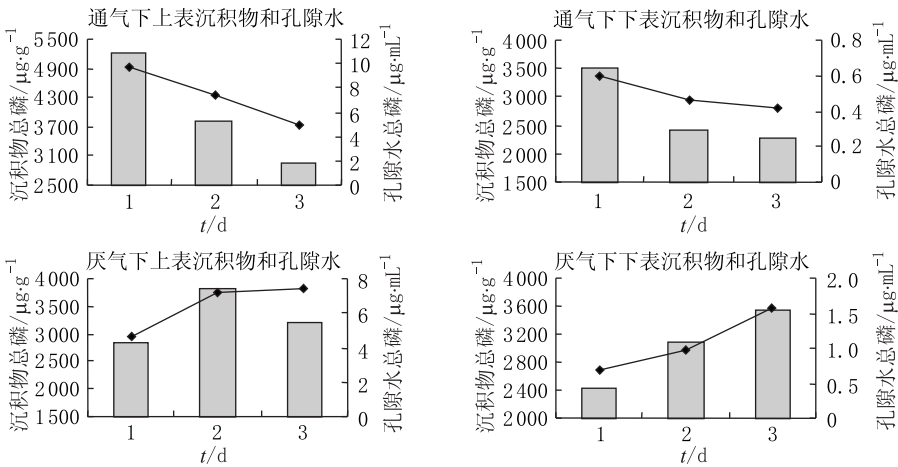


图 2 通气和厌氧下沉积物和孔隙水培养结果

Figure 2 The concentrations of various forms of inorganic phosphorous in sediment and pore water under both aerobic and non – aerobic conditions

到 $46.298 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到最后的 $2.894 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明通气条件下上表沉积物可溶态磷基本全部释放, 可溶态磷的释放最大值在培养 3 d 后, 而同期上覆水磷变化的最大值也在 3 d 后。厌氧条件下, 沉积物可溶态磷出现明显的累积吸附, 沉积物可溶态磷从 $20.256 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $37.617 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到最后的 $46.298 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这与厌氧下上覆水和孔隙水在静水环境下吸附增强有关。培养 1 d 后沉积物通气下可溶态磷的浓度明显高于厌氧下, 这主要是由于有机质降解磷释放吸附沉积

物的缘故。

2.3.2 钙结合态和铁结合态磷的结果分析

作为小城镇河流沉积物无机形态磷的钙结合态和铁结合态的磷, 在通气和厌氧下培养呈现了 2 种不同趋向的变化: 无论上表还是下表沉积物通气下钙结合态和铁结合态的磷均在不同程度的递减, 而厌氧培养下各形态磷均出现不同程度的递增。通气条件的改变加速了沉积物的有机质的降解, 有机质是磷的强螯合剂, 有机质降解使得部分磷释放, 从图 3 可以看出

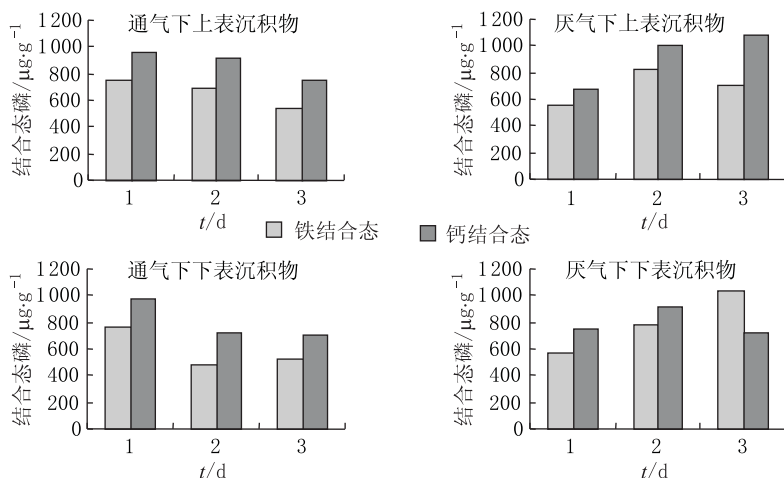


图3 通气和厌氧下沉积物钙结合态和铁结合态磷的培养结果

Figure 3 The concentrations of various Ca - phosphorous and Fe - phosphorous in the above - sediment and pore water under both aerobic and non - aerobic conditions

通气条件下铁结合态和钙结合态磷均出现不同程度的释放。厌氧条件下, 上表沉积物钙结合态磷持续累积, 下表沉积物铁结合态磷持续累积。

在通气状态下上表层钙结合态和铁结合态磷减少速率相当, 通气条件改变了铁结合态的赋存形态, 而从厌氧下上表沉积物钙结合态和铁结合态磷培养结果, 可以推断有机质降解对钙结合态磷变化影响最大。

对于上下表沉积物, 无论通气还是厌氧下都表现出一定的相似性, 通气下上表沉积物和下表沉积物钙结合态和铁结合态磷初始浓度相差不大, 在上表钙结合态和铁结合态磷在培养 3 d 后出现最大降低值, 下表沉积物钙结合态和铁结合态磷在培养 2 d 出现最大降低值, 第 3 变化不大。厌氧下, 上表沉积物出现钙结合态磷的持续累积, 在下表沉积物出现铁结合态磷的持续累积。

3 结语

(1) 对于富营养化和高度缺氧的小河城镇河流沉积物, 当改变其上覆水的通气条件, 河流沉积物会出

现短期的磷释放。

(2) 有机质降解与沉积物磷的形态变化相关, 通气条件主导有机质变化和形态磷的变化, 对于长期缺氧的河流通气可能加剧上覆水质污染。

(3) 河流上覆水, 孔隙水, 沉积物及有机质变化具有很好的对应性, 通气和厌氧是影响河流磷迁移循环的主导因子。

(4) 无论通气和厌氧下, 上下表沉积物磷迁移循环出现一致趋势, 这主要与河流沉积物的疏松有关。

试验对河流富营养化治理提供了依据, 尤其对强富营养化河流和长期缺氧以接纳生活污水为主的小城镇河流治理提供了理论依据。

参考文献:

- [1] Cambridge D E C. Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology[M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 7.
- [2] 南京农学院. 土壤农化分析[M]. 北京农业出版社, 1980. 33 - 239.
- [3] 刘 敏, 侯立军, 许世远, 等. 长江河口滩涂表层沉积物对磷酸盐的吸附特征[J]. 地理学报, 2002, 57(4): 397 - 407.