

Solid Concentration Effect on Sediments Phosphorus Fractionation Processes

Yuhao Li, Zengwen Gao

College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong
Email: lyhscholar@163.com, gaozengwen@163.com

Received: Feb. 25th, 2017; accepted: Mar. 7th, 2017; published: Mar. 10th, 2017

Abstract

We performed inorganic phosphorus (P) fractionation experiments of the sediments sampled from Chengdao oil field of Bohai, to explore the solid concentration effect on the process of sediments inorganic P fractionation. Four steps sequential extraction of inorganic P from sediments with different solid concentrations (0.1 g/50 mL and 0.2 g/50 mL) were done. The results showed that: the highest content in sediment is HCl-P, followed by BD-P and OH-P, and the least is loosely-P; the P components content decreased by the increased solid concentration, which confirmed solid concentration effect have influences on the processes of sediments inorganic P fractionation; the degree of impact of solid concentration effect on different P components is not equivalent. Strong acids or alkali can effectively inhibit this impact, but cannot counteract it thoroughly.

Keywords

Sediment, Phosphorus Fractionation, Solid Concentration Effect

沉积物磷形态分析的固体浓度效应

李宇浩, 高增文

青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛
Email: lyhscholar@163.com, gaozengwen@163.com

收稿日期: 2017年2月25日; 录用日期: 2017年3月7日; 发布日期: 2017年3月10日

摘要

以渤海埕岛油田区沉积物样品为例, 探讨沉积物无机P形态分析过程中的固体浓度效应。4步顺序提取不

同固体浓度(0.1 g/50 mL和0.2 g/50 mL)沉积物中的无机P, 结果表明: 沉积物中HCl-P含量最高, 其次为BD-P和OH-P, 含量最少的是loosely-P; 沉积物磷形态分析过程中存在显著的固体浓度效应, 表现为随着沉积物固体浓度增大, 测得各形态P含量减少; 沉积物中不同形态P受固体浓度的影响程度不同, 强碱或强酸作为提取剂能有效抑制固体浓度效应, 但不能完全消除。

关键词

沉积物, 磷形态分析, 固体浓度效应

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷(P)是水生生物生长繁殖必不可少的营养元素, 海水中 P 的含量与海洋初级生产力密切相关[1]。但是, P 等营养元素过多会导致海洋富营养化, 对海洋生态造成负面影响。在沉积物 P 释放影响下, 水体中 P 浓度常能维持较高的水平[2] [3] [4] [5]。另外, 有研究指出近些年渤海氮(N)含量持续偏高, P 是渤海富营养化的主要限制因素[6], 而且渤海的悬浮物浓度整体上显著高于其它海域。所以, 渤海沉积物再悬浮过程向上覆水体释放 P 的机制与效应备受关注。

沉积物中不同形态无机 P 向水体释放的能力差异较大, 并且受环境条件的影响。因此, 进行沉积物中无机 P 的形态分析对于研究浅海环境沉积物再悬浮过程对 P 的吸附-解吸、渤海赤潮具有重要的意义。沉积物 P 形态分析是在一个特定的固体浓度情况下得到的结论。但是, 在自然条件下, 受水动力条件、沉积物特征以及来水悬浮物含量等因素的影响, 水体中沉积物(悬浮物)的浓度往往不固定。比如说渤海采油平台区域与周边海域存在显著的水动力差异, 采油平台区域的悬浮物浓度往往高于周围海域[7]。所以固定固体浓度的 P 形态分析结果对实际环境管理的指导作用有限。刘素美和张经[8]也提到沉积物固-液比将对 P 化学提取的结果产生影响。

因此, 在沉积物 P 形态分析实验中需要关注沉积物的固体浓度对分析结果的影响, 即固体浓度效应。吸附固体浓度效应是指溶质(P)在悬浮颗粒物-水之间的分配系数随着固体浓度的增加而减小的吸附现象[9] [10]。根据固体浓度效应理论, 当吸附达到平衡时, 固体浓度大, 则沉积物总吸附量大, 所以水相中的 P 浓度小, 但是单位质量沉积物的吸附量小(P 在沉积物-水之间的分配系数小)。沉积物磷形态分析是沉积物解吸 P 的过程, 类似于吸附固体浓度效应, 我们可以得到假设, 即在沉积物 P 形态分析的过程中, 固体浓度大, 沉积物的总解吸量大, 相对解吸量小, 液相中某种形态的 P 浓度大, 但是最终得到的沉积物这种形态的 P 含量小。另外, 固体浓度效应的程度可能与提取剂的选择有关。所以, 对不同固体浓度的沉积物进行 P 形态分析, 不仅同一形态 P 的含量可能不相等, 而且不同形态 P 所占的百分比也可能发生变化。

自然环境下, 各地区悬浮物浓度不同, 如果对沉积物进行 P 形态分析不考虑固体浓度效应, 得到的不同 P 形态的含量只能应用于实验固体浓度与环境固体浓度相同的某个有限的区域, 这样将不利于对整个区域进行系统的分析。所以我们以渤海采油平台区的沉积物为例, 初步探讨固体浓度对沉积物 P 形态分析的影响。

2. 材料和方法

2.1. 沉积物取样和保存

表层沉积物于 2012 年 12 月在渤海某海域(118°19'E, 38°08'N)通过潜水员采集。回到实验室后, 将沉积物放在阴凉地方自然风干、捣碎、过 100 目筛, 然后放在塑料袋中密封保存, 用于实验[11]。

2.2. 实验方法

根据四步顺序提取法, 沉积物中的无机 P 分为四个部分, 依次为 loosely-P、BD-P、OH-P 和 HCl-P。loosely-P 为弱吸附态 P, 用 0.46 mol/L 的 NaCl 溶液提取; BD-P 为氧化还原敏感性 P, 可认为是铁锰氧化物结合 P, 用 0.11 mol/L 的 BD 溶液(19.14 g Na₂S₂O₄ 和 9.24 g NaHCO₃ 合并溶解定容至 1 L。)提取; OH-P 可认为是铝结合磷, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液提取; HCl-P 则是沉积物中的钙结合 P, 用 0.5 mol/L 的盐酸提取。我们分别用 0.1 和 0.2 g 沉积物与 50 mL 提取剂进行 P 形态分析, 并设置 4 组平行样取平均值, 具体步骤见图 1。提取液中的无机 P 采用钼锑抗分光光度法进行测量。

3. 结果与讨论

沉积物样品 P 形态分析结果见表 1。综合分析表 1 可以得到: 沉积物中 HCl-P 含量最大, 说明沉积物中绝大多数的 P 在自然环境中无法释放到上覆水体中, 因为 HCl-P 主要为磷灰石和闭蓄态 P。BD-P 的主要成分为铁锰氧化物(氢氧化物)结合 P, 这部分 P 受氧化还原电位的影响显著, 能在电位较低的情况下释放出来。沉积物中 BD-P 含量较大, 说明沉积物有很大的潜力向上覆水中释放 P, 尤其在厌氧条件下。OH-P 是沉积物中与铝化合物结合的无机 P, 这部分 P 受 pH 等条件的影响明显。尽管沉积物中 loosely-P 含量是所有无机 P 形态中最低的, 但是 loosely-P 是沉积物中最容易释放到上覆水体中的无机 P, 对水体中 P 浓度的影响最直接, 所以也不能被忽略。

尽管用不同质量的沉积物进行 P 形态分析得到各无机 P 形态含量的顺序不变, 都是 HCl-P > BD-P > OH-P > loosely-P, 但是对 0.2 g 沉积物进行 P 形态分析时各形态 P 的含量均小于 0.1 g 沉积物时的结果, 这表明在提取过程中, 0.2 g 沉积物的总解吸量并没有达到 0.1 g 沉积物解吸量的 2 倍, 充分说明沉积物 P 形态分析过程中存在固体浓度效应, 而且不同提取剂对应固体浓度效应的程度不同(表 1)。其中 BD-P 受固体浓度效应的影响最大, 用 0.1 g 沉积物进行 P 形态分析得到的 BD-P 含量为 0.058 mg/g, 而用 0.2 g 沉积物为 0.048 mg/g, 变化幅度接近 20%。HCl-P 含量几乎不受固体浓度效应的影响, 用 0.1 g 沉积物进行 P 形态分析得到 HCl-P 含量为 0.349 mg/g, 用 0.2 g 为 0.348 mg/g, 差异几乎可以忽略(表 1)。

正因为沉积物顺序提取过程中各形态固体浓度效应的程度不同, 所以导致各无机 P 所占的百分比会有所差异。从表 2 可知: 用 0.2 g 沉积物进行 P 形态分析时, loosely-P 和 BD-P 所占总无机 P 百分数都比用 0.1 g 沉积物得到的结果低; 因为用 0.2 g 沉积物进行 P 形态分析得到的总无机 P 含量要比用 0.1 g 少(表 1), 所以用 0.2 g 沉积物进行 P 形态分析得到的 OH-P 所占百分比保持 4% 未变, HCl-P 所占百分比上升到 83%。

沉积物 P 形态分析的固体浓度效应程度和提取剂显著相关, 用 NaOH 和盐酸提取的 P 受固体浓度效应的影响较小, 而 NaCl 和 BD 溶液作为提取剂则影响较大(表 1), 说明用强碱和强酸溶液作为提取剂可减少因为固体浓度效应的影响而导致的偏差。同时, 因为固体浓度效应的存在, 沉积物 P 形态分析的结果应该注明提取过程所采用的固体浓度或沉积物质量, 不能将单一固体浓度下得到的各种 P 形态的数据应用于其它固体浓度。

事实上, 沉积物中各形态的 P 是个定值, 不会因为沉积物的固体浓度而变化。但是在 P 形态分析的

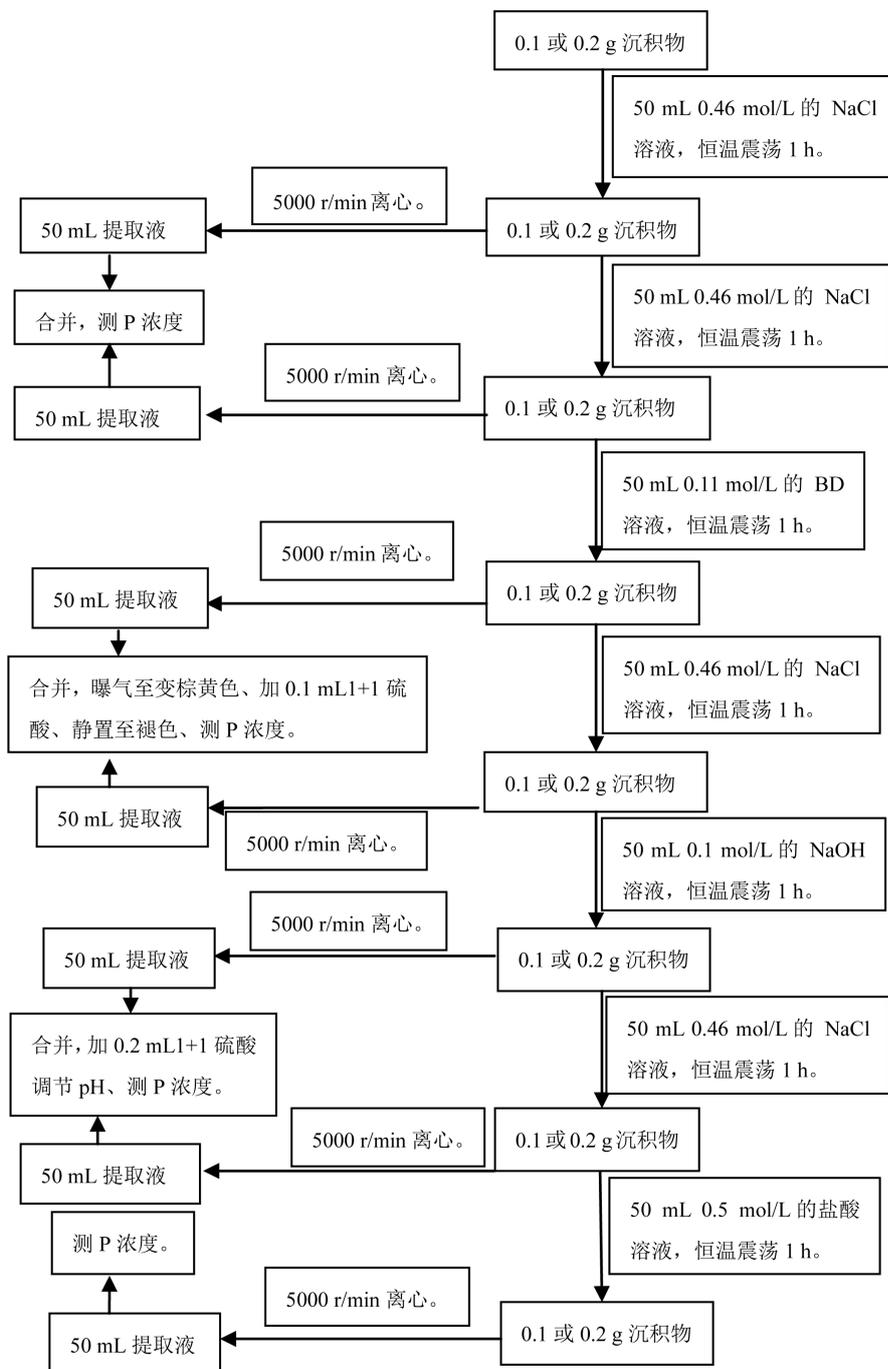


Figure 1. The steps of sediments P fractionation
图 1. 沉积物 P 形态分析步骤

Table 1. The data of inorganic P fractionation about 0.1 g and 0.2 g sediments
表 1. 0.1 g 和 0.2 g 沉积物进行无机 P 形态分析的结果

	loosely-P 含量(mg/g)	BD-P 含量(mg/g)	OH-P 含量(mg/g)	HCl-P 含量(mg/g)	无机 P 总和(mg/g)
0.1 g	0.011	0.058	0.019	0.349	0.437
0.2 g	0.009	0.048	0.017	0.348	0.422

Table 2. The P component percentage in 0.1 g and 0.2 g sediments
表 2. 0.1 g 和 0.2 g 沉积物中各形态 P 所占百分比

	loosely-P	BD-P	OH-P	HCl-P
0.1 g	3%	13%	4%	80%
0.2 g	2%	11%	4%	83%

时候, 液相中的 P 会与沉积物中这种形态的 P 达到一个平衡, 固相中这种形态的 P 不会被完全提取出来, 进而导致检测到的各形态的 P 含量会低于沉积物中的实际值, 而且固体浓度越大, 越偏离实际值。所以, 我们不可能得到沉积物中各个形态 P 含量的准确值, 只能无限接近这个定值。Aminot 和 Andrieux [12] 采用无限稀释外推法(infinite dilution extrapolation method)估算沉积物中的可交换态 P, 沉积物 P 形态分析也可借鉴此方法, 通过逐次降低 P 形态分析过程的固体浓度来外推得到沉积物中个形态 P 的精确含量, 也可以通过多次重复提取来提高 P 形态分析的精度。

4. 结论

渤海埕岛油田区沉积物各种形态的 P 含量大小顺序为: HCl-P > BD-P > OH-P > loosely-P。

沉积物 P 形态分析过程中存在固体浓度效应, 当沉积物固体浓度由 0.1 g/50 mL 增大到 0.2 g/50 mL 时, loosely-P 含量从 0.011 mg/g 降低到 0.009 mg/g, BD-P 含量从 0.058 mg/g 降低到 0.048 mg/g, OH-P 含量从 0.019 mg/g 降低到 0.017 mg/g, 总无机 P 含量从 0.437 mg/g 降低到 0.422 mg/g, 所以, 此过程的固体浓度效应不应该被忽视, 尤其是在研究悬浮物浓度可变的区域时;

各无机 P 形态所占百分比随着固体浓度的变化而发生变化, 当沉积物的固体浓度由 0.1 g/50 mL 增大到 0.2 g/50 mL 时, loosely-P 含量所占百分比由 3%降低到 2%, BD-P 含量由 13%降低到 11%, HCl-P 含量由 80%升高到 83%, 而 OH-P 所占百分比则保持不变, 如果把固体浓度再加大, OH-P 所占百分比也有可能发生变化, 并且这些变化都是随机的。

当沉积物的固体浓度由 0.1 g/50 mL 增大到 0.2 g/50 mL 时, HCl-P 和 OH-P 的含量变化相对较小, 说明固体浓度效应的程度和提取剂的选择有关, 强碱或者强酸作为提取剂能有效的抑制固体浓度效应, 但不能完全消除;

因为固体浓度效应的存在, 沉积物 P 形态分析的结果应当与实验所采用的固体浓度相匹配, 不能将单一固体浓度下得到的各种 P 形态的数据应用于其他固体浓度, 更不能作为不同固体浓度下不同 P 形态相互转化的依据。

致 谢

我们衷心的感谢李红在论文撰写过程, 孙晓宇等在实验过程中给予的帮助。

基金项目

中石化科技先导性项目(SO-PX0969H010Z)。

参考文献 (References)

- [1] Delaney, M.L. (1998) Phosphorous Accumulation in Marine Sediments and the Oceanic Phosphorus Cycle. *Global Biogeochemical Cycle*, **12**, 563-572. <https://doi.org/10.1029/98GB02263>
- [2] Lopez, P., Lluch, X., Vidal, M. and Morguí, J.A. (1996) Adsorption of Phosphorus on Sediments of the Balearic Islands (Spain) Related to Their Composition. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **42**, 185-196. <https://doi.org/10.1006/ecss.1996.0014>

- [3] 徐轶群, 熊慧欣, 赵秀兰. 底泥磷的吸附与释放研究进展[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(11): 147-149.
- [4] 金丹越, 王圣瑞, 步青云. 长江中下游浅水湖泊沉积物磷释放动力学[J]. 生态环境, 2007, 16(3): 725-729.
- [5] 金相灿. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [6] 阚文静, 张秋丰, 石海明, 徐玉山, 王彬, 江洪友. 近年来渤海湾营养盐变化趋势研究[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(2): 238-241.
- [7] 郑亚男. 海上退役采油平台造礁技术体系构建与示范研究[D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [8] 刘素美, 张经. 沉积物中磷的化学提取分析方法[J]. 海洋科学, 2001, 25(1): 22-25.
- [9] Pan, G. and Liss, P.S. (1998) Metastable-Equilibrium Adsorption Theory: I. Theoretical. *Journal of Colloid & Interface Science*, **201**, 71-76. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5396>
- [10] Pan, G. and Liss, P.S. (1998) Metastable-Equilibrium Adsorption Theory: II. Experimental. *Journal of Colloid & Interface Science*, **201**, 77-85. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5397>
- [11] 彭玉春, 高增文, 赵全升, 郑西来. 渤海埕岛油田海域沉积物对磷的吸附特征[J]. 海洋环境科学, 2014(2): 203-207.
- [12] Aminot, A. and Andrieux, F. (1996) Concept and Determination of Exchangeable Phosphate in Aquatic Sediments. *Water Research*, **30**, 2805-2811. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00192-3)

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ams@hanspub.org