

多级生态塘/湿地系统底泥中磷的归趋模式

彭剑峰¹,王宝贞¹,南 军¹,王 纲²,张俊增² (1.哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090; 2.东营市环境保护局,山东 东营 257097)

摘要:研究了多级生态塘/湿地处理系统不同单元底泥中磷的形态分布及释放规律,考察了季节和泥龄对磷形态分布及其释放的影响.结果表明,从系统前端到后端,钙磷在底泥中所占的比重逐渐增加,铝磷和碱可提取有机磷的比重逐渐减少;3~6月是底泥磷的集中释放期,主要释放单元为复合兼性塘,释放形态为铝磷和碱可提取有机磷;绝大多数铝磷和碱可提取有机磷在泥龄为 1.3 年时都释放到水体中.钙磷和铁磷是底泥中磷的主要贮存方式.

关键词:多级生态塘;湿地;底泥;磷分布;释放

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:1000-6923(2004)06-0712-05

Transferring and attribution model of phosphorus in the multi-stage eco-ponds/wetlands system sediment. PENG Jian-feng¹, WANG Bao-zhen¹, NAN Jun¹, WANG Gang², ZHANG Jun-zeng² (1.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2.Dongying Environmental Protection Agency, Dongying 257097, China). *China Environmental Science*, 2004,24(6): 712~716

Abstract: The rule of form distribution and release of phosphorus in the sediments of different units of multi-stage eco-ponds/wetlands treatment system was studied. Affection of season and sediment retention time on form distribution and release of phosphorus were investigated. The proportion of calcium-bound-phosphorus increased gradually and that of aluminum-bound-phosphates and alkali-extractable-organic phosphorus decreased from the front to the latter of this system. The concentrated release period of sedimentary phosphorus was from March to June, the main release unit was hybrid facultative pond and the release forms were aluminum-bound- and alkali-extractable-organic phosphorus, most of these phosphorus would be all released to waters in sediment retention time of 1.3 years. Calcium-bound- and iron-bound-phosphorus were main form of storing phosphorus in this sediment.

Key words: multi-stage eco-ponds; wetland; sediment; phosphorus distribution; release

磷是导致湖泊、河流等自然水体富营养化的主要元素之一,如何有效去除污水中的磷已经成为目前水处理中的重点和难点.在污水生态处理系统中,磷的去除主要通过植物吸收、微生物去除及物理化学作用实现.其中物理化学沉积及微生物吸收是水体中磷去除的主要方式^[1].以这 2 种方式去除的磷主要以沉积物形式贮存在底泥中,难以从系统中分离出来.当 pH 值、温度等环境因素改变时,沉积在底泥中的磷会重新释放到水体^[2,3],这就形成了底泥磷的吸收/释放循环过程.该过程决定了处理系统中磷的去除规律,其影响程度由底泥中磷形态和含量决定.因此有必要考察生态处理系统底泥中磷的形态分布.

多级生态塘/湿地处理系统是在传统生态塘

处理系统基础上发展起来的一种新型、完善的塘和湿地组合生态处理系统.污水在该系统中依次经过厌氧、兼性厌氧、好氧和缺氧 4 种状态,系统各单元水环境差别大,各单元中磷的去除规律不同,从而影响着各单元底泥中磷的含量和分布^[4].因此研究底泥中磷的分布有助于了解系统各单元磷的去除规律并能对系统除磷效果作出预测.

前人对底泥中磷释放的研究主要集中在底泥总磷的释放规律,且考察对象偏于湖泊和河流等天然水体,而对污水生态处理系统底泥中磷的

收稿日期:2004-04-19

基金项目:国家“863”项目(2002AA601140);黑龙江省重大科技攻关项目(GA02C201-01)

* 责任作者,教授, baozhen@public.hr.hl.cn

形态分布和迁移规律鲜见报道.本实验主要研究多级生态塘/湿地污水处理系统不同单元底泥磷的形态分布及其释放规律,考察季节和泥龄对磷形态分布及其释放的影响.在此基础上对各单元底泥磷释放的主要形态进行探讨.

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

试验地点为山东某多级生态塘/湿地污水处理系统.该污水处理系统(图 1)主要包括:复合兼性塘(HFPs),曝气塘(APs),曝气养鱼塘(AFPs),鱼塘(FPs),水生植物塘(HPs)和芦苇湿地(CWs).其中复合兼性塘,曝气塘和曝气养鱼塘处于厌氧/兼性厌氧状态;鱼塘和水生植物塘属于好氧状态;芦苇湿地处于缺氧状态.

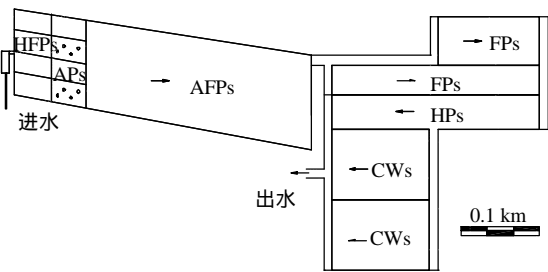


图 1 生态塘/湿地一体化生态系统处理工艺
Fig.1 Layout of combined ponds-wetland system

各单元泥样每月采集 1 次.利用 PVC 柱状采样器(内径 4cm)进行表层底泥样品采集,每个采

样点分别采集 15~20 个平行样.样品采集后立即进行分离:对于表层混合泥样,截取表层 3cm 的泥样;而对于分层泥样(仅用于各单元纵向底泥中磷分析),按每隔 1cm 逐层分离^[3].分离后的泥样低温密封,避光保存.泥样经充分搅匀,过筛(筛孔径 2mm)分离后置于黑色玻璃瓶密封,避光,恒温(4)保存待用.磷的分级提取实验在取样 2d 内进行.

1.2 样品分级提取与测定

底泥中磷的分级提取按照 Psenner 的方法进行,经多次提取,分离及测定后依次得到易解脱磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$),铁磷(Fe-P),铝磷(Al-P),碱可提取有机磷($\text{Org-P}_{\text{alk}}$),钙磷(Ca-P)和残余有机磷($\text{Org-P}_{\text{res}}$)^[3].每次提取后,固液混合相经 4000r/min 离心 15min,实现固液分离.离心分离后的固相进行下一种形态磷的提取.上清液经 Whatman GF/F 0.70 μm 滤膜过滤后,采用钼酸盐标准方法进行磷的测定.泥样的 $\text{Org-P}_{\text{res}}$ 采用 Haas 的方法测定^[5];泥样的总磷为各种形态磷总和.各泥样均作平行提取、测定,控制测定偏差小于 $\pm 10\%$.间隙水利用泥样直接经 4000r/min 离心 15min 并过滤后获得.间隙水磷测定方法也采用钼酸盐标准方法.泥样 pH 值的测定:泥样与去离子水(体积比 1:2.5)混合均匀,振荡 4h 后,采用 PHS-3C 酸度计测定.

2 结果与讨论

2.1 底泥中磷分布的规律

表 1 为各单元底泥中不同形态磷分布的全年均值.

表 1 不同处理单元底泥中各形态磷含量比较

Table 1 Comparison of concentrations of different phosphorus forms in the sediments of different units

处理单元	$\text{NH}_4\text{Cl-P}$ (%)	Fe-P (%)	Al-P (%)	$\text{Org-P}_{\text{alk}}$ (%)	Ca-P (%)	$\text{Org-P}_{\text{Res}}$ (%)	底泥总磷 (mg/L)	间隙水磷 (mg/L)	pH 值
HFPs	6.40	29.6	23.2	25.5	11.3	3.9	2122.4	21.41	6.71
APs	0.42	23.4	25.3	10.3	35.8	4.7	872.5	2.92	8.25
AFPs	0.42	24.0	17.2	15.5	37.8	5.1	746.9	2.71	8.35
FPs	0.39	22.5	16.5	17.1	38.7	4.7	695.3	2.87	8.36
HPs	0.40	30.5	10.8	5.2	48.8	4.2	520.4	2.19	8.61
CWs	0.35	30.8	9.2	7.0	47.8	4.8	538.5	1.70	8.50

从表 1 可以看出,从复合兼性塘依次到芦苇 湿地,底泥间隙水磷逐渐减少,底泥中总磷亦相应

减小($R^2=0.97$).各单元表层底泥磷主要由 Fe-P, Al-P, Org-P_{alk} 和 Ca-P 组成,而 NH₄Cl-P 和 Org-P_{res} 普遍较少.不同形态磷在各单元表现出不同的变化规律.Al-P 和 Org-P_{alk} 在总磷中的比重分别从复合兼性塘的 23.2%和 25.5%下降到芦苇湿地的 9.2%和 7.0%;Fe-P 稳定在 22.5%~30.8%之间. Ca-P 所占比重从复合兼性塘的 11.3%上升到芦苇湿地的 47.8%.综上所述,从复合兼性塘到芦苇湿地,随着底泥磷含量的减少,Ca-P 在底泥磷中所占的比重逐渐升高;Fe-P 的比重保持稳定,而 Al-P 和 Org-P_{alk} 的比重下降.

各单元底泥中磷的分布由水体/底泥环境条件和各形态磷的生成过程共同决定^[6].底泥中 Ca-P 主要以非晶体 Ca₃(PO₄)₂ 和晶体 Ca₃(PO₄)₃OH 的形式共存,其生成速率主要受 pH 值控制,pH 值越高,Ca-P 的生成速率越高^[4,7].在曝气养鱼塘、鱼塘、水生植物塘和芦苇湿地中水生植物生长旺盛,它们的呼吸作用消耗了水中 CO₂,提高了水体 pH 值,从而促进了 Ca-P 的生成.底泥中 Fe-P 的生成速率主要受底泥氧化还原电位和 pH 值的影响^[6].该生态处理系统各单元底泥的氧化还原电位稳定在 -400mV 左右,且 pH 值稳定在 8.0~8.5 之间,因此 Fe-P 主要以比较稳定的形态存在(非晶体 Fe²⁺(OOH)-P 和腐殖酸-Fe-P 络合物),并且在各单元的生成速率以及比重保持相对稳定^[6,8,9].在 pH6.0~9.0 的范围内,Al-P 主要以 Al(OH)₃-P 的形态存在,其生成主要受水体中各种反应物浓度的影响^[10].由于 Al-P 生成速度和沉淀速度较快,因此在各单元比重下降明显.Org-P_{alk} 组成复杂,其含量受进水有机磷和系统生物量的影响,并随季节变化较大^[11].在该生态处理系统前端的单元中,进水有机磷浓度高而水生生物较少,因此有机磷沉积应为 Org-P_{alk} 的主要贡献因素;而在后端单元,水生生物生长旺盛,因此生物作用对 Org-P_{alk} 贡献可能较高.这两种不同的形成方式决定了 Org-P_{alk} 比重逐渐减小.水体/底泥环境条件和反应过程的差异决定了 Ca-P,Fe-P,Al-P 和 Org-P_{alk} 在各单元中分布的不同.

2.2 季节对底泥磷释放的影响

底泥磷在环境条件发生变化时有可能成为磷的“源”重新释放,进而影响系统除磷效果,因此有必要对底泥磷的释放规律作考察,以期对系统除磷效能作全面的预测.实验考察了不同时期底泥磷含量的变化,发现该多级生态塘/湿地处理系统底泥磷的释放主要集中在 3~6 月,这主要由水温、pH 值、ORP 以及磷负荷等季节性变化的因素所导致^[6].因此研究对比了 2 月和 7 月底泥中磷的分布规律以期全面考察不同形态磷的释放能力.

图 2 为各单元底泥中不同形态磷在释放前(2 月)和释放后(7 月)的差值,它反映了磷的主要释放单元和释放形态.可以看出系统底泥中磷的释放主要集中在处理系统前端.其中在复合兼性塘中,底泥磷的释放量为 962.1mg/kg,占各单元磷释放总量的 71.7%.磷的释放主要来源于 Org-P_{alk}(27.9%),NH₄Cl-P(17.3%)和 Al-P(11.7%).而从曝气塘到鱼塘,底泥中磷的释放总量逐渐从 256.8mg/kg 降低到 108.6mg/kg,释放主要来源于 Org-P_{alk}(17.7%)和 Al-P(11.8%).尽管 7 月份水体磷负荷明显低于 3 月,但水生植物塘和芦苇湿地底泥不仅没有释放磷,反而分别吸收少量水体中的磷,主要吸收 Al-P(-5.8%)和 Org-P_{alk}(-1.9%).

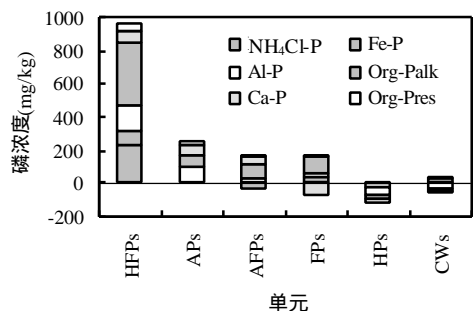


图 2 3~6 月各单元底泥中磷的释放量

Fig.2 Release of sedimentary phosphates in different units between March and June

季节因素(包括磷负荷以及温度、ORP 和 pH 值等)在不同程度上影响着不同形态底泥磷的释

放.在3~6月,温度的逐渐升高导致微生物数量明显增长,Org-P_{alk}作为一种比较活泼的有机磷能够被迅速地降解为无机磷释放到水体^[9],NH₄Cl-P和Al-P分别以范德华力和非配位键与磷结合,容易与间隙水中的磷形成平衡^[3,4].因此,在低磷负荷和高温的条件下,这2种形态的底泥磷的释放速率明显大于吸收速率,而Ca-P和Fe-P性质相对稳定^[4,7,12],受温度、磷负荷变化的影响小,因而释放量相对较低.在水生植物塘和芦苇湿地中出现的底泥的反常吸收现象,可能与pH值变化和植物大量生长有关^[11].

3~6月是底泥磷的集中释放期,系统前端的复合兼性塘是磷的主要释放单元,主要释放形态为Org-P_{alk}和Al-P.其余各单元和其他形态磷的释放量相对较小.因此,每年2月清除面积较小的复合兼性塘底泥,可能会提高3~6月整个系统的处理效果.

2.3 泥龄对底泥磷释放的影响

随底泥泥龄的延长,底泥磷不稳定的部分会分解释放或转化为稳定的磷形态,因此,不同形态磷的深度分布变化规律反应了其化学活性与释放能力.现以鱼塘为例,考察底泥不同形态磷的迁移转化规律.

底泥沉积深度与其泥龄呈正相关.假定系统运行过程中底泥沉淀速率一致,底泥深度与泥龄的关系如下^[10]:

$$R = \frac{l \cdot (1 - w) \cdot \rho_{ws}}{r} \quad (1)$$

式中: R 为底泥的泥龄,a; r 为底泥的沉积速率,取2.38g/(cm²·a)(根据鱼塘底泥的平均深度与系统运行时间来确定); l 为泥层深度,cm; w 为每层底泥的含水率,%; ρ_{ws} 为每层底泥的密度,g/cm³.

图3为鱼塘中不同形态磷在底泥纵向的分布.底泥中磷的分布随泥龄的变化明显分为2个阶段,在表层(0~4cm),即泥龄小于1.3年时,各种形态的底泥磷的减少速率快.在泥龄为1.3年时,Ca-P、Fe-P、Al-P和Org-P_{alk}分别仅有表层的66.7%,58.0%,5.2%和4.2%.当底泥深度在4~6cm,

即泥龄为1.3~2.4年时,除Al-P略有回升外,其余各种形式的底泥磷含量趋于稳定,减少率均小于4%.综上所述,Al-P和Org-P_{alk}在泥龄1.3年时几乎完全释放;Ca-P和Fe-P在泥龄2.4年时仅释放40%左右.

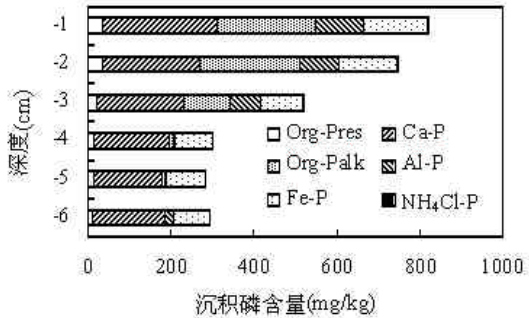


图3 鱼塘底泥磷纵向的分布

Fig.3 Phosphate fractions with depth in a sediment profile from fish ponds

以上分析表明,底泥中各种形态磷对水体磷的存贮潜力是不同的,其中Al-P和Org-P_{alk}能够在短期内大量吸收水体中磷.但Al(OH)₃-P性质不稳定,随着泥龄的增长,Al(OH)₃-P会逐渐转化为较稳定的AlPO₄.在此过程中,Al(OH)₃吸附/絮凝吸收的磷绝大部分重新释放到水体中^[10].另外,有机物的降解也将导致Org-P_{alk}释放出绝大部分的磷.因此这两种形态都不能长期贮存磷.而Ca-P和Fe-P性质相对稳定,释放率较小.因此,从长期来看,Ca-P和Fe-P是底泥中磷的有效贮存方式.

利用铝盐吸附、絮凝、沉降等作用降低水中的磷是许多富营养化湖泊治理的途径之一,短期内水中磷含量确实大幅降低^[12].本研究表明,铝盐沉降不是去除水体磷的有效方式.相对而言,Ca-P和Fe-P绝大部分将以稳定的形态在底泥中逐年累积.因此,采用石灰或铁盐可能也是去除富营养化湖泊水体中磷的有效途径.

3 结论

3.1 多级生态塘/湿地处理系统中,底泥中磷主要由Fe-P、Ca-P、Org-P_{alk}和Al-P组成.由于受

水体/底泥环境条件和反应物差异的影响,从系统前端到后端,底泥中 Ca-P 的比重明显增大,Fe-P 的比重相对稳定,Org-P_{alk} 和 Al-P 比重逐渐减小。

3.2 3~6 月为多级生态处理系统的集中释放期,系统底泥中磷的主要释放单元为处理系统前端的复合兼性塘;而在各单元中以 Org-P_{alk} 和 Al-P 这两种形态的磷释放量最大。其他各单元和各种形态磷对系统磷的释放影响相对较低。另外,每年 2 月仅清除面积较小的复合兼性塘底泥可能是提高 3~6 月整个系统处理效果的有效途径。

3.3 具 1 年多的泥龄的底泥中,各种形态的磷含量和比重趋于稳定。其中 Org-P_{alk} 和 Al-P 性质相对活泼,超过 95% 的 Org-P_{alk} 和 Al-P 会释放,而 Fe-P、Ca-P 含量相对稳定,是沉积磷的主要组成部分。因此可以考虑利用铁盐和钙盐作为多级塘/湿地系统某一时期强化除磷的有效手段。

参考文献:

- [1] Robert W N, William J M. Phosphorus removal in created wetland ponds receiving river overflow [J]. Environmental Engineering, 2000,14(2):107-126.
- [2] Pant H K, Reddy K R. Potential internal loading of phosphorus in a wetland constructed in agricultural land [J]. Water Research, 2003,37(5):965-972.
- [3] Emil R. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000,34(7):2037-2042.
- [4] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia, N.Greece [J]. Chemosphere, 2002,46(8):1147-1155.
- [5] Haas D D, Wentzel M, Ekama G. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal Part 2: Method development for fractionation of phosphate compounds in activated sludge [J]. Water SA, 2000,26(4):453-466.
- [6] Gomez E, Durillon C, Rofes G, *et al.* Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂, and loading influence [J]. Water Research, 1999,33(10):2437-2447.
- [7] Moutin T, Gal J Y, Halouani H E, *et al.* Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: theoretical and experimental results [J]. Water Research, 1992,26(11):1445-1450.
- [8] Wang H, Appan A, John J S, *et al.* Modeling of phosphorus dynamics in aquatic sediments: I-model development [J]. Water Research, 2003,37(16):3928-3938.
- [9] Long M N. Phosphate incorporation and transformation in surface sediments of a sewage-impacted wetland as influenced by sediment sites, sediment pH and added phosphate concentration [J]. Ecological Engineering, 2000,14(1-2):139-155.
- [10] Jorg Lewandowski, Schauser Inke, Michael Hupfer. Long term effects of phosphorus precipitation with alum in hypereutrophic Lake Susser See (Germany) [J]. Water Research, 2003,37(13):3194-3204.
- [11] Pettersson K. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken [J]. The Science of the Total Environment, 2001,266(1):79-86.
- [12] White Jay S, Bayley Suzanne E, Curtis P J. Sediment storage of phosphorus in a northern prairie wetland receiving municipal and agro-industrial wastewater [J]. Ecological Engineering, 2000,14(1):127-138.
- [13] Emil Rydin, Eugene B Welch. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments [J]. Water Research, 1998,32(10):2969-2976.

作者简介:彭剑峰(1977-),男,山东泰安人,哈尔滨工业大学在读博士研究生,主要从事污水生态处理与回用技术研究,发表论文4篇。

致谢:本实验得到胜利油田污水处理厂和东营市环境保护局大力支持,在此表示感谢。

环保信息

滇池外海水质有所好转 云南省昆明市环境监测中心站的滇池水质季度报告显示:滇池外海今年第三季度的水质比去年同期有明显好转,透明度比去年同期上升了 11.4%,主要污染物总氮、总磷、化学需氧量、生化需氧量和叶绿素 A 比去年同期分别下降了 23.9%、27.1%、20.4%、33.7%和 40.1%,滇池水质迅速恶化的势头得到了初步遏制。

摘自《中国环境报》

2004-10-29