

不同溶解氧水平下湖泊底泥-水界面磷交换影响因素分析^{*}

龚春生^{1,2}, 范成新³

(1: 广东省环境科学研究院, 广州 510045)

(2: 清华大学深圳研究生院环境工程与管理研究中心, 深圳 518055)

(3: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

摘要: 在实验室控制条件下, 研究了玄武湖底泥在饱和溶解氧、75%、50%、25%、0% 溶解氧水平下泥-水界面磷交换, 探讨了溶解氧对泥-水界面磷交换的影响途径。结果表明:(1) 上覆水溶解氧与玄武湖底泥溶解性磷酸盐、溶解性总磷释放速率呈开口向上的抛物线关系;(2) 上覆水溶解氧水平可以决定磷在泥-水界面交换中的转换方向, 而且还影响间隙水中溶解氧扩散深度, 25%、50%、75% 和饱和溶解氧水平下溶解氧最大扩散深度分别为 0.974cm、1.377cm、1.687cm 和 1.948cm, 溶解氧在间隙水中最大扩散深度影响泥-水界面的磷交换;(3) 溶解氧可通过影响泥-水界面处电位、藻类聚磷作用以及 pH 值来影响泥-水界面的磷交换。

关键词: 溶解氧; 底泥; 磷交换; 玄武湖

Effect factors analysis of phosphorus exchange across lake sediment-water interface under different dissolved oxygen concentration

GONG Chunsheng^{1,2} & FAN Chengxin³

(1: Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, P. R. China)

(2: Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, P. R. China)

(3: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China)

Abstract: The exchange of phosphorus across sediment-water interface of Lake Xuanwu under static state was studied in laboratory, and effect factors of phosphorus exchange across sediment-water interface were carried out under 100%, 75%, 50%, 25% and 0% saturation dissolved oxygen concentration. The results showed that the relationship between dissolved total phosphorus and dissolved phosphorus release rate from sediment with dissolved oxygen concentration in overlay water was parabola. The direction of phosphorus exchange across sediment-water interface was decided by the dissolved oxygen. The maximum pervasion depth in pore water under different dissolved oxygen concentration influenced the phosphorus exchange amounts across sediment-water interface. Dissolved oxygen affect directly the electric potentials and algae absorbing phosphorus and pH value, then influenced the phosphorus exchange across sediment-water interface.

Keywords: Dissolved oxygen; sediment; phosphorus exchange; Lake Xuanwu

随着经济的发展,城市浅水湖泊富营养化越来越严重。一般而言磷是绝大多数富营养化湖泊中生物的限制性营养元素。在外源性磷得到有效控制的情况下,内源释放将成为水体富营养化生源要素——磷的重要来源。国内外很多学者对底泥磷释放作了大量的研究,水体溶解氧含量是影响泥-水界面物质迁移行为的重要因素已逐渐被人们认识^[1-3],但定量研究水体溶解氧含量与底泥磷释放关系以及溶解氧对泥-水界面磷交换影响途径和作用方式则鲜有报道。为此选取具有典型代表性的城市小型浅水湖泊——南京玄武湖,通

* 国家自然科学基金项目(40730528)和国家水体污染防治与治理科技重大专项项目(2008ZX07103-003)联合资助。
2009-04-15 收稿; 2009-08-28 收修改稿。龚春生,男,1974 年生,博士,工程师; E-mail:gongchunsheng@163.com.

过溶解氧对泥-水界面磷交换的影响途径分析,研究溶解氧在泥-水界面磷交换过程中的作用,从而为城市浅水湖泊底泥磷释放控制方案的实施提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集和分析

玄武湖位于南京老城区东北部,由北湖、东南湖及西南湖三块组成. 湖泊中底泥较厚,根据湖底底泥分布,在西南湖区($32^{\circ}04'8.0''N, 118^{\circ}47'32.3''E$)附近采用6根 $\phi62mm \times 1000mm$ 有机玻璃管进行底泥柱状样采集,垂直取样深度在25cm以上,同步采集表层水样以进行底泥理化分析与不同溶解氧水平的底泥释磷实验. 用作理化分析的底泥样品采集后立即现场切割分层(每2cm取一层样),包装并测定pH和氧化-还原电位(Eh),之后将底泥带回实验室置于阴暗处风干,按四分法采样研磨并过100目筛以进行底泥的理化分析. 测定底泥含水率为70%~89%,孔隙率为75%~85%,pH值为7.56~8.26,Eh值在-216至-168之间,烧失率为7.48%~12.29%,TP浓度为1.58~2.37mg/g. 底泥中磷形态分析结果表明:玄武湖底泥无机磷的含量最高,约占总磷的74%. 在无机磷中闭蓄态的磷酸铁盐占总磷的42%,钙结合态磷占总磷的20%,还原态可溶性磷酸盐占总磷的9%,有机磷占总磷的26%,其他形态的磷含量则很少.

1.2 实验方法

样品采集后在室内将柱状样中上层水用虹吸法抽去,沿壁缓缓加入(不扰动底泥表层)1.0L预先用0.45μm滤膜过滤好的原样点水样,柱样顶部封闭,曝气头伸入水面下10cm,缺氧条件采用通入高纯氮气(纯度为99.99%)模拟;好氧条件采用微型充气泵模拟,模拟顺序为:100%、75%、50%、25%、0%饱和溶解氧水平,逸出气体经过装有0.1mol/L稀H₂SO₄的洗气瓶后排出,水域温度设定为15℃. 另外,一根柱样加塞密封同温度释放,作为未曝气的原样对照(DO为5.78mg/L). 每次采样用针筒抽取近底层3cm处水样50ml,分析pH值和氧化-还原电位,再用原过滤水样补充同样体积,水样采集后立即冷冻(-20℃),集中测定溶解性磷酸盐(DP)和溶解性总磷(DTP). 试验装置示意见图1.

磷的释放速率用下式计算^[2]:

$$S_{ij} = |V(C_n - C_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(C_{j-1} - C_a)| / (A \cdot t) \quad (1)$$

其中,V为实验柱中上覆水体积(L);C_n、C₀、C_{j-1}为第n次、初始和j-1次采样时磷浓度(mg/L);C_a为添加水样中的磷浓度(mg/L);V_{j-1}为第j-1次采样体积(L);A为柱样中底泥-水接触面积(m²);t为释放时间(d).

1.3 不同溶氧条件下藻类对底泥-水界面磷交换影响实验

在四个250ml带有橡胶塞的真空抽滤瓶中,投加15g同一采集点的新鲜泥样品,将上述四个样品分成两组,其中一组分别加入150ml磷酸盐浓度为2.000mg/L的湖水(用KH₂PO₄调配,藻类数量为 8.3×10^7 cells/L)和5mmol/L的葡萄糖溶液作为微生物生长的碳源,培养过程中保持连续通氧气,使水体中溶解氧含量保持在6.000mg/L以上,并在其中一个培养瓶中投加HgCl₂以抑制藻类生长. 另外一组分别加入150ml磷酸盐浓度为0.217mg/L的原样湖水(藻类数量为 8.3×10^7 cells/L),培养过程中保持连续通氮气,使水体中溶解氧含量保持在0.07mg/L以下. 并在其中一个也投加HgCl₂和5mmol/L的葡萄糖溶液. 培养瓶用铝箔包好并置于暗处,于20℃下培养12d. 培养过程中,从静置后的培养瓶中每次取10ml水样,取样后补充过滤灭菌湖水于原刻度处,为了避免取样时氧气过多地进入装置中,尽量缩短取样时间并直接用注射器在取样口抽水,然后立即密封. 水样经0.45μm滤膜过滤后,立即冷冻(-20℃),集中测定溶解性总磷.

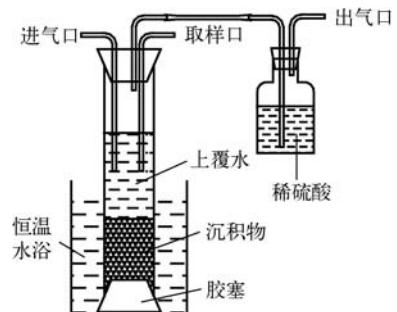


图1 实验装置示意图

Fig. 1 The experiment sketch map

2 结果与讨论

2.1 不同溶解氧水平下底泥-水界面的磷交换

溶解性磷酸盐(DP)和溶解性总磷(DTP)在不同溶解氧条件下底泥-水界面的变化和释放情况表明(图2),底泥磷释放与上覆水中溶解氧含量关系密切。在充分厌氧状态下,无论DP还是DTP都呈明显释放状态,平均释放速率分别达到 $34.052\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $35.051\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,表现明显“源”的性状。25%溶解氧水平表现出与充分厌氧相类似的情况,只不过平均释放速率较充分厌氧小,DP和DTP平均释放速率为 $29.475\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $30.047\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,分别为充分厌氧情况下的88.2%和84.1%。50%溶解氧水平除局部有轻微的吸附外,大部分仍呈释放状态,只不过表现的较为平缓而已,DP和DTP释放速率平均为 $13.176\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $14.687\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,分别为充分厌氧情况下的38.7%和41.9%。溶解氧饱和情况下,DP和DTP呈现截然相反的过程,除初始外,DP表现为吸附,释放速率平均为 $-1.602\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,表现明显“汇”的性状,DTP的释放-吸附过程则随时间呈交替变化,有时为释放,有时为吸附,总体而言仍表现为释放,平均释放速率为 $0.638\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。75%溶解氧水平下DP和DTP的释放表现的较为起伏,但总体为释放,释放速率平均为 $2.463\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $4.517\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,较饱和氧情况下释放强度有所提高。由此可见,充分厌氧和25%溶解氧水平DP和DTP平均释放速率较大,50%、75%、100%溶解氧水平DP和DTP平均释放速率较小,甚至出现DP由75%溶解氧水平下的“源”变为饱和溶解氧下“汇”的现象。

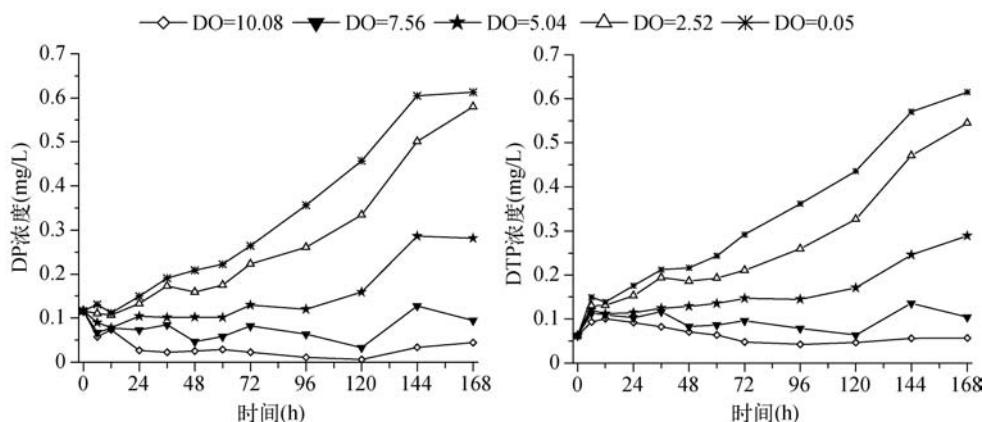


图2 不同溶解氧水平上覆水DP和DTP浓度

Fig. 2 DP and DTP concentration in overlay water under different dissolved oxygen level

通过不同曲线类型对底泥磷释放速率和溶解氧(DO)拟合关系比较可知:DP和DTP释放速率与溶解氧(DO)关系均以二次函数为优^[4]。根据不同溶解氧水平下底泥的释磷情况,将DP、DTP释放速率 R_{DP} 、 R_{DTP} 与溶解氧(DO)进行拟合得到两者的定量关系为:

$$R_{\text{DP}} = 0.070 \times DO^2 - 4.529 \times DO + 37.050, R^2 = 0.970 (0.05 \leq DO \leq 10.08)$$

$$R_{\text{DTP}} = 0.059 \times DO^2 - 4.581 \times DO + 36.245, R^2 = 0.966 (0.05 \leq DO \leq 10.08)$$

由此可见:底泥DP、DTP释放速率与溶解氧(DO)的拟合曲线呈开口向上的抛物线。

2.2 不同溶解氧水平下底泥-水界面磷交换影响因素分析

2.2.1 底泥好氧层对底泥-水界面磷交换影响分析 水体溶解氧含量是影响底泥-水界面氧化-还原状态的重要因素。底泥-水界面氧化层的建立是与水中的溶解氧含量分不开的。底泥好氧层是由上覆水的溶解氧扩散而造成的,因此好氧层的厚度受溶解氧(DO)的扩散深度和底泥的耗氧量(SOD)决定。底泥间隙水中溶解氧浓度可由下式来描述^[5-9]:

$$\frac{\partial [DO]_s}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 [DO]_s}{\partial z^2} + R_{SOD} \quad (2)$$

其中： $[DO]$ 为底泥间隙水中溶解氧的浓度， D_e 为溶解氧在间隙水中的有效扩散系数， R_{SOD} 为底泥的耗氧速率， z 为上覆水溶解氧在底泥间隙水中的扩散深度。假定：(1) 在底泥-水界面处，底泥间隙水中溶解氧和上覆水中溶解氧浓度相同；(2) 上覆水溶解氧在底泥间隙水中的最大扩散深度处 ($z = \delta$)，底泥间隙水中溶解氧的浓度变化率为零。即，当 $z = 0$ 时， $[DO]_s = [DO]$ ；当 $z = \delta$ 时， $\frac{\partial [DO]_s}{\partial t} = 0$ 。平衡时可得：

$$[DO]_s = \frac{R_{SOD}}{2D_e} z^2 - \sqrt{\frac{2R_{SOD}[DO]}{D_e}} z + [DO] \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{2D_e[DO]/R_{SOD}} \quad (4)$$

式中，有效扩散系数 $D_e = \frac{\phi}{\Phi^2} D_0$ ^[8-10]，其中 ϕ 为孔隙度， Φ 为底泥颗粒不规则的弯曲度，弯曲度根据 Boudreau

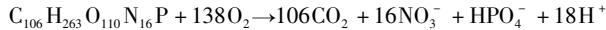
公式计算^[8-10]， $\Phi = \sqrt{1 - \ln(\phi^2)}$ ，根据 Stokes-Einstein 公式得到 D_0 与实验温度 T 的关系^[6,8]：

$$D_{0(T)} = D_{0(20)} \frac{(T + 273)v_{20}}{239v_T}$$

其中： v 为水的粘度系数。 $v_{15} = 0.01178 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $v_{20} = 0.01010 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。 $D_{0(20)} = 1.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[3]，则 $D_{0(15)} = 1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由于底泥的耗氧主要用于有机质的氧化分解^[5]，因此：

$$R_{SOD} = \alpha \frac{d[OM]}{dt} = \alpha k [OM] \quad (5)$$

其中 α 为氧化一克藻类原生质的数值量， k 为一级氧化系数。底泥中的有机质通常被认为是藻类原生质的碎屑，因此根据化学方程式^[5]：



可得氧化一克藻类原生质 (0.36g 碳) 需消耗 1.24g 氧，因此 $\alpha = 3.47 \text{ g 氧/g 碳}$ 。根据有机质在湖泊底泥上的分解过程， k 的取值在 $0.002 - 0.022 \text{ d}^{-1}$ 之间^[5-6]，由于底泥耗氧与许多因素有关，如温度、底泥深度、底栖生物状况等，根据玄武湖的具体情况，本文 k 的取值为 0.011 d^{-1} ^[4]。实验测得测点孔隙度为 85.71%，有机质含量 119.73mg/L，根据式(5)算得 R_{SOD} 为 $4.54 \text{ mg/(L}\cdot\text{d)}$ 。根据式(3)算得 25% 溶解氧水平下溶解氧最大扩散深度为 0.974cm，50% 溶解氧水平下溶解氧最大扩散深度为 1.377cm，75% 溶解氧水平下溶解氧最大扩散深度为 1.687cm，饱和溶解氧水平下溶解氧最大扩散深度为 1.948cm。由此绘出上覆水溶解氧浓度与溶解氧在底泥间隙水中的扩散深度的关系(图 3)。沉积物间隙水中好氧层随上覆水溶解氧浓度的增大而增厚，随着

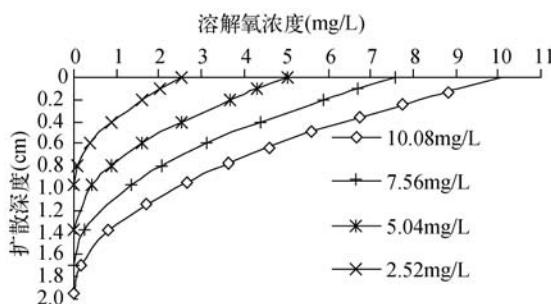


图 3 上覆水溶解氧浓度与溶解氧在底泥中的扩散深度的关系

Fig. 3 The relationship of dissolved oxygen concentration and pervasion depth

好氧层的增厚,无形中增大了泥-水界面的传质阻力,阻止了磷从底泥间隙水中向上覆水体的释放,抑制了底泥的释磷,造成了不同溶解氧水平下底泥释磷的差异.

2.2.2 氧化-还原电位对底泥-水界面磷交换影响的分析 在一般天然水环境中,溶解氧是决定氧化还原电位的主要物质.水体溶解氧含量是影响泥-水界面状态的重要因素,其直接表观参数是底泥-水界面的氧化-还原电位.实验后期,采用 JENCO - 6010 氧化-还原电位计分别测量距底泥-水界面 3cm、1cm 以及 1cm 厚底泥处的氧化-还原电位表明从上层至下层随深度增加还原性加强,饱和溶解氧水平氧化-还原电位由上还原电位由上层 167mV 降到底层 -189mV,25% 溶解氧水平氧化-还原电位由上层 84mV 降到底层 -191mV,0%

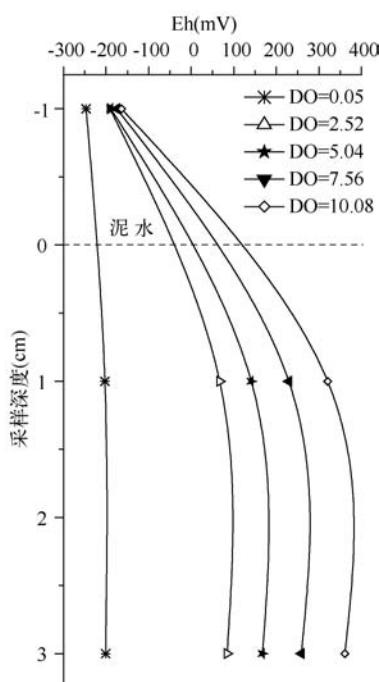


图 4 不同采样深度的氧化-还原电位
Fig. 4 The oxidation-reduction potentials in different sampling depth

溶解氧水平氧化-还原电位由上层 -201mV 降层 361mV 降到底层 -164mV,75% 溶解氧水平氧化-还原电位由上层 259mV 降到底层 -175mV,50% 溶解氧水平氧化-到底层 -246mV, 显示了上覆水溶解氧对底泥-水界面氧化-还原电位的重要影响(图 4). 如果把底泥-水界面处的氧化-还原电位称为“界面处电位”的话,那么随着溶解氧水平的不同,“界面处电位”由饱和溶解氧水平的 78.5mV, 降至 75% 溶解氧水平的 27.0mV, 降至 50% 溶解氧水平的 -24.0mV, 降至 25% 溶解氧水平的 -62.0mV, 降至厌氧水平的 -225.0mV, 这种“界面处电位”的下降,导致底泥表面性质的变化. 原来存在于好氧层的那种化学结构将被厌氧分解所破坏. 在厌氧条件下 $\text{Fe}(\text{III})$ 所形成的闭蓄包裹作用将解体致使表面吸附能力减弱,导致泥-水界面之间发生较自由的物质交换,极大提高了底泥的释磷作用. 当水中有显著水平的溶解氧时,底泥就具有相当高的氧化-还原电位值,铁以 Fe^{3+} 形式存在, Fe^{3+} 与磷结合,以磷酸铁(FePO_4)的形式沉积到底泥中,水中可溶性磷还会被氢氧化铁胶体($\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}_x$)吸附而逐渐沉降. 在厌氧条件下, Fe^{3+} 本身被还原成 Fe^{2+} , 胶体状的氢氧化铁($\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}_x$)变成可溶性的氢氧化亚铁($\text{Fe}(\text{OH})_2$),使 PO_4^{3-} 脱离底泥进入间隙水,进而向上覆水扩散. 这样就造成了厌氧情况下磷的持续稳定的高释放,好氧情况下磷的低释放甚至吸附现象的发生.

2.2.3 藻类聚磷作用对底泥-水界面磷交换影响的分析 上覆水溶解氧的水平不但影响藻类的种类而且也影响藻类的摄磷、聚磷. 溶解性总磷(DTP)测定结果(图 5)表明,在好氧条件下藻类可以大量积聚水体中的磷,磷的积聚过程在加入抑藻剂的非生物体系中于 9d 之内基本结束,水体中溶解态活性磷浓度从 2.000mg/L 降低到 0.187mg/L. 与加抑藻剂的体系相比,未加抑藻剂存在微生物作用的体系,藻类大量摄取水中的磷,在第 4d 水体中的溶解态活性磷浓度就降为 0.258mg/L. 上述结果表明,在水体中磷含量较高的情况下,藻类的聚磷作用占主导地位. 厌氧条件下,均发生了磷大量释放的现象. 在没有抑藻剂的体系中,水中溶解性总磷浓度增加了 0.384mg/L,而加了抑藻剂的体系,上覆水中溶解性总磷含量增加较慢,实验结束时浓度仅增加了 0.176mg/L,约为同一底泥没有抑藻剂体系磷释放量的一半. 由此可见好氧环境有助于藻类聚磷;厌氧环境下,降低了藻类的聚磷作用,增大了底泥磷的释放. 因此上覆水中的溶解氧不仅直接影响底泥的释磷而且还可通过藻类的聚磷作用来间接影响泥-水界面磷交换.

2.2.4 pH 值对底泥-水界面磷交换影响的分析 实验表明水体保持不同的溶解氧水平时,由于底栖微生物进行的好氧呼吸和厌氧呼吸的不同而导致上覆水 pH 也会产生相应的变化. 不同溶解氧水平下测样中 pH 值随时间的变化(图 6)表明,溶解氧水平低时的 pH 高于溶解氧水平高时的 pH 值. 整个实验过程中,厌氧水平的 pH 平均值为 9.29,25% 溶解氧水平的 pH 平均值为 8.42,50% 溶解氧水平的 pH 平均值为 8.11,75% 溶解

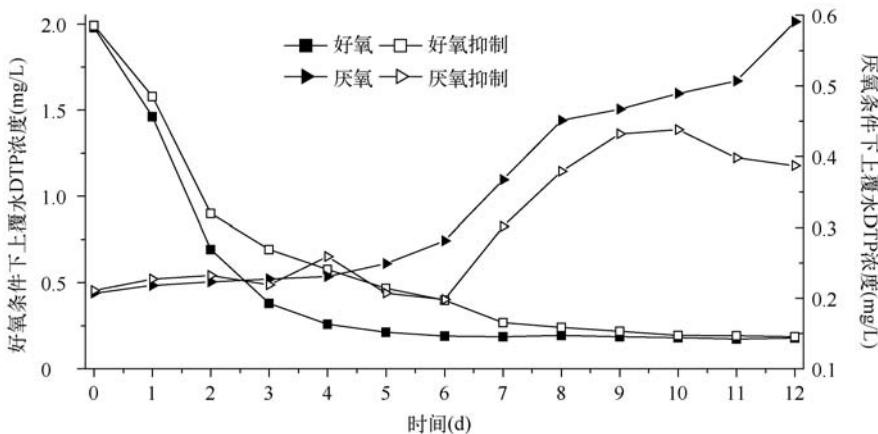


图 5 好氧和厌氧条件下上覆水 DTP 随时间的变化

Fig. 5 The DTP varied with time under aerobic and anaerobic conditions

氧水平的 pH 平均值为 7.84, 100% 溶解氧水平的 pH 平均值为 7.76. 同样点的上覆水 pH 和底泥释磷关系^[4]:

$$DTP = 0.287 - 0.071pH + 0.005(pH)^2 \quad (4.7 \leq pH \leq 12.2)$$

根据公式可知,由于溶解氧不同而导致 pH 的变化引起的底泥释磷,可使水柱 DTP 平均浓度,在 75% 溶解氧水平下较饱和溶解氧水平增加 0.006mg/L, 50% 溶解氧水平较饱和溶解氧水平增加 0.024mg/L, 25% 溶解氧水平较饱和溶解氧水平增加 0.045mg/L, 厌氧水平较饱和溶解氧水平增加 0.097mg/L. 厌氧水平较 75% 溶解氧水平 DTP 平均浓度增大 15 倍,由此可见上覆水溶解氧不仅直接作用于底泥的释磷还可通过 pH 来间接影响底泥-水界面磷交换.

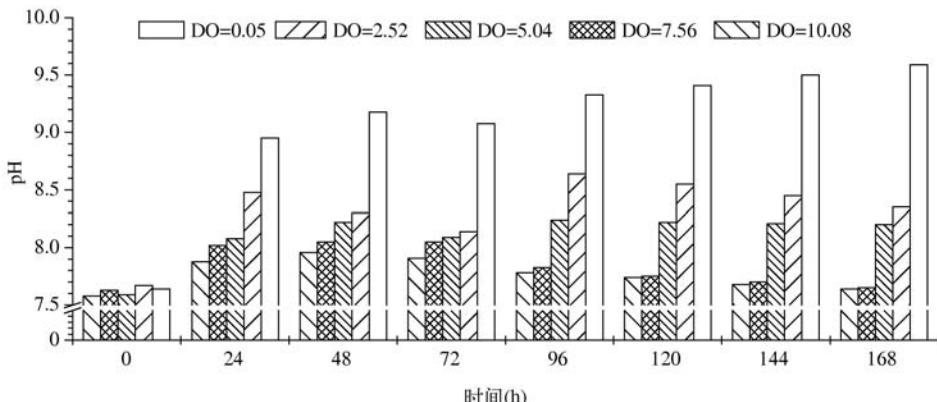


图 6 不同溶解氧水平 pH 值随时间的变化

Fig. 6 The pH value varied with time under different dissolved oxygen level

3 参考文献

- [1] 秦伯强,胡维平,张金善等. 太湖沉积物悬浮的动力机制及内源释放的概念性模式. 科学通报,2003,48(17): 1822-1831.
- [2] 张路,范成新,王建军等. 长江中下游湖泊沉积物氮磷形态与释放风险关系. 湖泊科学,2008,20(3):263-270.
- [3] Hans Røpke, Markus Huettel, Bo Barker Jørgensen. Transmission of oxygen concentration fluctuation through the diffusive boundary layer overlying aquatic sediments. *Limnology and Oceanography*,2004,49(3):686-692.

- [4] 龚春生. 城市小型浅水湖泊内源污染及环保清淤深度研究[博士论文]. 南京:河海大学, 2007;181.
- [5] Hong Wang, Adhityan Appan, John S Gulliver. Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: I—model development. *Water Research*, 2003, 37(16):3928-3938.
- [6] Hong Wang, Adhityan Appan, John S Gulliver. Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: II—examination of model performance. *Water Research*, 2003, 37(16):3939-3953.
- [7] Beat Müller, Ying Wang, Maria Dittrich *et al*. Influence of organic carbon decomposition on calcite dissolution in surficial sediment of a freshwater lake. *Water Research*, 2003, 37(18):4524-4532.
- [8] Makoto Higashino, Charles J Gantzer, Heinz G Stefan. Unsteady diffusional mass transfer at the sediment-water interface: theory and significance for SOD measurement. *Water Research*, 2004, 38(17):1-12.
- [9] Jörg Lewandowski, Inke Schäuser, Michael Hupfer. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See(Germany). *Water Research*, 2003, 37(16):3194-3204.
- [10] Jörg Lewandowski, Michael Hupfer. Effect of macrozoobenthos on two-dimensional small-scale heterogeneity of pore water phosphorus concentrations in lake sediments: A laboratory study. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50 (4): 1106-1118.