

模拟环境条件下湖泊沉积物中磷化氢的行为

耿金菊¹, 王 强¹, 牛晓君², 王晓蓉¹

(1.南京大学环境学院,污染控制和资源化研究国家重点实验室,江苏 南京 210093;2.华南理工大学环境科学与工程学院,广东 广州 510641)

摘 要:采用实验室模拟方法,考察了水泥比、搅动、铁盐(Ⅱ、Ⅲ)和锰盐(Ⅱ)等理化因素对湖泊沉积物中吸附态磷化氢生成和释放的影响。结果表明,当水泥比为 3:1 时,吸附态磷化氢和顶空磷化氢气体均取得最大值,分别为 7 517 ng·kg⁻¹ 和 40 ng·m⁻³。扰动对沉积物中吸附态磷化氢的生成和释放均有影响。50 r·min⁻¹ 的低扰动强度下,吸附态磷化氢的变化不显著;100 r·min⁻¹ 的中扰动强度下,吸附态磷化氢的量先增加后下降,其净含量是磷化氢生成和释放相互平衡后的结果;扰动强度增加到 150 r·min⁻¹ 后,磷化氢释放加剧,吸附态磷化氢的量急剧下降。铁盐(Ⅲ)可加速沉积物中磷化氢的消失,铁盐(Ⅱ)和锰盐(Ⅱ)对吸附态磷化氢的影响不显著。

关键词:沉积物;磷化氢;产生;释放;环境条件

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)03-0517-04

Formation and Release of Phosphine in Lake Sediments Under Simulative Environmental Conditions

GENG Jin-ju¹, WANG Qiang¹, NIU Xiao-jun², WANG Xiao-rong¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Phosphine is a natural gaseous carrier of phosphorus in its biogeochemical cycles, and it might be of importance to the phosphorus balance of eutrophic lakes. A laboratory study was conducted to determine the effects of various environmental factors on the formation and release of matrix bound phosphine from lake sediments taken from eutrophic Wulongtan Lake in Nanjing city and Taihu Lake of China. Environmental factors included the ratio of water to sediment, disturbance, Fe(Ⅱ, Ⅲ) and Mn (Ⅱ). When the ratio of water to sediment (*w/w*) was 3:1, both matrix bound phosphine and gaseous phosphine achieved their peak values, 7 517 ng·kg⁻¹ and 40 ng·m⁻³, respectively. The magnitude order of phosphine in sediments or headspace was similar respectively at other ratios of water to sediment. Disturbance also influenced the behavior of phosphine in lake sediment. Under lower disturbing intensity of 50 r·min⁻¹, the change of matrix bound phosphine concentration was not detected; while, as the disturbing intensity increased to 100 r·min⁻¹, there was a progressive and rapid increase at the first 48 h, reaching a maximum concentration 7 932 ng·kg⁻¹, then declined gradually during the following time; when the disturbing intensity was 150 r·min⁻¹, a rapidly release process of phosphine was observed and approximately 99.6% phosphine disappeared within 120 h, with the disappearing rate of matrix bound phosphine being 43 ng·kg⁻¹·h⁻¹. Matrix bound phosphine concentrations in lake sediments were determined by the balance of natural generation and depletion process. The removal rate of matrix bound phosphine could be accelerated when Fe (Ⅲ) was added, with 45.6% matrix bound phosphine disappearing in the over 120 h experiments when 3 g MnCl₂·4H₂O was added to 30 g sediments. Fe (Ⅱ) and Mn (Ⅱ) had no significant effect on the elimination rate of the matrix bound phosphine.

Keywords: sediment; phosphine; formation; release; environmental factors

收稿日期:2004-09-02

基金项目:国家自然科学基金资助(20177007);教育部科学技术重点项目(03079);国家重点基础研究发展规划项目(2002CB412304)

作者简介:耿金菊(1978—),女,江苏靖江人,博士研究生,主要从事水体富营养化和环境污染化学等方面的研究。E-mail:jjgeng@163.com

联系人:王晓蓉

磷化氢(PH_3)作为磷循环的一种还原态挥发性气态形式,已被证实为自然界中普遍存在的痕量气体,其在环境中以游离气态形式(gaseous phosphine)和基质吸附态形式(matrix bound phosphine)存在^[1-3]。1993年,Gassmann等^[4]首次在德国港湾(淡水)表层沉积物中检测到 $0.2\sim 56.6\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的磷化氢。2000年,曹海峰等^[5]在北京十三陵水库沉积物中发现了 $1.89\sim 2.06\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的磷化氢。最近,在太湖沉积物中也检测出了磷化氢,其含量为 $21.5\sim 563\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[6],这一浓度已超过Hudson等人^[7]报道的富营养化湖泊磷浓度的均值。沉积物中的磷化氢在一定条件下可不断向水体和大气中迁移,磷化氢进入水体和大气后极易被氧化成次磷酸盐、亚磷酸盐和磷酸盐,这些磷酸盐可重新返回水体参与磷的生物地球化学循环并加剧湖泊富营养化进程。Lewis等人^[8]已证实夏季发生的剧烈磷沉降主要是一些水溶性、可透过滤纸的含磷化合物,其来源与微生物活动产生的气态含磷化合物有关。因此,开展沉积物中磷化氢行为的研究对弄清磷的生物地球化学循环过程和富营养化湖泊的治理均有重大意义。

磷是大多数富营养化湖泊的限制因子。湖泊沉积物是湖泊营养的内负荷,在切断外源污染的情况下,沉积物内源磷的释放仍能使水体处于富营养化状态。沉积物-水界面的氧化还原电位、pH、温度、水泥比例、铁锰氧化盐等营养和环境条件均会影响湖泊沉积物中磷的释放和再分配。目前有关沉积物中磷的释放报道较多,但已往关于磷释放行为的研究中均未考虑磷化氢的存在及其在湖泊磷循环中的地位和作用。

本文以富营养化浅水湖泊(乌龙潭和太湖)的沉积物为研究对象,在实验室模拟湖泊环境,考察了水泥比、扰动、铁盐和锰盐等对沉积物磷化氢生成和释放的影响,探讨能有效控制磷化氢释放的因子。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采集南京市乌龙潭和太湖表层沉积物,清除掉其中的杂物及较大的颗粒物,混合均匀,同时采集样点上覆水,将沉积物和上覆水立即带回实验室在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光储藏,及时分析其中磷化氢的初始含量和进行室内模拟实验。所有沉积物样均为临用前现采。

1.2 试验方法

1.2.1 水泥比控制

4个500 mL棕色瓶中分别装有80、160、240和400 mL上覆水和80 g乌龙潭沉积物样(湿重),即水:

泥分别为1:1、2:1、3:1和5:1(m/m),培养瓶用高纯氮气置换后密封,置于恒温器内避光静置培养,培养温度 $(30\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。培养40 d后分析沉积物和顶空气体中的磷化氢。

1.2.2 搅动控制

称取30 g乌龙潭沉积物样(湿重)置于120 mL医用玻璃注射瓶内,加入60 mL上覆水样,顶空气体用高纯氮气置换后密封,置于恒温振荡器内避光培养,培养温度 $(30\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。控制扰动转速为 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,同时做静置对照试验,定期取样分析沉积物中磷化氢的变化。

另取一批乌龙潭沉积物样,试验装置和样品加入量同上,试验过程中通过调节恒温振荡器的转速($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)来改变搅动强度,试验流程如下:

1.2.3 营养盐控制

称取30 g太湖五里湖沉积物样(湿重),置于120 h $\xrightarrow{50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 144 h $\xrightarrow{0\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 264 h $\xrightarrow{150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}}$ 384 h mL医用玻璃注射瓶内,加入60 mL上覆水样,上覆水中分别加入3 g $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$,混合均匀。 $(30\pm 1)^{\circ}\text{C}$,厌氧避光培养,定期取样分析沉积物中磷化氢的变化。每次培养试验均设3个平行,试验结果取其均值。

1.3 磷化氢的分析

1.3.1 仪器与试剂

Agilent 4890D气相色谱仪,氮磷检测器(NPD),Crosslinked 5 % Ph Me Silicone 色谱柱(25 m $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.33 μm film thickness, Hewlett Packard), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 毛细管柱(80 cm $\times$ 0.53 mm, trap 1; 20 cm $\times$ 0.32 mm, trap 2, Hewlett Packard,)作冷阱,吸附在多孔载体上的固体NaOH干燥剂(Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany)作预处理,液氮(南京大学制冷实验室)。

1.3.2 分析方法

采用柱前两次低温冷阱富集—GC/NPD联用技术分析气态磷化氢^[9],由样品峰与磷化氢标准气体色谱峰相比较得出定量分析结果。

吸附态磷化氢的释放:称取1 g左右沉积物样,用5 mL硫酸($0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)加热消解5 min,释放出的磷化氢气体用高纯氮气置换出^[10],用气相色谱分析,计算结果均以 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重)表示。

2 结果与讨论

2.1 水泥比对沉积物磷化氢生成和释放的影响

不同水泥比对沉积物吸附态磷化氢和顶空游离磷化氢的影响分别如图 1(a)和(b)所示。由图中可见,当水:泥(m/m)为 3:1 时,沉积物吸附态磷化氢和顶空游离磷化氢均取得最大值,分别为 $7\,517\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $40\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,对此现象需要进行进一步的实验验证。其余水泥比例下吸附态磷化氢在 $2\,000\sim3\,000\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,顶空磷化氢含量均在 $1.0\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下。

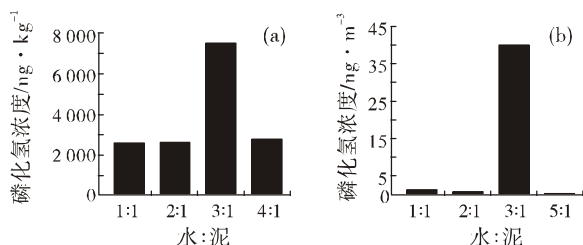


图 1 水泥比(m/m)对吸附态磷化氢和顶空磷化氢浓度的影响

Figure 1 Effects of water to sediment (m/m) ratio on matrix bound phosphine (a) and gaseous phosphine (b)

比较图 1(a)和(b)可知,水泥比为 3:1 时,沉积物吸附态磷化氢含量显著高于其余水泥比条件下,沉积物中的高磷化氢浓度导致了顶空高水平的游离磷化氢浓度。除了水泥比为 3:1 时沉积物磷化氢和顶空磷化氢异常高外,其余水泥比例下,当水泥比从 1:1 增加到 2:1 和 5:1 时,沉积物磷化氢浓度随之增加,分别为 $2\,566$ 、 $2\,580$ 和 $2\,788\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,但顶空磷化氢浓度却随之下降,其浓度分别为 0.88 、 0.64 和 $0.31\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。水泥比影响了磷化氢在水相中的扩散速度,磷化氢在水相中的扩散是它进入气相的速控步骤,水泥比增加时,磷化氢的扩散阻力增加,释放到顶空的磷化氢量相应减少。扩散阻力对顶空磷化氢的影响不是很显著,顶空游离磷化氢很大程度上取决于沉积物中磷化氢的生成量。

2.2 扰动对沉积物磷化氢生成和释放的影响

扰动对浅水湖泊来说是影响水-沉积物界面反应的主要物理因素,可通过扰动来模拟实际水体中,风浪和来往船只等对磷化氢释放的影响。静置和 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的扰动条件下沉积物吸附态磷化氢的动态变化过程如图 2 所示。

沉积物中生成的磷化氢很大一部分以基质吸附态形式被沉积物胶体微粒吸附,还有一部分被氧化,剩余的一部分则以游离气态形式向水中 and 大气中扩散。试验中测定的吸附态磷化氢浓度是其生成和消减(氧化,扩散等)相互竞争后的净结果。试验前期(0~80 h),搅动可加剧微生物的活动和含磷底物转化成

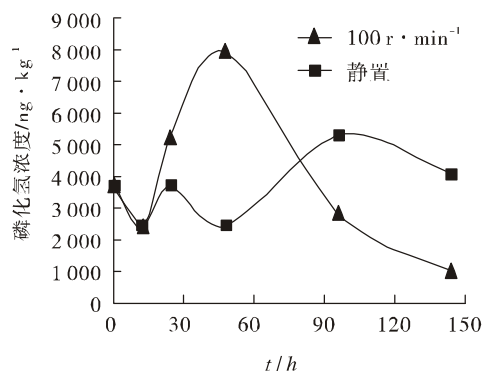


图 2 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 扰动强度下吸附态磷化氢随时间的变化曲线

Figure 2 Changes of matrix bound phosphine at $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ of disturbing speed

磷化氢的速度,加速了磷化氢的生成,表现为吸附态磷化氢的量比静置状态下增加,培养 48 h 吸附态磷化氢取得最大值 $7\,932\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$;试验后期(80~150 h),当磷化氢的生成量不再增加时,此时物理扩散仍在进行,扰动使磷化氢的扩散速率增加,表现出吸附态磷化氢的量比静置状态下低。

图 3 为不同扰动强度下沉积物吸附态磷化氢的变化行为。如图 3 所示,吸附态磷化氢在 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的轻微扰动条件下,其变化并不明显,磷化氢的生成和消减达到动态平衡。在随后的静置状态下,吸附态磷化氢的量先增加后有所降低。停止扰动后,磷化氢的释放速率下降,而释放出的磷化氢部分重新被沉积物吸附,导致静置前期沉积物中磷化氢的量有所增加。当扰动强度提高到 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,显著加速了吸附态磷化氢的释放,沉积物中吸附态磷化氢的量急剧降低,培养 120 h 吸附态磷化氢消失了 99.6%,消失速率达 $43\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Devai 等^[11]的研究也表明强烈扰动可显著增加磷化氢的释放通量。浅水湖泊中,风浪和水动力等扰动导致沉积物磷化氢的大量释放对

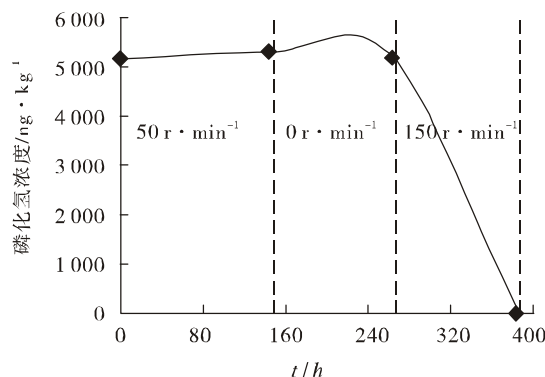


图 3 不同扰动强度对沉积物吸附态磷化氢释放的影响

Figure 3 Effects of disturbing intensity on the release of matrix bound phosphine in sediments

湖泊水体中磷的贡献也不容忽视。

2.3 铁盐和锰盐对沉积物磷化氢生成和释放的影响

铁(Ⅱ、Ⅲ)和锰(Ⅱ)均为湖泊沉积物中大量存在的金属元素,通过影响 pH 值、氧化还原电位、磷的形态分布等来影响沉积物中磷的生成和释放,铁盐和锰盐对体系(沉积物-上覆水)pH 值和沉积物磷化氢的影响分别如表 1 和图 4 所示。

表 1 铁盐和锰盐对体系 pH 的影响

Table 1 Effects of Fe(Ⅱ, Ⅲ) and Mn(Ⅱ) on pH values of sediments and overlying waters

时间/h	pH 值	MnCl ₂	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄	对照
0	上覆水	6.75	1.43	1.34	3.68	7.83
	沉积物	7.47	7.47	7.47	7.47	7.47
120	上覆水	5.95	1.84	1.96	3.38	7.5
	沉积物	5.84	1.84	2.03	5.72	7.57
240	上覆水	5.05	1.65	2.30	3.63	7.12
	沉积物	5.60	1.75	2.36	4.60	7.03
480	上覆水	5.29	1.63	2.06	3.57	7.00
	沉积物	5.99	1.64	2.05	4.88	6.96
720	上覆水	5.45	2.36	2.61	3.95	6.89
	沉积物	6.03	2.50	2.55	4.76	6.85

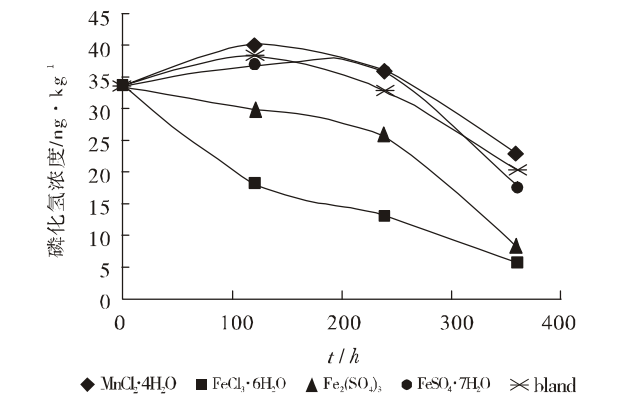


图 4 铁盐(Ⅱ、Ⅲ)和锰盐(Ⅱ)对沉积物吸附态磷化氢的影响
Figure 4 Effects of Fe(Ⅱ,Ⅲ) and Mn(Ⅱ) on matrix bound phosphine in sediments

从图 4 可以看出,加入铁(Ⅲ)(FeCl₃ 或 Fe₂(SO₄)₃)后,沉积物中磷化氢消失很快,吸附态磷化氢的量随时间持续降低,加入 FeCl₃ 后磷化氢的下降尤为迅速,培养 120 h 时磷化氢消失了 45.6%,这与 Eismann 的研究一致^[12]。加入铁(Ⅲ)一方面改变了沉积物的氧化还原状态和酸碱状态(pH 值显著降低,见表 1),另一方面它可通过引起沉积物自由基的变化来引起磷化氢的解离。铁(Ⅲ)与磷化氢的化学反应是不可逆的,Eismann^[12]研究表明当暴露过磷化氢的土壤中加入铁(Ⅲ)后,被吸附的磷化氢很难被再次解吸出。

体系中加入铁(Ⅱ)和锰(Ⅱ)后,虽然两者引起沉

积物和上覆水的 pH 值下降,见表 1,Eh 值增加,但沉积物中磷化氢的量与对照相比变化不大,而锰(Ⅱ)的加入可使沉积物中吸附态磷化氢的量稍有增加。

3 结论

(1)水泥比为 3:1(m/m)时,吸附态磷化氢和顶空磷化氢气体的量均取得最大值,分别为 7 517 ng·kg⁻¹和 40 ng·m⁻³。顶空磷化氢的释放量很大程度上取决于沉积物中磷化氢的生成量,此外,水泥比对磷化氢在水相和气相的扩散亦有一定的影响,水泥比增大时,磷化氢的扩散阻力增加,释放到顶空的磷化氢量相应减少。

(2)扰动对沉积物中吸附态磷化氢的生成和释放均有影响。50 r·min⁻¹ 的低扰动强度下,吸附态磷化氢变化不显著,此时生成和释放达到平衡;100 r·min⁻¹ 的扰动强度下,吸附态磷化氢的量先增加后下降,其净含量是磷化氢生成和释放相互平衡后的结果;150 r·min⁻¹ 的扰动强度下,吸附态磷化氢的量急剧下降,此时磷化氢的释放占主导地位。

(3)铁(Ⅲ)可加速沉积物中磷化氢的消失,铁(Ⅱ)和锰(Ⅱ)对吸附态磷化氢的影响不大。

参考文献:

[1] Devai I, Felfody L, Wittner I, et al. Detection of phosphine: new aspects of phosphorus cycle in the hydrosphere [J]. *Nature*, 1988, 333: 343–345.
[2] Glindemann D, Stottmeister U and Bergmann A. Free phosphine from the anaerobic biosphere [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 1996, 3: 17–19.
[3] Gasmann G. Phosphine in fluvial and marine hydrosphere [J]. *Mar Chem*, 1994, 45: 197–205.
[4] Gassmann G and Schorn F. Phosphine from harbor surface sediment [J]. *Naturwissenschaften*, 1993, 80: 78–80.
[5] Cao H F, Liu J A, Zhuang Y H, et al. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation [J]. *Science in China (series B)*, 2000, 43(2): 162–168.
[6] Niu X J, Geng J J, Wang X R, et al. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China [J]. *Sci Total Environ*, 2004, 323: 169–178.
[7] Hudson J J, Taylor W D and Schindler D W. Phosphate concentrations in lakes [J]. *Nature*, 2000, 406: 54–56.
[8] Lewis W M, Grant M C and Hamilton S K. Phosphorus cycling in the Rocky Mountains of Colorado [J]. *Oikos*, 1985, 45: 428–438.
[9] 牛晓君, 耿金菊, 王晓蓉. 太湖水域 PH₃ 的时空变化特征[J]. *环境科学学报*, 2004, 24 (2): 255–259.
[10] Glindemann D and Bergmann A. Spontaneous emission of phosphine from animals slurry treatment processing [J]. *Zbl Hyg*, 1995, 198: 49–56.
[11] Devai I and Delaune R D. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils [J]. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 277–279.
[12] Eismann F, Glindemann D, Bergmann A, et al. Soils as a source and sink of phosphine [J]. *Chemosphere*, 1997, 35: 523–533.