

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.02.2014061609

李静,朱广伟,张晓松,等.锁磷剂及覆盖技术对长广溪不同污染类型河段底泥磷释放的控制效果[J].环境化学,2015,34(2):358-366  
LI Jing, ZHU Guangwei, ZHANG Xiaosong, et al. Control effect of phoslock and sand-capping on sediment phosphorus release in different polluted sections of Changguangxi River[J].Environmental Chemistry, 2015, 34(2): 358-366

## 锁磷剂及覆盖技术对长广溪不同污染类型 河段底泥磷释放的控制效果\*

李 静<sup>1</sup> 朱广伟<sup>2</sup> 张晓松<sup>3</sup> 许 海<sup>2</sup> 杨桂军<sup>1\*\*</sup> 朱梦圆<sup>2</sup>

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡, 214122;

2. 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;

3. 江苏省核与辐射安全监督管理局, 南京, 210019)

**摘 要** 为探索城郊污染河道底泥磷释放的控制技术,选择无锡市城郊河道长广溪不同污染类型河段(农田区、农田支流区、生活区、工业区、一期修复区、二期修复区、一期修复支流区),采集底泥原状泥柱,进行锁磷剂和黄沙覆盖控磷技术处理,室内培养 3 周,测定磷的控制效果.结果发现,长广溪不同污染类型河段底泥中磷的释放速率具有明显差异,农田区、农田支流区、生活区、工业区、一期修复区、二期修复区、一期修复支流区的底泥磷的释放速率分别为:0.767、0.383、0.317、0.672、0.370、0.027、0.458  $\mu\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .除二期修复区外,所有河段的水体磷含量及底泥释放量均较高,生态修复时有必要进行底泥磷释放控制,其中农田区及工业区底泥污染最重,磷的释放速率也最高.锁磷剂和黄沙覆盖对所有河段底泥的磷释放均有较强的控制作用,锁磷剂的控制效率在 81.25%—100%之间,黄沙的控制效率在 62.50%—93.24%之间;对于农田区、农田支流区、一期修复区及一期修复支流区河段,黄沙和锁磷剂均能有效将底泥磷释放控制到较低水平,满足河道磷控制的目标,但对于工业区和生活区河段,只有锁磷剂能够达到控制目标,黄沙的控制效果不理想.研究表明,在太湖流域的城郊污染河道的生态修复中,锁磷剂和黄沙均可作为底泥磷控制材料使用,黄沙在部分类型水体可以替代锁磷剂,而锁磷剂的效果稳定,作用持久,操作简便,是相对更好的底泥控磷材料.

**关键词** 长广溪, 内源释放, 锁磷剂, 底泥覆盖技术, 生态修复.

## Control effect of phoslock and sand-capping on sediment phosphorus release in different polluted sections of Changguangxi River

LI Jing<sup>1</sup> ZHU Guangwei<sup>2</sup> ZHANG Xiaosong<sup>3</sup> XU Hai<sup>2</sup> YANG Guijun<sup>1\*\*</sup> ZHU Mengyuan<sup>2</sup>

(1. Environment and Civil Engineering School, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China;

2. State Key Laboratory of Lake and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences,

Nanjing, 210008, China; 3. Jiangsu Regulatory Bureau of Nuclear and Radiation Safety, Nanjing, 210019, China)

**Abstract:** For exploring urban pollution of river sediment phosphorus release control technology, choosing different pollution sections of Changguangxi River (include Farmland pollution section, farmland tributary section, sewage polluted section, industrial pollution section, First-term restoration section, Second-term restoration section, First-term restoration tributary section) in wuxi suburb, collected sediment cores to lab, and applied phoslock and sand (2 cm thickness) to test their utility of sediment phosphorus release control. The results showed that, because of the different pollution type and pollution degree of different types river in the Chang Guangxi, phosphorus release

2014 年 6 月 16 日收稿.

\* 水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-013, 2012ZX07101-007-005); 南京地理与湖泊研究所 135 项目(NIGLAS2012135005)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: yanggj1979@163.com

rate from sediment have obvious difference. Beside the Second-term restoration section, all of the phosphorus contents and sediment release rates were high. Therefore, it is very necessary to control the sediment phosphorus release before the ecological restoration engineering. In all the sections, Phoslock and sand capping effectively control the sediment release of phosphorus, with the efficiency for Phoslock of between 81.25% and 100%, and for sand capping between 62.50% and 93.24%. Beside sewage polluted section and industrial pollution section, the sand capping and Phoslock can effectively control sediment phosphorus release phosphorus to low enough and meet the goals of phosphorus control. This study shows that, during the ecological restoration in rivers locates at Taihu catchment, both Phoslock and sand capping were powerful for sediment phosphorus control. Sand capping can replace Phoslock in quite a lot of pollution types. But anyway, the effect of Phoslock is a relative more stable, durable, easy to operate, phosphorus control material in this region.

**Keywords:** Changguangxi River, internal phosphorus release, phoslock, sediment capping, ecological restoration.

磷是湖泊、河流等天然水体富营养化的主要营养元素<sup>[1-4]</sup>,也是河流、小型湖泊生态修复中必须首先控制的元素.没有对水体磷浓度的有效控制,水体的生态修复往往很难成功<sup>[5]</sup>.因此,要防止水体富营养化首先要控磷.而在磷的控制方面,内源控制非常重要.丹麦 Søbygaard 湖 20 多年的研究表明,即便是外源得到极大控制的情况下,湖泊内源磷的释放可以维持 20 年<sup>[6]</sup>.因此,对于拟开展生态修复的水体,对磷实施外源控制的同时,内源污染控制也非常必要.

长广溪是太湖流域的一条开放性古河道,北接太湖深入无锡的城市湖泊蠡湖,南经壬子港闸沟通太湖贡湖湾.因地处平原河网地区,加之蠡湖部分实行封闭性管理,水流极缓,其河道功能基本丧失,更多功能是个河流湿地.因围湖造田、人口增加、工业发展,水面缩小,污染加大(水质在Ⅳ类—Ⅴ类之间),生态功能有所降低,湿地自然景观有所破坏.2002 年,无锡市开始建设长广溪湿地公园,其全长约 10 km (石塘桥到壬子港),总规划面积 625 公顷<sup>[7-9]</sup>.2007 年,湿地公园的北段,石塘桥到清源路段已经建设完成,完全恢复为湿地.而南段清源路至壬子港段因污染更为严重,一期湿地工程并未开工.其中底泥磷污染状况、可能采取的控制技术等成为影响生态恢复方案制定的因素.

沉积物磷的内源释放控制有多种方法,如铝盐、铁盐混凝沉淀法,底泥覆盖法等<sup>[10-13]</sup>.不同方法各有利弊,例如可能产生除磷后的重新释放问题,对水体产生二次污染等方面的问题<sup>[10-13]</sup>.其中锁磷剂和底泥覆盖法等是较为常见的 2 种磷控制方法<sup>[14-18]</sup>.锁磷剂是一种含镧化合物,利用磷酸镧沉淀控制磷的释放,在澳大利亚、美国及欧洲的一些污染水体磷控制工程中得以应用<sup>[14-17]</sup>.覆盖法控制内源释放已有所研究<sup>[18]</sup>,但其效果因具体环境条件而不同.在河道的湿地化改造中,黄沙常常用来改善基质物理属性,为水生植被恢复提供有利环境,这种改造由于改变水土界面理化环境,也能够对底泥中的氮、磷释放产生影响.对一些污染程度不高的水体,黄沙覆盖有可能达到有效控制内源释放的功效.

长广溪是我国平原地区较为典型的城郊河网水体,面源污染复杂,污染底泥蓄积严重.其虽为开放河道,但江南河网流速很慢,可以看做湿地,目前是按湿地公园在治理.因此,对于这种水体交换很慢的平原河网河道,可以分段、分类型拟定不同的污染治理技术.

为探索控制长广溪等类似水体内源磷释放的技术手段,本研究通过原状泥柱释放速率室内模拟实验的方法,对长广溪的农田区河段、农田支流区河段、生活区河段、工业区河段、一期修复区河段、二期修复区河段,以及一期修复支流区河段等 7 种不同污染类型河段的底泥磷释放速率、锁磷剂及黄沙覆盖对磷释放的控制效果等进行了测定,探讨了两种方法的除磷效果及影响因素,为类似城郊河道生态修复时磷控制技术的比选提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本实验所用锁磷剂是由澳大利亚科技工业组织科学研制的治理富营养化水体蓝藻暴发的专利产

品,其成分由自然界的黏土(膨润土)和稀土(镧)组成.锁磷剂作用机理是:黏土部分是镧的一个载体,镧本身不溶于水,与磷酸盐结合形成不溶性的磷酸镧,进而被锁在膨润土中,达到固磷的效果.锁磷剂通过两种途径发挥作用:首先,锁磷剂在其下沉的过程中,会吸收水体中的可溶性磷酸盐;其次,在锁磷剂穿过整个水体后,在水体底部的底泥上会形成一层覆盖层,这个覆盖层能够阻止下层底泥中溶解性磷向水体释放<sup>[19-21]</sup>.

## 1.2 实验方法

底泥样品采集:采用沉积物原状底泥采集器,分别采集长广溪的7个不同污染类型河段(农田区(N:31.451,E:120.277)、农田支流区(N:31.433,E:120.273)、生活区(N:31.466,E:120.278)、工业区(N:31.463,E:120.266)、一期修复区(N:31.492,E:120.256)、二期修复区(N:31.421,E:120.269)、一期修复支流区(N:31.479,E:120.260))的底泥原状柱样,采泥管内径为9 mm,高度为50 cm,采集的泥柱高度控制在15 cm左右,下端用硅胶塞塞紧,并用胶带固定.泥面上充满上覆水,以硅胶塞密封.保持竖直,无扰动,带回室内供模拟实验用.每个采样点采集泥柱10支.其中3支(平行样)用于自然磷释放速率模拟实验测定,3支(平行样)用于锁磷剂控制效果实验,3支(平行样)用于黄沙覆盖实验用,1支按照5 cm分层,用于底泥中总氮(TN)、总磷(TP)、总有机碳(TOC)、含水率等底泥属性的测定.另外,采集表层河水,用于水体理化属性分析及模拟实验中上覆水的补充.

磷释放速率的测定:将7个采样点的3支平行的用于自然磷释放速率模拟实验的底泥原状柱样放在实验室内进行25℃恒温培养,自实验开始每24 h采1次水样,1次取20 mL左右,每2 d用采集的表层河水进行补充,1次补充50 mL.

锁磷剂控制效果实验:在7个采样点的3支平行的用于锁磷剂控制效果实验的底泥原状柱样中均加入3.5 g锁磷剂(相当于锁磷剂的添加量为 $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ),放在实验室内进行25℃恒温培养,自加入锁磷剂开始计时,每隔24 h采1次水样,1次取20 mL左右,每2 d用采集的表层河水进行补充,1次补充50 mL.

黄沙覆盖实验:黄沙过筛后,用自来水冲洗数遍,在7个采样点的3支平行的用于黄沙覆盖实验的底泥原状柱样中均加入2 cm泥柱深的黄沙,覆盖在泥表层,自加入黄沙开始计时,每隔24 h采1次水样,1次取20 mL左右,每2 d用采集的表层河水进行补充,1次补充50 mL.

## 1.3 测定方法

模拟实验过程中,磷酸根的测定方法为钼锑抗显色,Skalar流动分析法,水体总氮的测定采用碱性过硫酸钾消解、紫外分光光度法(210 nm)测定.水体总磷的测定采用碱性过硫酸钾消解、钼锑抗分光光度法测定.水体有机污染状况,通过测定水体高锰酸盐指数(COD)来表征.沉积物含水率的测定采用105℃烘干重量法.风干泥样中总氮(TN)、总磷(TP)的测定采用碱性过硫酸钾消解,分光光度法<sup>[22]</sup>测定,总有机碳(TOC)的测定采用重铬酸钾滴定法.监测及分析方法分别按照《湖泊生态系统观测方法》<sup>[23]</sup>和《水和废水监测分析方法》<sup>[24]</sup>进行.

# 2 结果与讨论

## 2.1 不同污染类型河段水质和底泥性质

### 2.1.1 水质状况分析

实验用水分别采自长广溪的7个不同河段的表层水,其性质如表1所示.根据表1数据可知,长广溪不同河段由于污染程度和用途的不同,导致其水质也有明显的差异.其总磷污染程度从高到低为:农田区>农业支流区>一期修复支流区>生活区>工业区>一期修复区>二期修复区.生活区由于生活污水的排入导致这条河段相对高的总磷浓度;工业区是严重污染区,但是其主要污染物质一般是重金属等,而不是磷,所以其总磷浓度要稍低于生活区.对于农田区和农业支流区由于磷肥的使用会导致水体中含大量的磷,是7个类型的河道中污染最重的,但是农业支流区的污染要略低于农田区;而一期修复区和二期修复区由于进行了修复,因此其总磷的浓度相对较低,且二期修复区由于刚刚修复过,底泥磷污染的去除效果比较好.

结合水体氮、磷的含量可知,长广溪的这 7 个河段均介于地表水环境质量的Ⅳ类和Ⅴ类之间<sup>[25]</sup>.7 个河段均存在一定的磷污染,其中,农业支流区、农田区、生活区和工业区已经处于严重磷污染状态,一期修复区和二期修复区进行修复的结果也不理想,依然存在磷污染.为了改善长广溪的水质,需采取必要的手段对水体进行治理,避免水体的富营养化.

表 1 长广溪不同污染类型河段的水质状况

Table 1 Water quality in different polluted sections of Changguangxi River

河段类型	农业支流区	农田区	二期修复区	一期修复区	一期修复支流	工业区	生活区
TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.148	0.167	0.028	0.074	0.112	0.100	0.107
TN/(mg·L <sup>-1</sup> )	1.545	1.427	0.862	0.853	1.359	1.291	1.411
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	5.35	4.76	3.94	4.77	4.11	4.07	4.47

### 2.1.2 底泥性质分析

总氮、总磷含量是反应底泥营养盐污染状况的两个重要指标<sup>[26-27]</sup>.由表 2 可知,在长广溪 7 个不同河段采集的底泥总磷含量在 0.220—2.283 mg·g<sup>-1</sup>,平均值为 0.874 mg·g<sup>-1</sup>,各河段底泥总磷平均含量从大到小为:生活区>农田区>二期修复区>一期修复区>农业支流区>工业区>一期修复支流区,每个河段不同深度的底泥总磷含量是有差异的,一般规律是随着深度的加深,其总磷含量减小.总氮的含量在 0.724—5.371 mg·g<sup>-1</sup>,平均值为 2.767 mg·g<sup>-1</sup>,各河段底泥总氮平均含量从大到小为:农田区>生活区>农业支流区>一期修复区>工业区>一期修复支流区>二期修复区,每个河段不同深度的底泥总氮含量也是有差异的,基本上随着深度的加深,其总氮含量降低.7 个河段表层沉积物中有机碳的含量反映了有机污染状况.从表 2 中可以看出,不同河段的差别也很大,表层沉积物有机碳含量由高到低的顺序分别为农田区(4.59%)>生活区(3.46%)>农田支流区(3.26%)>一期修复区(2.47%)≈工业区(2.45%)>一期修复支流区(1.44%)>二期修复区(1.11%).可见农业和生活区的有机污染明显高于其他区域.一期修复区的有机污染也有所恢复,明显高于新开展的二期修复区.

表 2 长广溪不同河段不同深度的底泥性质

Table 2 Properties of the sediment in different depth of sediments in Chang Guangxi River

河段类型	深度/cm	TP/(mg·g <sup>-1</sup> )	TN/(mg·g <sup>-1</sup> )	TOC/%	含水率/%
农业支流区	1	0.634	3.470	3.26	67.67
	4	0.750	3.340	3.27	59.85
	5	0.521	2.947	2.96	43.80
	10	0.533	3.443	3.38	50.29
农田区	1	1.845	5.371	4.59	51.33
	4	1.726	4.761	3.93	51.03
	5	0.862	4.555	4.42	55.71
	10	0.886	3.712	3.44	58.32
二期修复区	1	2.283	1.430	1.11	34.29
	4	0.253	0.861	0.60	30.64
	5	0.249	0.724	0.47	30.40
一期修复区	1	0.491	3.228	2.47	65.14
	4	0.435	1.883	1.36	36.02
	5	1.032	1.809	1.20	28.33
一期修复支流	1	0.377	1.940	1.44	48.90
	4	0.222	0.930	0.60	36.45
	5	0.220	1.091	0.48	29.47
工业区	1	0.639	2.838	2.45	70.94
	4	0.515	2.741	1.94	58.50
	5	0.364	1.302	0.67	43.77
	10	0.448	1.124	0.48	39.07
生活区	1	1.347	3.800	3.46	75.99
	4	2.174	4.210	3.45	61.71
	5	1.677	4.082	3.39	57.32
	10	1.380	3.579	2.56	54.95

根据底泥分类标准<sup>[28-29]</sup>,长广溪的7个河段底泥的营养盐含量水平较高,其中农业支流区、农田区、一期修复区、工业区和生活区均超出总氮重污染水平( $TN > 2.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),二期修复区和一期修复支流区达到总氮中度污染水平( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} < TN < 2.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),农田区、二期修复区、一期修复区和生活区总磷含量均达到重污染水平( $TP > 0.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),农业支流区和工业区总磷含量达到中度污染水平( $0.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} < TP < 0.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),只有一期修复支流区的总磷含量属于未污染水平( $TP < 0.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).生活区氮、磷污染较为严重可能与生活污水排放等人为活动有关,农田区和农业支流区的污染可能与近年来氮肥和磷肥的频繁使用有关.底泥污染严重的河段对应其表层水质较差,底泥的污染会直接影响水体水质,在控制了外源污染的情况下,要恢复河道生态,就要控制底泥的污染释放.

## 2.2 不同污染类型河段底泥磷的释放速率分析

### 2.2.1 底泥磷的释放规律

由图1可知,释放实验开始后,农业支流区、农田区、二期修复区、一期修复区、工业区、一期修复支流区和生活区的磷酸盐浓度均呈上升趋势,在前2天磷酸盐浓度基本未发生变化,底泥基本还未释放,2—7 d之间磷酸盐浓度快速升高,说明这时底泥开始大量释放磷到水体中,到了7 d之后,磷酸盐浓度基本稳定不变,底泥释磷趋于平衡,7个河段磷酸盐的最高浓度依次为:0.175、0.345、0.007、0.162、0.228、0.194、0.144  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .对比表2可以发现,表层底泥含磷最高的二期修复区,底泥磷释放的速率反而最小.这是因为对二期修复区的底泥已经进行了疏浚,底泥质地硬、有机质含量低,不利于底泥中磷的释放.从表2中可以看出,该点表层底泥有机质含量为1.11%,是所有调查点位中表层有机质含量最低的,含水率为34.29%,也是所有调查点位中表层泥含水率最低的.可见表层底泥的理化属性也是影响底泥磷表观释放通量的一个重要因素.水体中溶解氧含量(DO)对沉积物磷的释放起着决定性的作用,底泥首先要消耗溶解氧,降低溶解氧浓度,加速水体进入厌氧状态.厌氧状态可大大促进磷在沉积物中的迁移和释放,而在好氧状态下释放速率远小于厌氧释放速率<sup>[30]</sup>.两者差一个数量级<sup>[31]</sup>.水中溶解氧的变化会影响底泥的氧化还原电位(Eh),磷释放对表层底泥的氧化还原电位的变化非常敏感.当表层底泥的氧化还原电位较高时( $Eh > 350 \text{ mV}$ ),三价铁离子与磷酸盐结合成不溶的磷酸铁,可溶性磷也被氢氧化铁吸附而逐渐沉降;而当氧化还原电位较低时( $Eh < 200 \text{ mV}$ ),有助于三价铁离子向二价铁离子转化,铁结合态磷表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 保护层转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,然后溶解释放,使Fe及被吸附的磷酸盐转变成溶解态而析出,沉积物磷释放量增加<sup>[32]</sup>.

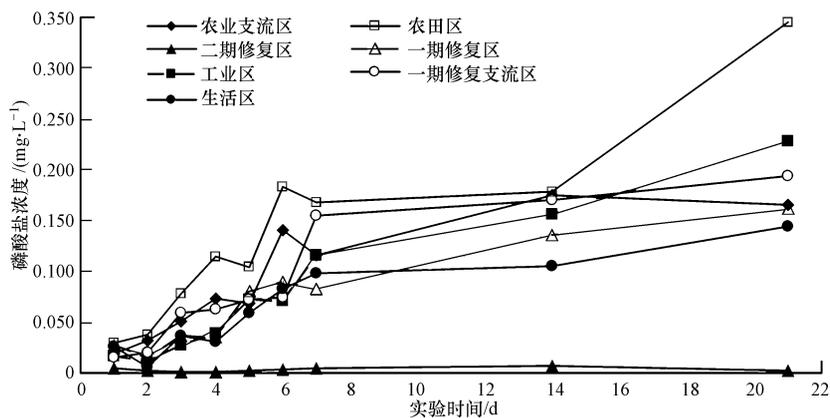


图1 长广溪7个河段磷酸盐的释放规律

Fig.1 Release kinetics of phosphate in different sections of Chang Guangxi River

研究表明,底泥所释放的磷大部分为溶解性正磷酸盐,这种形式最易被水生生物吸收,这样的水体环境就为大型水生生物和藻类等的增殖提供了优良的条件,加速其生长繁殖的速度.但是这些死亡后的生物残体由于微生物分解、腐烂会消耗水体中的溶解氧,使水体处于更加缺氧的状态,这种缺氧的环境反过来就会加速底质磷的释放,形成恶性循环<sup>[33]</sup>.

### 2.2.2 底泥磷的释放速率

底泥磷的释放速率即底泥磷的释放强度.根据公式  $S = (C_t - C_0) V / (A \cdot t)$  计算底泥磷的释放速率,其

中, $S$  为污染物的释放强度,  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ );  $t$  为实验时间,  $\text{d}$ ;  $C_0$  为实验初的浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C_t$  为实验  $t$  天后的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为实验泥柱管中水的体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为底泥与水体的接触面积,  $\text{m}^2$ ; 根据上述公式计算出底泥磷的释放速率, 结果如表 3 所示. 由表 3 可知, 长广溪 7 个不同河段底泥磷的释放强度各不相同, 不同污染程度的河段底泥的释放速率存在明显差异, 农田区、农田支流区、生活区、工业区、一期修复区、二期修复区、一期修复支流区的底泥磷的释放速率分别为:  $0.767$ 、 $0.383$ 、 $0.317$ 、 $0.672$ 、 $0.370$ 、 $0.027$ 、 $0.458 \mu\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ . 从大到小依次为: 农田区 > 工业区 > 一期修复支流区 > 农业支流区 > 一期修复区 > 生活区 > 二期修复区, 其中底泥污染严重的农田区释放强度最大, 底泥污染相对较轻的二期修复区底泥磷释放强度最小. 由释放强度结果和底泥性质可知, 在水深、水温相同的情况下, 底泥中污染物的含量是影响污染物释放强度最主要的因素, 底泥全磷含量越高, 释放量越大, 释放强度越大. 因此, 控制底泥磷释放, 治理底泥污染, 才是恢复河道生态的根本方向.

水体中磷的来源可分为外源性磷和内源性磷, 当外源性磷得到有效控制的情况下, 内源性磷成为水体磷负荷的主要来源, 而内源性磷主要是由底泥释放所造成的. 当底泥中的磷向水体中释放达到某个营养水平时, 就会导致水体富营养化的发生. 磷释放受各种环境因子, 如温度、pH 值、溶解氧等影响<sup>[34]</sup>, 自底泥释放的磷首先进入底泥间隙水, 这是释磷速率的决定步骤.

表 3 长广溪 7 个河段的释磷速率

Table 3 Phosphorus release rate in different section of Chang Guangxi River

河段类型	处理	释放速率平均值/ $(\mu\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	绝对偏差/ $(\mu\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$
农业支流区	对照	0.383	0.056
	锁磷剂	0.000	0.000
	黄沙	0.032	0.033
农田区	对照	0.767	0.068
	锁磷剂	0.008	0.006
	黄沙	0.062	0.020
二期修复区	对照	0.027	0.016
	锁磷剂	0.005	0.005
	黄沙	0.010	0.005
一期修复区	对照	0.370	0.075
	锁磷剂	0.005	0.005
	黄沙	0.025	0.005
一期修复支流	对照	0.458	0.091
	锁磷剂	0.013	0.015
	黄沙	0.055	0.005
工业区	对照	0.672	0.071
	锁磷剂	0.008	0.008
	黄沙	0.090	0.023
生活区	对照	0.317	0.042
	锁磷剂	0.008	0.008
	黄沙	0.045	0.018

### 2.3 锁磷剂和黄沙覆盖的除磷效果

添加锁磷剂和采用覆盖黄沙两种方式之后水柱中磷的浓度变化如图 2 (图 2 中的对照组部分来自于图 1) 所示. 从图 2 可以看出, 7 个河段的磷酸盐浓度变化趋势均相似, 与对照组相比, 在加入黄沙和锁磷剂之后, 水体的磷酸盐浓度均很低, 都小于  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 能达到地表水环境质量的 II 类水标准; 而且都能在相当长的一段时间内发挥效果, 保持磷酸盐浓度较低的水平; 7 个河段中均是锁磷剂的效果比黄沙好. 对于生活区而言, 使用锁磷剂的效果要明显好于黄沙覆盖, 这很可能是因为生活区底泥中整体磷含量都比较高, 而且底泥有机质含量高, 厌氧释放磷的能力强, 导致黄沙覆盖的效果不显著. 从表 2 中可以看出, 生活区各层底泥中磷含量均在  $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  以上, 而其他区域高磷含量一般只是表层.

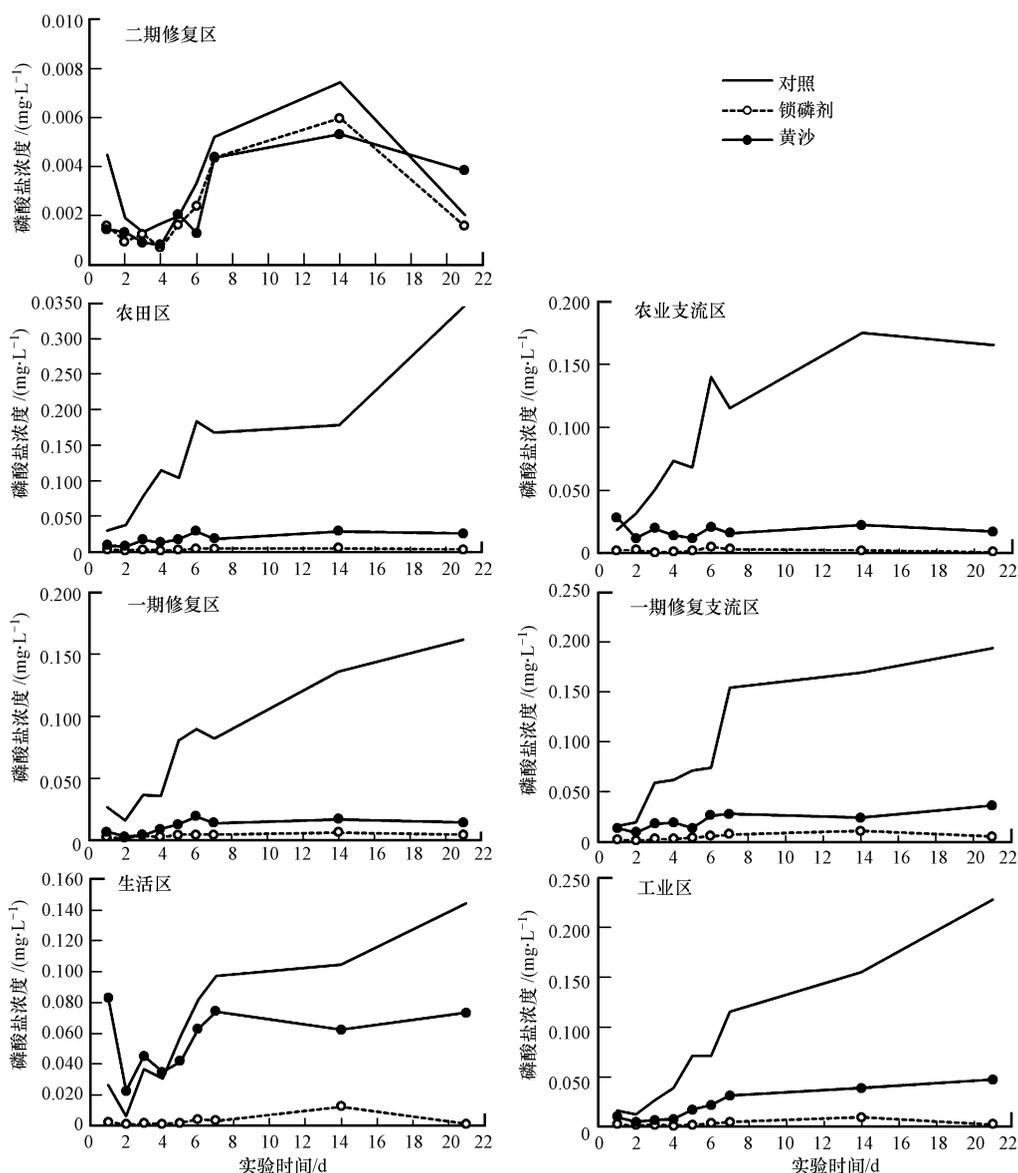


图2 长广溪7个河段3种处理方式磷酸盐的变化

Fig.2 Change of phosphate content in different sections of Chang Guangxi River after three different treatment

由图3可以看出,锁磷剂的控制效率在81.25%—100%之间,平均在90%以上.而黄沙的控制效率也在62.50%—93.24%之间,平均在80%以上.总体上看,添加锁磷剂的效果要比黄沙覆盖的效果好.其中,二期修复区因底泥比较清洁,未处理的对照磷释放也不多,即使不进行控磷处理,因底泥释放而引起的水体磷浓度也不超过 $0.010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,因此没有控磷治理的必要.而对于农田区、农业支流区、一期修复区和一期修复支流区,如不处理,底泥释放均导致水体较高的磷浓度,而黄沙和锁磷剂处理均能有效将水体磷浓度控制在 $0.020 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,两种处理的效果均能满足需求.而对于工业区和生活区,黄沙覆盖未能有效将总磷控制在 $0.020 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,但锁磷剂达到了有效控制的目标.显然,如果控制这两种类型的污染河道,锁磷剂的优势比较明显.

添加锁磷剂和黄沙覆盖是两种不同的处理方式,添加锁磷剂是化学沉淀法,锁磷剂中的化学活性成分镧化物与水体中的磷酸根反应,生成溶解度极低的难溶磷酸镧沉淀,并附着在改性黏土颗粒载体上,而后随黏土颗粒缓慢沉降到水体底部.由于其形成的难溶磷酸盐性能十分稳定,因而可使所处理的磷长期固化在沉淀底泥中,不产生二次释放污染.同时,这也便于底泥的清理和回收利用.而黄沙覆盖属于物理法,仅仅是通过将底泥中的污染物与上覆水分隔,减少底泥中污染物向水体的释放能力,但是并不能将磷稳定地封存在底泥中.

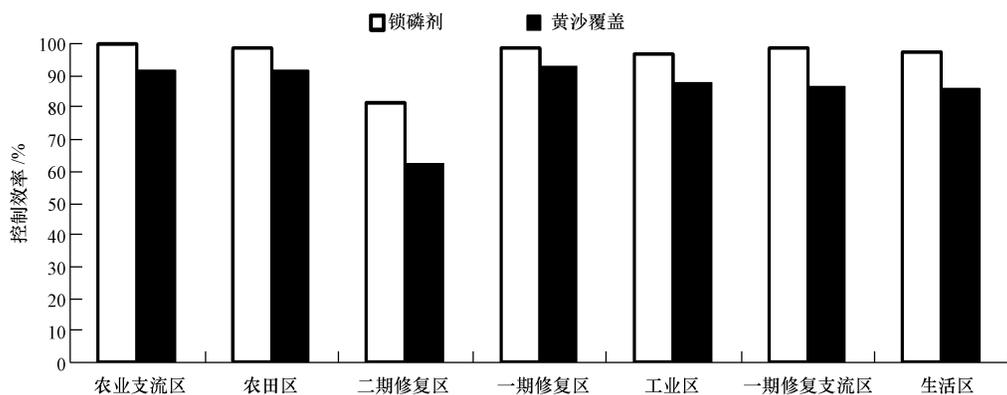


图3 两种处理方式的控制效率

Fig.3 The control efficiency of two treatments

#### 2.4 锁磷剂与黄沙覆盖技术的工程选择分析

底泥调查表明长广溪7个河段底泥的污染程度有所不同.底泥释放引起的水体污染总体较严重,与杭州西湖相比<sup>[35-36]</sup>,长广溪的农田区水体总磷已经超出了西湖( $0.150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),农业支流区、一期修复区、二期修复区、工业区和生活区的水体总磷与西湖相当,底泥污染状况均高于西湖(TP:  $0.046 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、TN:  $0.23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、TOC: 2.13%、含水率: 81.5%).西湖底泥的最大释磷量为  $0.368 \mu\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,而实验的长广溪7个河道中只有二期修复区和生活区的释放强度小于西湖,其他5个河道的释放强度均高于西湖.因此长广溪河道也有必要象西湖修复一样通过各种措施控制底泥磷释放.

从研究中可以看出,不同河段因底泥属性不同、外源污染不同,底泥的磷释放强度表现出较大的不同.这是对于长达7 km的长广溪湿地二期区河道底泥磷控制分段采取不同措施的前提.从锁磷剂和黄沙的控制效果看,底泥释放实验开始后,工业区和生活区的磷浓度在前7 d迅速升高,达到一个平衡点,对于这两种类型的河道,需选择用锁磷剂来进行控制,黄沙只是起到覆盖的作用,对于这种迅速的释放,用锁磷剂才可以将磷稳定地固存.而对于农业支流区、农田区、一期修复区和一期修复支流区的磷酸盐浓度均呈相对缓慢的上升趋势,并不是一次性大量释放,是缓慢达到平衡点,对于这种类型的河道,采用黄沙也可以满足控磷的需要,因此黄沙和锁磷剂均可以达到控磷的效果.

从经济效益上看,对于黄沙覆盖来说,根据我国在巢湖环城河的工程经验,包括砂子、运输、覆盖施工费用等,按覆盖砂子厚度2 cm计,其工程造价为  $3.94 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-2}$ ,若无扰动等情况,其效果可持续15个月左右,之后要再次覆盖进行控制;采用黄沙覆盖存在的问题是淤积河道,污染物留在原处,不能彻底解决污染问题;覆盖后减少库容;不能大面积实施;不利于生物多样性;易受强水流或风浪等侵蚀.若覆盖后再要疏浚,由于疏浚过程中的扰动有可能会使底泥中的污染物再次释放到水体中.而对于添加锁磷剂而言,按锁磷剂添加量为  $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ,经计算,本次实验投入的锁磷剂的费用约为  $3.60 \text{ 元}\cdot\text{m}^{-2}$ ,其持续时间可达12个月左右,12个月之后要再次投加锁磷剂来控磷,与其他除磷方法相比,锁磷剂比黄沙的用量小且有较高的控制效率,具有较好的经济性.采用添加锁磷剂存在的问题是环境风险,具有一定的毒性.但现有研究发现,锁磷剂处理后的水体对水生动物、微生物、水生植物等生长有积极影响,水生生物的种群明显增加,物种毒性指数低、生长健康,基本属于环境友好型试剂<sup>[37]</sup>.而且锁磷剂能稳定地将磷封存在底泥中,当使用锁磷剂后,再进行底泥疏浚,就可以彻底地去除污染物.因此,在底泥污染严重,面积大,含磷量较高的水体中建议使用锁磷剂;而在小面积水体,底泥污染较轻,有农作物的水体中可以使用黄沙覆盖进行控磷.

### 3 结论

作为一个平原河网地区的湿地性河道,长广溪不同河段因污染源不同,底泥中磷的污染程度不同,底泥磷的释放强度也不同,磷释放强度由高向低依次为农田区>工业区>一期修复支流区>农业支流区>

一期修复区>生活区>二期修复区,污染最重的农田区释放强度为  $0.767 \mu\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,因此,对一些河段采用工程手段控制内源磷释放是必要的。

在  $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的投放强度下,锁磷剂成功将所有河段水体磷浓度都控制在  $0.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,平均控制效率为 90%。而在 2 cm 厚投放量下,黄沙覆盖对河道底泥磷释放的平均控制效率为 80%,上覆水磷浓度能够控制在  $0.020 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,效果低于锁磷剂。对于大多数污染程度不是很高的河段,黄沙覆盖可以满足水质治理的需求,但对于污染较重的河段,锁磷剂具有明显的优势。从环境和经济角度分析,流速很低的平原河网河道磷释放强度较高河段使用锁磷剂是经济可行的。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 赵生才. 中国湖泊富营养化的发生机制与控制对策[J].地球科学进展, 2004, 19(1): 138-140
- [ 2 ] 林晓,刘娟,徐厚坤. 富营养化水体中磷的控制方法初探[J].城镇供水, 2003(2): 39-40
- [ 3 ] 李慧韞,张天胜. 磷和水体富营养化[J].日用化学品科学, 2002, 25(5): 12-14
- [ 4 ] 华凤林. 湖泊富营养化与底质磷释放[J].环境监测管理与技术, 1993, 5(4): 18-20
- [ 5 ] 秦伯强,杨柳燕,陈非洲,等. 湖泊富营养化发生机制与控制技术及其应用[J].科学通报, 2006, 51(16): 1857-1866
- [ 6 ] Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes [J].The Scientific World Journal, 2001, 1: 427-442
- [ 7 ] 张维亮,吴相利. 无锡市长广溪国家城市湿地公园开发研究[J]. 国土与自然资源研究, 2007, (4): 57-58
- [ 8 ] 黄成才,杨芳.湿地公园规划设计的探讨[J].中南林业调查规划, 2004, 23(3):26
- [ 9 ] 陈卫,徐丽丽. 城市湿地公园人工过滤系统的构建——以长广溪湿地公园为例[J]. 湿地科学与管理, 2009,5(1): 30-33
- [ 10 ] 陈华. 化学沉淀法除磷与生物法除磷的比较[J].上海环境科学, 1997, 16(6): 33-35
- [ 11 ] 顾小红,黄种买,虞启义. 污水除磷技术的现状及发展趋势[J].再生资源研究, 2002 (3): 33-35
- [ 12 ] 俞栋,谢有奎,方振东. 污水除磷技术的现状与发展[J].重庆工业高等专科学校学报, 2004, 19(1): 9-12
- [ 13 ] 吴燕,安树林. 废水除磷方法的现状与展望[J].天津工业大学学报, 2001, 20(1): 74-78
- [ 14 ] Robb M, Greenop B, Goss Z, et al. Application of phoslock™, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: Preliminary findings [J].Hydrobiologica, 2003, 494: 237-243
- [ 15 ] 孙珮石,朱宝平,胡永康. (锁磷剂)污染水体除磷性能研究[C]. 2004 中国水污染防治与废水资源化技术研讨会,北京,2004
- [ 16 ] 余先旭,孙珮石,朱宝平. 锁磷剂( PHOSLOCK)的污水除磷实验研究[J].资源环境与工程, 2005, 19(5): 333-335
- [ 17 ] 余先旭,孙珮石,朱宝平. 锁磷剂( PHOSLOCK)对滇池水体的除磷试验研究[J].贵州环保科技, 2006, 12(1): 6-9
- [ 18 ] 叶恒朋,陈繁忠,盛彦清,等. 覆盖法控制城市河涌底泥磷释放研究[J].环境科学学报, 2006, 26(2): 262-268
- [ 19 ] 丁文明,黄霞,张力平水合氧化镧吸附除磷的实验研究[J].环境科学,2003,24(5):110-113
- [ 20 ] 张大群,曹井国,姜亦增. 三种除磷药剂的除磷性能比较[J].中国给水排水, 2011, 27(5): 75-76
- [ 21 ] Meis S, Spears B M, Maberly S C, et al. Assessing the mode of action of Phoslock in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK) [J]. Water Research, 2013, 47: 4460-4473
- [ 22 ] 钱君龙,张连弟,乐美麟. 过硫酸盐消化法测定土壤全氮全磷[J].土壤. 1990, 22(5): 258-262
- [ 23 ] 陈伟民,黄祥飞,周万平著. 湖泊生态系统观测方法[M].北京: 中国环境科学出版社, 2005
- [ 24 ] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版) [M].北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [ 25 ] 国家环境保护总局. 地表水环境质量标准(GB 3838—2002)[S].北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [ 26 ] 姜敬龙,吴云海. 底泥磷释放的影响因素[J].环境科学与管理, 2008, 33(6): 43-46
- [ 27 ] 聂祥,林彰文,顾继光. 南亚热带中小型水库沉积物中磷的形态与释放特征[J].生态环境, 2008, 17(3): 903-908
- [ 28 ] U.S. EPA. Selecting remediation techniques for contaminated sediment. EPA-823-B93-001[R]. 1993
- [ 29 ] 方宇翹. 河流底泥污染类型标准的制定[J].环境科学研究简报, 1989, 10(1): 26-30
- [ 30 ] 廖文根. 太湖水体的磷负荷分析[J].水利学报.1994,11:77-81
- [ 31 ] Holdren G C, David E. Armstrong, factors affecting phosphorus release from intact lake sediments cores [J]. Environ Sci Technol, 1980, 14 (1):79-87
- [ 32 ] Ingall E, Jahnke R. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994,58 (11): 2571-2575
- [ 33 ] 于世繁. 白洋淀底质磷的释放及与水体中磷的关系[J].环境科学.1995,16 (增刊):30-34
- [ 34 ] 尹大强,覃秋荣,简航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J].湖泊科学,1994,6(3):240-244
- [ 35 ] 吴根福. 杭州西湖底泥释磷的初步研究[J].中国环境科学,1998,18(2):107-110
- [ 36 ] 韩伟明. 底泥释放及其对杭州西湖富营养化的影响[J].湖泊科学,1993,5(1):71-76
- [ 37 ] 李卫东. Phoslock 应用于滇池富营养化水体污染净化的研究[J].安徽农业科学, 2010, 38(34): 19456-19458