

富营养化景观水体沉积物中磷的控制研究

赵兴敏¹, 赵兰坡¹, 王继红^{1*}, 王春玲^{1,2}, 李明堂¹

(1.吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118; 2.中科院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012)

摘要:通过室内模拟实验对方解石、天然沸石、无机盐(NaCl 和 CaCl₂)改性沸石、有机改性沸石覆盖层对富营养化水体沉积物中磷的固定化效果进行研究。结果表明,方解石、天然沸石对沉积物中的磷均有一定的固定效果,且方解石的固定效果好于天然沸石。无机盐改性沸石对磷的固定化效果的顺序为 CaCl₂ 改性沸石>方解石>NaCl 改性沸石>天然沸石。有机改性沸石对沉积物中磷的固定效果大于天然沸石和方解石,且覆盖层越厚固定效果越好。复合覆盖层对沉积物中磷的固定效果受天然沸石投加量、方解石投加量以及二者组合方式等因素的影响,随着天然沸石和方解石投加量的增加(100~300 g),复合覆盖层对沉积物中磷的固定效果明显提高(67.10%~84.10%)。天然沸石和方解石混合覆盖层比单一天然沸石或方解石覆盖层能更有效地控制沉积物磷的释放。先覆盖天然沸石后覆盖方解石对沉积物磷释放的抑制率明显高于先覆盖方解石后覆盖天然沸石。

关键词:方解石;天然沸石;改性沸石;沉积物;磷;固定化

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)10-2013-06

The Control of Phosphorus from Sediment in Eutrophic Landscape Water

ZHAO Xing-min¹, ZHAO Lan-po¹, WANG Ji-hong^{1*}, WANG Chun-ling^{1,2}, LI Ming-tang¹

(1.College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2.Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China)

Abstract: The control of calcite, natural zeolite, inorganic(NaCl and CaCl₂) modified zeolite, organic modified zeolite layer on phosphorus in sediments from eutrophic water was studied by simulation experiment. The results showed that calcite and natural zeolite had better control effects on phosphorus in sediments, and the control effect of calcite was greater than that of natural zeolite. The control effect of inorganic modified zeolite on phosphate followed the order of CaCl₂ modified zeolite > calcite > NaCl modified zeolite > natural zeolite. The control effect of organic modified zeolite on phosphorus in the sediment was greater than that of the natural zeolite and calcite, and the thicker cover layer, the better immobilization effect. The efficiency of the mixed over layer to immobilize the phosphorus in sediments was increased with the increment of the quantity of zeolite or calcite. Over layer of mixed calcite and natural zeolite could better control phosphorus in sediment than that of single cover layer of natural zeolite and calcite. The construction mode of the mixed over layer played an important role in the control efficiency of phosphorus release from the sediments. The results indicated that the mixed over layer with natural zeolite(underlayer) and calcite(superstratum) could control phosphorus release much more efficiently than the mixed over layer with zeolite(superstratum) and calcite(underlayer).

Keywords: calcite; natural zeolite; modification zeolite; sediment; phosphorus; immobilization

水体沉积物中的营养物质来源于外源输入和内源输出两部分,控制营养物质的外源输入一直被认为

是水体富营养化治理的关键^[1]。沉积物通过多种物理化学作用富集大量的营养物质,以此来缓解水体富营养化的进程^[2],但当某些环境因素发生改变时,沉积物中的营养物质便会通过溶解、解吸、生物转化和分解等作用释放出来,再次返回到水体中,成为水体营养物质的内源负荷^[3-4]。在外部污染源减少或得到控制的条件下,沉积物的内源释放将延迟或直接制约湖泊富营养化的恢复和治理效果^[5]。因此,采取适当的技术手

收稿日期:2012-03-26

基金项目:国家科技支撑计划(2012BAD15B05);吉林农业大学启动基金(201017);吉林省科技厅项目(20100431)

作者简介:赵兴敏(1980—),女,黑龙江齐齐哈尔人,博士,讲师,主要从事水环境中污染物的迁移规律研究。E-mail: zhaoxingmin0704@163.com

* 通信作者:王继红 E-mail:wjh489@163.com

段对于沉积物中的磷进行固定,抑制或减少其向水体中的释放,也是治理水体富营养化的关键所在。

覆盖技术对沉积物中的磷进行固定化是基于利用覆盖材料中铝盐、钙盐、铁盐等与释放到水中的 PO_4^{3-} 形成不溶的沉淀物以抑制 PO_4^{3-} 的释放。在国外,覆盖法控制底泥磷释放的研究始于20世纪80年代,并已有成功利用炉渣、石膏、石灰、铝酸钠等抑制河流、湖泊和近海海湾底泥中磷的释放^[6-8],如日本 Kihama 湖和 Akanoi 湾、美国华盛顿 Simpson-Tacoma 海滨、Eagle 港、加拿大安大略省 Hamilton 港、挪威 Eitrheim 湾等。国内关于覆盖法控制底泥中磷的释放仅集中在方解石和天然沸石本身对沉积物中磷的固定化^[9-10],而将天然沸石、无机改性沸石和有机改性沸石以及方解石进行系统的对比研究却鲜见报道。

本文通过模拟试验研究方解石、天然沸石、无机盐改性沸石、有机改性沸石对沉积物中磷的固定化效果,在此基础上进一步研究复合覆盖层对沉积物中磷释放的抑制效果,旨在为控制小流域富营养化水体沉积物中磷的释放,治理富营养化和控制“内源负荷”方面提供理论和技术支撑。

1 材料和方法

1.1 供试材料

1.1.1 沉积物

采样时间为2010年7月,地点为吉林农业大学富营养化景观水体,该水体主要接受专家公寓的生活污水和上游的农业废水。用抓斗式采样器采集沉积物样品,去除石块、树枝、动物残骸等杂物并搅拌均匀,待用。同时采集水样测试某些背景值:TN为 $5.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,TP为 $0.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH值为7.89,COD为 $81.60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,DO为 $8.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,SS为 $0.0343 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.1.2 方解石、天然沸石和改性沸石

方解石购自桦甸市全兴矿业有限公司,粒径为200目;天然沸石购自沈阳市法库县包家兴业沸石粉厂,粒径为200目。改性沸石的制备方法如下:

(1)无机改性沸石。采用NaCl或者 CaCl_2 对天然沸石进行改性。将天然沸石置于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaCl/ CaCl_2 溶液中,水固比为8:3,振荡7d后倒出上清液,用去离子水洗涤5遍,再置于烘箱中,在 105°C 的条件下烘干,即得到NaCl/ CaCl_2 改性沸石。

(2)有机改性沸石。采用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA-Br)对天然沸石进行改性。将天然沸石置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HDTMA-Br溶液中,水固比为8:3,振

荡24h后倒出上清液,用去离子水洗涤5遍,然后将其自然风干。

1.2 试验方法

1.2.1 方解石对沉积物中磷的固定化

将完全混合均匀的新鲜沉积物自烧杯顶部加入,静止沉淀后,使沉积物的厚度保持为5cm,并用遮光纸遮住反应器以避免阳光的影响。对沉积物加以不同的处理,共设计5个处理(2次重复试验、每次设置2个平行对照组)方案:方案1为无方解石覆盖,作为空白对照,方案2、3、4、5分别为100、150、200、300g方解石覆盖。然后向烧杯中加入蒸馏水(均用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH调节pH值为7.90)使水深为10cm。实验过程中,每间隔2d用注射器抽取水样,用钼锑抗分光光度法测定上覆水中总磷的浓度,同时测定上覆水的pH值。每次取样后,补充相同pH的上覆水至已记录的液面,保证上覆水体积不变。

沉积物中磷的释放量按下式计算:

$$M=V(C_n-C_0)+\sum V_n(C_{n-1}-C_{\text{混}})/10 \quad (1)$$

式中: M 为释放量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; V 为沉积物上覆水的体积,L; C_n 为第 n 次取样时水中总磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 为沉积物上覆水的起始总磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_{\text{混}}$ 为补充上覆水后沉积物上覆水中总磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_n 为每次取上覆水样体积,L; n 为取样次数。

1.2.2 天然沸石和改性沸石对沉积物中磷的固定化

天然沸石对沉积物中磷的固定化实验中,沸石的覆盖量分别为0、10、100、150、200g。 CaCl_2 改性沸石、NaCl改性沸石的覆盖量均为100g,有机改性沸石的覆盖量为10、20、40g,其他操作步骤同1.2.1。

1.2.3 方解石和天然沸石混合覆盖层对沉积物中磷的固定化

方解石和天然沸石复合覆盖层对沉积物中磷的固定化研究共设置5个方案:方案1为0g沸石+100g方解石,方案2为50g沸石+100g方解石,方案3为200g沸石+100g方解石,方案4为100g沸石+150g方解石,方案5为100g沸石+200g方解石。每个组合方式下方解石和沸石混合均匀覆盖。

方解石和天然沸石不同覆盖顺序对沉积物中磷的固定化研究共设置2个方案:方案1为先覆盖100g天然沸石-再覆盖100g方解石,方案2为先覆盖100g方解石-再覆盖100g天然沸石。其他操作步骤同1.2.1。

所有数据处理均采用Excel 2003和SPSS15.0软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 方解石对沉积物中磷的固定效果

图1为不同量方解石覆盖层对沉积物中磷释放的影响,可以看出,方解石覆盖量分别为0、100、150、200、300 g时,随着时间的推移沉积物中的磷均逐渐向上覆水中释放,方解石的投加量越大,上覆水中总磷的浓度越低。第20 d时,上覆水中总磷的浓度分别为15.60、2.1、1.53、1.12、0.51 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图2为不同量方解石覆盖层对沉积物中磷的固定化效果,即第20 d时沉积物中剩余的总磷占释放前沉积物中总磷的百分数。可以看出,随着方解石覆盖量的增加,沉积物中剩余的总磷越多,即方解石覆盖层越厚对磷的固定效果越好。按照投加方解石量由少到多的次序,20 d时,沉积物中剩余的总磷占释放前沉积物中总磷的百分数依次为22.36%、45.02%、49.34%、59.70%和68.13%,除100 g和150 g方解石覆盖对磷的控制效果差异不

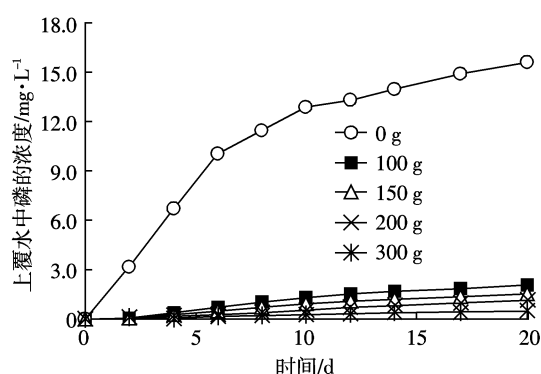
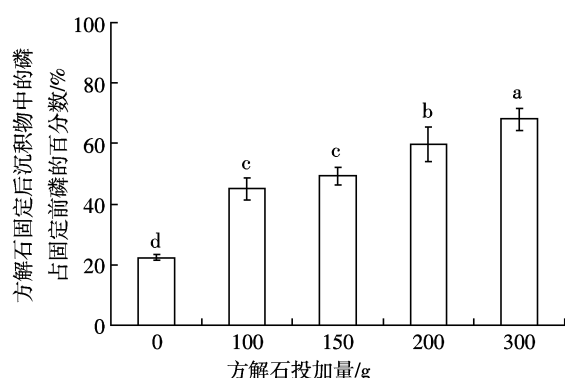


图1 不同量方解石覆盖层对沉积物中磷释放的影响

Figure 1 The effect of calcite over layer of with different dosage on phosphorus release from sediment



任意二者字母相同表示差异不显著,任意二者字母不同表示差异显著($P>0.05$),下同

图2 不同量方解石覆盖层对沉积物中磷的固定效果

Figure 2 Stabilization of over layer of calcite with different dosage on phosphorus in sediment

显著外,其他均存在显著差异。

2.2 天然沸石对沉积物中磷的固定效果

图3为不同量沸石覆盖层对沉积物中磷释放的影响,可以看出,天然沸石覆盖量分别为0、10、100、150、200 g时,随着时间的增加,沉积物均逐渐向上覆水中释放一定量的磷,且天然沸石投加量越多,上覆水的总磷浓度越低。第20 d时,上覆水中总磷的浓度分别为15.60、13.92、6.73、1.98、1.71 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图4为沸石不同投加量覆盖层对沉积物中磷的固定效果,可以看出,随着天然沸石投加量的增加,沉积物中磷的固定效果越好。第20 d时,沉积物中剩余的总磷占释放前沉积物中总磷的百分数依次为11.90%、15.80%、18.60%、25.50%和26.90%。天然沸石覆盖量增加为150 g时,其对磷的控制效果才出现显著性的增强,而当覆盖量继续增加到200 g时,其固定效果变化不显著。

通过对比,发现方解石对沉积物中磷的固定效果大于天然沸石。这是因为方解石和天然沸石对沉积物

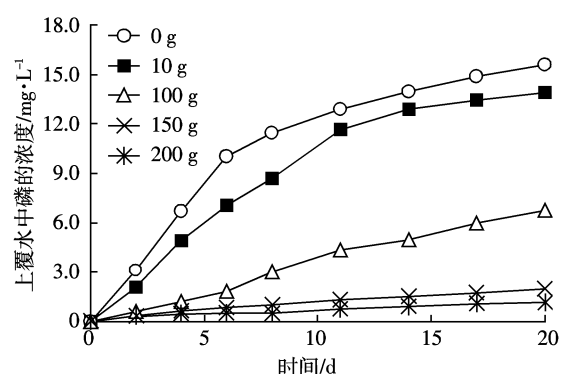


图3 不同量天然沸石覆盖层对沉积物中磷释放的影响

Figure 3 The effect of over layer of zeolite with different dosage on phosphorus release from sediment

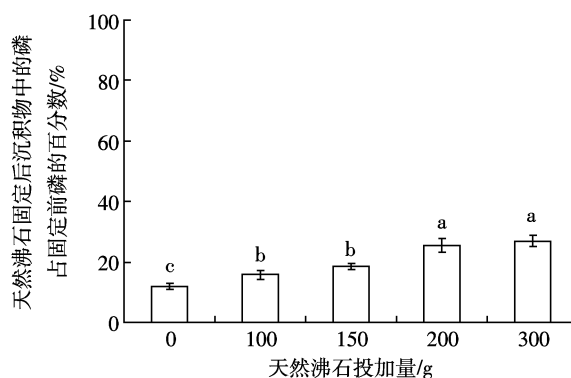


图4 不同量天然沸石覆盖层对沉积物中磷的固定效果

Figure 4 Stabilization of over layer of zeolite with different dosage on phosphorus in sediment

中磷的固定机理是不一样的,方解石的主要成分是碳酸钙,固定磷主要是通过吸附和与碳酸钙共沉淀,以及以方解石作为结晶核的钙磷化合物的结晶作用。而天然沸石是一种自然界普遍存在的硅铝酸盐矿物,带的负电荷多于正电荷呈负电性,对阴离子的吸附能力较弱。

2.3 改性沸石对沉积物中磷的固定效果

天然沸石是自然界中非常普遍的一种硅铝酸盐矿物,具有较高的物理吸附能力和离子交换能力。但天然沸石的硅铝结构使其呈负电性,对阴离子的吸附能力相对较差,因此可以通过对天然沸石进行改性的办法来提高它对阴离子的吸附能力。

图 5 为无机(NaCl 、 CaCl_2)改性沸石对沉积物中磷释放的影响,并与方解石、天然沸石进行对比,由图 5 可以看出,相同条件下,沉积物中磷的释放量大小顺序依次为天然沸石> NaCl 改性沸石>方解石> CaCl_2 改性沸石。即 CaCl_2 改性沸石对沉积物中磷的固定化效果最好, NaCl 改性沸石固定效果好于天然沸石,但比方解石的固定效果差。原因是 CaCl_2 改性沸石能释放出更多的 Ca^{2+} 而与磷酸根结合形成沉淀,采用 NaCl 改性虽然提高了沸石 Na^+ 的交换量,却大幅度降低了 Ca^{2+} 的交换量。第 20 d 时,氯化钙改性沸石覆盖层沉积物上覆水总磷浓度为 $1.053 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而投加氯化钠改性沸石的沉积物上覆水总磷浓度为 $3.717 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

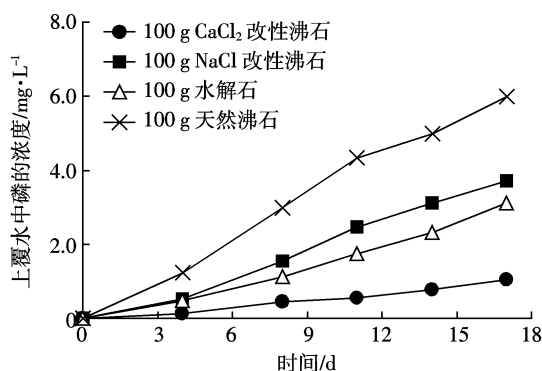


图 5 无机改性沸石覆盖层对沉积物中磷释放的影响

Figure 5 The effect of over layer of inorganic modification zeolite on phosphorus release from sediment

图 6 为有机改性沸石覆盖层对沉积物磷释放率的影响,并与天然沸石和方解石进行对照。从图 6 可以看出,随着时间的增加,上覆水中磷的含量均逐渐增加。且有机改性沸石覆盖量越多,对沉积物中磷的固定效果越好。第 20 d 时,有机改性沸石覆盖量分别为 10、20、40 g 的沉积物上覆水中磷的浓度分别为

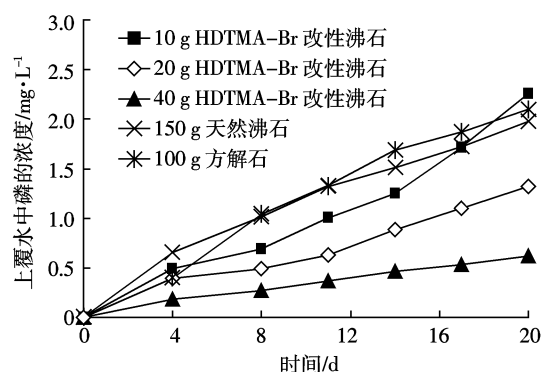


图 6 有机改性沸石覆盖层对沉积物中磷释放的影响

Figure 6 The effect of over layer of organic modification zeolite on phosphorus release from sediment

2.258、1.321、0.619 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从图中还可以看出,10 g 有机改性沸石覆盖层上覆水中磷的浓度与 150 g 天然沸石和 100 g 方解石的基本相当,说明有机改性沸石对磷的固定效果要明显好于天然沸石和方解石对磷的固定效果。这是由于 HDTMA-B 对天然沸石的改性,使得天然沸石表面带负电荷的活性吸附点通过库仑静电引力与 HDTMA 带正电荷的基团发生作用,使天然沸石表面形成了带正电荷的聚状体。通过有机改性的天然沸石可通过 HDTMA 带正电荷的基团与磷酸盐离子发生作用,形成有机沉淀(缔合物)^[10]。

2.4 方解石和天然沸石混合覆盖层对沉积物中磷的固定效果

图 7 为方解石和天然沸石混合覆盖层对沉积物中磷释放的影响。在方解石投加量一定的情况下,随着天然沸石投加量的增加,混合覆盖层上覆水中磷的浓度逐渐降低。第 20 d 时,天然沸石的投加量从 50 g 增加到 200 g,相应的上覆水体中的总磷浓度从 $2.706 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $1.702 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同样,在天然沸石投加量一定的情况下,方解石投加量的增加也会使二者混合

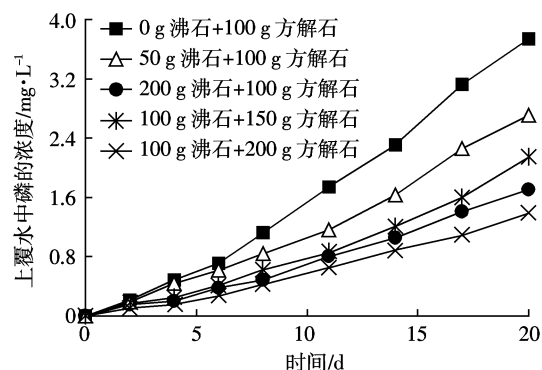


图 7 方解石和天然沸石混合覆盖层对沉积物中磷释放的影响

Figure 7 The effect of over layer of mixed calcite and zeolite on phosphorus release from sediment

覆盖层上覆水中磷的浓度降低。第 20 d 时,方解石的投加量从 150 g 增加到 200 g, 相应的上覆水体中的总磷浓度从 $2.146 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $1.382 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这是因为随着方解石或天然沸石投加量的增加,混合覆盖层的厚度增加,从而增加了覆盖层的机械阻力,使得沉积物中释放的磷穿过覆盖层到达上覆水的时间延长;同时磷与方解石的反应时间变长,从而提高了固定效果。

图 8 显示的是方解石和天然沸石混合覆盖层对沉积物中磷的固定效果,可以看出,混合覆盖层中方解石或者天然沸石的投加量增加有利于沉积物中磷的固定,但是增加幅度不大。按照方解石和天然沸石混合量由小到大的顺序,固定后沉积物中的磷与固定前沉积物中磷比例依次为 67.10%、70.80%、75.50%、79.90%和 84.10%。混合覆盖层中方解石的量增加会使磷的固定效果得以显著提高。

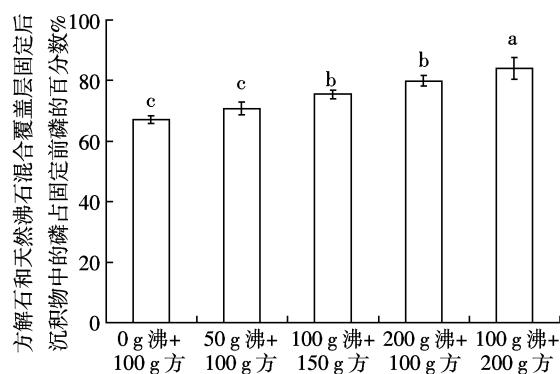


图 8 方解石和天然沸石混合覆盖层对沉积物中磷的固定效果

Figure 8 Stabilization of over layer of mixed calcite and zeolite on phosphorus in sediment

2.5 方解石和天然沸石覆盖顺序对沉积物中磷的固定效果

图 9 为方解石和天然沸石不同覆盖顺序对沉积物中磷释放的影响,可以看出,先覆盖方解石再覆盖沸石的上覆水中磷的含量要略高于先覆盖沸石再覆盖方解石的,且与二者混合覆盖时上覆水中磷的含量较接近。第 20 d 时,先覆盖沸石再覆盖方解石的条件下上覆水总磷浓度为 $1.084 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而先覆盖 100 g 方解石后覆盖 100 g 沸石的相应磷浓度为 $1.572 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,上升了 50%,而当方解石和沸石以混匀混合状态投加时相应的磷浓度为 $1.434 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从图 10 可以看出,先覆盖沸石再覆盖方解石的沉积物中磷的固定效果要稍好于先覆盖方解石再覆盖沸石的。可能是由于方解石和天然沸石混匀覆盖的

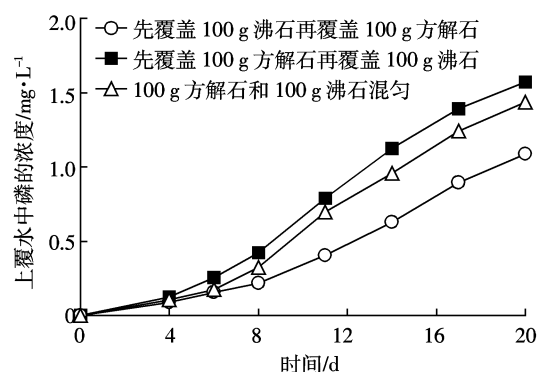


图 9 方解石和天然沸石覆盖顺序对沉积物磷释放的影响

Figure 9 Effect of different cover sequence of zeolite and calcite on phosphorus release from sediment

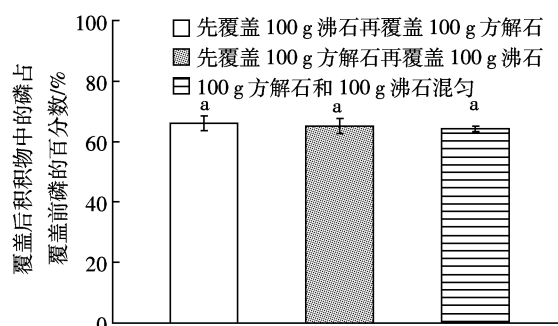


图 10 不同方解石和天然沸石覆盖顺序对沉积物中磷的固定效果

Figure 10 Stabilization of different cover sequence of zeolite and calcite on phosphorus in sediment

条件下,天然沸石由于吸附氨氮而释放出来的钙离子,比先覆盖方解石后覆盖沸石的条件下更容易到达方解石的表面,而且方解石和天然沸石的混合使沉积物释放的磷与方解石作用时间变长,从而使混匀覆盖层对沉积物磷释放的抑制率略高于先覆盖方解石后覆盖天然沸石的^[10]。但是 3 个处理间并未达到显著性差异,说明覆盖顺序对沉积物中磷的固定效果影响不大。

3 结论

(1)方解石和天然沸石对沉积物中的磷均具有较好的固定效果,且方解石对沉积物中磷的固定效果要优于天然沸石。

(2)方解石、天然沸石、 CaCl_2 改性沸石和 NaCl 改性沸石中, CaCl_2 改性沸石对沉积物中磷的固定化效果最好, NaCl 改性沸石固定效果好于天然沸石,但比方解石的固定效果要差。有机改性沸石对磷的固定效果要明显好于天然沸石和方解石对磷的固定效果。

(3)混合覆盖层中方解石、天然沸石的投加量增加均有利于沉积物中磷的固定。方解石和天然沸石组合方式对复合覆盖层抑制沉积物中磷释放的规律为:先覆盖沸石再覆盖方解石的抑制效果好于先覆盖方解石再覆盖沸石,先覆盖方解石再覆盖沸石对磷的固定效果与二者均匀混合覆盖的效果较接近。

参考文献:

- [1] 国家环境保护局科技标准司. 湖泊污染控制技术指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997:3-5.
Department of Science, Technology and Standards of Ministry of Environmental Protection. Technology guide of lake pollution control [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1997:3-5
- [2] 吴丰昌, 万国江, 蔡玉蓉. 沉积物-水界面的生物地球化学作用[J]. 地球科学进展, 1996, 11(2):191-196.
WU Feng-chang, WAN Guo-jiang, CAI Yu-rong. Biogeochemical processes at the sediment-water interface[J]. *Advances in Earth Science*, 1996, 11(2):191-196.
- [3] 何江, 孙英, 吕昌伟, 等. 岱海表层沉积物中内源磷的释放[J]. 生态学报, 2010, 30(2):389-398.
HE Jiang, SUN Ying, LÜ Chang-wei, et al. Research on phosphorus release from the surface sediments in the Daihai Lake[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(2):389-398.
- [4] 倪兆奎, 李跃进, 王圣瑞, 等. 太湖沉积物有机碳与氮的来源[J]. 生态学报, 2011, 31(16):4661-4670.
NI Zhao-kui, LI Yue-jin, WANG Sheng-rui, et al. The sources of organic carbon and nitrogen in sediment of Taihu Lake[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31(16):4661-4670.
- [5] Gornett. Phosphate immobilization from aqueous solution by fly ashes in relation to their composition[J]. *Hydrobiologia*, 1992, 15(2):553-554.
- [6] Berg U, Neumann T, Donnert D. Sediment capping in eutrophic lakes: Efficiency of undisturbed calcite barriers immobilize phosphorus [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19(11):1759-1771.
- [7] Barry T H, Simon R, Robert J. Active barrier to reduce phosphorus release from sediments: Effectiveness of three forms of CaCO_3 [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2003, 56(3):207-217.
- [8] Welch E B, Cooke G D. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum[J]. *Lake and Reservoir Management*, 1999(1):5-27.
- [9] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. HCl 改性沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果及机理研究[J]. 环境科学, 2007, 28(3):551-555.
LIN Jian-wei, ZHU Zhi-liang, ZHAO Jian-fu, et al. Efficiency and mechanism of compound barrier with HCl modification zeolite and calcite to control nitrogen and phosphorus release from sediments[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):551-555.
- [10] 林建伟, 朱志良, 赵建夫. 沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果及机理分析[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):790-794.
LIN Jian-wei, ZHU Zhi-liang, ZHAO Jian-fu. Efficiency and mechanics of compound barrier with calcite and zeolite to immobilize phosphorus and nitrogen release from sediments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):790-794.