



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904154

中图分类号 X52

文献标识码 A

李国宏, 叶碧碧, 吴敬东, 等. 原位洗脱技术对凉水河底泥中氮、磷释放特征的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 671-680.

LI Guohong, YE Bibi, WU Jingdong, et al. Effect of in-situ physical elution technology on release features of nitrogen and phosphorus in the sediment of Liangshui river[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 671-680.

原位洗脱技术对凉水河底泥中氮、磷释放特征的影响

李国宏^{1,2}, 叶碧碧^{1,2}, 吴敬东³, 储昭升^{1,2,*}, 侯泽英^{1,2}, 孙进³, 杜海明³, 周澳³

1. 中国环境科学研究院, 湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院湖泊环境研究所, 北京 100012

3. 安徽雷克环境科技有限公司, 合肥 230041

第一作者: 李国宏 (1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 受损水体生态修复技术。E-mail: ligh2609@163.com

*通信作者: 储昭升 (1973—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 湖泊富营养化研究。Email: chuksz@craes.org.cn

摘要 为探讨新兴底泥原位修复技术——原位洗脱技术对城市河流凉水河底泥中氮、磷释放的抑制作用, 于现场采集洗脱前后样品并设计室内静态模拟实验, 分析了实验期间洗脱组 and 对照组上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 TN 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 TP 浓度和释放速率变化特征。结果表明: 洗脱组释放第 30 天时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 由底泥向上覆水中平均释放速率 $(-6.51 \pm 0.32) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 对应上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度为 $0.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 较对照组下降了 89.4%; $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 TP 平均释放速率较对照组降低了 78.1% 和 83.0%, 上覆水中 TP 平均浓度为 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 较对照组下降了 68.1%。原位洗脱技术对底泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放的抑制作用主要通过有机氮、磷物质的削减和水-沉积物界面还原环境的改善来实现。

关键词 原位洗脱技术; 底泥修复; 凉水河; 氮磷释放

城市河道接纳了城市人为活动产生的绝大部分污染物, 是重要的纳污渠道^[1-2]。排放入水中的氮磷营养物质经过吸附、离子交换和微生物等作用蓄积在河道底泥中, 当外界环境发生变化时, 这部分营养物质容易发生溶解、再悬浮等作用而释放至水体, 造成水体的富营养化^[3-4]。在此过程中, 藻类在对营养物质氮磷的竞争占据优势而大量繁殖, 造成其他水生植物大片死亡, 河流生态系统功能退化。因此, 城市河道修复过程中对其内源污染的治理尤为关键。

对底泥的内源污染治理可通过移除、降解污染物质和阻止其向上覆水中释放几个途径来实现, 而如底泥环保疏浚、原位覆盖、原位固定技术等常规技术均对阻止氮磷物质释放表现出一定的效果。其中底泥环保疏浚技术通过将上层富含营养盐的底泥疏挖至异位处理以达到削减内源负荷和减少营养盐释放的目的^[5]。但疏浚对氮磷释放的长效抑制作用存在争议, YU 等^[6]研究了太湖底泥疏浚后水-沉积物界面磷的交换强度及再补给能力, 结果表明疏浚后磷的释放速率比未疏浚下降了 58%; LIU 等^[7]研究发现, 底泥疏浚后产生的悬浮颗粒物吸附了大量进入湖泊的溶解性活性

收稿日期: 2019-04-23; 录用日期: 2019-08-20

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07401003)

磷 (solubility reactive phosphorus, SRP), 导致巢湖入湖口磷负荷在疏浚后 270 d 仍和疏浚前水平相当, 所以疏浚技术对磷释放的长期效果仍值得商榷。

原位覆盖技术通过在底泥表面铺设的材料实现对氮磷释放的阻滞, 根据阻滞的污染物不同可选择特定的覆盖材料和覆盖厚度。GU 等^[8]研究发现, 无纺布/活性炭组合的覆盖材料可经对颗粒物的阻挡和材料的吸附作用分别使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放削减了 66.0%、54.2% 和 73.1%, 对 TP 的释放削减接近 100%, 并且对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 阻滞效果较 TP 偏低, 是由于该材料组合成分中缺少可强烈吸附 PO_4^{3-} 的 Fe、Al 位点。原位固定技术通过在污染水体投加化学物质, 将污染物固定在沉积物中, 阻止其向上覆水中的释放。WANG 等^[9]和 YU 等^[10]的研究分别表明采用镧改性膨润土和氧纳米气泡对底泥中 SRP 释放具有良好的抑制作用。然而, 无论是覆盖还是固定技术均向水体引入了新的污染物, 对水体生态系统的健康发展仍然不利。在现有的技术条件下, 寻找新型修复技术仍具有现实意义。

近几年, 国内兴起的原位洗脱技术^[11]在北京市凉水河旧宫段的底泥修复工程中取得了良好的效果。该技术通过对表层污染底泥进行物理的机械或曝气搅动, 从而使污染物质进入水相并将其用泵抽走作后续处理, 同时搅动冲洗过的清洁底泥, 重新覆盖形成新覆盖层。因此, 该技术具有类似疏浚技术分离出部分污染物和覆盖技术的一些特点, 从而对底泥中氮磷释放可能具有一定的抑制作用。为具体研究这种作用效果, 本研究选择凉水河洗脱工程段和附近区域底泥作为研究对象, 现场采集洗脱区与对照区域柱状样并设计了静态模拟实验, 通过比较洗脱组与对照组底泥中氮磷物质的释放特征来评价该技术对研究区域底泥中氮磷释放的抑制作用, 从而为该技术的工程应用提供技术支撑。

1 材料与方法

凉水河是北京市城南的一条排水河道。干流排污口众多, 其中从南四环至南五环 5 km 范围内大小不同的污水排放口有 17 个, 导致下游水质状况恶劣。2017 年 11 月份的抽样调查结果显示, 凉水河南五环下游河段 COD、TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 平均浓度分别为 20.0、18.5、0.69 和 0.16 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 TN 浓度远高于地表 V 类水标准。河道两侧挖出的表层底泥呈深黑色且为流塑状, 并带有恶臭。

1.1 样品采集

现场洗脱工程于 2017 年 10 月 20 日至 2018 年 3 月 20 日在北京市凉水河底泥洗脱工程区开展, 洗脱船对区域表层 10 cm 范围内底泥进行曝气冲扰, 并将混合污染物抽至船舱进行后续处理。洗脱对底泥有效作业深度为 10 cm, 处理效率约 $167\text{ m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 曝气装置曝气量为 $0.32\text{ m}^3\cdot(\text{m}^2\cdot\text{min})^{-1}$ 。于 2018 年 3 月 28 日在洗脱工程区 (洗脱区, $39^\circ48'\text{N}$ 、 $116^\circ27'\text{E}$) 及工程区附近 (对照区, $39^\circ47'\text{N}$ 、 $116^\circ28'\text{E}$) 进行样品采集。由于洗脱工程施工持续时间较长, 因此, 现场采样时不同洗脱区域样品的空间异质性较大。为减小因此而造成的误差, 在现场共设置 8 个采样点 (对照组 1[#]~4[#], 洗脱组 1[#]~4[#])。各样点之间间隔 100 m, 每个点位均设在距河岸 5 m 位置处。对每个样点使用柱状采样器 (内径 9 cm) 采集底泥柱状样品并编号, 同时在各点采集 25 L 上覆水样。另使用彼得森采样器在每个点原位采集表层 (0~10 cm) 底泥样品。

现场采集的完整柱状样品令其保持竖直状态并保存一部分上覆水在有机玻璃柱中, 玻璃柱上下端均以橡胶塞塞紧, 下端用胶带缠紧密封并用黑色塑料袋包裹住; 所采集的表层底泥样品经封装至 PE 自封袋中并挤干净空气, 置于便携式冷藏箱中。将所有样品一并带回实验室。

1.2 静态模拟实验设计

将采集回的柱状样品分别按照编号竖直放置在固定架上。用虹吸管缓慢添加经滤膜过滤的上

覆水，使液面高度达到 40 cm。取现场采集回的上覆水作为释放实验 0 d 的水样，首先测定其水温、pH 和溶解氧 (DO)，然后取部分水样测定其 TN、TP 浓度，另取一部分以 0.45 μm 滤膜过滤，测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度。之后分别隔 0.5、1、2、4、6、8、10、13、16、20、24、30 d 测定沉积物-水界面附近上覆水水温、pH 和 DO，然后以虹吸法小扰动情况下采集 100 mL 的上覆水，并补充等量现场采集的经 0.45 μm 滤膜过滤后的上覆水。所取水样同释放实验 0 d 的水样测定相应指标。

各氮磷物质静态模拟释放速率由式 (1) 进行计算。

$$v = \frac{\left(V(C_n - C_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(C_{j-1} - C_a) \right)}{At} \quad (1)$$

式中： v 为释放速率， $\text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ； V 为柱中上覆水体积，L； C_n 、 C_0 、 C_{j-1} 为第 n 次、初次和 $j-1$ 次采样时某物质浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； C_a 为添加原水后水体中该物质浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； V_{j-1} 为第 $j-1$ 次采样体积，L； A 为柱状样中水-沉积物接触界面， m^2 ； t 为释放时间，d。

1.3 指标测定与数据分析

上覆水样品水温、pH、DO 使用 HACH h30q 水质多参数分析仪直接测定， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 的测定采用《水和废水监测分析方法 (第 4 版)》中的方法。对采集的表层底泥样品测定其中各项理化指标、营养盐指标和氮、磷形态，其中底泥 pH、ORP 使用 HACH h30q 水质多参数分析仪直接进行测定；底泥中有机质 (OM)、TN、TP 测定采用《土壤农业化学分析方法》中的方法^[12]；不同形态氮测定采用 KCl 提取法^[13-14]，所提取的形态包括 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、溶解性有机氮 (DON)、颗粒态有机氮 (PON)；不同形态磷测定采用改进 Psenner 连续提取法^[15-16]，所提取的形态有松散吸附态磷 ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、还原态磷 (Fe-P)、金属氧化物结合态磷 (Al-P)、有机磷 (OP)、钙结合态磷 (Ca-P)、残渣态磷 (Res-P)，提取步骤见图 1。

实验数据通过 Origin 8.5 和 SPSS 19.0 进行作图与分析，各指标之间差异性分析采用 ANOVA 法。

2 结果与分析

2.1 底泥中氮释放特征

对照组实验开始时，底泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有很高的释放速率，0.5 d 时 $v(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 达到 $(487.38 \pm 30.63) \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (图 2)；随着实验的进行，其释放速率逐渐下降，在第 30 天， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均释放速率为 $(62.87 \pm 53.77) \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ，对应上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度为 $4.91 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而在释放实验 0~2 d 期间，洗脱组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 处于吸附而非释放状态，随后的时间里其释放速率始终接近于零；释放实验第 30 天，其释放速率为 $(-6.51 \pm 0.32) \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ，对应上覆水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均浓度为 $0.52 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，较对照组平均浓度下降了 89.4%，接近地表水 II 类水平。

与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放特征相反，对照组和洗脱组底泥中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 从第 0 天开始始终处于负释放 (吸附) 状态 (图 3)。并且相比对照组，洗脱组 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 吸附速率更低，且在整个释放实验期间相对保持稳定。洗脱组释放实验 30 d 时 $v(\text{NO}_3^-\text{-N})$ 为 $(-28.86 \pm 10.37) \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ，对应上覆水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 平均浓度为 $7.04 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相比释放实验 0 d 降低了 18.8%；对照组 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $2.60 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，相比释放实

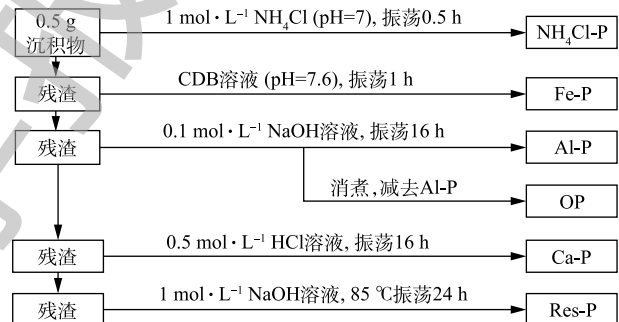
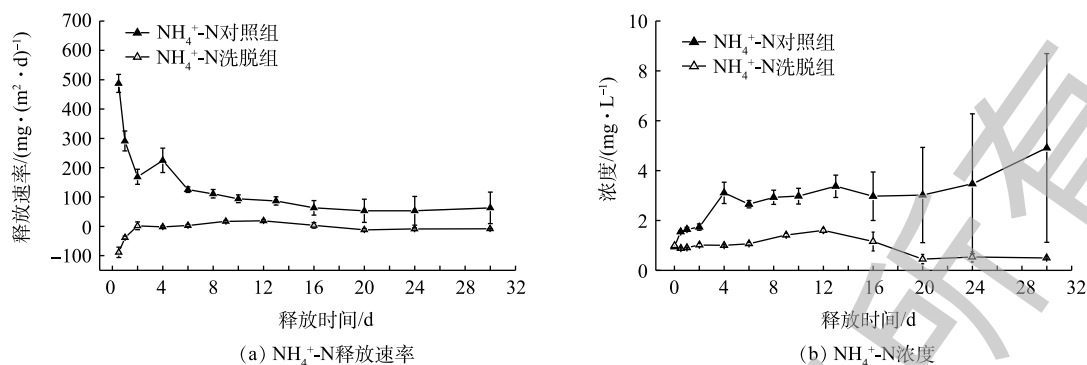
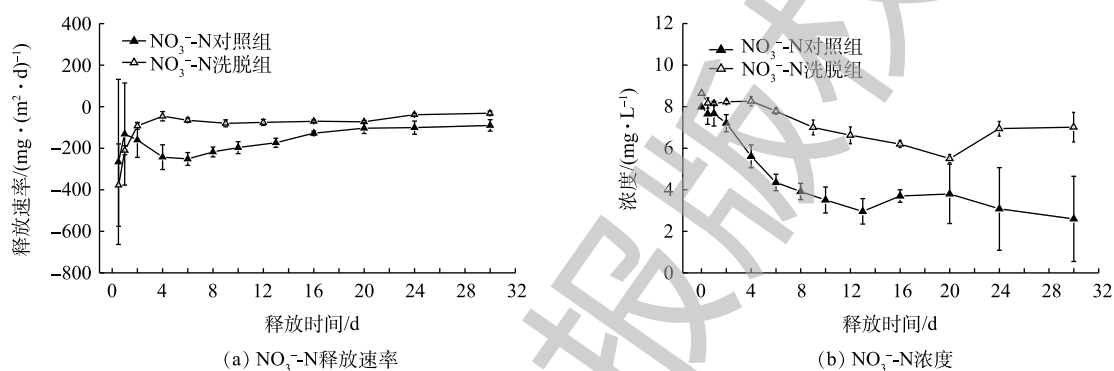


图 1 底泥中各种形态磷提取步骤

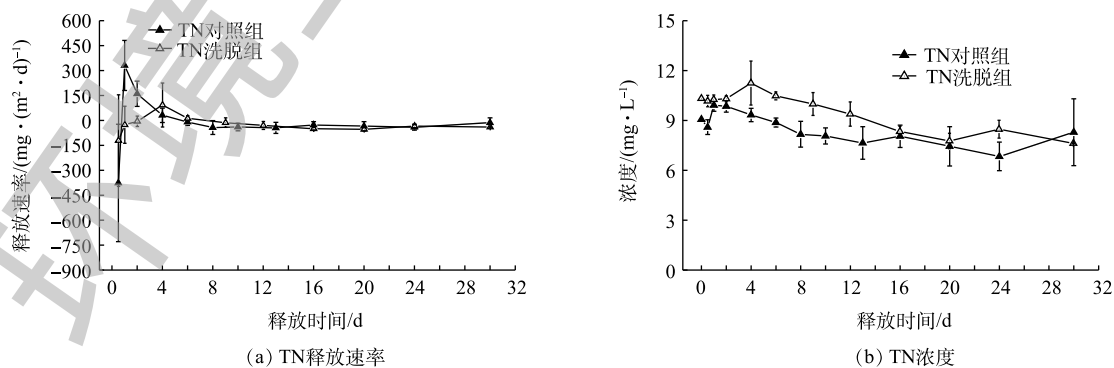
Fig. 1 Extraction process of phosphorus forms in sediment

图2 对照组和洗脱组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放速率及浓度的变化 ($n=4$)Fig. 2 Changes in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ release rate and concentration in control and test groups ($n=4$)图3 对照组和洗脱组 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 释放速率及浓度的变化 ($n=4$)Fig. 3 Changes in $\text{NO}_3^-\text{-N}$ release rate and concentration in control and test groups ($n=4$)

验 0 d 降低了 67.4%。

对照组中最高 TN 释放速率出现在第 1 天, $v(\text{TN})$ 平均值为 $(330.80\pm 150.25) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 此时对应 TN 浓度为 $9.91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 随后释放速率逐渐降低并转为吸附状态, 第 30 天, 释放速率为 $(-13.97\pm 29.69) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (图 4)。而洗脱组除第 4~6 天外其余时间均处于吸附状态, 第 30 天, $v(\text{TN})$ 为 $(-39.39\pm 1.05) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 上覆水中 TN 浓度为 $7.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。洗脱过后底泥中 TN 释放速率略有减缓。

总体来看, 原位洗脱过程对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放抑制作用明显, 而洗脱组和对照组 TN 释放特征差异不显著。这可能由于上覆水中 TN 主要为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 形式。虽然随释放实验的进行, 对照组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放不断增加, 但 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 在沉积物中始终表现为累积状态。因此, 整体来看对照和洗脱组 TN 均处于吸附状态, 且洗脱前后其释放特征差异不显著。

图4 对照组和洗脱组 TN 释放速率及浓度的变化 ($n=4$)Fig. 4 Changes in TN release rate and concentration in control and test groups ($n=4$)

2.2 底泥中磷释放特征

对照组 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 除第 1 天外其余时间始终处于释放状态, 在第 30 天, 平均 $v(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 达到 $(9.18 \pm 1.19) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 且释放速率仍在加快, 对应上覆水中浓度同样不断上升 (图 5)。而在整个释放实验期间, 洗脱组 $v(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 呈逐渐下降的趋势, 且在 2 d 后释放速率保持稳定, 第 30 天, $v(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 平均值为 $(2.01 \pm 0.79) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 为对照组平均释放速率的 21.9%, 对应 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比对照组降低了 98.1%。证明原位洗脱技术对凉水河底泥中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 向上覆水中释放具有良好的抑制作用。

与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放规律略有不同, 对照组底泥中 TP 从第 0 天开始到第 2 天处于吸附状态, 从第 4 天后逐渐转变为释放状态, 在第 30 天时 $v(\text{TP})$ 平均值达到 $(7.63 \pm 1.69) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ (图 6)。而洗脱组 TP 最大释放速率 ($v_m(\text{TP}) = (34.39 \pm 29.71) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$) 出现在第 0.5 天, 随后 $v(\text{TP})$ 逐渐降低, 在 2 d 之后, 开始趋于稳定并处于 0 附近。在释放第 30 天时洗脱组 $v(\text{TP})$ 平均值为 $(1.30 \pm 0.68) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 为对照组平均释放速率的 17.0%, 对应上覆水中 TP 浓度为 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比对照组降低了 68.1%, 接近地表水 III 类水平。

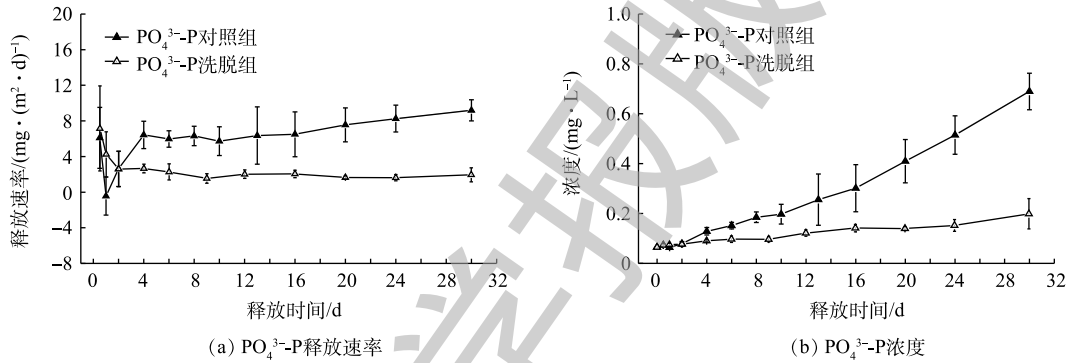


图 5 对照组和洗脱组 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放速率及浓度的变化 ($n=4$)

Fig. 5 Changes in $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ release rate and concentration in control and test groups ($n=4$)

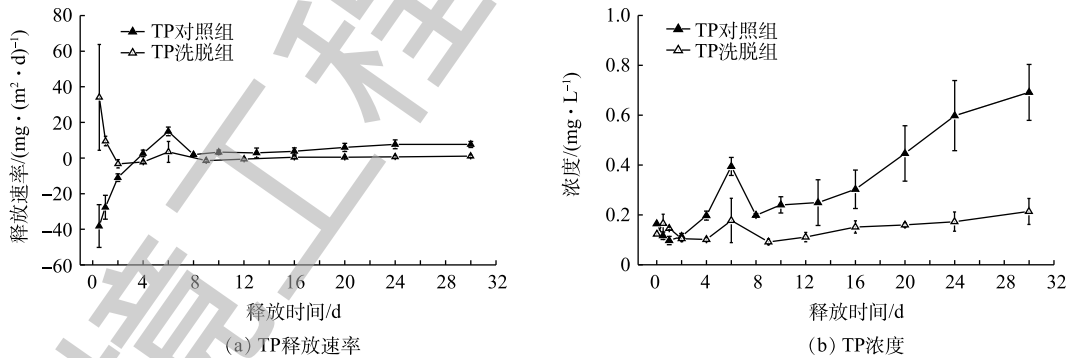


图 6 对照组和洗脱组 TP 释放速率及浓度的变化 ($n=4$)

Fig. 6 Changes in TP release rate and concentration in control and test groups ($n=4$)

2.3 释放期间表层底泥性状和界面 pH、DO 变化特征

1) 表层底泥性状变化特征。表 1 展示了洗脱组和对照组表层底泥各项理化指标。可以看出研究区域表层底泥中 TN、TP 含量 (以 $w(\text{TN})$ 、 $w(\text{TP})$ 表示, 下同) 均处在四级断面。与对照组相比, 洗脱组表层底泥中平均 ORP 提高了 36.7 mV, pH 平均提高了 2.6%。此外, 洗脱组 $w(\text{OM})$ 、 $w(\text{TN})$ 、 $w(\text{TP})$ 均显著低于对照组, 分别比对照组降低了 39.6%、78.6%、44.9%, 证明原位洗脱技术对表层底泥中内源负荷的削减作用明显。

表1 对照组与洗脱组表层底泥各项理化指标 ($n=4$)

Table 1 Physical & chemical indexes of surface sediment in control and test groups

实验组	pH	ORP/mV	w(OM)/%	w(TN)/(mg·kg ⁻¹)	w(TP)/(mg·kg ⁻¹)
对照组	7.24±0.15	-132.7±19.2	3.61±1.26a	3 272.4±1 249.2a	2 671.9±926.4a
洗脱组	7.43±0.18	-96.0±38.0	2.18±0.25b	700.5±298.0b	1 472.2±682.9b

注：不同字母代表差异的显著性，下同。

底泥内源氮磷释放潜力与其中内源负荷密切相关，具体表现为氮磷含量和各赋存形态^[17]。洗脱组和对照组表层底泥中各类氮、磷形态含量的垂直分布特征见图7。由图7(a)可知：凉水河底泥中TN含量占比最大的形态为PON(占TN比例为79.7%)，其次是DON(12.0%)和NH₄⁺-N(6.7%)，NO₃⁻-N占比最小，为1.6%。洗脱首先显著降低了底泥中w(PON)、w(NH₄⁺-N)和w(DON)，3者分别较对照下降了83.6%、70.5%和65.1%。氮形态分布特征方面，洗脱组各类氮形态占TN比例依次为：PON(65.9%)>DON(21.2%)>NH₄⁺-N(9.9%)>NO₃⁻-N(3.0%)。可以看出，洗脱过后底泥中NH₄⁺-N、NO₃⁻-N和DON比例提升，而PON占比表现为下降。这从另一个角度说明洗脱过后PON的明显去除。同样，洗脱对底泥中Al-P、OP和Ca-P去除效果显著(图7(b))，去除率分别达到了60.9%、46.5%、29.4%。对照组底泥中磷形态占比依次为：OP(33.52%)>Al-P(33.06%)>Ca-P(29.20%)>Res-P(3.17%)>NH₄Cl-P(1.01%)>Fe-P(0.04%)，洗脱组为：Ca-P(37.83%)>OP(32.95%)>Al-P(23.73%)>Res-P(3.72%)>NH₄Cl-P(1.72%)>Fe-P(0.04%)。经洗脱之后底泥中Al-P、OP占比下降而Ca-P占比明显提高，说明洗脱对Al-P、OP去除作用相比Ca-P更大。综上可知，原位洗脱对底泥中有机氮、磷去除效果最为明显。

2) 水-沉积物界面pH、DO变化特征。释放实验过程中水温均稳定在18~20℃。对比释放期间洗脱组和对照组水-沉积物界面pH和DO变化特征(图8)可知：洗脱组和对照组第0.5~30天的pH分别在7.65~7.91和7.76~8.02波动，原位洗脱使水-沉积物界面pH略有上升，但变化幅度不大。而界面DO在释放期间整体呈逐渐下降的趋势；洗脱组在整个释放实验期间上覆水中DO浓度下降

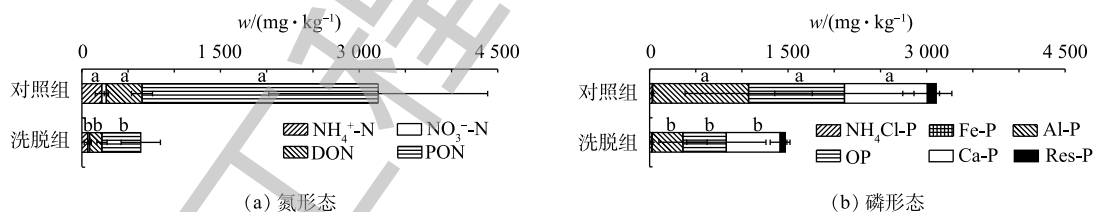
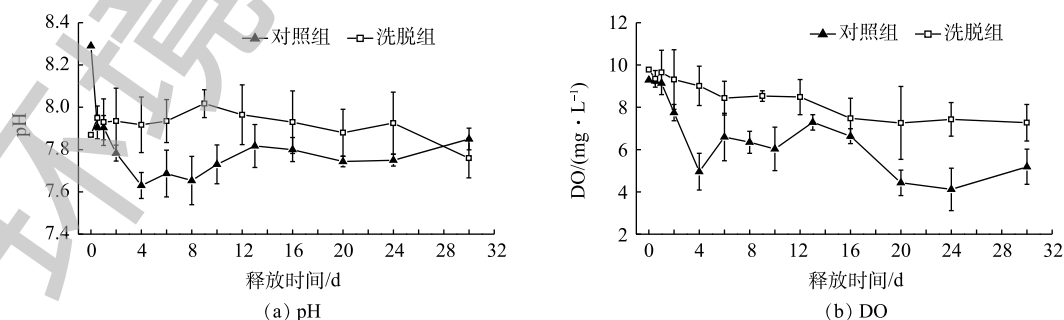


图7 对照组和洗脱组底泥中各项氮形态、磷形态含量垂直分布特征

Fig. 7 Vertical content distribution of nitrogen and phosphorus forms in sediments of control and test groups

图8 对照组和洗脱组上覆水中pH、DO的变化 ($n=4$)Fig. 8 Changes in pH and DO values in control and test groups ($n=4$)

较为平缓,第30天,对照组和洗脱组 DO 浓度分别为 $5.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可以看出洗脱组水-沉积物界面氧环境较对照组有一定改善。

3 讨论

原位洗脱技术对凉水河底泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 的释放均具有很好的抑制作用,而对 TN 释放抑制效果较弱。对于疏浚技术而言,陈超等^[18]的静态模拟实验结果表明理想疏浚和绞吸式疏浚方式对太湖梅梁湾内湾沉积物释放 3 d 后 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的平均释放速率分别为对照组的 20% 和 72% (对照组释放速率为 $3.7 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$),而对氮的释放在短期内为促进作用。本研究洗脱组中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在第 4 天时平均释放速率分别为 $(0.20\pm 2.60) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $(2.71\pm 0.49) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,对应的对照组中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放速率分别为 $(224.92\pm 41.62) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $(6.42\pm 1.54) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。由此可见,原位洗脱技术在短期内对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放抑制效果好于疏浚技术,对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 抑制效果同样好于绞吸式疏浚技术。从长期效果来分析来看,洗脱组释放第 30 天时 $v(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 为 $(2.01\pm 0.79) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,为对照组的 21.9%,因此,洗脱技术对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 释放抑制效果具有一定持久性。对覆盖而言,于翔霏等^[19]的研究表明建筑回填土作为覆盖材料使长春西湖沉积物中氨氮和总磷的 30 d 释放速率分别达到 0 和 $1.06 \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 。本研究在第 30 天时洗脱组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 释放速率分别为 $(-6.51\pm 0.32) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $(1.30\pm 0.68) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,分别为对照组的 0% 和 17.0%。可以看出洗脱技术对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TP 释放的抑制效果与覆盖技术相当。LI 等^[20]的研究证明采用投加 24% 镧改性沸石进行固定的方法在 48 h 后可使太湖沉积物中 SRP 的浓度降低约 55%,最终浓度约为 $0.016 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。WANG 等^[9]的研究结果表明镧改性膨润土固定 70 d 后可使 SRP 浓度降为 $0.021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本研究中释放实验 30 d 时 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。综上可知,洗脱技术对溶解性氮、磷释放的抑制效果与覆盖和固定方法的抑制效果相近,而较疏浚方法的效果更好。

原位洗脱技术主要通过 2 个方面来改善凉水河底泥氮磷释放过程。首先,该技术能实现对底泥中有机氮磷物质的去除。洗脱技术对表层底泥 OM、TN、TP 去除率分别达到了 39.6%、78.6%、44.9%。大量营养物质的去除造成氨化细菌和解磷菌等生长所需要的碳源减少^[21-22],微生物矿化速率降低。因此,减弱了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放。具体而言,洗脱组表层底泥中 $w(\text{OP})$ 和 $w(\text{PON})$ 分别比对照降低了 54.76% 和 85.18%。沉积物中 OP 主要为磷酸单酯、磷酸二酯、焦磷酸盐和聚磷酸盐等有机磷化合物,且主要来源为腐殖质和生物体组织代谢物^[23-25],同样 PON 也主要来源于生物体生命活动所产生有机物的积累^[26],这些物质是内源氮磷负荷的主要贡献者。因此,洗脱对 PON、OP 的去除可大大阻止其向无机形式氮、磷转化,从而对溶解性氮、磷释放发挥一定效用。经洗脱后的底泥中无机形态磷 (Al-P、Ca-P) 和 OP 含量相比对照均有显著降低,然而由于 pH、DO 等环境条件发生改变,沉积物中本应存在着有机形态向无机形态的转化。因此,洗脱过程中磷形态之间的化学转化作用相比物理作用可能不占据主导,分析原因可能是,原位洗脱技术对底泥的作用主要表现为物理的搅扰和对搅动后所形成混合污染物的分离,而在此过程中发生的化学反应可能对沉积物氮磷释放影响不明显。

其次,该技术对界面 DO 和表层底泥 ORP 具有一定改善作用。洗脱组和对照组整个释放实验期间氮、磷释放速率与水-沉积物界面环境因子的相关性分析结果见表 2。由表 2 可知:水-沉积物界面 DO 浓度与 $v(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 、 $v(\text{PO}_4^{3-}\text{-P})$ 、 $v(\text{TP})$ 在 0.01 水平上呈显著负相关,相关系数分别达到了 -0.312、-0.417 和 -0.471。洗脱组 DO 浓度在整个释放期间均高于对照组,尤其在第 30 天释放稳定阶段时 DO 为 $7.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相比对照组升高了 28.7%,同时表层底泥 ORP 由 -132.7 mV 提升到 -96.0 mV,表明水-沉积物界面的还原环境被明显改善。在中性条件下,水-沉积物界面 DO 浓度提高可以促进底泥中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的硝化作用,使氮源在底泥中更加稳定。本研究中洗脱组与对照组 pH 变

化范围为 7.65~8.02, 为中性偏碱环境, 且由图 3(a) 的结果可知洗脱组 NO_3^- -N 在底泥中吸附速率较对照组下降, 这从另一个角度证明了硝化作用的增强, 因此界面氧化还原环境的改善对抑制底泥中 NH_4^+ -N 的释放具有一定作用。同时表层底泥中 ORP 的提高意味着部分还原态物质被氧化, 如 Fe^{2+} 转化为更容易吸附在沉积物中的高价态氧化物, 从而使底泥中 Fe-P 更为稳定。然而本研究所选凉水河底泥中 Fe-P 含量水平较低 (对照组和洗脱组 $w(\text{Fe-P})$ 范围为 0.40~2.43 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 因此这种作用并未得以体现。

除此之外, pH 对沉积物中 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P 释放具有一定影响, 但贡献不大。由表 2 可知, 界面 pH 与 $v(\text{NH}_4^+$ -N)、 $v(\text{PO}_4^{3-}$ -P)、 $v(\text{TP})$ 呈显著负相关, 并且 pH 与 DO 之间呈显著正相关。pH 的作用首先表现在对 NH_4^+ -N 吸附效果的影响, NH_4^+ -N 可吸附在沉积物中带负电的胶体颗粒上, 这种吸附作用随着沉积物中 H^+ 增多产生的竞争效应而逐渐减弱。因此, pH 升高对底泥中 NH_4^+ -N 释放表现有一定抑制作用。其次沉积物中硝化细菌的活性与 pH 密切相关, $\text{pH}>8$ 或 $\text{pH}<4.5$ 时, 硝化作用将不能进行。有研究^[27]表明, 一定氧水平下沉积物中硝化速率在 pH 为 7.5 时可达最大值。本研究中洗脱前后 pH 为 7.65~8.02, pH 升高反而对硝化作用有一定抑制作用, 从而对 NH_4^+ -N 释放表现为促进作用。但从相关性分析结果来看, pH 对 NH_4^+ -N 释放表现为抑制效果, 故在这种 pH 水平下吸附作用对 NH_4^+ -N 释放影响可能更大。底泥中存在 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, 这部分磷松散吸附在沉积物上, 对 pH 变化较为敏感, 因此, pH 升高同样有利于其沉积作用从而对 PO_4^{3-} -P 释放产生一定抑制作用。底泥中 Ca-P 和 Al-P 对界面 pH 变化较为敏感, 由于酸性条件将促进这类金属氧化物的溶解。然而本研究区域采集底泥 pH 均大于 7, 且洗脱对 pH 改变并不明显。因此, 洗脱造成的 pH 变化对 Ca-P 和 Al-P 释放影响可能不大。

表 2 释放期间氮、磷释放速率与环境因子的 Spearman 相关矩阵 ($n=69$)

Table 2 Spearman matrix between nitrogen & phosphorus release rate and environmental factors during test ($n=69$)

项目	pH	DO	$v(\text{NH}_4^+$ -N)	$v(\text{NO}_3^-)$ -N)	$v(\text{TN})$	$v(\text{PO}_4^{3-}$ -P)	$v(\text{TP})$
pH	1	0.737**	-0.535**	0.408**	0.066	-0.458**	-0.338**
DO	0.737**	1	-0.312**	0.102	0.121	-0.417**	-0.471**
$v(\text{NH}_4^+$ -N)	-0.535**	-0.312**	1	-0.394**	0.227	0.295*	-0.162
$v(\text{NO}_3^-)$ -N)	0.408**	0.102	-0.394**	1	-0.025	-0.411**	-0.340**
$v(\text{TN})$	0.066	0.121	0.227	-0.025	1	0.015	-0.049
$v(\text{PO}_4^{3-}$ -P)	-0.458**	-0.417**	0.295*	-0.411**	0.015	1	0.545**
$v(\text{TP})$	-0.338**	-0.471**	-0.162	-0.340**	-0.049	0.545**	1

注: *表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$ 。

4 结论

1) 原位洗脱技术对凉水河底泥中 NH_4^+ -N、 PO_4^{3-} -P 和 TP 的释放具有明显的抑制作用: 洗脱组在释放实验第 30 天时上覆水中 NH_4^+ -N 平均释放速率为 $(-6.51 \pm 0.32) \text{mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, NH_4^+ -N 平均浓度为 0.52 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 较对照下降了 89.4%; PO_4^{3-} -P 和 TP 平均释放速率比对照组降低了 78.1% 和 83.0%, 上覆水中 TP 平均浓度为 0.22 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 较对照下降了 68.1%。

2) 洗脱过后表层底泥中 $w(\text{PON})$ 和 $w(\text{OP})$ 分别较对照降低了 83.6% 和 46.5%; 静态释放实验 30 d 时水-沉积物界面 DO 浓度达到 7.28 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表层底泥中 ORP 为 $(96.0 \pm 38.0) \text{mV}$, 较对照组提高

了27.7%。原位洗脱显著改善了水-沉积物界面的还原环境,并且通过对底泥中有机氮、磷物质的去除,有效抑制了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 向上覆水中的释放。

参考文献

- [1] HOWARTH R, ANDERSON D, CHURCH T, et al. Clean coastal waters-understanding and reducing the effects of nutrient pollution[M]. Washington, DC: National Academic Press, 2000.
- [2] BRICKER S B, LONGSTAFF B, DENNISON W, et al. Effects of nutrient enrichment in the nation's estuaries: A decade of change[J]. *Harmful Algae*, 2008, 8(1): 21-32.
- [3] SØNDERGAARD M, JENSEN J P, JEPPESEN E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes[J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506-509(1/2/3): 135-145.
- [4] SØNDERGAARD M, BJERRING R, JEPPESEN E. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes[J]. *Hydrobiologia*, 2013, 710(1): 95-107.
- [5] 濮培民, 王国祥, 胡春华, 等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗?[J]. *湖泊科学*, 2000, 12(3): 269-279.
- [6] YU J, DING S, ZHONG J, et al. Evaluation of simulated dredging to control internal phosphorus release from sediments: Focused on phosphorus transfer and resupply across the sediment-water interface[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 662-673.
- [7] LIU C, SHAO S, SHEN Q, et al. Effects of riverine suspended particulate matter on the post-dredging increase in internal phosphorus loading across the sediment-water interface[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 165-172.
- [8] GU B W, LEE C G, LEE T G, et al. Evaluation of sediment capping with activated carbon and nonwoven fabric mat to interrupt nutrient release from lake sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599-600: 413-421.
- [9] WANG Y, DING S, WANG D, et al. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 49-58.
- [10] YU P, WANG J, CHEN J, et al. Successful control of phosphorus release from sediments using oxygen nano-bubble-modified minerals[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 654-661.
- [11] 杜海明. 受污染水体底泥洗脱原位替换的清污设备: 201110354833.4[P]. 2013-05-01.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [13] ROSENFELD J K. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments[J]. *Limnology & Oceanography*, 1979, 24(2): 356-364.
- [14] ALEXANDRA G G, JOANNE B, FRANKLIN H M, et al. Indicators of phytoplankton response to particulate nutrient bioavailability in fresh and marine waters of the great barrier reef[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 1416-1427.
- [15] KAISERLI A, VOUTSA D, SAMARA C, et al. Phosphorus fractionation in lake sediments: Lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1147-1155.
- [16] LU H, FU K, DONG T, et al. Spatial distribution of carbon, nitrogen and phosphorus within surface sediments in the lower Lancang river: Pollution assessment related to Dams[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2018, 9(13): 1343-1358.
- [17] NOWLIN W H, EVARTS J L, VANNI M J. Release rates and potential fates of nitrogen and phosphorus from sediments in a eutrophic reservoir[J]. *Freshwater Biology*, 2005, 50(2): 301-322.
- [18] 陈超, 钟继承, 范成新, 等. 湖泊疏浚方式对内源释放影响的模拟研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 3872-3878.
- [19] 于翔霖, 程宪伟, 祝惠, 等. 长春西湖沉积物氮、磷营养盐释放通量及原位覆盖控释效果模拟研究[J]. *湿地科学*, 2017,

15(4): 595-600.

- [20] LI X, XIE Q, CHEN S, et al. Inactivation of phosphorus in the sediment of the Lake Taihu by lanthanum modified zeolite using laboratory studies[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 9-17.
- [21] 王光华, 赵英, 周德瑞, 等. 解磷菌的研究现状与展望[J]. *生态环境*, 2003, 12(1): 96-101.
- [22] HERBERT R A. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1999, 23(5): 563-590.
- [23] REITZEL K, AHLGREN J, DEBRABANDERE H, et al. Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 82(1): 15-28.
- [24] YUAN H, LIU E, WEI P, et al. Species and characteristics of organic phosphorus in surface sediments of northwest region of Taihu lake, Eastern China[J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2015, 42(11): 1518-1525.
- [25] 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3384-3393.
- [26] HU J, PENG P A, JIA G, et al. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 98(2): 274-285.
- [27] STRAUSS E A, MITCHELL N L, LAMBERTI G A. Factors regulating nitrification in aquatic sediments: Effects of organic carbon, nitrogen availability, and pH[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2002, 59(3): 554-563.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Effect of in-situ physical elution technology on release features of nitrogen and phosphorus in the sediment of Liangshui river

LI Guohong^{1,2}, YE Bibi^{1,2}, WU Jingdong³, CHU Zhaosheng^{1,2,*}, HOU Zeying^{1,2}, SUN Jin³, DU Haiming³, ZHOU Ao³

1. National Engineering Laboratory for Lake Pollution Control and Ecological Restoration, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. Institute of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Anhui Lake Environment Technology Co. Ltd., Hefei 230041, China

*Corresponding author, E-mail: chuzs@craes.org.cn

Abstract In this study, a new in-situ remediation technology-in-situ physical elution technology was used to conduct the inhibition experiments on nitrogen and phosphorus release from the sediment of Liangshui River. The in-situ samples before and after elution were collected, then the lab static simulation tests were also designed. Variation characteristics of contents and release rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, TN, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, TP in the overlying water of the elution group and control group were analyzed. The results were showed that for the elution group, the average $\text{NH}_4^+\text{-N}$ release rate from sediment to the overlying water was $(-6.51\pm 0.32) \text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ on the 30th day of the release test, and the average $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in the overlying water reached $0.52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which decreased by 89.4% compared to the control group. The average $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and TP release rates decreased by 78.1% and 83.0% compared to the control group, respectively. The average TP concentration in the overlying water reached $0.22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, which was 68.1% lower than the control group. The inhibition of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ release from the sediment by in-situ physical elution technology is mainly realized through the reduction of organic nitrogen and phosphorus substances and the amelioration of reducing environments in water-sediment interface.

Keywords in-situ physical elution; sediment remediation; Liangshui river; nitrogen and phosphorus release