

天津滨海盐碱地区水库沉积物磷释放动力学研究

胡鹏, 祝洪凯, 刘春光, 孙红文

(南开大学 环境科学与工程学院 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 通过磷释放动力学实验,研究了天津滨海盐碱地区水库 15 个沉积物的磷释放动力学特征,并探讨了沉积物组成对磷释放的影响。结果表明:0~2 h 内磷快速解吸,2~12 h 内磷出现反复吸附、解吸,12~24 h 内磷的解吸逐渐达到平衡,达最大磷释放量,15 个沉积物对于磷的最大解吸量在 8.01~12.62 mg/kg 之间,不同沉积物之间具有较大差异。拟二级动力学模型可以很好地拟合沉积物磷释放动力学特征。沉积物磷释放动力学参数与沉积物全磷、全铁含量呈极显著正相关,与粘粒含量呈显著正相关,而与全盐量呈显著负相关。因此,天津滨海盐碱地区沉积物磷的释放与沉积物磷含量密切相关,并受全铁、全盐量和粘粒含量等因素的共同影响。

关键词: 水库沉积物;磷;释放动力学;天津滨海盐碱地区

中图分类号:X52

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2013)03-0125-05

Research on kinetics of phosphorus release from sediments of reservoir in coastal saline areas of Tianjin

HU Peng, ZHU Hongkai, LIU Chunguang, SUN Hongwen

(MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of
Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Phosphorus release kinetics characteristics of 15 sediments from reservoirs in the coastal saline areas of Tianjin were studied through release kinetic experiments, and the relationship between the sediment composition and their phosphorus release characteristics was investigated. The results indicated that rapid desorption of phosphorus occurred in 0 to 2 hours, then repeated adsorption and desorption in 2 to 12 hours and gradually reached equilibrium in 12 to 24 hours, and the amount of phosphorus desorption reached maximum, which ranged between 8.01 and 12.62 mg/kg. Phosphorus release kinetics could be better described by pseudo-second order kinetic model. The phosphorus release kinetic characteristics of sediments are related to their composition, and have highly significant positive correlations with the content of total phosphorus and total iron, and have significant positive correlation with the content of clay; while the relationship with the total salt content is significant negative. In conclusion, phosphorus release from sediments in the coastal saline areas of Tianjin is closely related to the content of total phosphorus, and comprehensively affected by the content of total iron, total salt and clay.

Key words: reservoir; sediment; phosphorus; release kinetics; coastal saline areas of Tianjin

在我国,水体富营养化问题日益突出,尤其是对浅水湖泊、水库而言,富营养化成为水体健康的主要威胁之一。磷被认为是影响水体富营养化的关键性因素之一^[1-2],特别是在外源污染得到控制的条件下,沉积物内源磷的释放会成为水体富营养化的主导因子。沉积物内源磷的释放受水环境条件^[3]、沉积物理化性质^[4]诸多因素的影响,而因研究地点的不同,沉积物组成对沉积物磷释放的影响也不尽相

同。有研究表明高原湖泊洱海沉积物磷的释放主要受铁氧化物控制^[5],而在长江中下游地区,铁、铝氧化物对浅水湖泊沉积物磷的释放未发现有显著影响^[6-7]。目前关于沉积物磷释放动力学与其组成之间关系的研究并不多见,研究对象主要针对长江中下游湖泊,而对于滨海盐碱地区水库沉积物磷释放的研究还未曾有报道。

天津滨海新区地处环渤海经济区的核心区,是

收稿日期:2013-01-29; 修回日期:2013-03-13

基金项目:水利部公益性行业科研专项经费项目(201101060); 国家科技支撑计划项目(2012BAC07B02)

作者简介:胡鹏(1987-),男,山东日照人,硕士研究生,主要研究方向为水污染化学。

通讯作者:孙红文(1967-),女,天津市人,博士,教授,博士生导师,主要从事环境化学研究工作。

全国最大的国家级经济开发区。该区濒临渤海,土壤盐碱性高。与其它地区相比,该区沉积物也具有高盐碱性的特点,因而沉积物磷释放的机理也更加复杂。沉积物组成是影响内源磷释放的重要因素,研究滨海地区沉积物磷释放特性,并探讨其与沉积物组成间的关系,对于研究滨海地区水体富营养化的发生机制具有重要意义。基于此,本文以天津滨海高新区水库为对象,研究了沉积物磷的解吸动力学,并探讨了磷释放动力学特征与沉积物理化性质间的关系,以为滨海盐碱地区水体富营养化的防治工作提供科学依据和理论指导。

1 材料和方法

1.1 研究区概述

选取位于天津滨海新区内的北大港水库、营城水库、黄港水库和北塘水库 4 座大中型平原水库为研究对象,其中北大港水库位于北纬 38°40′ ~

38°48′,东经 117°16′ ~ 117°29′,营城水库位于北纬 39°8′ ~ 39°9′,117°44′ ~ 117°45′,黄港水库位于北纬 39°7′ ~ 39°10′,东经 117°32′ ~ 117°35′,北塘水库位于北纬 39°6′ ~ 39°8′,东经 117°39′ ~ 117°42′。

经采样调查,2012 年 8 月,上述水库水体的总磷平均浓度在 0.11 ~ 0.34 mg/L 之间,总氮平均浓度在 1.45 ~ 3.05 mg/L 之间,均超出国家Ⅲ类地表水环境质量标准(总磷 < 0.05 mg/L,总氮 < 1 mg/L),存在不同程度的水体富营养化问题。

1.2 样品采集和前处理

根据水库地形及水文特点,共采集 15 个表层新鲜沉积物样品(0 ~ 10cm)。其中北大港水库采集 10 个,编号为 B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、B-9、B-10(图 1);营城水库采集 2 个,编号为 Y-1 和 Y-2,黄港水库采集 2 个,编号为 H-1 和 H-2,北塘水库采集 1 个,编号为 T-1,具体位置列于表 1。

表 1 天津营城水库、黄港水库、北塘水库采样点位置

位置	Y-1	Y-2	H-1	H-2	T-1
纬度(N)	39°8′19.1″	39°9′5.4″	39°9′32.7″	39°8′42.9″	39°8′6.9″
经度(E)	117°44′31.9″	117°45′30.9″	117°33′31.3″	117°34′45.4″	117°41′7.4″

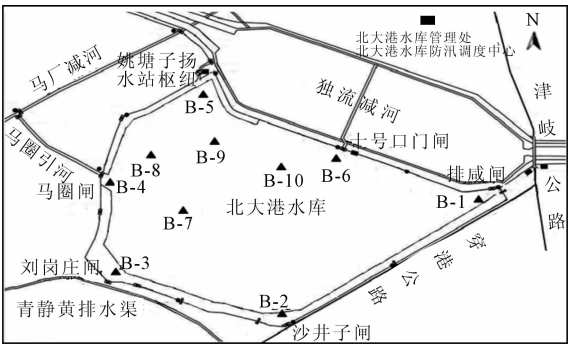


图 1 天津北大港水库采样点分布

沉积物样品采集后,现场剔除杂质后,装入塑料袋,运回实验室,置于通风、背光处阴干,并研磨过 100 目筛备用。

1.3 解吸动力学实验

取一系列 50 mL 离心管,每个离心管中各加入 0.5 g 沉积物,按水土比 50:1 再加入 25 mL 背景溶液(0.02 mol/L KCl 溶液),置于恒温摇床(150 rpm 和 20 ℃)上振荡,每隔一定时间间隔(0.5、1、2、4、6、8、12、24 h)取一个离心管,在 3000 rpm 下离心 15 min,取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜抽滤,测定抽滤液中的 PO₄³⁻ 浓度,根据上清液磷酸盐浓度计算磷

释放量。每组实验均做 3 次平行实验,相对误差 < 5%。

1.4 测定分析方法

沉积物的理化性质测定见参考文献[8],沉积物 Cl⁻ 含量采用硝酸银滴定法,全盐量采用质量法,有机质含量采用重铬酸钾氧化-外加加热法,全磷含量采用硫酸-高氯酸消煮-钼锑抗比色法,全铁含量采用氢氟酸-高氯酸-硝酸消煮-邻菲罗啉比色法,粘粒含量采样比重计法,阳离子交换量(CEC)采用 BaCl₂ 缓冲液法。PO₄³⁻ 浓度的测定采用钼锑抗分光光度法^[9]。数据采用 Microsoft Excel 2003 和 IBM SPSS Statistics 19 软件进行处理。

2 结果与讨论

2.1 沉积物的理化性质

沉积物的主要理化性质见表 2。

2.2 沉积物磷释放动力学

如图 2 所示,天津滨海盐碱地区水库沉积物磷的释放是一个复合动力学过程,15 个表层沉积物磷的释放过程具有相似的变化趋势,大致可分为 3 个阶段:0 ~ 2 h 是磷快速解吸阶段,磷解吸速率最大,

沉积物中的磷快速释放;2~12 h 是磷在沉积物上反复吸附、解吸的阶段,沉积物中磷的释放速率也随之减慢;12~24 h 是沉积物磷解吸达平衡阶段,12 h 后沉积物中的磷释放逐渐平衡,磷解吸量达到最大。15 个沉积物对于磷的最大解吸量在 8.01~12.62 mg/kg 之间,不同沉积物之间具有较大差异。

表 2 天津滨海盐碱地区水库沉积物理化性质

g/kg, %, cmol/kg							
样品	全磷	有机质	全铁	CEC	全盐量	Cl ⁻	粘粒
B-1	0.56	1.00	65.02	6.33	0.464	0.147	28
B-2	0.66	1.46	68.06	2.80	0.153	0.030	37
B-3	0.65	2.21	63.72	5.27	0.193	0.039	25
B-4	0.55	1.82	61.84	4.33	0.245	0.071	22
B-5	0.54	1.65	60.82	10.33	0.199	0.041	33
B-6	0.67	1.27	69.80	7.87	0.178	0.035	42
B-7	0.57	4.32	62.56	6.13	0.818	0.298	24
B-8	0.60	0.95	63.00	5.80	0.236	0.152	37
B-9	0.69	3.74	53.15	4.20	0.305	0.195	23
B-10	0.74	3.07	70.09	7.93	0.095	0.038	44
Y-1	0.57	0.89	47.37	7.91	0.472	0.229	27
Y-2	0.59	1.07	50.12	5.98	0.382	0.195	33
H-1	0.62	1.21	71.82	6.01	0.350	0.101	38
H-2	0.61	1.25	65.60	7.46	0.686	0.422	37
T-1	0.68	1.58	81.66	10.45	0.111	0.020	41

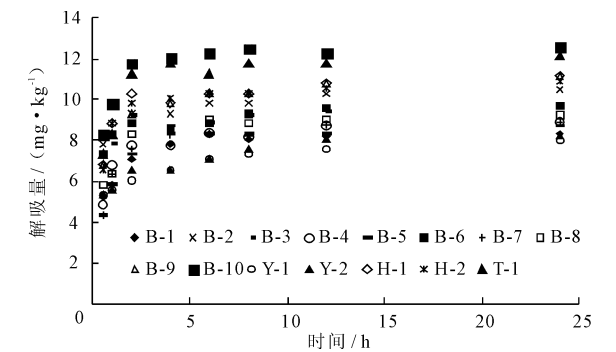


图 2 沉积物磷释放动力学曲线

2.3 沉积物磷释放动力学方程

描述沉积物磷释放动力学的常见模型有一级方程、二级方程、Elovich 方程、权函数方程(指数方程)和抛物线方程,本研究应用不同模型对天津滨海盐碱地区水库 15 个表层沉积物磷的释放过程进行拟合,结果发现拟二级动力学模型对整个磷释放过程表现了很好地表达能力(见表 3),而其它模型拟合结果不很理想。具体模型如下:

拟二级动力学方程:

$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 \cdot q_e^2) \tag{1}$$

式中: t 为时间,h ; q_t 为 t 时刻沉积物磷的解吸量,

mg / kg; q_e 为平衡时沉积物磷的解吸量,mg / kg; k_2 为拟二级动力学常数,kg / (mg · h)。

由表 3 可见,15 个沉积物磷释放的拟二级动力学模型可决系数(R^2) 在 0.9983~0.9998 之间,由模型计算所得的平衡时沉积物磷的理论释放量(q_e) 与实验所得的实际释放量(q_{max}) 十分接近,表明拟二级动力学方程能很好的描述天津滨海盐碱地区沉积物磷的释放动力学规律,这与文献报道的长江中下游地区沉积物磷的释放规律有所不同^[6-7],这可能与不同地区沉积物的性质差异有关。

表 3 天津滨海盐碱地区水库沉积物磷最大释放量与释放动力学参数

样品	最大释放量 (q_{max})	拟二级动力学拟合结果		
		q_e	k_2	R^2
B-1	8.32	8.44	0.37	0.9998
B-2	10.47	10.58	0.26	0.9995
B-3	9.68	9.77	0.30	0.9996
B-4	8.89	9.04	0.23	0.9996
B-5	8.74	8.87	0.24	0.9996
B-6	9.71	9.81	0.29	0.9994
B-7	8.89	9.05	0.23	0.9997
B-8	9.22	9.35	0.31	0.9995
B-9	11.17	11.33	0.17	0.9998
B-10	12.62	12.72	0.33	0.9998
Y-1	8.01	8.45	0.16	0.9983
Y-2	8.25	8.16	0.17	0.9988
H-1	11.17	11.29	0.20	0.9993
H-2	10.92	11.03	0.24	0.9997
T-1	12.14	12.27	0.27	0.9997

2.4 沉积物组成对沉积物磷释放动力学的影响

相关研究表明^[10],沉积物磷释放动力学特征与沉积物组成间关系密切。最大释放量是表示本研究条件下磷释放的能力,是表示磷释放动力学特征的重要参数。本研究条件下,天津滨海盐碱地区沉积物样品磷最大释放量与组成特征间的相关关系结果见表 4。

由表 4 可见,沉积物磷的最大释放量与沉积物全磷、全铁含量达到极显著正相关水平,与沉积物粘粒含量也呈显著正相关关系,而与沉积物全盐量呈显著负相关。实验结果表明,沉积物全磷含量越高,则磷释放量越大。沉积物磷的释放与铁的存在关系密切^[11],沉积物铁的形态和含量影响着沉积物磷的移动和吸附能力,铁氧化物在湖泊生态系统中通过与有机质和痕量金属间的相互作用等在沉积物吸附

和释放磷的过程中发挥着重要作用^[12]。在本研究条件下,沉积物磷的最大释放量与全铁含量呈极显著正相关,而且沉积物全磷和全铁含量也呈显著正相关,表明沉积物铁含量可能是控制天津滨海盐碱地区沉积物磷吸附与释放的重要因素。一般来讲,沉积物粘粒含量越高,比表面积越大,则表面能越强,磷的吸附量也越高,本研究中也发现沉积物全磷和粘粒含量呈显著正相关,沉积物磷含量越高,磷的

解吸量也因而随之增大。天津滨海盐碱地区土壤具有高盐性的特点,本文特对盐度的影响展开研究,本研究发现沉积物磷的解吸量与沉积物盐分含量呈显著负相关。本研究同时发现沉积物全磷含量也与盐分含量呈显著负相关,这可能是导致上述结果的一个原因,盐度的增加不利于磷的吸附,影响了沉积物磷的含量与释放。

表 4 天津滨海盐碱地区水库沉积物磷最大释放量与其理化性质之间的相关关系

	$q_{\max}$	全磷	有机质	全铁	CEC	全盐量	Cl^-	粘粒
$q_{\max}$	1							
全磷	0.841 **	1						
有机质	0.424	0.300	1					
全铁	0.741 **	0.559 *	0.068	1				
CEC	0.039	-0.029	-0.121	0.257	1			
全盐量	-0.533 *	-0.576 *	-0.275	-0.511	-0.104	1		
Cl^-	-0.422	-0.424	-0.207	-0.602 *	-0.129	0.922 **	1	
粘粒	0.539 *	0.526 *	-0.251	0.757 **	0.499	-0.529 *	-0.491	1

注:表中数据为相关系数 r , 其中 ** 为 $P < 0.01$, * 为 $P < 0.05$, $n = 15$ 。

有机质总量及其组分是沉积物理化性质中的重要指标,它对沉积物磷的释放和吸附有很大影响。Kastelan 等^[13]研究认为有机质中的富里酸聚阴离子和磷酸盐阴离子会产生吸附竞争,并且有机聚阴离子能通过专性吸附进入矿物颗粒,促进磷的释放。沉积物的阳离子交换量也是沉积物最重要的特征之一,阳离子交换所代换出的交换性盐基(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和水解性酸,对沉积物-水界面磷的交换过程也起到极为重要的作用^[14]。在本研究条件下,沉积物磷最大释放量与沉积物有机质含量和阳离子交换量均没有达到显著相关关系水平,而全磷、有机质和阳离子交换量之间也没有显著的相关关系,这可能是由天津滨海盐碱地区水库沉积物有机质含量均不是很高(除了 B-7 点),而且差异不大,相比于其它因素(如含铁量和含盐量),发挥的作用不明显。而一般来讲,有机质含量越高的土壤,其 CEC 也越大^[15]。 Cl^- 是天津滨海盐碱地区沉积物盐分中主要的阴离子,研究表明^[16-17],水溶液中的 Cl^- 会与 PO_4^{3-} -P 产生竞争吸附,抑制沉积物对磷的吸附,而本研究未发现沉积物磷最大释放量及全磷含量与沉积物 Cl^- 含量有显著相关关系,表明沉积物中 Cl^- 与沉积物磷作用的机理可能与水溶液中所不同,有待进一步深入研究。

本文还尝试采用常用的逐步回归方法,进行了多元相关关系分析。结果表明,考虑多因素共同作

用,沉积物全磷和全铁含量仍是影响沉积物磷释放的主要因素,多元回归模型为: $y = -4.299 + 16.811x_1 + 0.059x_2$ ($R^2 = 0.803$, y , x_1 和 x_2 对应的 t 值分别为 -2.103、4.804、2.484, p 值分别为 0.057, < 0.001 , 0.029), 其中 y 为沉积物磷最大释放量, x_1 为全磷含量, x_2 为全铁含量。全磷与有机质、含盐量及粘土含量的二元组合回归方程的相关性较差。

3 结 语

(1) 天津滨海盐碱地区水库沉积物磷的释放是一个复合动力学过程,0~2 h 磷快速解吸,2~12 h 磷反复吸附、解吸,沉积物磷慢速释放,12~24 h 磷解吸逐渐平衡,达最大磷释放量。在本研究条件下,拟二级动力学模型可以很好地拟合天津滨海盐碱地区水库沉积物磷的释放动力学特征。

(2) 在本研究条件下,沉积物磷释放动力学特征差异较大,沉积物磷最大释放量与全磷、全铁含量呈极显著正相关,与粘粒含量呈显著正相关,而与全盐量呈显著负相关。可以认为,天津滨海盐碱地区沉积物磷的释放与沉积物磷含量密切相关,并受沉积物全铁、粘粒和全盐量等因素的共同影响,其复杂机理有待更深入研究。

参考文献:

[1] Bowes M J, House W A, Hodgkinson R A, et al. Phos-

- phorus – discharge hysteresis during storm events along a river catchment: the River Swale, UK [J]. *Water Research*, 2005, 39: 751 – 762.
- [2] Satoh Y, Katano T, Satoh T, et al. Nutrient limitation of the primary production of phytoplankton in Lake Baikal [J]. *Limnology*, 2006, 7(3): 225 – 229.
- [3] Jiang X, Jin X C, Yao Y, et al. Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China [J]. *Water Research*, 2008, 42: 2251 – 2259.
- [4] 黄廷林, 延霜, 柴蓓蓓, 等. 水源水库沉积物磷形态分布及其释放特征 [J]. *天津大学学报*, 2011, 44(7): 607 – 612.
- [5] 张仕军, 齐庆杰, 王圣瑞, 等. 洱海沉积物有机质、铁、锰对磷的赋存特征和释放影响 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(4): 371 – 377.
- [6] 金丹越, 王圣瑞, 步青云. 长江中下游浅水湖泊沉积物磷释放动力学 [J]. *生态环境*, 2007, 16(3): 725 – 729.
- [7] 张晨光, 徐德星, 张乃明, 等. 大宁河回水区消落带土壤磷释放动力学研究 [J]. *土壤通报*, 2011, 42(5): 1159 – 1164.
- [8] 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [9] 国家环境保护总局. 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.
- [10] 王庭健. 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 [J]. *环境科学研究*, 1994, 7(4): 12 – 20.
- [11] 朱广伟, 秦伯强, 高光. 浅水湖泊沉积物磷释放的重要因子——铁和水动力 [J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(6): 762 – 764.
- [12] Herman G N, Berman T. A long – term prediction model for total phosphorus concentrations in Lake Kinneret [J]. *Water Research*, 1989, 23(1): 61 – 66.
- [13] Kastelan M M, Petrovic M. The role of fulvic acids in phosphorus sorption and release from mineral particles [J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(7/8): 259 – 265.
- [14] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范 (第二版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [15] 李法虎. 土壤物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [16] 薛飞, 刘文, 夏品华, 等. 贵州草海湿地农田沟渠沉积物氮磷的吸附动力学及影响因素 [J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(10): 1999 – 2005.
- [17] Zhang J Z, Huang X L. Effect of temperature and salinity on phosphate sorption on marine sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(16): 6831 – 6837.

(上接第124页)

含水层,其对防污性的影响因子不同,用同一个模型来评价两类含水层是不合适的,所以只对研究区的潜水含水层进行了防污性分区评价。望在以后的不断深入研究中,能够将某一区域的潜水、承压水含水层分别进行防污性分区,然后进行对比研究。

近几年来,随着GIS技术的日益普及与完善,使多变量多数据的复杂系统研究跨上一个新台阶。虽然GIS技术已经在地下水防污性评价中得到应用,但GIS技术与地下水防污性评价的结合程度远远不够,主要矛盾是目前所获得的信息量无法满足GIS的要求,尽管目前应用GIS评价地下水防污性仍处于起步与探索阶段,但从地下水防污性评价的技术措施角度来看,GIS技术与各种数学模型的结合将是地下水防污性评价的一个主要的发展趋势。

参考文献:

- [1] 贺帅军, 李云峰, 张茂省, 等. 陕北能源化工基地潜水易污性评价 [J]. *地质通报*, 2008, 27(8): 1186 – 1191.
- [2] 严明疆, 徐卫东. 地下水脆弱性评价的必要性 [J]. *新疆地质*, 2005, 23(3): 268 – 271.
- [3] 姜志群, 朱元胜. 地下水污染敏感性评价中 DRASTIC 法的应用 [J]. *河海大学学报*, 2002, 29(2): 100 – 103.
- [4] 吕华, 王燕秋. 泰安市地下水易污性评价 [J]. *有色金属*, 2009, 61(4): 180 – 184.
- [5] 杨庆, 栾茂. 地下水易污性评价方法——DRASTIC 指标体系 [J]. *水文地质工程地质*, 1999, 26(2): 4 – 9.
- [6] 郭晓静, 周金龙, 靳孟贵, 等. 地下水脆弱性研究综述 [J]. *地下水*, 2010, 32(3): 1 – 5.
- [7] 于向前. 地下水安全性评价研究——以关中平原中部为例 [D]. 西安: 长安大学, 2011: 13 – 14.
- [8] 李云峰, 于向前, 周亚楠, 等. 潜水安全评价指标的研建 [C]. 西安: 第二届干旱半干旱地区水文生态与水安全国际学术论坛, 2010.
- [9] 许可. 地下水脆弱性评价方法概述 [J]. *水科学与工程*, 2007(6): 15 – 17.
- [10] 夏学军, 张保建, 白福英, 等. 基于 DRASTIC 指标体系法的泰安市地下水脆弱性研究 [J]. *山东国土资源*, 2011, 27(2): 25 – 28.