

湖泊沉积物中磷化氢的释放动力学初探^{*}

牛晓君^{1, 3} 林志芬² 王晓蓉³ Yadong Li⁴

(1 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州, 510640; 2 中国科学院南海海洋研究所, 广州, 510301;
3 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093
4 Department of Civil Engineering, Jackson State University MS, 39217)

摘 要 采用柱状芯样模拟法, 研究了太湖沉积物-水界面磷化氢的释放动力学. 结果表明: 当沉积物-水界面磷化氢的释放达到动态平衡时, 水界面中磷化氢的浓度基本不再增大, 大约在 $0.34 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 此时磷化氢的释放通量约为 $0.008 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. 根据室内模拟结果, 太湖沉积物每年的磷化氢释放量在 13.81—49.62 g 之间, 从而使磷化氢在湖水中的平均浓度达到 $0.16 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
关键词 沉积物, 释放通量, 磷化氢, 动力学.

湖泊底泥是富营养湖泊中磷化氢产生的主要来源^[1], 其中磷化氢主要是以基质吸附态形式存在于底泥中, 还有部分以自由态释放到水体及周围大气环境中^[2]. 定量获得湖泊磷化氢的方法: 有表层底泥模拟法^[3]、柱状芯样模拟法^[4]和水下原位模拟法^[5]. 表层底泥模拟法由于难以保证不破坏原沉积物的表层物理状态, 其分析结果往往只可作为参考; 柱状芯样模拟法可在基本不破坏沉积物性状, 且可模拟许多控制条件(如 pH、溶解氧、光照、扰动等)下进行模拟, 应用较多^[4-6], 但体系体积通常不可能过大(小于 3L), 易产生壁效应; 水下原位模拟法可在不移动沉积物情况下实时模拟, 结果最接近于实际情况^[7], 但不能改变环境条件, 费用也较大.

本文选用柱状芯样模拟法, 通过室内模拟研究了湖泊底泥磷化氢向水体的释放通量, 并对太湖底泥中的磷化氢向水体的释放通量作出了粗略的估计.

1 样品的采集和分析

用全球定位系统(GPS 精度 30 m)导航, 根据太湖沉积物分布特点, 于 2002 年 5 月 17 日和 10 月 7 日在太湖 1 号点位($\text{N}31^{\circ}30'78''\text{E}120^{\circ}11'49''$), 用装有 $\Phi 60\times 1000\text{ mm}$ 有机玻璃管的柱状采样器采集湖底沉积物样品, 垂直取样深度约为 45 cm. 为避免沉积物界面扰动, 现场用原样点水样注满上层, 两端用橡皮塞塞紧, 垂直放置于垫有塑料泡沫的搁架中, 带回实验室.

用两根柱状样进行磷化氢释放的平行模拟实验, 将柱状样中的上层水体用虹吸法抽去, 再用虹吸法沿壁小心注入已过滤的原采样点水样, 至液面高度距沉积物表面 50 cm 处, 标注刻度. 采样管下端用橡皮塞塞紧, 液面上不用橡皮塞塞紧, 蔽光释放. 然后立即取原水样分析磷化氢含量作为对照样, 此后定期用注射器从柱子侧面在沉积物-水界面处取样, 每次取样体积为 30 mL 同时用原样点初始过滤水样补充至刻度. 进行磷化氢含量分析, 直到磷化氢浓度趋于平衡为止.

水样中磷化氢的分析采用气液两相平衡法^[8]. 准确量取 30 mL 的水样, 然后再注入高纯氮气 30 mL 上下剧烈振荡 5 min 混匀. 然后吸取 20 mL 这种经过平衡后的气体, 用气相色谱分析该气体样品.

2 水体中磷化氢释放浓度的时间变化

在室内模拟磷化氢释放速率时, 应尽量避免光照等因素对产生磷化氢的降解作用, 图 1 表明: 在实验初始阶段, 底泥中磷化氢的释放程度比较强, 然后逐渐缓慢, 102 h 时磷化氢在水中的浓度与底泥中磷化氢的释放得到一个动态平衡, 磷化氢的浓度基本不再增大, 其浓度约在 $0.34 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 同理, 由于温度的差异, 底泥-水界面中, 在 10 月(室温为 15°C)水体中磷化氢的起始浓度要略高于 5

2006 年 1 月 16 日收稿.
^{*} 国家自然科学基金资助项目 (20177007), 广东省自然科学基金资助项目 (05300186), 华南理工大学自然科学基金项目 (E5050730), 污染控制与资源研究国家重点实验室开放课题 (PCRRF06004).

月(室温为 25℃), 到释放平衡时, 10月和 5月水体中磷化氢的平衡浓度, 大都在 $0.34 \text{ pg} \cdot \text{l}^{-1}$.

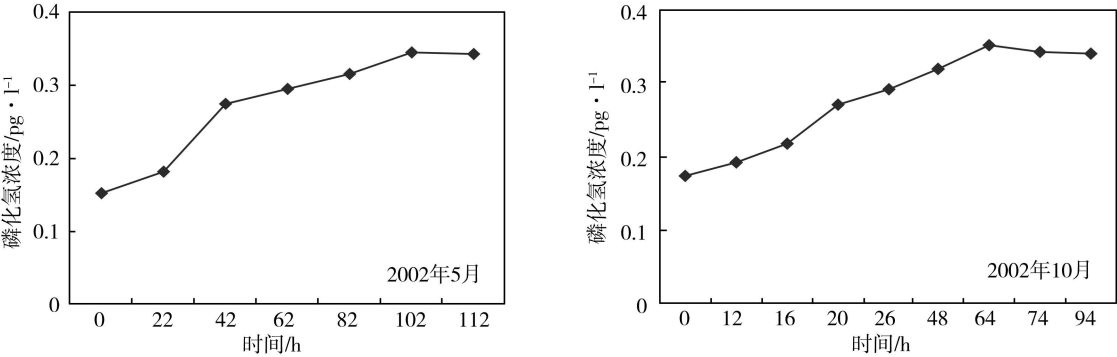


图 1 底泥-水界面磷化氢的释放浓度

Fig 1 Releasing concentration of phosphine on interphase of sediment and water

3 湖泊底泥-水界面磷化氢释放通量的变化

从图 2可以看出, 湖泊底泥有明显的磷化氢释放现象, 在实验初期, 磷化氢的释放通量很快达到最大值 $0.015 \text{ pg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 随着底泥-水界面的释放和吸附逐渐达到动态平衡, 此时磷化氢的释放通量逐渐保持在 $0.008 \text{ pg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 附近, 不再发生明显变化. 2002年 10月磷化氢释放通量的最大值为 $0.024 \text{ pg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 但平衡时, 磷化氢的释放通量与 2002年 5月基本一致, 大约在 $0.008 \text{ pg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右. 比较 10月(室温为 15℃)和 5月(室温为 25℃)磷化氢的释放通量, 释放开始时, 10月磷化氢的释放通量高于 5月, 最大释放通量也比 5月大, 在达到动态平衡时, 两者的释放通量基本一致. 出现这种现象可能是由于温度, 水体磷化氢的溶解度等因素的影响, 在 5月, 室温高, 微生物产生磷化氢的活动开始活跃起来, 但磷化氢的生成量却没有很大增加, 在 10月, 由于经过夏季的高温过程, 微生物的活动已为磷化氢的生成具备好了条件^[2], 此时, 磷化氢的生成量明显高于 5月, 引起 10月磷化氢最大释放通量都高于 5月, 到磷化氢释放达到动态平衡时, 由于受到水体磷化氢溶解度的影响, 磷化氢释放通量趋于一致, 水中磷化氢的浓度也不再发生变化.

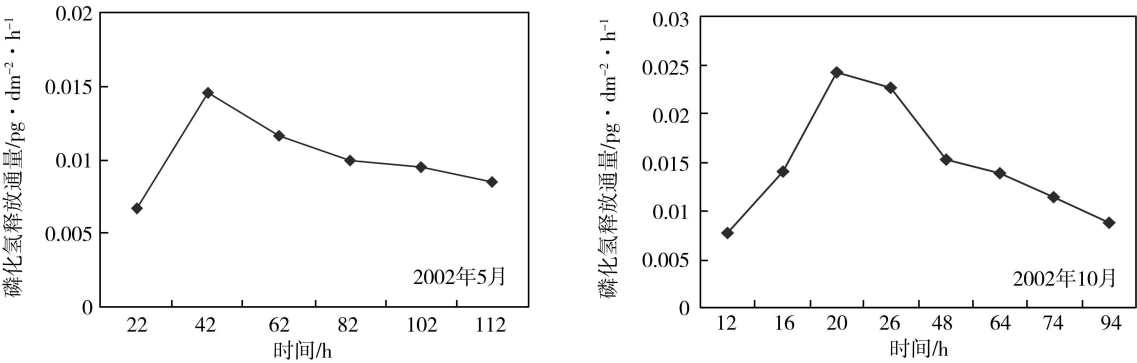


图 2 底泥-水界面磷化氢释放通量的变化

Fig 2 Releasing velocity of phosphine on interphase of sediment and water

4 太湖磷化氢释放量

根据室内模拟实验, 由公式 $W = r_j A \Delta T_j \times 10^{-4}$ 计算太湖(面积为 2340 km^2)的释放通量. 式中, W 为全湖磷化氢的释放总量(g), r_j 表示湖区沉积物在 j 温度下的释放通量($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$), A 为采样点代表的湖区面积(km^2), T_j 表示 j 温度下所代表的时间段. 如果以 5月的释放通量来计算, 则太湖每年磷化氢的释放量最高为 29.85 g 平均释放量是 20.80 g 如果以 10月的释放通量来计算, 则每年磷化氢的释放量最高为 49.62 g 平均释放量是 30.27 g 全年磷化氢释放量变异颇大, 分布在 $13.81\text{--}49.62 \text{ g}$ 之间. 其中 10月磷化氢的释放量要高于 5月. 据此可以估算出沉积物在静止状态下对太湖水体磷化氢的贡献. 由公式 $C = (W \times 10^{12}) / (34 \times V \times 1000)$ 计算. 式中, C 为太湖磷化氢平均浓度($\text{pmol} \cdot \text{l}^{-1}$), W 为全年磷

化氢释放量 (g), V 为湖水体积 ($46.7 \times 10^9 \text{ m}^3$). 磷化氢在湖水中的平均浓度可达到 $0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

暨卫东^[9]用传统的分析方法得到的引起赤潮的磷酸根阈值为磷酸盐浓度高于 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 但是 Baldwin^[10]和 Hudson 等人^[11]认为传统的分析方法不够灵敏, 将富营养化水体中的磷酸盐浓度估计过高. Hudson 等人^[11]通过放射性生物检测水体中磷酸盐浓度是 μmol 级, 要比常规化学分析方法得到的数值小 2—3 个数量级. 他们认为中度营养化和富营养化湖水中的磷酸盐浓度在 $27\text{—}885 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的范围内, 平均值为 $174 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. 太湖水体中磷化氢的浓度在 $0.09\text{—}0.31 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 这个值小于 Hudson^[11]给出富营养化的最低磷酸盐浓度为 $27 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 符合韩圣慧^[2]估计每年径流入湖沉积物吸附的磷化氢量为 $6.8\text{—}29.3 \text{ kg}$ 排放到水体的磷化氢只占所生成的磷化氢的一小部分这个结论.

综上所述, 太湖沉积物中磷化氢最大释放量可达 49.62 g 释放通量可达 $0.024 \text{ pg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 每年太湖沉积物向湖水中释放磷化氢, 从而可使磷化氢在湖水中的平均浓度达到 $0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

致谢: 对中国科学院南京地理与湖泊研究所朱广伟博士, 张路博士, 季江高工在采样方面给予的帮助表示感谢.

参 考 文 献

[1] N iu X iaojun, Geng J inji, Wang Xiaorong et al., Temporal and Spatial D istributions of Phosphine in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **323** (1—3) : 169—178

[2] 韩圣慧, 土壤中磷向大气、水体迁移途径研究 [D]. 中国科学院生态环境研究中心博士论文. 2000

[3] Austin E R, Lee G F, Nitrogen Release from Sediments [J]. *J. Wat Pollut., Control Fed.*, 1973, **45** 870—879

[4] Boers P C M, O van H ese, Phosphorus Release from the Peaty Sediments of the Loosdrecht Lakes (the Netherlands) [J]. *Water Res.*, 1988, **22** 355—363

[5] Markert B E et al., An in Situ Sediments Oxygen Demand Sampler [J]. *Water Res.*, 1983, **17** (6) : 603—606

[6] 范成新, 秦伯强, 孙越, 梅梁湖和五里湖沉积物-水界面物质交换研究 [J]. 湖泊科学, 1998, **10** (1) : 53—58

[7] Tohn S H irofun i, Etsuji D., Benthic Nutrient Remineralization and Oxygen Consumption in the Coastal Offshore in a Bay [J]. *Water Res.*, 1989, **23** (2) : 219—228

[8] 牛晓君, 王晓蓉, 徐文海等, 富营养水体中磷化氢的测定 [J]. 分析化学, 2003, **31** (3) : 378

[9] 暨卫东, 厦门马銮湾有机污染、富营养化状况下的生化关系 [J]. 海洋学报, 1998, **20** (1) : 134—143

[10] Baldwin D S, Reactive “Organic” Phosphorus Revisited [J]. *Water Res.*, 1998, **32**: 2265—2270

[11] Hudson J I, Taylor W D Y, Schindler D W, Phosphate Concentrations in Lakes [J]. *Nature*, 2000, **406** 54—56

A PRELIMINARY STUDY ON RELEASE KINETICS OF PHOSPHINE IN LAKE SEDIMENTS

NIU Xiaojun^{1 3} LN Zhifen² WANG Xiao-rong³ Yadong LI⁴

(1 School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China

2 South China Sea Institute, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510301, China

3 State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing, 210093, China

4 Department of Civil Engineering, Jackson State University MS, 39217)

ABSTRACT

Release kinetics of phosphine in Taihu lake sediments is investigated with columnar simulation method. The results showed the sediments-water interface obtains one dynamical equilibrium, the concentrations of phosphine in water interface about is $0.34 \text{ pg} \cdot \text{l}^{-1}$, the release flux is approximately in $0.008 \text{ pg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. According to the lab result. As calculated that the released quantity of phosphine all year from sediments in Taihu lake is between $13.81\text{—}49.62 \text{ g}$ and the average concentration of phosphine in lakewater may be up to $0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Taihu Lake because of the phosphine released from sediments.

Keywords sediments, release flux, phosphine, kinetics