

河口表层沉积物中磷酸盐释放的动力学特征

张健¹, 郑西来^{1,2}, 董慧¹, 李琴¹

(1 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100;

2 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100;)

摘要:研究与探讨了胶州湾李村河河口区 3 个采样点表层沉积物中磷酸盐释放行为及盐度、温度、波浪强度、悬浮物浓度对磷酸盐释放动力学过程的影响。认为磷酸盐释放的动力学过程大致可分为 3 个阶段:①0~1 h 快速释放阶段;②1~8 h 缓慢释放阶段;③8 h 之后的平衡阶段。盐度升高可以促进磷酸盐释放,当盐度从 0 升高到 10 时,磷酸盐释放量增幅最大,说明磷酸盐释放对水相盐度的突变有较强的敏感性。温度升高有利于磷酸盐释放,在低温($<10\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温($>20\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下磷酸盐释放的过程有明显差异;温度较低时快速释放速率与缓慢释放速率相当,而温度较高时快速释放速率是缓慢释放速率的 10 倍。波浪强度对磷酸盐释放过程的影响与温度类似,当沉积物处于充分悬浮状态时,磷酸盐释放量会有大幅度提高;当悬浮物浓度降低时,快速释放速率与缓慢释放速率都有大幅度提高,释放总量也显著增加。

关键词:河口;沉积物;磷酸盐;释放动力学

中图分类号:P591

文献标识码:A

磷是水体生态系统中生物所必需的营养元素之一,也是水体发生富营养化的主要控制因子,其在沉积物—水界面的分配、迁移及循环直接影响水体的初级生产力,所以,研究沉积物内源磷的释放规律对河口区生态环境保护具有重要意义。

沉积物内源磷可分为无机磷、有机磷 2 种。无机磷又分为吸附态磷(Ex-P)、铝结合磷(Al-P)、铁结合磷(Fe-P)、闭蓄态磷(Obs-P)、自生钙结合磷(Ca-P)、碎屑磷(De-P)^[1,2];有机磷又可分为活性磷、中等活性磷、中等稳定磷和高度稳定磷^[3]。

沉积物释磷在初期快速释放,数小时之后即

达到平衡^[4-6],影响沉积物释磷的因素很多,主要有 Eh、温度、盐度、pH、水体扰动、悬浮物浓度等^[7]。在还原条件下,Fe³⁺转化成为 Fe²⁺,Fe-P 释放,即随 Eh 下降 PO₄³⁻ 释放量增大^[8]。pH 与磷释放量的关系呈现“U”型曲线,即偏酸和偏碱都有利于磷释放^[9-11]。当 pH 降低时,铝结合磷最先释放^[7],当 pH 升高时,磷的释放以离子交换为主,即 OH⁻ 的竞争吸附作用^[12]。磷酸盐释放量随温度升高呈现线性增大的趋势^[13],水体温度对含钙沉积物的影响最大,温度升高有机质矿化作用加强,产生大量 CO₂ 并加速含钙沉积物的溶解,从而磷的释放量也相应增大^[12]。盐度升高沉积物磷的解吸量也随之增大^[13,14]。水体扰动主要通过混合作用促进磷的释放^[8],扰动可使内源磷释放为 2 个阶段:快速释放阶段(由 Fe-P 决定)和慢速释放阶段(由 Fe-P、Ca-P 共同决定)^[12]。随

收稿日期:2011-11-30

基金项目:国家自然科学基金(4087250)

作者简介:张健(1987—),在读硕士,主要从事水资源利用与水污染控制方面的研究工作。E-mail:zjkadan@163.com

1.3 不同环境因子对释磷影响的实验

盐度为 35 的无氮无磷人工海水配置方法参照 GB/T12763.4—2007 中硝酸盐测定方法:称取 31.0 gNaCl(优级纯)、10.0 gMgSO₄(优级纯)、0.5 gNaHCO₃(优级纯)溶于水,定容至 1 dm³。进行盐度影响实验时,根据实验将上述人工海水按比例稀释至所需的浓度。

采用单因子变量法,研究在不同的盐度、温度、波浪强度以及悬浮物浓度下,B 点沉积物中磷酸盐释放的动力学过程,具体步骤同第 1.2 节,最后得到不同环境因子影响下的磷酸盐动力学释放曲线。

此系列实验均采用人工配置的无氮无磷海水且均在相同条件下做的 3 次平行实验,其相对误差 < 3%。

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐释放的动力学曲线

释放动力学实验结果如图 2。从图 2 中可以看出,A、B、C 3 点磷酸盐释放动力学曲线形状基本一致。磷酸盐释放动力学过程大致可以分为 3 个阶段:快速释放阶段(0~1 h)、缓慢释放阶段(1~8 h)和平衡阶段(>8 h)。快速释放阶段磷酸盐释放的速率最高,此阶段 A、B、C 3 点的平均速

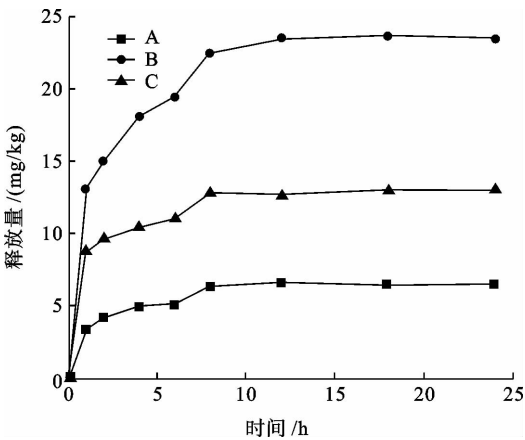


图 2 李村河口不同沉积物 PO₄³⁻-P 释放的动力学曲线
Fig. 2 PO₄³⁻-P release kinetic curves of sediments from the estuary of Licun river

率分别为 3.463、13.102 和 8.734 mg/(kg·h),释放量占释放总量的 53.1%、54.8%、68.1%;相对于快速释放阶段,缓慢释放阶段持续时间较长,一般为 7~8 h,此阶段磷酸盐释放的速率相对稳定,A、B、C 3 点的平均速率分别为:0.409、1.343、和 0.581 mg/(kg·h);进入平衡阶段,磷酸盐释放的量基本稳定,体系进入稳定状态。

快速释放速率是缓慢释放速率的 9~13 倍,因为快速释放阶段主要以磷酸盐的溶解为主,沉积物颗粒表层的可交换态磷快速的向水相中转移,使水相中的磷酸盐浓度迅速升高;缓慢释放阶段则主要以离子交换为主,各结合态的磷酸盐与水相中的竞争阴离子发生离子交换反应,沉积物中磷酸盐以稳定的速率向水相中迁移。

利用指数动力学模型^[16]对磷酸盐释放动力学曲线进行拟合,拟合结果见表 3。从表 3 中可以看出,指数动力学模型可以较为准确地描述本实验条件下沉积物中磷酸盐释放动力学过程,并且达到了极显著水平(R²为 0.96~0.98),这一结果与其他研究者所得的结论基本一致^[16]。

表 3 指数动力学模型对 PO₄³⁻-P 的释放动力学过程的拟合参数及结果

Table 3 Simulating results and coefficients of Index dynamic model for PO₄³⁻-P release kinetics

采样点	lnq=b+kln t		R ²
	b	k	
A	1.329	0.194	0.965 35
B	2.632	0.187	0.975 45
C	2.184	0.133	0.985 48

注:q 为沉积物中磷酸盐释放量,mg/kg; t 为时间,h; b、k 为常数。

2.2 不同环境因子对磷酸盐释放的动力学过程的影响

河口区是连接陆地与海洋的“咽喉”,特殊的地理位置使其具备波潮流水动力作用强烈、物理化学要素变化梯度大等特点,因此,考察了盐度、温度、波浪强度、悬浮物浓度共 4 个易变环境因子对磷酸盐释放动力学的影响。

2.2.1 盐度

上覆水盐度随潮汐运动而周期性变化是河口

区的主要特征之一。本实验中分别控制上覆水的盐度为0、10、20、30、35,通过动力学实验方法得到盐度对磷酸盐释放的影响(图3)。

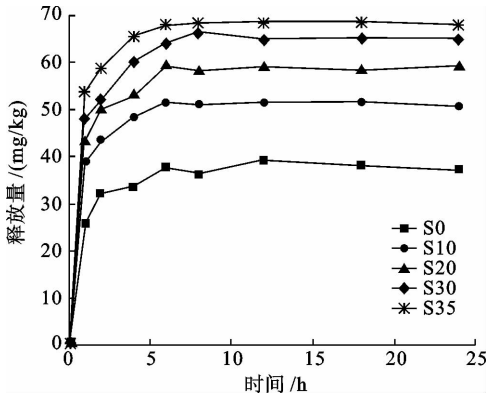


图3 不同盐度下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放动力学曲线

Fig. 3 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ release kinetic curves in different salinities

从图3中可以看出,盐度变化对快速释放阶段影响较为显著,盐度在0~35范围内,释放速率从25.902 mg/(kg·h)提高到53.765 mg/(kg·h),此阶段释放量占释放总量的百分比随盐度的升高也由66.1%升高到78.6%,这说明盐度的升高促进了快速释放阶段的离子交换反应,部分弱结合态的磷通过离子交换进入到水相中;缓慢释放阶段的释磷速率随盐度升高从1.464 mg/(kg·h)提高到2.921 mg/(kg·h),因为盐度变化改变了混合体系的离子强度,离子强度升高促进了颗粒表面的离子交换反应,从而提高了磷的释放速率;平衡阶段,各盐度下磷的释放量基本稳定,盐度35比盐度0的平衡释放量增加了将近1倍,因为盐度升高增加了水相中竞争阴离子的数量,与磷酸盐竞争颗粒表面的交换“活性点位”,从而使磷的释放量增加。其中0~10 h区间内磷酸盐的平衡释放量提高幅度最大,说明沉积物中磷酸盐释放的对水相中盐度的突变有较强的敏感性。

2.2.2 温度

随季节的变化,河口区水温也会发生相应的变化,笔者考察了温度为5、10、20、25℃条件下,沉积物中磷酸盐释放的情况(图4)。

从图4中可以看出,在不同温度下磷酸盐释

放的过程有较大差异,温度较低(5、10℃)时,快速释放阶段的释放速率与缓慢释放阶段相当,并且释放量仅占总释放量的35.7%~46.6%;而温度较高(20、25℃)时,快速释放阶段的释放速率大约为缓慢释放阶段的10倍,释放量占总释放量的77.6%~79.5%。

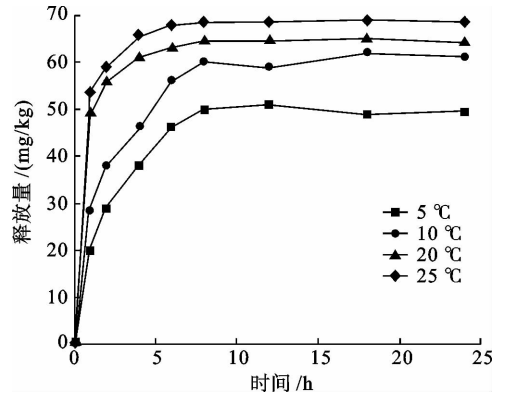


图4 不同温度下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放动力学曲线

Fig. 4 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ release kinetic curves at different temperature

温度从5℃升高到25℃时,快速释放速率从20.072 mg/(kg·h)提高到53.765 mg/(kg·h),因为混合体系温度升高提高了混合体系中离子的活性,促进了离子交换反应,加快了磷酸盐的溶解以及扩散过程;缓慢释放阶段的持续时间随温度升高有所缩短,因为温度升高提高了反应速率,有利于体系进入平衡状态;磷酸盐的平衡释放总量随温度的升高也有明显的升高,这与许多学者的研究结果相一致^[4]。

2.2.3 波浪强度

波浪扰动是控制河口区固液混合,沉积物颗粒—水界面物质迁移的重要环境因子,潮汐作用、风速、地形以及天体运动等都会对其产生影响。在实验室条件下,用振荡频率来反映波浪强度,考察了振荡频率为0、100、150、250 r/min时磷酸盐释放的动力学过程(图5)。

从图5中可以看出,不同振荡频率下磷酸盐释放的动力学曲线与不同温度下磷酸盐释放的动力学曲线类似,在振荡频率较低(0、100 r/min)时,快速释放速率与缓慢释放速率相当,快速释放阶段释放量仅占释放总量39.1%~

44.9%,而振荡频率较高(150、250 r/min)时,快速释放速率远大于缓慢释放速率,快速释放阶段释放量占总释放量的百分比高达64.1%~72.9%。

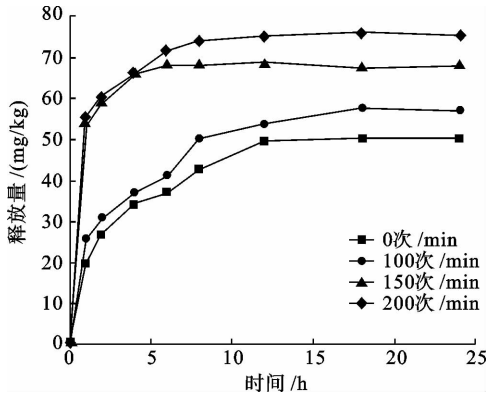


图5 不同振荡频率 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的动力学曲线

Fig. 5 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ release kinetic curves in different wave oscillation frequency

振荡频率的改变对快速释放速率影响最为显著,随振荡频率升高释放速率提高了100%以上,而缓慢释放速率受振荡频率影响不大,随振荡频率的增加仅由 $2.689 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 增加到 $3.291 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$,但缓慢释放阶段的时间在振荡频率较低时有所延长,即混合体系达到平衡所需时间有所延长。

当振荡频率由 $100 \text{ r}/\text{min}$ 升至 $150 \text{ r}/\text{min}$ 时,释放速率和释放量都有明显提高。因为在实验室条件下,当振荡频率低于 $100 \text{ r}/\text{min}$ 时,沉积物颗粒并不能充分悬浮,不但固相与液相的相互作用受到限制,而且加剧了颗粒与颗粒之间的相互影响,从而抑制了磷酸盐释放的。可见,波浪扰动强度能否使沉积物颗粒悬浮是决定磷酸盐释放的一个关键要素。

2.2.4 悬浮物浓度

李村河作为一条季节性河流,其河口区的上覆水含量随季节变化很大,同时受潮汐影响,一天内上覆水含量也会有相应的变化。因此,在实验室条件下通过改变悬浮物浓度来反映上覆水含量的变化,分别考察了固液比(g:mL)为 $1:50$ 、 $1:100$ 、 $1:200$ 、 $1:300$ 条件下磷酸盐的动力学释放过程(图6)。

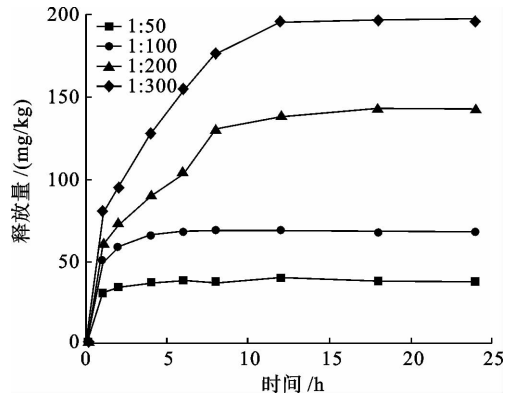


图6 不同悬浮物浓度下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的动力学曲线

Fig. 6 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ release kinetic curves in different suspended sediment concentration

从图6中可以看出,上覆水含量的增加对磷酸盐释放的有显著的促进作用,快速释放速率从 $30.692 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 升高到 $76.625 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$,同时缓慢释放速率也有显著的升高,从 $0.925 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 升高到 $13.714 \text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{h})$ 。混合体系达到平衡所需时间随上覆水含量增加也有所延长,缓慢释放阶段的释放量占总释放量的比重也从 23.3% 升至 66.1% 。磷酸盐的平衡释放量随上覆水含量的增加急剧增大,从 $37.274 \text{ mg}/\text{kg}$ 陡增至 $196.536 \text{ mg}/\text{kg}$ 。悬浮物浓度的改变主要通过两方面来影响磷酸盐释放的:①上覆水含量增加,竞争阴离子含量也相应增加,竞争吸附加强使磷酸盐释放量增大;②上覆水含量增加起到稀释的作用,使固液两相能充分作用并且降低沉积物颗粒之间的相互影响。

3 结论

(1) 磷酸盐释放的动力学过程大致可分为3个阶段:① $0\sim 1 \text{ h}$ 快速释放阶段,此阶段磷酸盐快速释放,释放速率很高,持续时间较短;② $1\sim 8 \text{ h}$ 缓慢释放阶段,此阶段磷酸盐释放速率明显降低但相对稳定,持续时间较长;③ 8 h 之后平衡阶段,此阶段磷酸盐释放量基本保持不变,体系进入相对稳定的状态。

(2) 快速释放速率随盐度升高有显著提高,缓慢释放速率随盐度升高变化不大;盐度为 $0\sim 10$ 区间内总释放量提高幅度最大,磷酸盐的释放

对水相盐度的突变有较强的敏感性。

(3) 温度较低(5、10 °C)时快速释放速率与缓慢释放速率相当,而温度较高(20、25 °C)时快速释放速率则为缓慢释放速率的10倍。

(4) 振荡频率较低时,沉积物颗粒不能充分悬浮,加剧了颗粒之间的影响,从而抑制磷酸盐释放,因此波浪强度能否使沉积物悬浮是影响磷酸盐释放的关键要素。

参考文献:

- [1] Petersen G W, Corey R B. A modified change and Jackson procedure for routine fraction of inorganic soil phosphate [J]. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 1966, 30: 563-565.
- [2] 李北罡, 高娜, 马钦. 黄河上中游水体沉积物对磷酸盐的吸附/释放行为[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(4): 356-360.
- [3] 高海鹰, 刘韬, 丁士明, 等. 滇池沉积物有机磷形态分级特征[J]. *生态环境*, 2008, 17(6): 2 137-2 140.
- [4] 林荣根, 吴景阳. 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J]. *海洋学报*, 1994, 16(4): 82-90.
- [5] 魏荣菲, 庄舜尧, 杨浩, 等. 苏州河网区河道沉积物磷的吸附释放特征研究[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(3): 232-237.
- [6] 冯海艳, 李文霞, 杨忠芳, 等. 苏州城市河道底泥对磷酸盐吸

- 附与释放特征[J]. *地学前沿*, 2006, 13(1): 114-118.
- [7] 徐铁群, 熊慧欣, 赵秀兰. 底泥磷的吸附与释放研究进展[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(11): 147-149.
- [8] 焦念志. 关于沉积物释磷问题的研究[J]. *海洋湖沼通报*, 1989(2): 80-84.
- [9] 安敏, 文威, 孙淑娟, 等. pH和盐度对海河干流表层沉积物吸附解吸磷(P)的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(12): 2 616-2 622.
- [10] 王颖, 沈珍瑶, 呼丽娟, 等. 三峡水库主要支流沉积物的磷吸附/释放特性[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1 654-1 661.
- [11] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 300-314.
- [12] 蔡朝生. 城市缓流水体底泥内源磷释放研究现状与展望[J]. *中国新技术新产品*, 2010, 20: 5-6.
- [13] 石晓勇, 史致丽, 余恒. 黄河口磷酸盐缓释机制的探讨 I. 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸研究[J]. *海洋与湖泊*, 1999, 30(2): 192-197.
- [14] House W A, Denison F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments[J]. *Water Research*, 2000, 34(4): 1 187-1 200.
- [15] 李北罡, 张丽明, 郭博书. 巴丹吉林沙漠沙洋中磷形态的分析研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 643-647.
- [16] 晏维金, 章申, 唐以剑. 磷在土壤中的解吸动力学[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(2): 97-101.

KINETIC CHARACTERISTICS OF PHOSPHATE RELEASE FROM SURFACE SEDIMENTS IN ESTUARIES

ZHANG Jian¹, ZHENG Xilai^{1,2}, DONG Hui¹, LI Qin¹

(1 College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2 Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China.)

Abstract: A total of 3 surface sediment samples collected from the estuary of Licun river into Jiaozhou Bay were studied for the behavior of phosphate release and the effects of salinity, temperature, waves strength, suspended solids concentration on release kinetics. According to our experiment, the kinetic process of phosphate release can be divided into 3 phases: rapid release phase(0~1 h), slow release phase(1~8 h) and balance phase(>8 h). Increasing salinity can accelerate phosphate release. The largest release quantity occurred at salinity values between 0 and 10 suggesting that phosphate release is very sensitive to the salinity mutation of water mass. Increasing temperature accelerates phosphate release as well. At high temperature (>20 °C), the release rate is 10 times as high as the release rate at low temperature (<10 °C). Wave oscillation frequency has similar impact on release rate as temperature does. Phosphate release quantity increases significantly for the sediments in full suspension. When the concentration of suspended particles is reduced, both high release rate and slow release rate increase, and the quantity of slow release increases about 40% and the total release quantity also increases significantly.

Key words: estuary; sediments; phosphate; release kinetics