

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2013.02.003

富营养化水体原位控磷技术研究及应用

杨 洁,刘 波,常素云,张 凯,任必穷

(天津市水利科学研究院,天津 300061)

摘要:为有效抑制底泥中磷的释放,进而控制富营养化水体蓝藻水华,提出以镧改性膨润土(Phoslock®)为修复材料的底泥原位修复技术。通过多因素作用下的静态、动态模拟试验,同时结合现场水体治理工程的实际应用及跟踪监测,首次分析、研究镧改性膨润土的应用对底泥中不同形态磷转化和固化的效果以及对控制水体富营养化的贡献,为类似富营养化水体污染的防治提供理论依据。结果表明,Phoslock®用量为 0.5 kg/m² 时,上覆水中正磷酸盐质量浓度在 10 d 内降至 0.02 mg/L,即使在厌氧和高 pH 值(pH=9.0)条件下,底泥抑磷率也能达到 98.3%,底泥释磷速率为 -8.20 mg/(m²·d)(负值代表 Phoslock®对磷的吸附),底泥中的活性磷逐渐被惰性化为稳定态磷,现场监测结果与室内模拟试验取得的结论一致。

关键词:富营养化;底泥;磷;镧改性膨润土;原位控制

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2013)02-0010-08

Research and application of in situ phosphorus control technology in eutrophic water bodies

YANG Jie, LIU Bo, CHANG Suyun, ZHANG Kai, REN Biqiong
(Tianjin Hydraulic Research Institute, Tianjin 300061, China)

Abstract: To effectively control phosphorus release from sediments and blue-green algal blooms in eutrophic water bodies, in situ control technology with lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock®) was chosen as a method and its effectiveness was tested and evaluated through laboratory and field trials. This study, the first of its kind, was conducted to monitor and analyze the transformation of different forms of phosphorus in sediments after in situ treatment. The results of static and dynamic simulation experiments under different environmental conditions showed that with an application rate of Phoslock® of 0.5 kg/m², the orthophosphate (PO₄³⁻-P) concentration of the overlying water decreased to 0.02 mg/L within ten days. Even under anaerobic and high pH (pH = 9.0) conditions, the phosphate release suppression efficiency reached 98.3%, and the phosphorus release rate was -8.20 mg/(m²·d) (a negative value indicates phosphorus adsorption by Phoslock®). Moreover, the proportion of bio-available phosphorus (BAP) in sediments was reduced, a majority of which was transformed into non-reactive species. The field monitoring data in the sediment rehabilitation project were consistent with the results achieved in laboratory experiments.

Key words: eutrophication; sediments; phosphorus; lanthanum-modified bentonite clay; in situ control

水体富营养化现已成为全球关注的环境热点问题,富营养化使藻类特别是产毒微囊藻大量异常繁殖,形成水华,水体透明度及 DO 浓度降低,从而使

水体生态系统和功能受到阻碍和破坏,严重影响人民生活和社会经济发展。
磷已被公认是决定水域生产率以及影响藻类异

基金项目:水利部公益性行业科研专项(201001076,201101060);天津市科技支撑项目(09ZCGYSF02500);天津市水利科学技术项目(KY2012-03,KY2009-21)

作者简介:杨洁(1979—),女,高级工程师,博士,主要从事水环境治理与改善、水生态恢复等研究。E-mail:yj@tjhi.com

常繁殖的限制性因子^[1],在外源性磷得到有效控制的情况下,内源性磷成为水体磷负荷的主要来源。底泥中的磷含量约为上覆水体中磷酸盐含量的数百倍甚至上千倍,研究显示,当外源磷被截断后,蓝藻水华的发生仍将持续若干年,原因就在于沉积物中磷的“活化”^[2]。作为水环境重要组成部分的沉积物,其生物可利用磷的吸附与解吸是决定水体富营养化进程的重要方面。而影响底泥磷释放的因素很多,除底泥自身的物理化学组成外,还与各环境因子的影响关系非常密切,温度、DO、pH、扰动是其主要的环境影响因子。如果对污染底泥不加任何控制,即使外源得到完全控制,内源的释放仍然会使地表水体的上覆水污染物浓度处于较高的水平。为此,世界上许多国家纷纷展开底泥污染控制技术的研究工作。

底泥的污染控制技术主要分为两大类:易位控制技术和原位控制技术。而底泥易位控制技术(疏浚)目前仍存在一系列问题,主要包括处置及输送过程中会对水体和周边环境造成二次污染、占用场地、成本高、破坏底栖生物等。所有这些均引起人们对底泥污染原位控制技术的重视,并展开相关的研究。近年来,由于在成本和技术上的优势,底泥原位修复技术在国外一些国家得到应用^[3],主要包括物理性的覆盖法(砂、砾石等)以及融合了物理化学方法的活性屏障法(CaCO₃、沸石、黏土等);但我国对底泥污染原位控制技术的研究及应用都较少。目前,对控制底泥磷释放的研究及应用主要基于覆盖材料中铝盐、钙盐、铁盐等与释放到水中的PO₄³⁻形成不溶性沉淀物,以抑制PO₄³⁻-P的释放。

目前,国际上绝大部分的研究^[4]都集中在对上覆水体的营养盐控制、底泥磷的吸附和解吸方面,对在各种不同环境因素影响下的底泥释磷情况研究得比较深入;对抑制底泥释磷及底泥中磷形态的转化却鲜有涉及,迄今未见有对底泥原位修复后其中的磷形态转化、生物有效磷的固化等方面的研究和监测。因此,笔者在对底泥不同形态磷研究的基础上,分析其对系统磷负荷的贡献,提出相应的底泥原位修复措施,在室内模拟试验及现场工程示范的基础上,对修复后的底泥中磷形态的转化进行分析、研究,并对其有效性进行评估。

1 材料与方法

1.1 研究水体

研究区域选择在天津市滨海新区一段相对封闭的水体内,长度为400 m,平均宽度为20 m,平均深度为2.5 m。研究水体主要排放该区内的地表雨水,但由于排污管道内污水渗入雨水管道,导致入河

污染物急增,超过河道本身承载能力,属劣V类,水体中磷含量高,夏季经常出现蓝藻水华现象,而且在截污工程实施前由于雨、污水的排入造成了水体底泥污染严重,内源污染亟待解决。同时考虑到在对雨水泵站进行截污工程后,底泥中污染物会解吸、重新返回水体,成为今后河道水质污染的一个潜在内源。该区域不宜开展清淤工程,因此采用Phoslock[®]原位修复法对底泥进行治理。

1.2 材料

上覆水:用有机玻璃采样器采集上覆水,运回实验室,测试不同形态磷的质量浓度,包括TP、溶解性总磷(TDP)、溶解性正磷(SRP)等。

沉积物:用深水表层沉积物采样器采集表层10 cm以内的沉积物,装入密封塑料袋中,运回实验室后搅匀、自然风干、研磨、过筛,置于干燥器中保存待用。全磷的测定采用氯化亚锡还原光度法,底泥磷的分形态方法采用Hupfer改进的Psenner法^[5]。

水体和底泥的部分指标参数见表1。

表1 研究区水体和底泥的部分指标参数

时间	上覆水体			底泥
	$\rho(\text{SRP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TDP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TP})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$w(\text{TP})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
2009年5月— 2010年4月	0.205 ~ 2.090	0.378 ~ 2.215	0.565 ~ 2.438	1 615 ~ 2 248
2009年8月 (室内试验)	1.024	1.179	1.321	2 044

原位修复材料:为有效抑制富营养化水体中磷的解吸,引进澳大利亚科工委(CSIRO)研发的专利产品——Phoslock[®],该产品的主要成分为膨润土与稀土镧,即经过镧改性的膨润土,主要是通过其中的镧与已经交换而附着在土壤中的PO₄³⁻发生化学和吸附反应,从而形成一种非常稳定的磷酸镧^[4],可以称得上是富营养化水体水华治理中的“中草药”。其反应式为



1.3 试验设计方法及

1.3.1 沉积物磷的形态分析

由于磷是绝大多数富营养化水体生态系统的限制因子,同时底泥中不同形态磷的生物有效性有所不同,对水体富营养化过程的影响也不同,磷的总量分析不足以反映其生物可利用性,不能有效预测其潜在的供磷能力,磷的赋存形态是一个评价沉积物内负荷的重要参数,因此应对底泥中磷的赋予形态及其含量进行研究。

本次研究采用的是Hupfer改进的Psenner连续提取法将沉积物中的磷分为:可交换态磷(NH₄Cl-P)、可还原态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)、

钙结合态磷 (HCl-P) 和闭蓄态磷 (Res-P)。沉积物中的活性磷 (生物可利用磷, BAP) 包括 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 NaOH-P , 其中 BD-P 和 NaOH-P 在厌氧和碱性条件下的溶解、迁移是沉积物释磷的重要机制^[6]。

称取风干底泥 1.0 g, 加入 50 mL 浸提剂, 振荡、离心、抽滤, 采用钼锑抗比色法测定浸提液中 SRP 和 TDP, 其提取过程如图 1 所示。非活性磷 (NRP) 为 TDP 与 SRP 的差值。

1.3.2 静态模拟试验

鉴于水体底泥中磷的解吸主要受 DO、pH 值、上覆水中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 初始质量浓度等外界环境因素的影响, 对 Phoslock® 在高温、厌氧及碱性等环境下能否有效抑制底泥中有效磷的解吸进行试验研究及相关的比对分析。

水温 25℃ 条件下, 对试验体系 (15 000 mL 沉积物-上覆水混合物, 其中泥水比为 1 : 4) 分别进行好氧/厌氧 (上覆水通入空气模拟好氧环境, 充入氮气除氧来模拟厌氧水体环境)、中性/碱性 (用 1 mol/L HCl 和 1 mol/L NaOH 调节上覆水初始 pH, 使其分别为 7.0、9.0)、上覆水不同 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度 (1.0 mg/L、0.05 mg/L) 环境下单因子与多因子作用下的释磷模拟研究。

1.3.3 动态模拟试验

在 100 mL 具塞离心管中分别加入底泥样品 5 g, 上覆水 50 mL, 按不同用量 (0.5 kg/m² 和 0.8 kg/m²) 分别加入 Phoslock®, 在恒温振荡器上 (25±1)℃ 以 200 r/min 转速振荡, 4 500 r/min 转速离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 测定样品的 SRP 后, 将底泥自然风干, 测定底泥的 TP 并对其形态进行划分。考察在外力扰动下的好氧/厌氧、中性/碱性、上覆水不同 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度等条件 (同静态模拟试验, 试

验方案描述详见表 2) 下, 富营养化水体在 Phoslock® 修复前后底泥中磷形态的转化。

表 2 动态模拟试验的设计方案

试验分组	$\rho(\text{DO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	Phoslock® 用量/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\rho_{\text{上}}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
原始水体 (比对)	3.5	7.9	0	1.00
治理组 A	7~8	7.0	0.5	1.00
治理组 B	0~1	7.0	0.5	1.00
治理组 C	0~1	9.0	0.8	1.00
治理组 D	0~1	9.0	0.8	0.05
治理组 E	0~1	9.0	0.5	0.05

1.3.4 现场示范工程

根据室内模拟试验的阶段性成果, 于 2010 年 3 月对示范区水体进行 Phoslock® 底泥原位修复, 并监测、分析水体和底泥的后续相关参数。

2 结果和讨论

2.1 研究区表层沉积物磷形态分析

底泥磷的形态分析试验显示, 研究区沉积物中各形态磷的含量由大到小的顺序为: NaOH-P 、HCl-P、Res-P、BD-P、 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ (图 2), 沉积物中占主要形态的是生物可利用磷 ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 NaOH-P 之和), 占 TP 的 53%。大量研究^[7-8] 表明, 在外界环境发生改变时, 具有生物活性的内源性磷将大量解吸 (“活化”) 进入上覆水体中, 成为蓝藻暴发的主要诱因, 较高的温度 (15℃ 以上)、碱性条件 (pH>8.0) 以及厌氧等环境条件会促进底泥磷的释放。由此可见, 研究区底泥 TP 中有约一半以上的磷是易释放而可被生物利用的, 这部分磷的生态风险性大, 对该内源污染应引起高度重视。

2.2 控制前后的释磷分析

2.2.1 修复前的释磷分析

底泥中磷的溶出率计算如式 (2) :

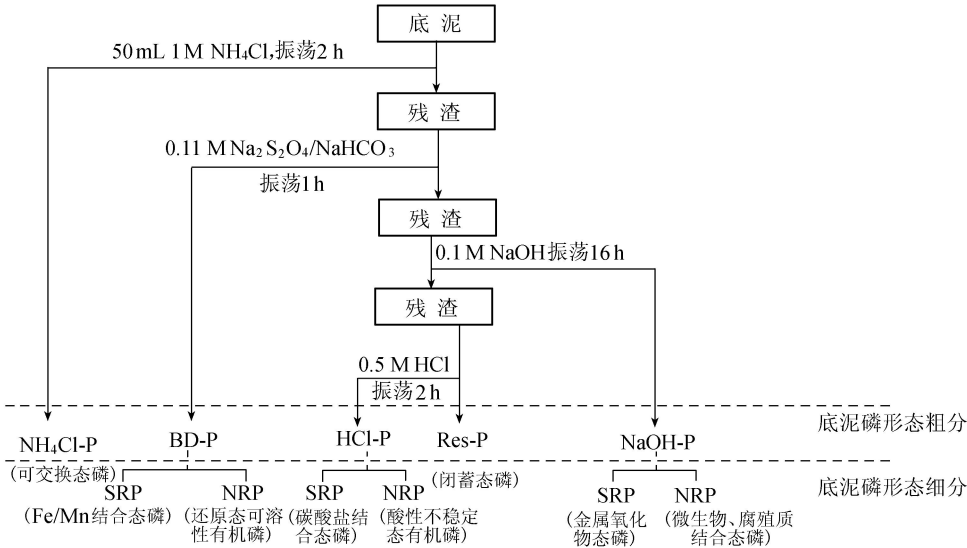


图 1 沉积物磷连续提取方法

表 3 原位修复前后底泥磷的释放速率比较

(静态模拟试验)

编号	$\rho(\text{DO})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	底泥 P 释放速率/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
CK1	0 ~ 1	9.0	0.05	10.67
CK1'	7 ~ 8	9.0	0.05	5.56
原位修复 1	0 ~ 1	9.0	0.05	-0.35 *
CK2	0 ~ 1	7.0	0.05	2.85
CK2'	7 ~ 8	7.0	0.05	0.95
原位修复 2	0 ~ 1	7.0	0.05	-0.50 *
CK3	0 ~ 1	9.0	1.00	5.88
CK3'	7 ~ 8	7.0	1.00	-4.38 *
原位修复 3	0 ~ 1	9.0	1.00	-8.20 *

* 注:底泥中释放速率中的“-”号表示底泥/Phoslock®对水体中磷的吸附。

是好氧条件下的 3.00 倍(CK2 & CK2');当 pH=9.0 时,厌氧状态下的磷释放速率为 10.67 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,是好氧条件下的 1.92 倍(CK1 & CK1')。

大量研究^[9-10]认为,DO 对底泥磷释放的影响主要是与底泥中的铁、锰元素有关(铁、锰元素存在可变化合价),即与底泥中的 BD-P 有关。水中 DO 的改变会引起底泥氧化还原电位的改变,当 DO 浓度降低时,固态的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 易变成溶解态的 Fe^{2+} ,原先被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附的磷就会被释放出来,同时被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 包裹的铁结合态磷就会暴露出来,磷会进一步释放。即当 DO 浓度降低时,铁、锰被还原,使得 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 解吸至间隙水中,进而影响泥水界面的磷交换过程,导致上覆水体中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度升高。随着 DO 浓度的增加, Fe^{2+} 会变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,甚至可能变成 Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 会吸附水体中的磷, Fe^{3+} 会和水体中 PO_4^{3-} 结合产生沉淀,重新以铁磷的形式固化入底泥中,使得好氧状态下底泥对磷的释放作用减弱。

对于自然界中的富营养化水体而言,底质所释放的磷主要为 SRP,是水生生物最易吸收的形式,这样就为水生生物(包括藻类)的增殖提供了营养盐,加速其生长繁殖的速度;藻类的大面积暴发以及死亡后的有机质分解、腐烂将消耗水中大量的 DO,水-土界面呈厌氧状态,这种环境反过来加速底质 BD-P 的释放,形成恶性循环,BD-P 此时的解吸率达到峰值^[11]。

即使对上覆水体复氧,使其处于好氧状态,但沉积物依然会呈现厌氧^[12]。也就是说,在上覆水体为好氧状态下,底泥也会发生磷释放,只是释放速度和释放量要比其在厌氧状态下小得多。

2.2.1.2 pH 的影响

图 3 和表 3 显示,在上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 0.05 mg/L 的情况下,当 pH=7.0 时,曝气条件下底泥磷的释放量较小(CK2'),达到静态平衡时底泥磷

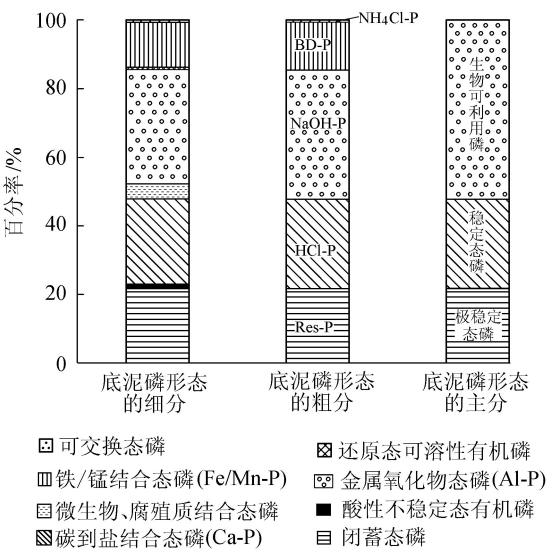


图 2 研究区底泥中磷形态百分率

$$R = r/At \quad (2)$$

其中 $r = V(\rho_n - \rho_0) + \sum_{j=1}^n U(\rho_{j-1} - \rho_a)$
式中: R 为溶出速率, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; r 为溶出量, mg ;
 A 为面积, m^2 ; t 为溶出时间, d ; V 为上覆水体积, L ;
 n 为取水样的次数; ρ_n 为第 n 次取水时上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度, mg/L ; ρ_0 为上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 初始质量浓度, mg/L ; U 为每次的取水量, L ; ρ_{j-1} 为第 $j-1$ 次取水时的上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度, $j=1, 2, \dots, n$, mg/L ; ρ_a 为添加水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度, mg/L 。

底泥中磷的吸附与解吸是一个多因素综合作用的复杂动态过程,本文中笔者主要讨论在不同 DO、pH 值、上覆水的初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度等外界环境因素的影响下,原位修复前后底泥释磷情况(如图 3、表 3,其中图 3 中分组方案的各参数描述详见表 3)。

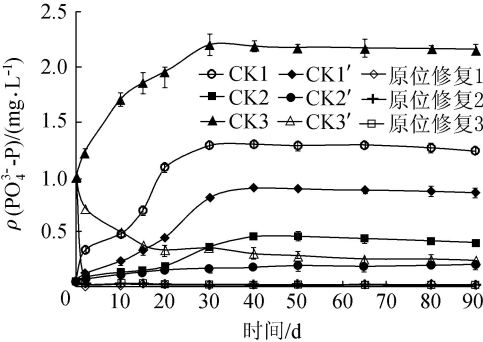


图 3 不同方案下 Phoslock®对底泥磷解吸、抑磷的影响

2.2.1.1 DO 的影响

由图 3 和表 3 可见,厌氧状态下底泥中的磷会很快解吸出来,且随着模拟试验时间的延长,上覆水的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度会逐渐增加,基本于 30 ~ 40 d 达到平衡;经计算得到,达到静态平衡时,在 pH=7.0 的条件下,厌氧状态下的磷释放速率为 2.85 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,

的释放速率为 $0.95 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 而当 $\text{pH}=9.0$ 时, 虽然同样是在曝气条件下, 底泥中的磷却得到大量释放 (CK1'), 静态平衡时底泥磷的释放速率为 $5.56 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 是 $\text{pH}=7.0$ 时的 5.85 倍。由此可见, 对于高 pH 值的富营养化水体, 进行曝气无法控制底泥磷的释放, 该结论与林建伟等^[13]的试验研究一致。

对于厌氧水体, pH 的影响也相当明显: $\text{pH}=7.0$ (CK2) 时底泥磷的释放速率为 $\text{pH}=9.0$ (CK1) 时的 26.7%。

在碱性、厌氧状态下, 达到静态平衡时底泥中磷的释放速率为 $10.67 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而在中性、好氧情况下, 底泥磷的释放速率为 $0.95 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 仅为碱性、厌氧情况下的 8.9%。

同时, 静态模拟试验结果显示, 厌氧和中性情况下的底泥释磷速率 ($2.85 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 小于碱性和好氧时的释磷速率 ($5.56 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), 该结果与研究区底泥中 NaOH-P 含量大于 BD-P 含量相吻合。

研究^[14]表明, pH 值对沉积物释磷有重要影响—— pH 值在中性左右释磷量最小, 升高或降低 pH 值时释磷量均会倍增。当水体的 pH 值为 7.0 左右时, Al^{3+} 会水解形成胶体状 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 它具有很大的比表面积, 能够强烈地吸附水相中的 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 降低了水体磷的有效性。在碱性条件下, 一方面, 底泥中的可变电荷胶体的表面会带上负电荷, 降低了对水体中 HPO_4^{2-} 的吸附性; 另一方面, 水体中 OH^- 能与铁结合态磷和铝结合态磷中的 H_2PO_4^- 发生交换, 加大了磷向上覆水释放的速率。

长期的水质监测数据表明, 水华发生时, 水体的 pH 值显著上升, 甚至会达到 9.5 以上。 pH 在 7.0 左右时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体具有巨大比表面积, 可以强烈吸附正磷酸盐。虽然铝的价态不受氧化还原电位的影响, 但 pH 值增大到 8.0 后, 铝磷就会大量解吸, 主要是因为此时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 由胶体转变成沉淀物, 不再具有吸附性, 因此会导致沉积物中铝磷的大量解吸。

综上所述, pH 值对沉积物磷释放的影响主要是 pH 值影响 Fe 、 Al 、 Ca 等元素与磷的结合状态。在高 pH 值条件下, 促进 NaOH-P (主要是铝的氧化物和水化物结合的磷, 以及部分铁、锰结合态的磷) 的释放^[15]。

2.2.1.3 上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度的影响

图 3 中的 CK2' 和 CK3' 是 $\text{pH}=7.0$ 、曝气状态、上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 不同初始质量浓度 (0.05 mg/L 和 1.00 mg/L) 条件下, 底泥对磷的吸附/解吸情况。从图 3 中可见, 曝气状态下, 当上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓

度较高时 (CK3'), 底泥对磷有吸附作用, 即底泥是污染源的“汇”, 会发生“吸磷”现象, 从而使上覆水体的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度逐渐降低, 到第 40 d 时, 底泥磷的释放速率为 $-4.38 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 上覆水磷的去除率达 70%; 而在同样的外界环境因子作用下, 上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度较低时 (CK2'), 虽然底泥中磷的释放速率较低 ($0.95 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$), 但仍呈“解吸”状态, 底泥由“污染汇”转变为“污染源”, 上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度逐渐升高, 到第 40 天时, 由初始时的 0.05 mg/L 升高到 0.17 mg/L 。

而在 $\text{pH}=9.0$ 、厌氧状态下, 无论上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 初始质量浓度的大小如何 (CK1 和 CK3), 底泥中的磷均呈现解吸状态, 上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度逐渐升高, 上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 0.05 mg/L 时, 底泥磷的释放速率 ($10.67 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 是上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度为 1.00 mg/L 时 ($5.88 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 的 1.8 倍。因此, 可以认为, 在高 pH 值耦合厌氧的条件下, 底泥将成为污染源。

底泥中 TP 的含量与上覆水中磷的浓度关系密切, 经常同底泥进行物质和能量的交换, 但是底泥向湖泊的释磷过程并不是无条件进行的, 而是受到上覆水中磷浓度的限制。研究发现, 只有当上覆水磷浓度低于底泥磷释放临界浓度值时, 底泥中的磷才会释放; 底泥磷释放临界浓度值与底泥磷含量呈正相关关系, 底泥磷含量越高, 临界浓度值越大; 上覆水磷浓度越高, 底泥释磷量越低; 当湖水中磷浓度高于底质磷释放临界浓度时, 总的表现是以沉积为主。总之, 磷的释放与底泥和上覆水之间的浓度差有关, 浓度差越大, 底泥释磷越快。因此, 在外源性磷得到有效控制的情况下, 内源磷解吸的问题就开始凸显, 这与本试验中上覆水较低 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度下底泥磷的解吸结论一致。

2.2.2 修复后的抑磷分析

由上述影响底泥解吸的环境因素分析可以看到, 在厌氧条件下, 底泥中的 BD-P 大量解吸; 而在 $\text{pH}>8$ 的碱性环境中, NaOH-P 则会大量解吸; 上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度较低时, 底泥中的磷也会解吸。但当应用 Phoslock[®] 进行原位修复 (Phoslock[®] 推荐用量为 $0.5 \sim 0.8 \text{ kg}/\text{m}^2$ ^[16]) 后, 在厌氧、碱性水体 ($\text{pH}=9.0$) 中的底泥磷释放速率均呈现负值 (图 3、表 3), 说明 Phoslock[®] 对水体中的磷为吸附状态, 抑制了底泥磷的解吸。

另外, 底泥原位修复的效果可以通过对磷释放的抑制率 (η) 来表示, 计算时式 (3) 根据修复后和空白对比试验两者上覆水中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度比较

表 4 Phoslock® 原位修复试验前后对水体的抑磷率比较 (静态模拟试验)

时间/d	原位修复 1			原位修复 2			原位修复 3		
	$\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		抑磷率/%	$\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		抑磷率/%	$\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		抑磷率/%
	空白	修复后		空白	修复后		空白	修复后	
2	0.33	0.016	95.2	0.090	0.012	86.3	1.329	0.033	97.5
10	0.48	0.020	95.8	0.128	0.029	77.6	2.187	0.028	98.7
15	0.69	0.029	95.8	0.145	0.020	86.2	2.530	0.025	99.0
20	1.08	0.028	97.4	0.181	0.016	91.1	2.763	0.020	99.3
30	1.28	0.020	98.4	0.360	0.012	96.7	2.999	0.016	99.5
40	1.29	0.025	98.1	0.456	0.012	97.4	3.075	0.016	99.5
50	1.28	0.025	98.5	0.456	0.016	96.5	3.123	0.016	99.5
65	1.29	0.028	97.8	0.435	0.012	97.2	3.124	0.020	99.4
80	1.26	0.020	98.4	0.410	0.016	96.1	3.126	0.016	99.5
90	1.24	0.020	98.4	0.400	0.012	97.0	3.130	0.016	99.5

而得。

$$\eta = \frac{\rho'_0 - \rho_m}{\rho'_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中： η 为对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的抑制率，%； ρ'_0 为空白试验中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 最终质量浓度， mg/L ； ρ_m 为底泥修复试验中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 最终质量浓度， mg/L 。

Phoslock® 原位修复试验前后对水体的抑磷率比较(表 4)结果显示,治理后的上覆水体 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度下降迅速,且在达到静态平衡时,都被控制在很低的水平(0.02 mg/L 左右),Phoslock® 的抑磷率均在 97.4% 以上,其中,厌氧、 $\text{pH}=9.0$ 、 $\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})=1.0\text{ mg/L}$ 条件下的抑磷率高达 99.5%,充分说明其有效性。原因分析如下: $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 在间隙水与上覆水进行动态交换时由于浓度差而释放到水体中的磷,BD-P 在厌氧状态下解吸出的磷,以及 NaOH-P 在高 pH 值的情况下解吸出的磷都将被 Phoslock® 中的有效成分“镧”重新结合,由活性磷转变为稳定态磷,吸附稳定于底泥中,从而达到抑磷目的。

2.3 修复前后底泥磷形态的转变分析

通过底泥原位修复的方法,将沉积物中的生物可利用磷转化为难被解吸的稳定态磷,从而达到减少内源磷污染的目的。

原位修复后,底泥中的 BAP 转化为稳定态磷的

比率可按式(4)进行计算:

$$r_p = \frac{w_b - w_a}{w_b} \times 100\% \tag{4}$$

式中： r_p 为底泥中磷的固化率，%； w_b 为治理前底泥(空白试验)中 BAP 的质量比， mg/kg ； w_a 为原位修复后底泥中 BAP 的质量比， mg/kg 。

在此基础上进行的动态模拟试验,其结果(图 4)则验证了:采用 Phoslock® 对富营养化水体进行治理后,不仅上覆水体中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度均迅速下降至一个很低的水平($\rho<0.02\text{ mg/L}$),而且随着时间的推移,底泥中的 BAP 所占比例逐渐减小而转化为稳定态的磷,即使在极端恶劣的环境下(厌氧、高 pH 值、外力扰动等)亦如此。分析动态模拟试验得出的相关图表,可以看出:在不同环境因子下,经过 Phoslock® 的治理,底泥中的 TP 变化幅度很小,而各个形态磷的含量和比率的变化相当明显:构成 BAP 的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 NaOH-P 的比率都有不同程度的下降,同时稳定态的 HCl-P 比率则有相应的上升,极稳定态的闭蓄磷在此期间基本保持恒定。以原位修复时间为 1 年的数据为例,与空白组(原始底泥)相比较,治理组 A(好氧、 $\text{pH}=7.0$ 、 $\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})=1.0\text{ mg/L}$ 、Phoslock® 用量:0.5 kg/m^2)的底泥磷固化率为 58.4%,其中, $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 和 NaOH-P 的含量分别减少 73.0%、64.0% 和 56.1%,

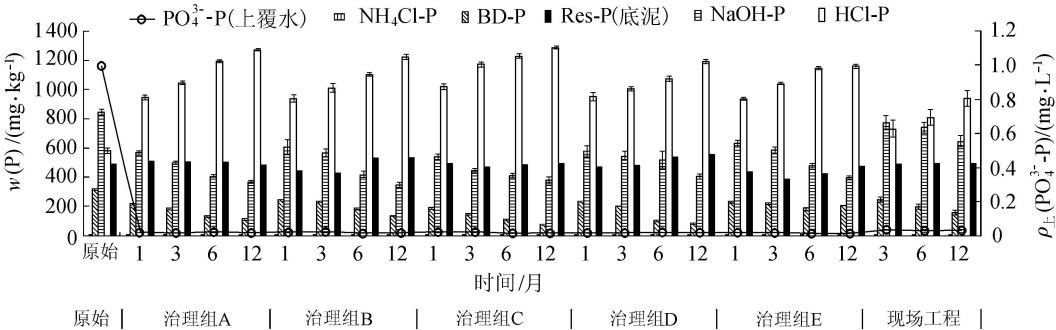


图 4 不同情况下,Phoslock® 对水体中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和底泥磷形态的转化 (动态试验+现场工程)

而 HCl-P 的含量则升高了 1.2 倍;当外界环境由好氧转变为厌氧状态(治理组 B)时,虽然此时 BD-P 易被解吸,但上覆水没有出现 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度升高的情况,反而 BD-P 的含量下降了 57.3%,稍低于治理组 A;当 pH 由 7.0 升高至 9.0(治理组 C)时,未治理底泥 NaOH-P 易于释放,将 Phoslock® 的用量提高至 0.8 kg/m^2 ,底泥磷的固化率上升为 60.7%,在此基础上,将初始上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度由 1.0 mg/L 减小为 0.05 mg/L (治理组 D),磷的固化率也能达到 57.6%;而当把 Phoslock® 的用量重新降至 0.5 kg/m^2 时,虽然底泥磷的固化率降低到 48.0%,但是仍然有将近 50% 的 BAP 被惰性化,使内源磷的解吸得到了很大程度的抑制。

现场示范工程的水质跟踪监测结果显示: Phoslock® 投放后 7 d,水体感官状况比治理前有了很大改善,透明度显著提升;水体中 SRP 水质指标浓度降低 97% 以上,TP 降低 50%,COD 降低 45%,Chl-a 下降 51%,TN 降低 25%,透明度提高 90%;投放 3 个月,上覆水体中的 SRP 降低 96.5%,底泥磷的固化率达 12.7%,此后,经过连续治理,在 6 个月和 12 个月时,底泥磷的固化率分别为 19.5% 和 31.0%;进一步验证了室内试验的结论和 Phoslock® 的有效性。

3 结 论

a. 环境因素对底泥磷解吸的影响较大:底泥中的磷在水体为厌氧和好氧条件下均会释放,只是在好氧状态下的释放速率和释放量比厌氧条件下要小,前者为后者的 30% ~ 50%;而当水体呈碱性(pH = 9.0)时,即使在曝气条件下,静态平衡时底泥磷的释放速率仍为中性(pH = 7.0)时的 5.85 倍,可见对于高 pH 值的富营养化水体,进行曝气无法控制底泥磷的释放;中性、好氧情况下底泥磷的释放速率仅为碱性、厌氧情况下的 8.9%,而夏季蓝藻暴发时水体恰恰呈现碱性和厌氧状态,此时底泥磷的解吸应引起关注。

b. 曝气状态下,当上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度较高时,底泥对磷有吸附作用,是污染源的汇,会发生吸磷现象,从而使上覆水体的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度逐渐降低;而在同样的外界环境因子作用下,当上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度较低时,虽然底泥中磷的释放速率较低,但仍呈解吸状态,底泥由污染汇转变为污染源,上覆水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度逐渐升高。但是,在 pH = 9.0、厌氧状态下,无论上覆水初始 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度大小如何,底泥中的磷均呈解吸状态。因此,在高 pH 耦合厌氧的条件下,底泥是污染源。

c. 经 Phoslock® 治理后,水体的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度都被控制在很低的水平(0.02 mg/L 左右),其抑磷率均在 97.4% 以上,其中,对厌氧、pH = 9.0、 $\rho_{\pm}(\text{PO}_4^{3-}\text{-P}) = 1.0\text{ mg/L}$ 条件下的抑磷率高达 99.5% (蓝藻水华时,水体会呈现厌氧和碱性状态);同时,随着时间的推移,底泥中的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、BD-P 及 NaOH-P 在环境因子变化时解吸出的磷都将被 Phoslock® 中的有效成分——“镧”重新结合,由活性磷转变为稳定态磷,吸附稳定于底泥中,使底泥中的 BAP 所占比例逐渐减小而稳定态磷含量增加,从而达到抑制磷解吸的目的。

d. 室内模拟试验及现场示范工程的结果均显示,Phoslock® 对上覆水体中磷的去除是迅速持久的,在抑制底泥释磷方面是长期有效的,而且能持续将底泥中的生物活性磷转化为稳定态磷,即使在厌氧、高 pH、扰动的水体中也能持续发挥效用,有效控制富营养化水体水华的发生,从根本上达到修复底泥的目的。Phoslock® 用量为 $0.5\text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 时,经连续治理,富营养化水体底泥磷的固化率在 3 个月、6 个月和 12 个月时分别为 12.7%、19.5% 和 31.0%。

参考文献:

[1] OECD. Eutrophication of waters: monitoring, assessment and control [M]. Paris: OECD Publications, 1982: 154.

[2] GARDOLINSKI P C F C, WORSFOLD P J, MCKELVIE I D. Seawater induced release and transformation of organic and inorganic phosphorus from river sediments [J]. Water Res, 2004, 38(3): 688-692.

[3] HART B, ROBERTS S, JAMES R, et al. Use of active barriers to reduce eutrophication problems in urban lakes [J]. Water Sci Technol, 2003, 47(7/8): 157-163.

[4] HAGHSERESHT F, WANG S B, DO D D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters [J]. Applied Clay Science, 2009, 46(4): 369-375.

[5] HUPFER M, GACHTER R, GIOVANOLI R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis [J]. Aquatic Sciences, 1995, 57(4): 305-324.

[6] BOSTRÖB, PERSSON G, BROBERG B. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems [J]. Hydrobiologia, 1988, 170(1): 133-155.

[7] 汪家权, 孙亚敏, 钱家忠, 等. 巢湖底泥磷的释放模拟试验研究 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 738-742. (WANG Jiaquan, SUN Yamin, QIAN Jiazhong, et al. Simulated study on phosphorus release of Chao Lake sediment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22

(6):738-742. (in Chinese))

[8] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. Water Res,2000,34(7):2037-2042.

[9] KLEEBERG A,GRUENBERG B. Phosphorus mobility in sediments of acid mining lakes, Lusatia, Germany [J]. Ecological Engineering,2005,24(1/2):89-100.

[10] 高丽,周健民. 磷在富营养化湖泊沉积物:水界面的循环[J]. 土壤通报,2004,35(4):512-515. (GAO Li, ZHOU Jianmin. Phosphorus cycle between sediments and water in eutrophic lakes [J]. Chinese Journal of Soil Science,2004,35(4):512-515. (in Chinese))

[11] 隋少峰,罗启芳. 武汉东湖底泥释磷特点[J]. 环境科学,2001,22(1):102-104. (SUI Shaofeng, LUO Qifang. Release character of phosphorus from the sediments of East Lake, Wuhan [J]. Environmental Science,2001,22(1):102-104. (in Chinese))

[12] RENÉ G, BERNHARD W. Ten years of artificial mixing and oxygenation; no effect on the internal phosphorus loading of two Eutrophic lakes [J]. Environ Sci Technol, 1998,32(23):3659-3665.

[13] 林建伟,朱志良,赵建夫. 曝气复氧对富营养化水体底泥氮磷释放的影响[J]. 生态环境,2005,14(6):812-

(上接第9页)

[17] 刘贤赵,李嘉竹,宿庆,等. 基于集中度与集中期的径流年内分配研究[J]. 地理科学,2007(6):791-795. (LIU Xianzhao, LI Jiazhu, SU Qing, et al. Interannual runoff distribution based on degree and time of concentration for rivers [J]. Scientia Geographica Sinica, 2007(6):791-795. (in Chinese))

[18] 王兆礼,陈晓宏,杨涛. 东江流域径流序列年内分配特征研究 [J]. 人民黄河,2011,33(2):37-39. WANG Zhaoli, CHEN Xiaohong, YANG Tao. Study on characters of interannual runoff distribution in Dongjiang River area [J]. Yellow River,2011,33(2):37-39. (in Chinese))

[19] 王钦德,冯锁江. 关于 Spearman 系数计算公式的论证及应用[J]. 山西农业大学学报,1993,13(1):30-33. (WANG Qinde, FENG Suojiang. The demonstration and application about calculating formula of Spearman codfficient [J]. Journal of Shanxi Agricultural University, 1993,13(1):30-33. (in Chinese))

[20] 黄镇国. 广东海平面变化及其影响与对策 [M]. 广州:广东科技出版社. 2000.

[21] 孔兰,陈晓宏,陈栋为,等. 珠江三角洲水位演变分析 [J]. 生态环境学报,2010,19(11):2642-2646. (KONG Lan, CHEN Xiaohong, CHEN Dongwei, et al. Analysis on evolution of water level in Pearl River delta, China [J]. Ecology and Environmental Sciences,2010,19(11):2642-2646. (in Chinese))

[22] 孔兰,陈晓宏,张强,等. 海平面上升对珠江口水位影响的分析 [J]. 生态环境学报,2010,19(2):390-393.

815. (LIN Jianwei, ZHU Zhiliang, ZHAO Jianfu. Effect of aeration on release of nitrogen and phosphorus from sediments in eutrophic waterbody [J]. Ecology and Environment,2005,14(6):812-815. (in Chinese))

[14] 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 [J]. 环境化学. 1996,15(1):15-19. (WANG Xiaorong, HUA Zhaozhe, XU Ling, et al. The effect of the environmental conditions on phosphorus release in lake sediments [J]. Environmental Chemistry, 1996,15(1):15-19. (in Chinese))

[15] 金相灿,王圣瑞,庞燕. 太湖沉积物磷形态及 pH 对磷释放的影响 [J]. 中国环境科学,2004(6):707-711. (JIN Xiangcan, WANG Shengrui, PANG Yan. The influence of phosphorus forms and pH on release of phosphorus from sediments in Taihu Lake [J]. China Environmental Science, 2004(6):707-711. (in Chinese))

[16] LIU B, LIU X G, YANG J, et al. Research and application of in-situ control technology for sediment rehabilitation in eutrophic water bodies [J]. Water Sci Technol, 2012,65(7):1190-1199.

(收稿日期:2012-07-15 编辑:徐 娟)

(KONG Lan, CHEN Xiaohong, ZHANG Qiang, et al. Impacts of rising sea level on water level changes along the Pearl River Estuary, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010,19(2):390-393. (in Chinese))

(收稿日期:2012-05-30 编辑:彭桃英)

• 简讯 •

水利部、国家能源局联合印发
《大中型水利枢纽和水电工程
移民统计管理暂行办法》

近日,水利部、国家能源局以水移[2013]84号文件联合印发了《大中型水利枢纽和水电工程移民统计管理暂行办法》(以下简称《统计办法》),自印发之日起施行。

《统计办法》是《大中型水利水电工程建设征地补偿和移民安置条例》(国务院令第471号)的配套法规之一。移民统计工作是移民管理的一项重要基础性工作,是掌握移民安置和后期扶持情况、了解库区和移民安置区经济社会发展情况的重要途径。该办法的颁布实施,将进一步加强全国大中型水利枢纽和水电工程的移民统计管理工作,规范移民统计机构、统计调查、统计工作质量控制与管理,既有利于建立健全移民统计工作机制,落实有关各方统计工作责任,又能提高统计工作效率,确保移民统计工作质量,对进一步提高水利水电工程移民管理水平具有重要的现实意义。

(本刊编辑部供稿)