

龚云辉, 刘云根, 杨思林, 等. pH 值对高原山地分散养殖型农村沟渠底泥磷释放的影响[J]. 江苏农业学报, 2020, 36(4) : 955-964.
doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2020.04.021

pH 值对高原山地分散养殖型农村沟渠底泥磷释放的影响

龚云辉¹, 刘云根^{1,2}, 杨思林¹, 王 妍^{1,2}, 杜鹏睿¹, 张晋龙¹

(1. 西南林业大学生态与环境学院, 云南 昆明 650224; 2. 云南省山地农村生态环境演变与污染治理重点实验室, 云南 昆明 650224)

摘要: 以典型高原山地分散养殖型农村沟渠底泥为研究对象, 通过室内模拟灭菌和未灭菌处理条件下 pH 为 5.5、7.5、9.5、11.5 的环境条件, 估算底泥-水界面总磷(TP)和正磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)释放通量变化, 研究 pH 对底泥磷释放及各形态磷含量变化的影响。结果表明, 沟渠底泥中铁铝结合态磷(NaOH-P)占 TP 比例最高, 钙结合态磷(HCl-P)次之, 有机磷(OP)则相对较少; NaOH-P 和 OP 占 TP 的比例随 pH 的升高而降低, HCl-P 则相反。随时间推移, NaOH-P 和 HCl-P 占 TP 比例在 15 d 时出现拐点, 均呈现先增后减趋势; OP 则先降后增; 碱性条件(pH>9.5)更有利于底泥磷释放, 且底泥中各形态磷在 pH 影响下存在相互转化的可能性。冗余分析结果表明, 酸性条件下(pH=5.5) pH 与 HCl-P 含量为正相关关系, 中性条件下(pH=7.5) pH 与 NaOH-P、HCl-P 含量为负相关关系, 碱性条件下(pH≥9.5) pH 与 NaOH-P 含量呈正相关关系。未灭菌处理组的释放通量和上覆水中 TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度始终高于灭菌处理组, 强碱性条件下(pH=11.5) TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放通量分别是酸性条件下(pH=5.5)的 13 和 24 倍, 微生物对于底泥中各形态磷转化为 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 进入上覆水体的影响较小。说明沟渠底泥在碱性条件下磷释放潜力较大, 微生物能够促进底泥中磷释放, 增加底泥磷向上覆水释放的风险。

关键词: 高原山地; 分散养殖; 沟渠底泥; pH; 磷形态; 释放通量; 微生物

中图分类号: X171.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2020)04-0955-10

Effects of pH value on the release of phosphorus from the sediment in scattered farming rural ditch in plateau region

GONG Yun-hui¹, LIU Yun-gen^{1,2}, YANG Si-lin¹, WANG Yan^{1,2}, DU Peng-rui¹, ZHANG Jin-long¹

(1. College of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Key Laboratory of Ecological Environment Evolution and Pollution Control in Mountainous Rural Areas, Kunming 650224, China)

Abstract: Taking the sediment in rural ditches of typical highland and mountainous areas as the research object, the environmental conditions with pH values of 5.5, 7.5, 9.5 and 11.5 at the sterilized and unsterilized treatment conditions were simulated indoors to estimate the flux change of total phosphorus (TP) and soluble orthophosphate ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) at the sediment-water interface, and the effects of pH on phosphorus release from sediment and the content change of various forms of phosphorus were studied. The results showed that the proportion of Fe-Al bound phosphorus (NaOH-P) in TP was the

highest, followed by Ca-bound phosphorus (HCl-P), and the proportion of organic phosphorus (OP) was relatively low. The proportion of NaOH-P and OP in TP decreased with the increase of pH, while the proportion of HCl-P in TP increased with the increase of pH. With the passage of time, the proportion of NaOH-P and HCl-P in TP showed

收稿日期: 2020-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41761098、21767027); 云南省教育厅科学研究基金项目(2019Y0131)

作者简介: 龚云辉(1994-), 男, 彝族, 云南玉溪人, 硕士研究生, 研究方向为环境生态。(E-mail) 1341310581@qq.com

通讯作者: 杨思林, (E-mail) 84458250@qq.com

an inflection point at 15 days, and increased first and then decreased. The proportion of OP in TP decreased first and then increased. Alkaline condition ($\text{pH} > 9.5$) was more conducive to the release of phosphorus from the bottom sediment, and there was the possibility of mutual transformation of phosphorus in the bottom sediment under the influence of pH. The results of redundancy analysis indicated that pH was positively correlated with HCl-P content under acidic condition ($\text{pH} = 5.5$). Under neutral condition ($\text{pH} = 7.5$), pH was negatively correlated with NaOH-P content and HCl-P content. The pH was positively correlated with NaOH-P content under alkaline conditions ($\text{pH} \geq 9.5$). The release flux and the mass concentrations of TP and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the overlying water in the unsterilized treatment group were always higher than those in the sterilized treatment group. The release fluxes of TP and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ under strong base condition ($\text{pH} = 11.5$) were 13 times and 24 times higher than those under acidic condition ($\text{pH} = 5.5$). Microorganisms had little influence on the transformation of phosphorus from sediment into $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$. It is revealed that the phosphorus release potential of bottom sediment is great under alkaline conditions, and the microorganisms can promote the release of phosphorus in the bottom sediment and increase the release risk of phosphorus from the bottom sediment to the overlying water.

Key words: plateau region; scattered farming; ditch sediment; pH; phosphorus forms; release flux; microorganisms

底泥是营养盐的“源”与“汇”,是空隙水与上覆水营养盐交换的重要枢纽^[1],影响着湖泊、水库、河流和沟渠水生环境的富营养化进程。磷是水体富营养化的主要限制性因子,底泥磷释放是导致上覆水磷含量变化的重要内源污染物^[2]。沟渠面源污染是湖泊河流重要的污染源,也是水环境治理的重点与难点^[3]。有研究表明,底泥中磷释放受到各种环境因素的影响,如溶解氧、温度、氧化还原电位、pH 和微生物等^[4],其中上覆水 pH 是影响底泥磷迁移转化最主要的因素之一^[5]。金相灿等^[6]对太湖沉积物磷形态及 pH 值对磷释放的影响研究结果表明,碱性条件促进铁铝结合态磷(NaOH-P)的释放,而酸性条件则促进钙结合态磷(HCl-P)的释放。郭志勇等^[7]发现沉积物中磷释放及磷形态变化受 pH 值的影响较大。Xiangcan 等^[8]通过室内模拟试验研究太湖沉积物的磷释放量,结果表明水体磷含量变化与 pH 值存在明显关系。Jensen 等^[9]通过对丹麦不同水库和湖泊的调查,发现在部分湖泊中高 pH 值可以促进溶解性活性磷的释放。然而,大部分的研究者只关注湖泊、水库和河流中的底泥,农村沟渠底泥往往成为人们忽略的主要污染区域^[10]。

云贵高原的山地农村具有独特的地形条件和明显的流域边界,其流域来水量少,农村分布密度大,且山地农村的下游是河流和湖泊的支流或源头,因此山地农村沟渠污水导致下游水体富营养化污染的风险极高^[11]。高原山地农村类型众多,可分为传统种植型、分散养殖型和生态旅游型等^[12],不同类型农村沟渠污水来源差异大,前人研究结果表明^[13]其

中分散养殖型农村磷污染最为严重,畜禽养殖废水与粪便浸出水是主要污染源,其磷素含量是传统种植型农村的5~8倍^[14],且时段与季节监测值波动较大。因此探析分散养殖型农村沟渠底泥的释放特征,对高原湖泊河流的保护具有重要意义。本研究以昆明市典型分散养殖型农村为研究区,以磷素为研究对象,采取室内模拟的方式探析在不同 pH 条件下沟渠底泥各形态磷含量及释放通量变化,旨在为精准揭示磷污染迁移转化过程并为科学实施农村环境综合整治,建设美丽乡村提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于云南省滇池东北岸的昆明市官渡区小康郎小村($102^{\circ}53' \sim 102^{\circ}54' \text{ E}$, $25^{\circ}06' \sim 25^{\circ}07' \text{ N}$),区域面积 11.45 km^2 ,海拔 $1\,987 \sim 2\,100 \text{ m}$,属于滇池流域盘龙江子流域。研究区属于亚热带季风气候区,年平均气温 15.5°C ,年降水量 $1\,100 \sim 1\,200 \text{ mm}$,雨季主要集中在5~10月,降雨量约占全年降雨量的85%以上。现有人口800余人,主要种植玉米、蔬菜、水稻等农作物。村内有2个食品加工厂和3个养猪场,都集中在沟渠上游,沟渠宽 40 cm ,高 35 cm ,长 2.1 km (图1)。沟渠周边有农业用地和零散的建设用地,工农业废水和生活污水成为沟渠主要污水来源。

1.2 试验设计

采用24个2 L有机玻璃容器作为模拟试验反

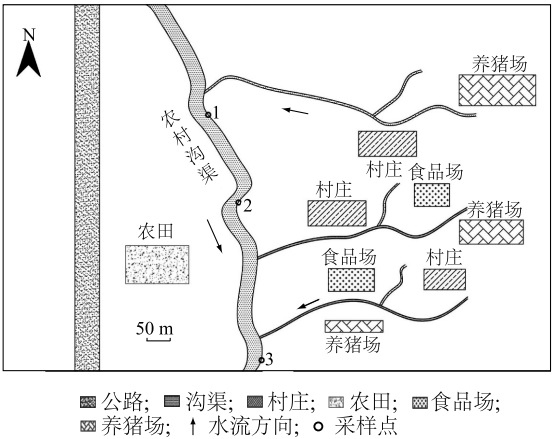


图1 采样点示意图
Fig.1 Schematic diagram of sampling points

应器,其中 12 个为棕色灭菌反应器。设置灭菌和未灭菌条件下 pH 值分别为 5.5、7.5、9.5、11.5 共 8 个处理,每一个处理设 3 个重复。以 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 的氢氧化钠调节上覆水 pH 值,棕色灭菌反应器内底泥采用三氯甲烷灭菌消毒处理(1 L 的底泥与 500 ml 的三氯甲烷均匀混合,浸泡 24 h 后过滤

表 1 沟渠水水质理化指标

Table 1 Physical and chemical indices of ditch water quality

项目	pH	溶解氧含量 (mg/L)	氧化还原电位 (mV)	总磷含量 (mg/L)	正磷酸盐含量 (mg/L)	溶解性总磷含量 (mg/L)
最大值	7.61	3.41	-21	0.23	0.10	0.19
最小值	7.41	1.29	-249	0.11	0.04	0.07
平均值	7.51	2.35	-135	0.17	0.07	0.13

1.4 数据分析与计算

根据上覆水水体中磷含量随时间的变化,计算沉积物的营养盐释放通量,计算公式^[17-18]为:

$$r = [V \times (C_n - C_0) + \sum_{i=1}^n V_i \times (C_{i-1} - C_a)] / A \cdot t$$

式中 r 为释放通量[$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], V 为上覆水体积(L), C_n 为第 n 次取样的水中营养盐质量浓度(mg/L), C_0 为试验时农村沟渠上覆水初始营养盐质量浓度, V_i 为每次采集水样的体积(L), C_a 为添加沟渠原水后水中营养盐质量浓, C_{i-1} 为第 $i-1$ 次采样时水中营养盐的质量浓度, A 为沉积物表面积, t 为释放时间(d)。

利用 Excel 2010 对试验数据进行统计与分析,采用 Canoco5.0 进行冗余分析,利用 Origin 2019 制图。

掉多余液体)。原水采用高温灭菌锅(121 ℃、30 min)进行灭菌处理,棕色瓶口用橡胶塞塞紧并且用凡士林密封,避光放置。由于采样点农村沟渠 pH 值为 7.5 弱碱性,实验室内调节 pH=7.5 作为对照(CK)。模拟试验开始后第 5 d、10 d、15 d、20 d、25 d、30 d 采集上覆水及底泥样品,测定上覆水总磷(TP)和正磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)含量,以及底泥总磷(TP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、铁铝结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)含量。

1.3 现场样品采集与测定

于 2019 年 5 月对研究区进行现场观测和采样,采用柱状采泥器^[15]和水质采样器(BC-9600)采集底泥和水样,水样以 2 cm 的间隔分层后采集于聚乙烯塑料瓶中,底泥连同水样一起密封存放于便携式冰箱中带回实验室避光保存,风干底泥。采用哈希 HQ30D 便携式多参数水质分析仪测定采集水样水质理化指标(表 1)。上覆水中 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量分别用钼酸盐分光光度法和钼锑抗分光光度法测定^[16]。采用四步连续提取法测定底泥中各形态磷含量。

2 结果与分析

2.1 pH 值对沟渠底泥磷赋存形态转化的影响

2.1.1 pH 值对 NaOH-P 含量的影响 从图 2 可以看出,在 4 个不同 pH 梯度下沟渠底泥磷赋存形态以 NaOH-P 为主。随着时间的推移,NaOH-P 占 TP 比例总体呈现先增加后减少的趋势,而伴随着 pH 值的升高而下降。当 pH 值为 5.5 时,底泥中 NaOH-P 占 TP 的 38.7%~57.6%,均值为 46.2%;pH 为 7.5 时占 TP 的 32.3%~50.0%,均值为 39.9%;pH 值为 9.5 时占 TP 的 31.1%~51.5%,均值为 38.3%;pH 为 11.5 时占 TP 的 29.5%~47.6%,均值为 37.5%。NaOH-P 是一种非稳态的磷形态,受 pH 的影响较大,其迁移转化是底泥向上覆水释放磷的主要机制之一^[19]。大量研究结果表明,NaOH-P 与人类活动

密切相关,其主要来源于生活污水和工业废水^[20]。

4个不同 pH 梯度下沟渠底泥 NaOH-P 占 TP 比例随着 pH 的增大总体呈现减少趋势。由于采样点位于农村沟渠下游汇合处,农民生活用水、食品厂和养猪厂污水都排放于沟中,导致沟渠底泥磷赋存形态以 NaOH-P 为主。底泥中铁铝结合态磷能以可溶态形式释放到水体中,在偏强碱条件下底泥铁铝结合态磷占 TP 比例较酸性条件下要低,说明高 pH 值

条件下底泥中铁铝结合态磷比低 pH 值条件下更易释放。并且在碱性条件下,底泥中可变电荷体表面会带有负电荷,使得水体中 H_2PO_4^- 的吸附性降低,水体中 OH^- 大量存在并与底泥胶体中的阴离子竞争吸附^[21],同时与铁铝结合态磷中的 H_2PO_4^- 发生交换,增加上覆水中磷含量。这与黄清辉等^[22]和金相灿等^[6]的研究结果一致。

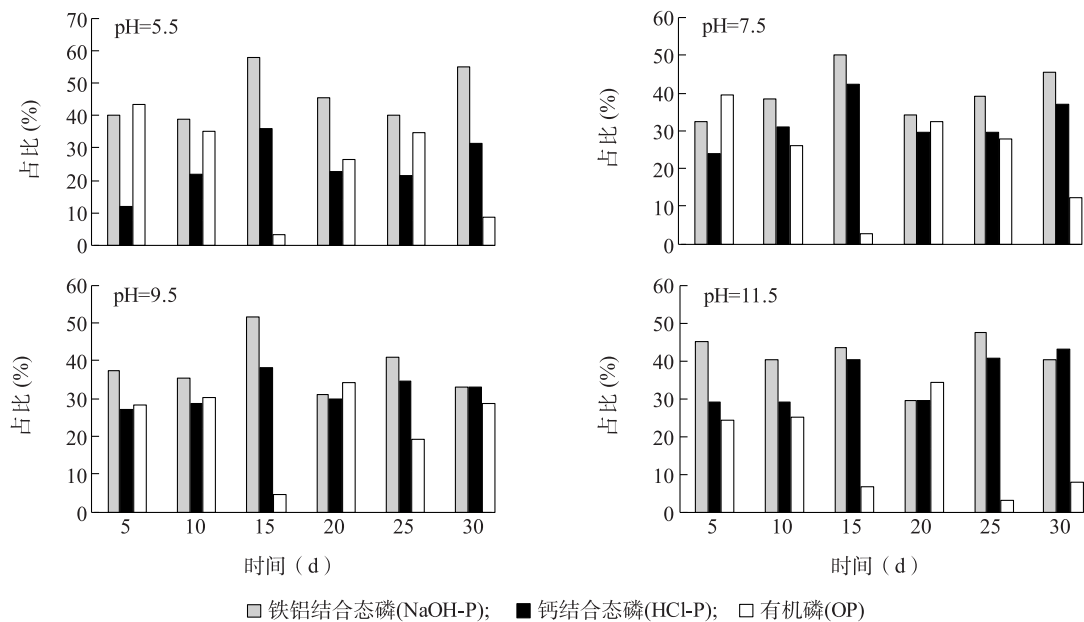


图2 不同 pH 下沟渠底泥中各形态磷含量占总磷比例

Fig.2 The proportion of various forms of phosphorus in total phosphorus in ditch sediment at different pH levels

2.1.2 pH 值对 HCl-P 含量的影响 HCl-P 又被称为 Ca-P,是一种较稳定的磷形态,主要由变质岩或岩浆岩碎屑态磷灰石组成,在沉积物中以难溶性磷酸盐的形式存在^[23]。与 NaOH-P 相比受 pH 的影响较弱,其来源与该地区的地质和地球化学构造背景密切相关^[24]。从图 2 可知,在 4 个不同 pH 梯度下沟渠底泥中 HCl-P 占 TP 比例小于 NaOH-P。随着时间延长,出现先增加后减少的趋势,4 个不同 pH 梯度下 HCl-P 占 TP 的比例随着 pH 值的增加而升高。pH 值为 5.5 时底泥中 HCl-P 占 TP 的 11.9%~36.1%,均值为 24.3%;当 pH 值为 7.5 时占 TP 的 23.9%~42.5%,均值为 31.2%;pH 为 9.5 时占 TP 的 27.2%~38.4%,均值为 32.4%;当 pH 为 11.5 时占 TP 的 29.0%~43.3%,均值为 35.5%。在低 pH 条件下沟渠底泥中 HCl-P 占 TP 的比例要低于高 pH 条件下沟渠底泥中 HCl-P 占 TP 的比例,说明酸性条件较中性和碱性条

件更有利于沟渠底泥中 HCl-P 的释放。酸性条件下, H^+ 对 HCl-P 具有溶出作用,并且微生物代谢产生的 CO_2 也会加大对钙结合态磷的溶解,促进底泥中的钙结合态磷释放,致使水体中的 H_2PO_4^- 增加。这与金相灿等^[6]、Xiangcan 等^[8]的研究结果一致。也有学者提出底泥中不同形态磷存在相互转化的现象,其他形态磷可能向溶解度更小、更稳定的钙磷转化^[7]。这也解释了随着时间推移,NaOH-P 占 TP 的比例出现先增加后减少的趋势。

2.1.3 pH 值对 OP 含量的影响 OP 是水体生物可利用性磷的重要来源,主要由水生生物遗体形成的可降解磷和陆源排放物质形成的难降解磷组成,是沉积物中磷和有机质的重要组成部分,在微生物和酶的作用下会转化为生物活性磷进入上覆水而被生物利用^[25]。由图 2 可知,OP 占 TP 的比例随 pH 的增加而逐渐减少,且随时间变化总体呈现先降低后

增加再降低的趋势,在不同 pH 梯度下沟渠底泥磷赋存形态中 OP 占 TP 的比例低于 HCl-P 和 NaOH-P 占 TP 的比例。pH 值为 5.5 时,底泥中 OP 占 TP 的 3.2%~43.3%,均值为 25.4%;pH 为 7.5 时占 TP 的 3.0%~39.7%,均值为 24.1%;当 pH 为 9.5 时占 TP 的 4.8%~34.1%,均值为 23.4%;当 pH 为 11.5 时占 TP 的 3.1%~34.3%,均值为 16.8%。酸性条件下 OP 占 TP 的比例高于碱性条件下 OP 占 TP 的比例,说明高 pH 值条件较中性和低 pH 值条件更有利于沟渠底泥中 OP 的释放。其原因可能有两方面:一方面在碱性条件下,底泥释放过程中部分小分子有机物溶解于水溶液,同时与该有机物相结合的磷也释放到水溶液中;另一方面是底泥中磷在释放过程中由于有机物的矿化作用,导致 OP 向 HCl-P 和 NaOH-P 的转化^[26]。在低 pH 值环境中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的浓度增加,伴随着酸性磷酸酶数量的增加, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 会和磷酸盐结合阻止酶的水解作用;且底泥中含有丰富的铁和腐殖质时,将会提高底泥对 OP 的保持力,进而降低有机磷的矿化。而在高 pH 环境下,大量存在的 OH^- 会与羧基和磷酸根铁铝氧化物竞争吸附点位,进而间接促进 OP 的矿化,致使碱性条件下的矿化程度高于中性与酸性^[27]。

2.2 pH 值对沟渠底泥磷释放通量的影响

2.2.1 总磷质量浓度和释放通量变化 如图 3 所示,当 pH 值为 5.5 时,底泥中 TP 的释放量从第 5 d 到 15 d 缓慢增加,但是从第 16 d 到 25 d 逐渐下降,总体呈现先增加后降低的趋势。pH 值为 5.5 时释放通量灭菌处理和不灭菌处理分别为 $2.91 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $4.07 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。上覆水 TP 含量

和释放通量变化都与 pH 值密切相关,并且总磷含量和释放通量变化趋势为随着 pH 值的升高而不断增加,这与李兵等^[28]、金相灿等^[6]的研究结果一致。在酸性条件下,由于随着时间的推移从底泥中释放的磷又重新吸附到底泥表面,和强碱性条件下相比, pH 值越小其吸附的能力越强,上覆水中 TP 含量相对下降,且呈现不对称的倒“U”型曲线^[29],这是由于 H^+ 使矿物表面基团质子化从而有利于磷的吸附, H^+ 的浓度越大其吸附能力越强^[30]。在 pH 值为 7.5 时,底泥中 TP 释放量相对较小,最大质量浓度为 7.22 mg/L 。此时磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 的形式存在,极易与底泥中的金属元素 Al、Fe 等发生反应,水解为胶体状氢氧化铁和氢氧化铝,这 2 种物质具有较大的比表面积和强大的吸附磷酸盐的能力^[31],能将磷吸附并绑定在沉积物底泥表面,所以释放量相对较小。当 pH 为 9.5 和 11.5 时,上覆水 TP 含量随时间推移不断增加,底泥中的磷酸盐持续向水中释放,在 30 d 时出现最大值,分别为 10.92 mg/L 和 28.9 mg/L 。释放通量随着 pH 的增加而升高,灭菌处理从 $17.08 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 增加到 $36.08 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,而不灭菌处理从 $19.4 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 升高至 $53.7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。在高 pH 条件下,羧基将和磷酸盐竞争有机键或金属有机键的结合点,水溶液中 OH^- 与底泥中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 生成更稳定氢氧化物,伴随着离子交换作用发生,底泥中的磷重新释放到上覆水中^[32],增加了上覆水中的磷含量。因此,对于高原山地分散养殖型农村沟渠底泥,在 pH 偏碱性条件下磷释放风险最大,而在酸性和中性条件下磷释放风险相对要低。

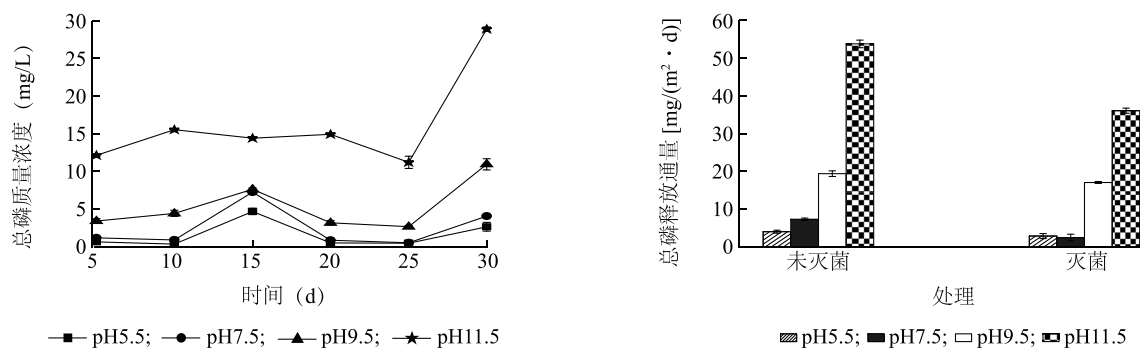


图 3 不同 pH 下沟渠底泥上覆水总磷质量浓度和释放通量的变化

Fig.3 Changes of tptal phosphorus mass concentration and releas flux in overlying water of ditch sediment at different pH levels

2.2.2 正磷酸盐质量浓度与释放通量变化 如图 4

所示, PO_4^{3-} -P 浓度和释放通量变化总体呈现随 pH

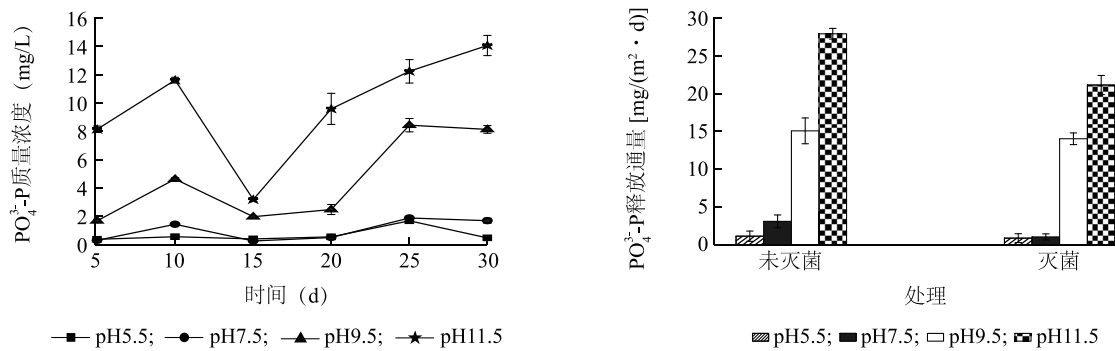


图4 不同 pH 下沟渠底泥上覆水 PO₄³⁻-P 浓度和释放通量的变化

Fig.4 Changes of PO₄³⁻-P concentration and release flux in overlying water of ditch sediment at different pH levels

值的升高而不断增加的趋势。当 pH 值为 7.5、9.5 和 11.5 时, PO₄³⁻-P 浓度随时间变化在第 10 d 出现第 1 个拐点, 质量浓度分别为 1.44 mg/L、4.63 mg/L、11.67 mg/L, 第 15 d 则出现第 2 个拐点; 总体呈现先增加后减少再增加的趋势, 在 30 d 时出现最大值。

从图 3 和图 4 可以看出, 当 pH 值从 5.5 升高至 11.5 时不灭菌处理 TP 释放通量从 4.07 mg/(m²·d) 升高至 53.75 mg/(m²·d), 而灭菌处理则从 2.52 mg/(m²·d) 升高至 36.08 mg/(m²·d); 不灭菌处理 PO₄³⁻-P 释放通量从 1.12 mg/(m²·d) 升高至 27.93 mg/(m²·d), 灭菌处理释放通量则从 0.86 mg/(m²·d) 升高至 21.14 mg/(m²·d)。释放通量随着 pH 值的升高而增加, 微生物在底泥磷释放过程中起到关键作用。上覆水磷含量及释放通量变化取决于底泥磷释放速率与微生物对磷消耗速率的对比^[17]。当底泥磷释放速率大于微生物对磷的消耗速率时, 上覆水磷含量和释放通量增加, 致使 TP 和 PO₄³⁻-P 的释放通量都随着 pH 的升高而增加, 并且不灭菌处理释放通量始终大于灭菌处理。这与孙晓杭等^[33]、汪家权等^[34]对底泥中磷释放研究结果相一致。

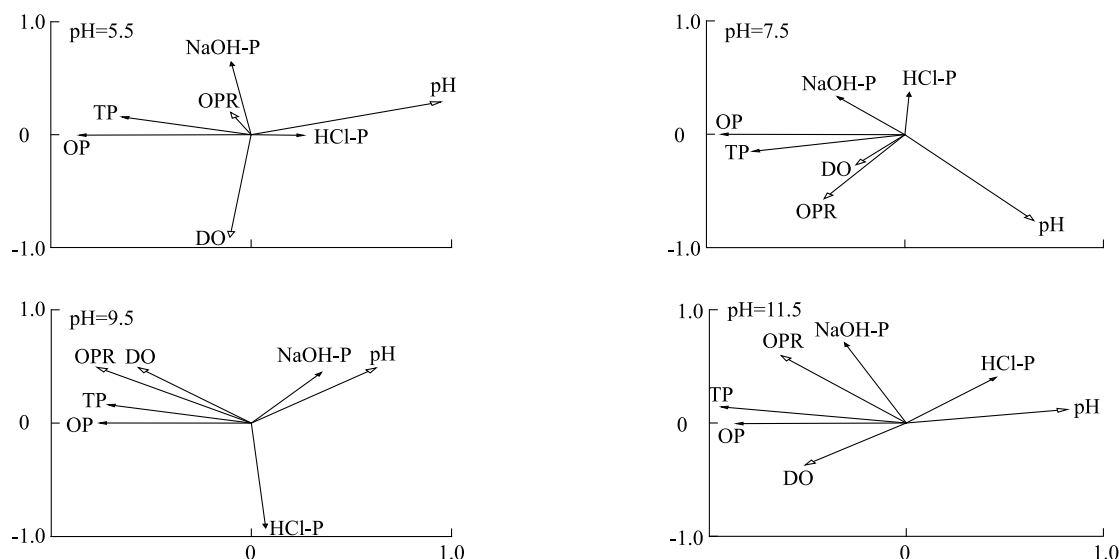
2.3 环境因子对沟渠底泥磷形态的影响

从图 5 可以看出 pH 与 HCl-P 含量具有正相关关系, 氧化还原电位 (OPR) 与 NaOH-P 和 TP 含量同样有正相关关系。pH = 7.5 时, pH 与 NaOH-P 含量之间呈极显著负相关关系, 且 pH 与 HCl-P、TP、OP 含量间的相关性较差。pH = 9.5 时, pH 与 NaOH-P 含量具有正相关关系, 而与 HCl-P、OP 含量的相关性较差。pH = 11.5 时, pH 与 HCl-P、NaOH-P 含量有

正相关关系, 而溶解氧与 HCl-P 含量则呈极显著负相关关系。这与潘齐坤等^[35]研究结果相一致。酸性条件主要促进 HCl-P 释放, 碱性条件主要促进 NaOH-P 释放, 而在中性条件下 pH 对于各形态磷影响较小, 底泥中各形态磷不易释放到上覆水中。因此, 底泥中 NaOH-P、HCl-P 含量和比例以及外界环境中酸碱强度对于底泥中磷释放量有决定作用。

2.4 不同 pH 值条件下沟渠底泥微生物对磷释放的影响

2.4.1 微生物对上覆水 TP 和 PO₄³⁻-P 质量浓度的影响 结合图 6、图 3 和图 4 可以看出, 灭菌处理组 TP、PO₄³⁻-P 质量浓度低于未灭菌处理组 TP、PO₄³⁻-P 质量浓度, 且两组 PO₄³⁻-P 质量浓度变化趋势大体相似, 随着时间的推移, 都呈现先增加后减小再增加的趋势。当 pH 值为 5.5 和 7.5 时, 灭菌条件下 TP 质量浓度随时间变化趋于平缓, 25 d 出现上升; 而 pH 值为 9.5 和 11.5 时, TP 质量浓度分别从第 5 d 的 4.87 mg/L、14.21 mg/L 开始逐渐下降, 在 15 d 后开始上升。未灭菌处理组 TP 质量浓度从第 5 d 开始上升, 第 15 d 后呈下降趋势。这是因为未灭菌处理组细菌总数多, 微生物活性较强, 将底泥中一些难溶形态的磷溶解释放到上覆水中^[36], 导致前 15 d TP 质量浓度增加, 而在第 15 d 后伴随着水体中有机质被微生物所消耗, 微生物活性有所降低, 水体 TP 质量浓度开始下降。灭菌处理组伴随时间推移底泥细菌数逐渐减少, 微生物活性减弱, 前 15 d 总磷质量浓度出现下降趋势。上覆水磷质量浓度变化与底泥磷释放速率和微生物活动有一定关系, 底泥中磷释放速率小于微生物对磷的消耗速率时, 上覆水中磷质量浓度下降, 反之则上升。未灭菌处理组较灭菌



OPR、Do、TP、OP、NaOH-P、HCl-P 分别表示氧化还原电位、溶解氧、总磷、有机磷、铁铝结合态磷和钙结合态磷。

图5 不同 pH 下沟渠底泥磷形态与环境因子的冗余分析

Fig.5 Redundancy analysis of phosphorus forms in ditch sediment and environmental factors at different pH levels

处理组上覆水 TP、 PO_4^{3-} -P 质量浓度高,而未灭菌组和灭菌处理组的 PO_4^{3-} -P 质量浓度的变化趋势大体相似,这说明微生物对于底泥中各形态磷转化为 PO_4^{3-} -P 进入上覆水体的影响不大,且微生物活动可以吸收上覆水中除了 PO_4^{3-} -P 之外的营养盐进入底泥中储存起来,这与黄廷林等^[37]的研究结果一致。

2.4.2 微生物对底泥磷形态转化的影响 图 7 所示,对于灭菌处理后的底泥而言,磷形态主要以 NaOH-P 为主,而随着 pH 值的升高,NaOH-P 占 TP 的比例逐渐降低。当 pH 值为 5.5 时,NaOH-P 占 TP 的 37.5%~52.6%,均值为 43.6%;当 pH 值为 7.5 时,NaOH-P 占 TP 的 35.9%~46.3%,均值为 41.3%;pH 值为 9.5 时,NaOH-P 占 TP 的 29.4%~49.9%,均值为 40.3%;而 pH 值为 11.5 时,NaOH-P 占 TP 的 30.1%~45.7%,均值为 39.2%。HCl-P 占 TP 的比例则随着 pH 值的增加而增加,pH 值为 5.5 时,HCl-P 占 TP 的 13.6%~26.6%,均值为 21.3%;pH 值为 7.5 时,HCl-P 占 TP 的 23.7%~34.1%,均值为 29.1%;pH 为 9.5 时,HCl-P 占 TP 的 24.7%~40.4%,均值为 31.8%;pH 值 11.5 时,HCl-P 占 TP 的 30.0%~42.2%,均值为 34.6%。OP 占 TP 的比例随着 pH 值的增加而出现不断减少的趋势。当 pH 值为 5.5 时,OP 占 TP 的 18.7%~40.4%,均值为 30.6%;pH 值为 7.5 时,OP 占 TP 的 14.9%~

32.3%,均值为 24.2%;pH 值为 9.5 时,OP 占 TP 的 4.5%~37.3%,均值为 21.4%;pH 值为 11.5 时,OP 占 TP 的 5.3%~32.6%,均值为 17.1%。且随着时间推移,4 个 pH 梯度处理 OP 占 TP 的比例呈现先减少后增加的趋势。

底泥中存在大量微生物,微生物活动又会影响底泥磷的释放与转化过程。叶琳琳等^[38]通过对巢湖水-底泥界面的模拟试验,发现微生物对于巢湖水-底泥界面的磷循环变化起着关键作用,会影响生物可利用磷向各形态磷的转化和迁移。有机磷占总磷的比例随着 pH 值的增加呈现不断减少的趋势,这是由于底泥中微生物细菌能分解有机磷化合物生成无机磷,对底泥产生矿化作用^[39]。有研究表明,底泥微生物细菌中存在一种解有机磷细菌,可将底泥中不能被植物利用的有机磷转化为可被利用的可溶性磷化物^[40];其对有机磷的矿化主要是微生物在代谢过程中产生一些胞外酶^[41],通过酶的作用使核酸和磷脂等有机磷的 P-S、P-N 和 P-O 键断裂,矿化出可溶性正磷酸盐^[42],从而释放到上覆水中。HCl-P 占 TP 的比例随着 pH 值的增加而增加,而 NaOH-P 占 TP 的比例随 pH 值的增加逐渐降低。随着 pH 值的升高,微生物活性增强。细菌活动消耗大量氧气,降低氧化还原电位,促使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,促进 NaOH-P 的释放^[43]。所以在碱性条件下,底泥中的 NaOH-P 含量下降,易释放到上覆水中,导

致上覆水 TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度升高。微生物通过呼吸作用产生大量 CO_2 , 会促进 HCl-P 加速溶解; 与此同时, 在微生物代谢过程中分泌有机酸, 例如柠檬

酸、酒石酸等, 会使水体 pH 值降低。质子酸化, 有机酸等对 Fe、Al、Ca 的螯合作用^[44], 从而在酸性条件下促进底泥中 HCl-P 释放。

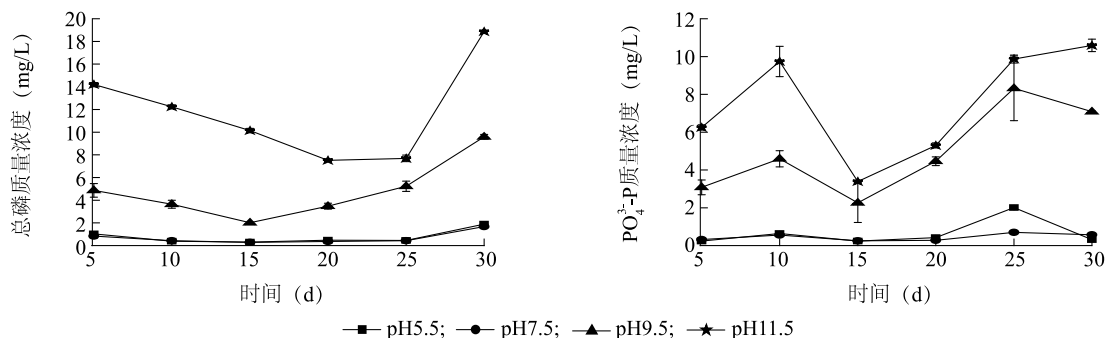


图 6 灭菌后沟渠底泥上覆水总磷 (TP) 和正磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 质量浓度变化

Fig.6 Changes in mass concentrations of total phosphorus (TP) and soluble orthophosphate ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) in overlying water of ditch sediment after sterilization

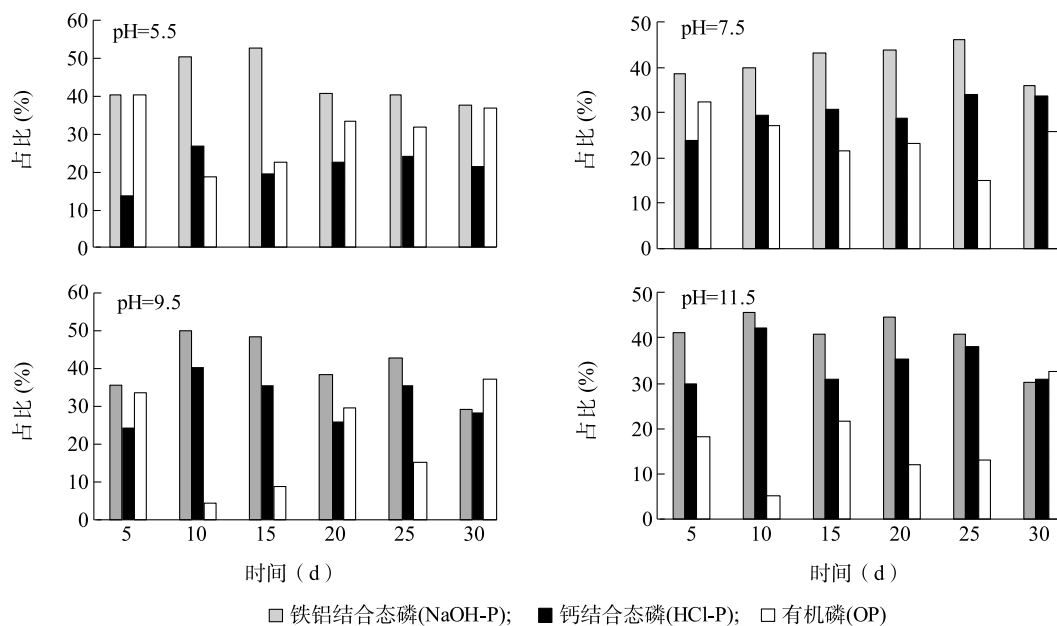


图 7 灭菌后沟渠底泥各形态磷占总磷比例

Fig.7 Proportion of various forms of phosphorus in total phosphorus in ditch sediment after sterilization

3 结论

高原山地分散养殖型农村沟渠底泥中各形态磷占总磷比例排序为: $\text{NaOH-P} > \text{HCl-P} > \text{OP}$ 。NaOH-P 占 TP 比例随 pH 值的升高而降低, 随时间推移, 在 15 d 时出现拐点, 呈先增后减趋势。随着 pH 值的升高 HCl-P 占 TP 比例不断增加, 且随时间延长, 呈现先增加后减少的趋势。而 OP 占 TP 比例随 pH 值

的增加而逐渐减少, 随时间变化总体呈现先降低后增加再降低的趋势。

冗余分析结果表明, 在酸性条件下 ($\text{pH} = 5.5$) pH 与 HCl-P 含量呈正相关关系; 中性条件下 pH 与 NaOH-P、HCl-P 含量呈负相关关系; 碱性条件下 ($\text{pH} \geq 9.5$) pH 与 NaOH-P 含量呈正相关关系, 而溶解氧与 HCl-P 含量则呈极显著负相关关系。

释放通量随着 pH 值的升高而增加, 未灭菌处

理组释放通量和上覆水中 TP、 PO_4^{3-} -P 质量浓度始终高于灭菌处理组。强碱条件下,TP 和 PO_4^{3-} -P 释放通量分别是酸性条件下的 13 和 24 倍,且微生物对于底泥中各形态磷转化为 PO_4^{3-} -P 进入上覆水体的影响较小。说明底泥在碱性条件下磷释放潜力较大,微生物能够促进底泥中磷释放,增加底泥磷向上覆水释放的风险。

参考文献:

- [1] ISLAM S. Nitrogen and phosphorus budget in coastal and marine cage aquaculture and impacts of effluent loading on ecosystem: review and analysis towards model development[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(1):48-61.
- [2] TEMPORETTI P, BEAMUD G, NICHELA D, et al. The effect of pH on phosphorus sorbed from sediments in a river with a natural pH gradient[J]. Chemosphere, 2019, 228:287-299.
- [3] MARTIN S, BJERRING R, JEPPESEN E. Persistent internal phosphorus loading during summer in shallow eutrophic lakes[J]. Hydrobiologia, 2013, 710(1):95-107.
- [4] NUR R, BATES M H. The effects of pH on the aluminum, iron and calcium phosphate fractions of lake sediments[J]. Water Research, 1979, 13(8):813-815.
- [5] LU H, WAN J, LI J, et al. Periphytic biofilm: A buffer for phosphorus precipitation and release between sediments and water[J]. Chemosphere, 2016, 144:2058-2064.
- [6] 金相灿,王圣瑞,庞燕,等.太湖沉积物磷形态及 pH 值对磷释放的影响[J].中国环境科学,2004,14(6):68-72.
- [7] 郭志勇,李晓晨,王超,等. pH 值对玄武湖沉积物中磷的释放及形态分布的影响[J].农业环境科学学报,2007,8(3):873-877.
- [8] XIANGCAN J, SHENGRUI W, YAN P. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 139(2):280-295.
- [9] JENSEN H S, ANDERSEN F. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes[J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(3):577-589.
- [10] 马鲁铭,王云龙,刘志刚,等.南方农村生活污水处理目标及工艺模式探讨[J].中国环境科学,2013,33(1):118-122.
- [11] 雷雨梦,刘云根,梁启斌,等.云南不同类型农村沟渠底泥磷形态分布特征及风险评价[J].环境科学与技术,2017,40(3):161-166.
- [12] 梅涵一,刘云根,侯磊,等.高原湖泊流域不同类型农村沟渠底泥氮、磷和有机质分布特征及污染评价[J].安徽农业大学学报,2017,44(2):289-295.
- [13] 梅涵一,刘云根,郑寒,等.云南分散畜禽养殖密集型农村污水特征及污染风险评价[J].环境工程,2016,34(7):46-51.
- [14] 梅涵一,刘云根,郑寒,等.普者黑流域畜禽养殖型农村沟渠底泥磷形态分布特征及风险评价[J].土壤通报,2017,48(1):195-201.
- [15] 王雨春,黄荣贵. SWB-1 型便携式湖泊沉积物-界面水取样器的研制[J].地质地球化学,1998(1):94-96.
- [16] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [17] 张红,陈敬安,王敬富,等.贵州红枫湖底泥磷释放的模拟实验研究[J].地球与环境,2015,43(2):243-251.
- [18] 王敬富,陈敬安,罗婧,等.红枫湖沉积物内源磷释放通量估算方法的对比研究[J].地球与环境,2018,46(1):1-6.
- [19] 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.
- [20] 刘佳,雷丹,李琼,等.黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析[J].环境科学,2018,39(4):1608-1615.
- [21] 王新建,王松波,耿红.东湖、汤逊湖和梁子湖沉积物磷形态及 pH 对磷释放的影响[J].生态环境学报,2013,22(5):810-814.
- [22] 黄清辉,王东红,王春霞,等.沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J].中国环境科学,2003,14(6):24-27.
- [23] 黎睿,王圣瑞,肖尚斌,等.长江中下游与云南高原湖泊沉积物磷形态及内源磷负荷[J].中国环境科学,2015,35(6):1831-1839.
- [24] WANG K, LIN Z, ZHANG R. Impact of phosphate mining and separation of mined materials on the hydrology and water environment of the Huangbai River basin, China[J]. Science of The Total Environment, 2016, 543:347-356.
- [25] 张奇,喻庆国,王胜龙,等.滇西北剑湖沉积物磷形态、空间分布及释放贡献[J].环境科学学报,2017,37(10):3792-3803.
- [26] 李楠,单保庆,张洪,等.沉积物中有机磷在 pH 和温度影响下的矿化机制[J].环境科学,2011,32(4):1008-1014.
- [27] 张斌,席北斗,赵越,等.五大连池水溶性有机磷矿化特性的研究[J].环境科学,2012,33(5):1491-1496.
- [28] 李兵,袁旭音,邓旭,等.不同 pH 条件下太湖入湖河道沉积物磷的释放[J].生态与农村环境报,2008,9(4):57-62.
- [29] 王颖,沈珍瑶,呼丽娟,等.三峡水库主要支流沉积物的磷吸附/释放特性[J].环境科学学报,2008,21(8):1654-1661.
- [30] 徐进,徐力刚,龚然,等.鄱阳湖沉积物中磷吸附释放特性及影响因素研究[J].生态环境学报,2014,23(4):630-635.
- [31] 袁和忠,沈吉,刘恩峰,等.模拟水体 pH 控制条件下太湖梅梁湾沉积物中磷的释放特征[J].湖泊科学,2009,21(5):663-668.
- [32] 刘鹏,张紫霞,张超,等.普者黑河流-湖泊湿地表层沉积物磷素时空分布及影响因素[J].农业环境科学学报,2019,38(11):2553-2562.
- [33] 孙晓杭,张昱,张斌亮,等.微生物作用对太湖沉积物磷释放影响的模拟实验研究[J].环境化学,2006,5(1):24-27.
- [34] 汪家权,孙亚敏,钱家忠,等.巢湖底泥磷的释放模拟实验研究[J].环境科学学报,2002,19(6):738-742.

- [35] 潘齐坤,罗专溪,颜昌宙,等. 城市滨海湿地表层沉积物磷形态与相关关系分析[J]. 生态环境学报,2010,19(9): 2117-2122.
- [36] 钱 燕,陈正军,吴定心,等. 微生物活动对富营养化湖泊底泥磷释放的影响[J]. 环境科学与技术,2016,39(4): 35-40.
- [37] 黄廷林,周瑞媛,夏 超,等. 氧化还原电位及微生物对水库底泥释磷的影响[J]. 环境化学,2014,33(6): 930-936.
- [38] 叶琳琳,朱 燕,徐圣友,等. 微生物对巢湖沉积物生物可利用磷的稳定性影响[J]. 资源环境与工程,2007(3): 339-343.
- [39] 张 义,刘子森,张垚磊,等. 环境因子对杭州西湖沉积物各形态磷释放的影响[J]. 水生生物学报,2017,41(6): 1354-1361.
- [40] 柳 飞,张延一,严玉鹏,等. 不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征[J]. 环境科学,2013,34(11): 4482-4489.
- [41] ZBOINSKA E, MALISZEWSKA I, LEJCZAK B, et al. Degradation of organophosphonates by *Penicillium citrinum*[J]. Letters in Applied Microbiology, 2008, 15(6): 269-272.
- [42] 鲍林林,李叙勇. 河流沉积物磷的吸附释放特征及其影响因素[J]. 生态环境学报,2017,26(2): 350-356.
- [43] 周 进,林光辉,蔡中华,等. 微生物在藻际环境中的物质循环作用[J]. 应用生态学报,2016,27(8): 2708-2716.
- [44] 左 乐,吕昌伟,何 江,等. 微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响[J]. 环境科学,2015,36(12): 4501-4508.

(责任编辑:张震林)