

# 污染水体中磷元素在底泥 - 水体中的迁移转化

叶胜兰<sup>1,2,3,4\*</sup>, 舒晓晓<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

<sup>2</sup>陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

<sup>3</sup>自然资源部退化及未利用土地整治重点实验室, 陕西 西安

<sup>4</sup>陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

收稿日期: 2021年10月2日; 录用日期: 2021年11月2日; 发布日期: 2021年11月9日

## 摘要

水体污染是目前城市典型的环境问题之一, 这严重影响城乡居民的生活质量。长期富营养化水体中的底泥极易产生磷元素的再次释放而造成二次污染的现象。在有效阻断、控制外源污染释放源头的同时, 应关注内源污染物质的二次释放问题。分析富营养化污染水体 - 底泥中磷元素迁移转化的内在机理及形成的规律, 有利于控制磷元素的二次污染, 为水体的生态修复技术在污水治理工程中进行更广范围的应用推广, 实现水体的可持续生态洁净。

## 关键词

富营养化, 磷元素, 迁移转化

# Migration and Transformation of Phosphorus in Polluted Water in Sediment-Water

Shenglan Ye<sup>1,2,3,4\*</sup>, Xiaoxiao Shu<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Land and Resources, Xi'an Shaanxi

<sup>4</sup>Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Received: Oct. 2<sup>nd</sup>, 2021; accepted: Nov. 2<sup>nd</sup>, 2021; published: Nov. 9<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

## Abstract

Water pollution is currently one of the typical environmental problems in cities, which seriously affects the quality of life of urban and rural residents. The sediment in the long-term eutrophic water body is very easy to produce the re-release of the phosphorus element and cause the phenomenon of secondary pollution. While effectively blocking and controlling the source of exogenous pollution release, attention should be paid to the secondary release of endogenous pollutants. Eutrophication polluted water-the internal mechanism of the migration and transformation of phosphorus in sediments and the law of formation are analyzed. This is conducive to controlling the secondary pollution of phosphorus. The ecological restoration technology for water bodies is widely applied and promoted in sewage treatment projects.

## Keywords

Eutrophication, Phosphorus, Migration and Transformation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

磷(P)是控制水生生态系统初级生产的重要营养物质,是导致世界范围内富营养化和藻华发生的主要原因[1]。富营养化以及随之而来的藻华,已经成为全球淡水生态系统的严重环境问题[2]。我国城市快速发展的需求,生态绿化持续增多,尤其城市景观湖泊的建立持续增多,而由于城市封闭和半封闭景观水体的相对密闭性,导致水体富营养化成为当前城市典型的生态环境问题之一。这不仅严重影响了公民的生活质量,还对公民的身体健康及生活环境产生了极度恶劣的影响。而导致景观水体发生富营养化的主要原因在于水中氮、磷等污染物含量超标。且当这种水体的污染达到一定程度时,水体中的氮、磷营养元素会发生沉淀或颗粒吸附作用从而累积于水底的污泥中。在触发一定条件下,可让沉于底泥中的磷素再次释放于水体中造成二次污染[3] [4] [5]。因此,对于已经富营养化的污染水体,即使外部污染源能够及时得到有效控制,水中各种污染物的浓度在很长一段时间内仍表现出极高的水平。一个重要的原因是底部的泥浆。底泥是湖泊、河流和池塘中污染物的重要储存库。它也是水生态系统中分解和消化、物质循环、能量流动和交换的场所。大量氮、磷营养物、有机物通过各种物理作用沉积在河底淤泥中。当物质分解分化时,会消耗大量溶解氧,使水体和底泥处于缺氧或厌氧环境中。产生大量有毒、有害、刺激性气体,包括氨氮、硫化氢、甲烷等。特别是在长期厌氧环境中,沉积的污泥使耗氧量超载,形成二次内源性污染,并再次释放到水体中。同时,这些再生的二次污染物会增强外源氮、磷和重金属元素的再吸收,形成恶性循环[6] [7]。

磷元素不仅可以高效促进水体中浮游植物的生长,还能为细胞提供活动能量[8];其主要原因在于磷元素能以多种不同的形式参与生物的生命代谢活动,包括光合、呼吸等[9],而磷元素能在能量贮存、迁移和转化过程中发挥关键性作用。磷肥进入土壤后,可形成难溶性的磷酸盐,并迅速被土壤矿物吸附或被生物固持,导致有效磷含量下降[8];在污染水体的底泥中经常出现磷素的盈余和累积。但随着底泥中有机质含量的不断累积,磷元素将再次发生迁移转化,底泥的净化能力下降甚至可能会转化为磷释放源

[10]; 同时, 污染湖泊、池塘、河道等的土壤和沉积物一旦开始释放自身和吸附的外源磷素, 严重加剧了水体富营养化程度[11]。因此, 忽视底泥中磷元素的迁移转化, 会给水体带来潜在的生态风险; 而探明底泥 - 水体中磷的生物地球化学循环过程, 对于明确外源净化 - 内源释放过程转化机制, 保护周边水域生态系统具有重要意义。

## 2. 国内外研究进展

目前, 已有研究表明磷素在底泥与上覆水之间的迁移转化受到多种因素的影响, 主要包括水温、pH、溶解氧等[12] [13]环境条件影响以及水体波动自身物理条件, 已有显著成果的研究有: 丹麦的浅湖中磷的沉积分布[14]、美国的庞特查雷恩湖关于底泥对磷的负荷量[15]以及中国的尹府水库关于氮磷的释放规律[16]、滇池中关于水体和底泥中氮磷通量问题[17]、等都出现了底泥中过剩污染物质的再次释放造成二次污染现象。而要最终实现富营养化水体再次清洁的目标, 需要从源头解决问题, 其主要措施是降低引起水体富营养化的主要营养物质氮、磷的浓度。不同类型水生植物对水体和沉积物中氮磷吸收的影响已成为判断水生植物净化能力的重要指标。现有研究大多集中于不同水生植物对富营养化水体的有效净化, 而对不同富营养化程度水体形成的沉积物中氮的净化及氮迁移转化规律的研究相对较少。氮和磷是水体富营养化发生的最重要的限制因素。在实际工程应用中, 有必要研究不同富营养化程度水体沉积物中氮的释放边界和释放量, 以防止水体沉积物造成二次污染。对封闭景观水体底泥氮释放规律的研究可以应用于景观水体内源污染的控制, 为生态恢复提供有利条件, 提高水体的自净能力。

## 3. 底泥 - 上覆水磷素的迁移转化过程

磷进入湖泊, 可以直接沉积在沉积物中, 也可以转化成溶解的磷酸盐。水生生态系统中的初级生产者可以将其合并到有机物中, 最终以有机形式沉入底部。沉淀也可能通过与碳酸钙共沉淀或通过铁的氢氧化物的形成与吸附作用而产生[4]。早期沉积物成岩过程中, 一些沉积物中的颗粒磷会重新溶解[6]。到达沉积物后, 磷成为水生生态系统中化学与生物中间过程的一种构成部分, 最终永久埋藏在湖泊的沉积物里, 或者继续通过间隙水的释放来返回水体。在这两个最终阶段之间, 磷会变换几次, 并转化为不同的有机和无机磷化合物[18]。

## 4. 底泥 - 上覆水磷素的迁移转化机理

底泥中磷元素的赋存形态可影响其迁移转化过程和生物可利用性[18]。在江河湖泊生态系统中, 磷的化学存在形式表现为无机形态和有机形态。且两种形态均不溶于水, 其中溶解度相对较大的一些成分会吸附到沉积物基质上。但现有研究中关于沉积物中磷的总浓度是无法预测潜在的生态危险[19], 因此可以分别利用不同形态的磷组分代替总磷, 以评价底泥中的结合态磷向上覆水释放量及对加速淡水富营养化的作用。沉积物的物理和化学特征对影响沉积物与上覆水之间的磷酸盐交换过程具有重要意义[20]。在许多河道、湖泊、池塘中, 部分磷酸盐累积在底泥沉积物中, 当环境条件发生一定的改变时, 这些磷酸盐会再次释放[21]。底泥中磷的最低释放标准值被称为水体的内磷负荷, 当超过负荷时会加剧江河湖泊富营养化。沉积物中磷的形态分馏有助于了解沉积物中磷的水生生态系统循环。

有经典的磷循环理论提出铁的氧化物或氢氧化物会吸附水体中的磷, 从而生成  $\text{FePO}_4$  沉淀, 从这点来看可以证明, 沉积物中磷的释放的一个主要影响条件是水体中的溶解氧与氧化还原电位[22]。但不同湖泊中磷的形态转化与调节机制各不相同。尹大强等在对五里湖沉积物磷释放的研究中认为, 溶解氧降低, pH 与温度升高有助于沉积物磷的释放[23]。揣小明等人在对太湖和呼伦湖的研究中提出, 湖泊中沉积物的特性与湖泊上覆水的 PH 值对湖泊水体中的磷的行为有重要影响[24], Bjorn 等[25]在对美国缅因湖的研

究中指出, 湖泊中三价铁的含量的缺少或湖泊有机磷的成岩作用可能是引起湖泊中磷流量缺乏的原因。

近年来, 国内外的研究学者们湖泊中磷循环进行了许多研究, 也对磷形态转化的影响因素以及带来的生物效应有了新的认识。如湖泊中的溶解氧的含量是影响湖泊中有机质的分解以及磷的赋存形态变化的原因[26], 湖泊上覆水中的 pH 的大小影响到水体中磷与 Fe、Al 等金属的结合, 氧化还原电势也会对磷的释放造成影响[27]。但是, 现阶段大部分的研究都把重心放在某一个影响因素方面, 很少对湖泊中磷形态的迁移转化以及各个环境影响因子进行总体分析。

## 5. 底泥中磷素迁移转化的方法

底泥中的营养盐分在池塘、湖泊、水库等封闭、半封闭景观水体中表现为“汇”或“源”主要受到上覆水的物理条件、化学成分等因素的影响。当水体受到严重污染时, 水体中大量超标的氮磷营养盐分通过物理作用包括沉降、颗粒吸附作用等聚集于底泥中, 而在一定条件下氮磷营养物质又将反释于水体中, 造成二次污染[13] [15]。而影响底泥向上覆水中释放氮磷营养元素的主要因素包括 pH、温度、溶解氧、水流等(表 1)。

**Table 1.** Influencing factors of nitrogen and phosphorus release in sediments

**表 1.** 影响底泥中氮磷释放的因素

影响因子	释放原理	释放条件	释放规律
pH	磷的赋存形态、离子交换过程和竞争沉积物表面的吸附点位而影响磷在沉积物—上覆水的迁移转化特征	中性条件下, 磷主要以 $\text{HOP}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的形态存在, 易与金属离子结合而被沉积物吸附, 且植被吸收量较高, 因而磷释放量相对较低。	升高 pH 可降低铁铝化合物对磷的吸附能力, 尤其是在强酸环境下, 铁铝化合物表面发生质子化, 磷吸附量显著增加。
		酸性条件下, 磷酸盐以溶解态为主, Al 最先释放, 此时, HCl-P 释放程度也会增强。	
		碱性条件下, 磷酸盐以离子交换为主, $\text{OH}^-$ 与被束缚的磷酸盐阴离子竞争吸附点位, 导致磷的释放能力增强。	
有机质	通过与 $\text{Ca}^{2+}$ 结合降低其活度促进溶解; 也可在微生物的作用下矿化释放磷, 提高溶液中磷的活度抑制溶解。	有机质在分解过程中产生有机酸、腐殖酸等物质, 降低了土壤对磷的固持能力。	目前, 土壤有机质对磷吸附—解吸过程的影响结论尚不统一。
		有机质含量高有利于微生物的生长, 从而促进各形态磷之间相互转化, 对底泥磷素有效性的提高产生积极作用。	
温度	温度升高加快有机质在微生物作用下的分解速率, 引起间隙水耗氧增多, 降低了沉积物的氧化还原电位, 导致磷从正磷酸铁和氢氧化铁沉积物中被释放至间隙水; 升高温度可促进生物扰动、矿化作用和厌氧转化等过程, 造成间隙水溶解氧含量降低, 表层沉积物逐渐恢复为还原状态, 使 $\text{Fe}^{3+}$ 向 $\text{Fe}^{2+}$ 转化, 加速磷酸盐的释放。	升高温度可促进磷从底泥向水体中迁移扩散, 底泥转变为磷释放源, 加剧水体富营养化生态风险。	随着温度升高磷的释放加快。

## Continued

水流	水体与底泥会发生物质交换, 改变悬浮颗粒的量	水流快, 发生的物质交换量增多, 增加了水体中悬浮颗粒的量。 水流慢, 物质交换量较少, 水体中悬浮颗粒的量也相对减少。	随着扰动速率增加, 释放加快。
N:P	不同比值影响水生植物的种类、分布状况和微生物的含量与活性, 进而影响湿地土壤磷的释放机制	当 N:P ≤ 25 时, 有机质以矿化为主, 磷素得以释放; 同时, 可降低因有机质累积而引起的沉积物内源磷释放风险。 当 N:P ≤ 4.82 时, 湖泊物种多样性显著下降, 水体及沉积物有效磷含量明显提高, 水体富营养化程度相应增加。	目前, N:P 对湿地生态系统中磷的生物地球化学循环的影响尚不明确。

## 6. 展望

磷元素过剩是造成水体富营养化形成底泥污染的重要物质。而底泥中富集累积的磷元素存在再次释放的潜在危险, 这将对水体造成严重的二次污染。因此底泥中磷元素的迁移转化规律及底泥中磷元素释放的控制研究都至关重要。在今后的研究中, 将更多研究探索磷元素迁移转化的内在原理, 开发研究新的技术、方法及新的材料以控制底泥中磷元素的释放, 为水体污染治理提供更为科学、有效、低价的治理方法。

## 基金项目

陕西省重点研发项目(2020SF-420)。

## 参考文献

- [1] Tang, Q.H., Peng, L., Yang, Y., *et al.* (2019) Total Phosphorus-Precipitation and Chlorophyll *a*-Phosphorus Relationships of Lakes and Reservoirs Mediated by Soil Iron at Regional Scale. *Water Research*, **154**, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.038>
- [2] 吴桢, 吴思枫, 刘永, 等. 湖泊氮磷循环的关键过程与定量识别方法[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2018, 54(1): 218-228.
- [3] 王岩, 姜霞, 李永峰, 等. 洞庭湖氮磷时空分布与水体营养状态特征[J]. 环境科学研究, 2014, 27(5): 484-491.
- [4] Muller, S., Mitrovic, S.M. and Baldwin, D.S. (2016) Oxygen and Dissolved Organic Carbon Control Release of N, P and Fe from the Sediments of Shallow Polymictic Lake. *Journal of Soils and Sediment*, **16**, 1109-1120. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1298-9>
- [5] Wu, T.F., Qin, B.Q., Brookes, D.J., *et al.* (2019) Spatial Distribution of Sediment Nitrogen and Phosphorus in Lake Taihu from a Hydrodynamics-Induced Transport Perspective. *Science of the Total Environment*, **650**, 1554-1565. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.145>
- [6] 陈建民, 李东灵, 肖合顺, 郑义团, 陈宝明. 城市黑臭河道底泥内源污染控制的固化与稳定化技术[J]. 净水技术, 2020, 39(8): 154-159+166.
- [7] 孙远军, 卢士强, 邵一平, 等. 影响底泥磷营养盐释放的因素分析及控制技术研究综述[J]. 上海环境科学集, 2014, 33(2): 58-62.
- [8] 崔虎, 王莉霞, 欧洋, 阎百兴, 韩露, 李迎新. 湿地生态系统磷迁移转化机制研究进展[J]. 水生态学杂志, 2020, 41(2): 105-112.
- [9] 周健, 李春辉, 张志永, 等. 淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 130-136.
- [10] 梁晓倩. 入海河流水体和沉积物氮磷迁移转化机制研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 华北电力大学, 2019.
- [11] 金晶, 高扬, 王洋, 等. 土—水界面磷的稳定性与生物有效性对水体富营养化的影响[J]. 绿色科技, 2018(4):

60-65.

- [12] 邢雅因, 阮晓红, 赵振华. 城市重污染河道环境因子对底质氮释放影响[J]. 水科学进展, 2010, 21(1): 120-126.
- [13] 龚春生, 范成新. 不同溶解氧水平下湖泊底泥-水界面磷交换影响因素分析[J]. 湖泊科学, 2010, 22(3): 430-436.
- [14] Sondergaard, M., Windolf, J. and Jeppesen, E. (1996) Phosphorus Fractions and Profiles in the Sediment of Shallow Danish Lakes as Related to Phosphorus Load, Sediment Composition and Lake Chemistry. *Water Research*, **30**, 992-1002. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00251-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00251-0)
- [15] Roy, E.D., Nguyen, N.T., Bargu, S., *et al.* (2012) Internal Loading of Phosphorus from Sediments of Lake Pontchartrain (Louisiana, USA) with Implications for Eutrophication. *Hydrobiologia*, **684**, 69-82. <https://doi.org/10.1007/s10750-011-0969-9>
- [16] 周骏, 陈小兰, 李松, 等. 典型山区轻度营养型水库底泥氮磷释放规律[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 65-72, 79.
- [17] 王建军, 沈吉, 张路, 等. 云南滇池和抚仙湖沉积物-水界面营养盐通量及氧气对其的影响[J]. 湖泊科学, 2010, 22(5): 640-648.
- [18] 邵子秋. 典型富营养化湖泊沉积物中不同磷形态的迁移转化研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京信息工程大学, 2020.
- [19] Kaiserli, A., Voutsas, D. and Samara, C. (2002) Phosphorus Fractionation in Lake Sediments—Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Chemosphere*, **46**, 1147-1155. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00242-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00242-9)
- [20] Gonsiorczyk, T., Casper, P. and Koschel, R. (1998) Phosphorus-Binding Forms in the Sediment of an Oligotrophic and an Eutrophic Hard Water Lake of the Baltic Lake District (Germany). *Water Science and Technology*, **37**, 51-58. <https://doi.org/10.2166/wst.1998.0173>
- [21] Rydin, E. (2000) Potentially Mobile Phosphorus in Lake Erken Sediment. *Water Research*, **34**, 2037-2042. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00375-9)
- [22] Schindler, D.W., Carpenter, S.R., Chapra, S.C., *et al.* (2016) Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication Is a Success. *Environmental Science & Technology*, **50**, 8923-8929. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02204>
- [23] 尹大强, 覃秋荣, 阎航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. 湖泊科学, 1994(3): 240-244.
- [24] 揣小明, 杨柳燕, 程书波, 等. 太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 951-957.
- [25] Bjorn, A.L., Coolidge, K.M., Norton, S.A., *et al.* (2006) Norton, Aria Amirbahman Factors Contributing to the Internal Loading of Phosphorus from Anoxic Sediments in Six Maine, USA, lakes. *Science of the Total Environment*, **373**, 534-541. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.021>
- [26] 杨赵. 湖泊沉积物中氮磷源——汇现象影响因素研究进展 [J]. 环境科学导刊, 2017, 36(S1): 16-19.
- [27] Froelich, P.N. (1988) Kinetic Control of Dissolved Phosphate in Natural Rivers and Estuaries: A Primer on the Phosphate Buffer Mechanism. *Limnology and Oceanography*, **33**, 649-668. <https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4part2.0649>