

刘 清, 孟庆俊, 茅佳俊, 等. 环境因子对采煤塌陷地氮磷释放的影响[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(7): 356–359.

# 环境因子对采煤塌陷地氮磷释放的影响

刘 清, 孟庆俊, 茅佳俊, 冯启言

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116)

**摘要:**以淮南矿区潘北煤矿作为研究区域,通过模拟试验研究了地下水淹没初期温度、pH 值对土壤中氮磷释放的影响。结果表明:不同温度、不同 pH 值条件下土壤中总氮、总磷释放规律相似,即上覆水总氮、总磷浓度及释放强度在释放初期均迅速增大,达到峰值后逐渐减小,最后保持在某一稳定水平。温度对土壤中总氮的释放影响较大,随着温度的升高,总氮释放能力加强,30 ℃ 下总氮释放量明显高于 20、10 ℃,20、10 ℃ 时总氮释放量相差不大。随着温度的升高,土壤总磷释放量有所增加,但各温度下土壤总磷释放量相差不大,说明温度对土壤总磷释放影响不大。pH 值对土壤总氮的释放影响较大,碱性条件下释放到上覆水中的总氮浓度最大,其次是酸性条件,中性条件最不利于总氮释放。

**关键词:**采煤塌陷地;氮磷释放;温度;pH 值

**中图分类号:** X822.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2014)07–0356–04

目前,水体富营养化已成为世界性的环境问题,引起了人们的高度重视。氮、磷是导致水体富营养化的关键因素,它们的来源按进入途径可分为外源、内源。其中,内源污染是指在截断外源污染后,水体沉积物(底泥)与水体之间处于物质交换过程中,水底沉积物(底泥)中的液态营养盐向上覆水中释放,在动力作用下营养盐再悬浮造成水体富营养化。水体沉积物中营养盐的释放是水体氮、磷的重要来源之一。因此,即使大幅度削减外源污染负荷,在特定条件下(高温少雨)仍可能引起藻类暴发,导致水体很多年都处于富营养状态,所以内源污染成为水体藻类暴发的关键因素<sup>[1–2]</sup>。针对此问题,很多学者研究了湖泊底泥氮、磷的释放规律,但关于采煤形成的一类新的水体——采煤塌陷湿地氮、磷释放规律研究较少<sup>[3–4]</sup>。目前,我国采煤沉陷区治理开发的主要目标是将其作为平原湖泊来引蓄洪水资源<sup>[5]</sup>。通常情况下,土壤中的氮、磷元素含量比地下水中的高,所以被淹土壤中的氮磷元素很容易释放到上覆水体中。淮南矿区潘北煤矿在煤炭开采之前土地利用类型比较单一,主要是基本农田,以种植小麦、水稻为主,施肥等活动使得土壤中积累了一些氮、磷元素。采煤塌陷区积水初期,当地下水涌出,被淹土壤中的氮、磷元素会以内源氮、磷的形式释放出来,导致湿地水体中的氮、磷负荷增加。本研究以淮南矿区潘北煤矿为研究区域,探讨采煤塌陷湿地土壤中内源性氮、磷释放规律,旨在为治理水体富营养化提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

潘北煤矿位于淮河冲积平原,全井田面积约 36 hm<sup>2</sup>,矿

区内主要土地利用类型为农田、村庄以及乡村道路等。该地区属于半湿润大陆性气候,年平均气温 15.2 ℃,多年平均年降水量约 910.6 mm,平均气压 1 013.7 hPa。开采时间不长即形成位于后王村、大沟西村南面的塌陷区。2008 年 6 月开始出现积水区,塌陷深度 3~4 m,随着工作面的不断扩展,塌陷面积将继续扩大。

### 1.2 土壤样品采集与预处理

采用网格布点法进行布点与采样,采集塌陷湿地表层 0~20 cm 混合土壤,将土样放入黑色塑料袋中带回实验室进行处理。采样前除去表层土中的植物残体等杂质。土壤样品在实验室阴凉通风处自然风干后,除去碎石、砂砾、植物残体。用粉碎机研磨混匀,过 100 目筛,待用。

### 1.3 方法

取混合土壤样品 32 g,置于 1 000 mL 烧杯中,加入 800 mL 不含氮、磷的去离子水,分别于 6、12、24、48、96、192、384 h 搅拌使泥水均匀,取 200 mL 上覆水置于离心机中以 8 000 r/min 离心 15 min,取上清液,测总氮(TN)、总磷(TP)浓度。烧杯中的土壤、水会因每次取样而产生一定的损耗,每次取样后补充水至 1 000 mL,并将离心后离心管中的土壤在补水时一起转移至烧杯中,调节 pH 值至相应的值,以保证试验条件一致。温度调节:将烧杯分别置于温度分别为(10±2)、(20±2)、(30±2)℃的恒温箱中,用黑色塑料袋避光培养,每个温度水平设置 3 个平行。pH 值调节:用 1 mol/L HCl 及 1 mol/L NaOH 调节 pH 值分别至 4、7、10 等 3 个水平,摇匀,置于温度为(30±2)℃的培养箱中,每个 pH 值水平设置 3 个平行。

采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定总氮(TN)含量,采用过硫酸钾氧化-钼蓝比色法测定总磷(TP)含量。氮、磷释放速率  $v$  计算公式如下<sup>[6]</sup>:

$$v = (\gamma_n - \gamma_{n-1}) / (t_n - t_{n-1}). \quad (1)$$

式中: $v$  为氮(磷)释放速率; $\gamma_n$  为第  $n$  次取样时的释放量; $\gamma_{n-1}$  为第  $n-1$  次取样时的释放量; $t_n$  为第  $n$  次取样的时间; $t_{n-1}$  为第  $n-1$  次取样的时间。

收稿日期:2014–01–17

基金项目:公益性行业(环境保护)科研专项(编号:2011467011)。

作者简介:刘 清(1989—),女,山东济宁人,硕士,主要从事采煤塌陷湿地环境效应及生态风险研究。E-mail: cumtliuqing@163.com。

氮、磷释放强度  $\gamma$  计算公式如下:

$$\gamma = [V(C_n - C_0) + \sum V_n(C_{n-1} - C_r)]/m. \quad (2)$$

式中:  $\gamma$  为氮(磷)释放速率,  $\text{mg/kg}$ ;  $V$  为土壤上方水的体积(L);  $C_n$  为第  $n$  次采样时水中物质浓度( $\text{mg/L}$ );  $C_0$  为土样上方水的起始物质浓度( $\text{mg/L}$ );  $C_r$  为添加水后土壤上方水的物质浓度( $\text{mg/L}$ );  $V_n$  为每次采水样的体积(L);  $n$  为采水样的次数;  $m$  为释放试验土样的质量( $\text{kg}$ ).

#### 1.4 土壤理化性质

土壤有机质含量为 2.5%, 总氮含量为 967.72  $\text{mg/kg}$ , 总磷含量为 252.37  $\text{mg/kg}$ , 氨氮含量为 63.42  $\text{mg/kg}$ , 硝态氮含量为 6.24  $\text{mg/kg}$ , pH 值为 6.13.

## 2 结果与分析

### 2.1 温度对采煤塌陷地土壤中总氮、总磷释放的影响

温度影响水生动物、植物、微生物的生长繁殖及活性, 同时还影响有机物矿化过程.

**2.1.1 温度对塌陷地土壤中总氮释放的影响** 在水-土壤体系中, 土壤中部分无机氮溶出及有机氮矿化使其中的氮释放到间隙水中, 再通过扩散作用进入上覆水, 导致上覆水氮浓度增加. 发生在水-土壤界面的吸附过程又使上覆水氮浓度降低. 因此, 上覆水中氮浓度变化反映了土壤-上覆水之间的氮交换过程. 由图 1 可知, 释放初期, 释放到上覆水中的总氮浓度迅速增加, 并于 2 d 时达到峰值, 随后逐渐下降, 16 d 左右吸附释放达到动态平衡, 之后总氮浓度变化很小. 这可能是由于释放初期土壤颗粒吸附的可溶态氮含量较高, 释放到土壤间隙水中的氮浓度也相应较高, 由于取样时有搅拌过程, 土壤间隙水中的氮被迅速释放到上覆水体中, 导致上覆水中总氮浓度迅速增加, 取样后补充的去离子水有稀释作用, 另外土壤在释放过程中也有可能对释放到上覆水中的氮进行再吸附, 因此上覆水中总氮浓度达到释放峰值以后又有所下降, 最后上覆水中总氮浓度保持稳定, 这可能与土壤中有机氮的矿化有关. 不同温度下上覆水中的总氮浓度由大到小依次为:  $30^\circ\text{C} > 20^\circ\text{C} > 10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  时上覆水中的总氮释放浓度明显高于  $20^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$  时相应的总氮浓度, 但  $10^\circ\text{C}$  总氮释放浓度与  $20^\circ\text{C}$  时相差不大. 这可能是由于温度通过影响土壤中微生物的活性而影响土壤中有机氮的矿化作用. 在一定温度范围内, 温度升高会增强微生物活性, 释放到上覆水体中的无机氮浓度增加. 另外, 温度升高可以加快土壤间隙水中的可溶性总氮向上覆水体中扩散的速度.

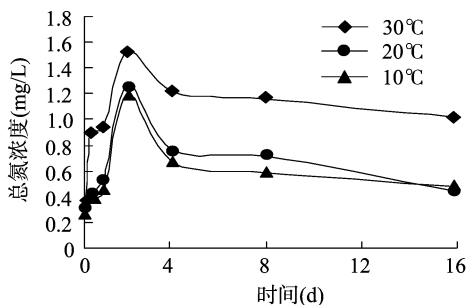


图1 不同温度下上覆水总氮浓度

总氮释放速率代表总氮释放过程中瞬时释放总氮的快慢, 总氮释放强度表征释放总氮的潜力与能力. 由图 2 可知,

释放初期, 上覆水总氮释放速率较大, 随后释放速率逐渐降低, 并出现负值. 0.5 d 时,  $30^\circ\text{C}$  下总氮释放速率远大于  $20^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$ , 随后不同温度下总氮释放速率相差不大. 由图 3 可知, 土壤总氮释放强度随时间的变化规律与总氮浓度变化规律具有一致性, 释放初期释放强度不断增大, 达到峰值后逐渐降低, 释放后期总氮释放强度基本保持不变. 土壤总氮释放强度随温度的升高而加强,  $30^\circ\text{C}$  时土壤总氮释放强度明显高于  $20^\circ\text{C}$ 、 $10^\circ\text{C}$  时,  $20^\circ\text{C}$  时的总氮释放强度略高于  $10^\circ\text{C}$ .

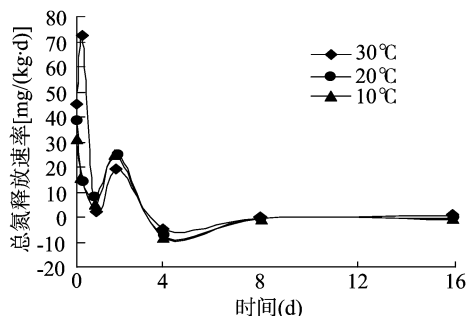


图2 不同温度下土壤总氮释放速率

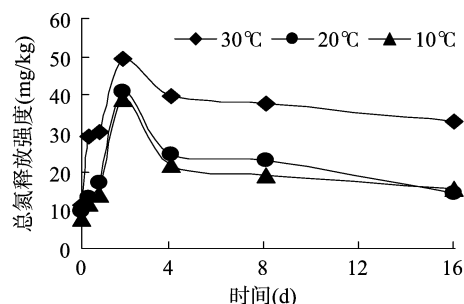


图3 不同温度下土壤总氮释放强度

**2.1.2 温度对采煤塌陷地土壤中总磷释放的影响** 由图 4 可知, 释放初期, 总磷的释放浓度迅速增大, 并在 2 d 时达到峰值, 随后开始减小, 释放后期总磷释放浓度变化不大, 基本保持稳定. 这可能是因为土壤本身含大量的可溶性磷, 在淹水初期, 土壤中的磷被迅速迁移到土壤间隙水中, 并和上覆水形成磷浓度梯度, 使得间隙水中的磷被迅速释放到上覆水中. 当上覆水中的磷浓度达到峰值后, 由于搅拌取样的频率减小以及取样后补水的稀释作用, 导致磷的释放作用减弱. 但土壤中有磷会持续矿化并被释放到上覆水中, 因此上覆水的总磷浓度降低但最后仍保持基本稳定. 温度升高有助于磷的释放, 这与其他学者的研究结果<sup>[7-8]</sup>一致. 这是因为, 温度的升高不仅减少了沉积物对磷的吸附, 还可增加微生物活性, 导致土壤中的有机质分解加速, 一方面将土壤中的有机磷矿化为无机磷而释放出来, 另一方面也导致了塌陷区土壤氧化还原电位降低,  $\text{Fe}^{3+}$  被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而使结合态铁磷被释放出来. 由图 5 可知, 释放初期土壤中磷的释放速率很快, 但随着时间的延长, 释放速率逐渐降低甚至出现负值. 总磷释放速率变化规律与上覆水中的总磷浓度变化规律一致. 释放速率为负说明土壤对释放到上覆水中的总磷有再吸附作用. 由图 6 可知, 土壤总磷释放强度在释放初期迅速增大, 不久达到峰值, 随后逐渐降低并稳定在较低的水平. 随着温度的升高, 土壤总磷释放强度增加, 但是, 各温度下土壤中的总磷释放强度相差不大.

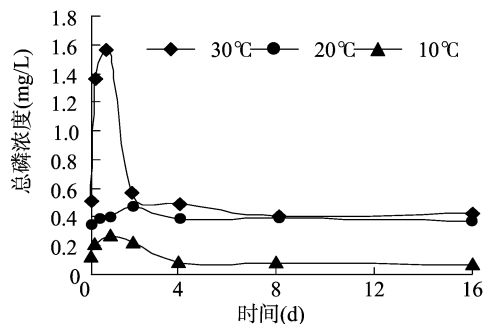


图4 不同温度下上覆水总磷浓度

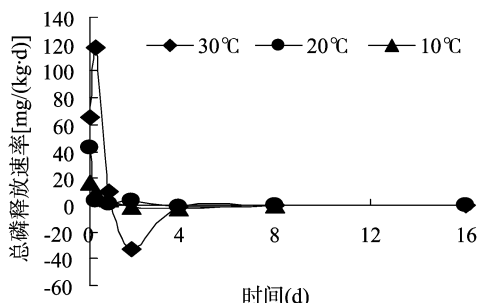


图5 不同温度下土壤总磷释放速率

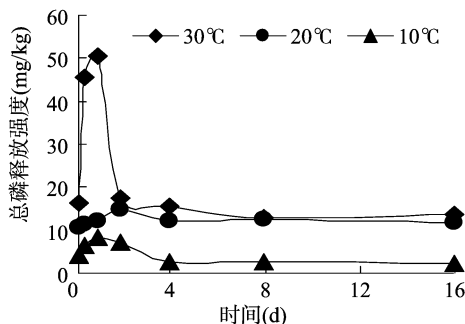


图6 不同温度下土壤总磷释放强度

## 2.2 pH 值对塌陷地土壤中总氮、总磷释放规律的影响

pH 值是水环境中的一个重要参数,污染物在水环境中的迁移转化过程都与 pH 值有着密切关系,覆水后土壤中氮、磷的释放过程也受 pH 值的影响。

**2.2.1 pH 值对塌陷地土壤中总氮释放规律的影响** 由图 7 可知,释放初期,释放到土壤中的总氮浓度增加较快,并且在 2 d 左右达到最大值,随后下降,最后浓度基本保持不变。试验初期,间隙水与上覆水中的营养盐浓度差较大,在扩散作用下,上覆水中氮浓度增加较快。随着间隙水中营养盐不断释放,间隙水与上覆水之间的营养盐浓度差不断减小,扩散作用减弱,营养盐的进一步释放需要沉积物中的有机质持续矿化,若有机质的矿化速率较小,而每次加入的上覆水稀释速率相对较大,导致上覆水中营养盐浓度降低,最终出现浓度降低的现象。释放末期上覆水中的总氮浓度基本不变是因为土壤中的有机氮持续矿化作用补偿了加水稀释引起的上覆水中总氮浓度的降低。碱性条件下释放到上覆水中的总氮浓度最大,其次是酸性条件,中性条件最不利于总氮的释放。pH 值为 10 条件下释放到上覆水中的总氮浓度峰值为 pH 值为 4 的 3.1 倍,这是因为 pH 值变化打破沉积物中氮释放与吸附的动

态平衡,加快了间隙水中  $\text{NH}_4^+$  向沉积表面及上覆水中扩散的速度。酸性条件下,  $\text{H}^+$  与  $\text{NH}_4^+$  形成竞争吸附导致释放到上覆水中的总氮浓度增加;碱性条件下,沉积物有机质的可溶性增大,促进了氮素的矿化,沉积物释放氮的能力增强。

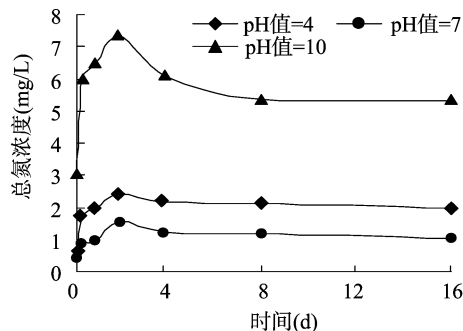


图7 不同pH值下上覆水总氮浓度

由图 8 可知,淹水初期总氮释放速率较快,随着时间的延长,总氮释放速率开始降低,于 16 d 左右达到稳定。释放速率达到最大后出现负值说明释放过程中土壤对释放到上覆水体中的总氮有再吸附过程。由图 9 可知, pH 值变化对总氮的释放强度影响较大,中性条件下总氮释放强度最弱,酸性条件下有所强加,碱性条件下释放强度最大。pH 值为 10 条件下总氮释放强度的峰值为 237.01 mg/kg,是 pH 值为 7 条件下的 4.8 倍;pH 值为 4 条件下总氮释放强度的峰值是 pH 值为 7 条件下的 1.6 倍。

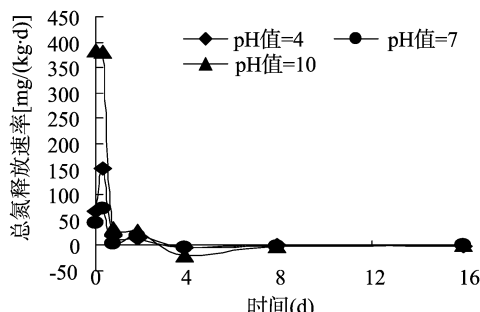


图8 不同pH值下土壤总氮释放速率

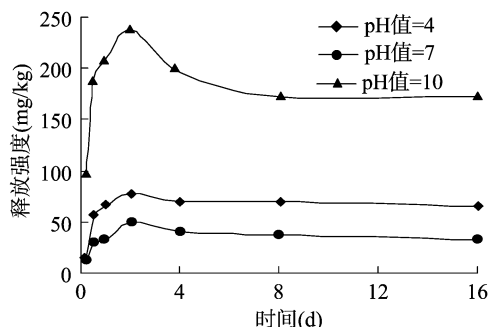


图9 不同pH值下土壤总氮释放强度

**2.2.2 pH 值对采煤塌陷地土壤总磷释放规律的影响** 由图 10 可知,在 pH 值为 7 条件下,上覆水中总磷浓度最小,释放过程中上覆水体中总磷浓度的峰值为 1.55 mg/L;在 pH 值为 4 的酸性条件下,上覆水中总磷浓度峰值为 3.09 mg/L;在 pH 值为 10 的碱性条件下,上覆水中总磷浓度明显高于酸性、中性条件下的浓度。pH 值主要通过影响土壤对磷酸盐的吸附、

离子交换过程而对磷的释放产生影响<sup>[9]</sup>。中性条件下磷酸盐主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形式存在,易与土壤颗粒物中的金属元素结合而弱吸附于土壤颗粒物表面不容易释放。酸性条件下溶解性的  $\text{HPO}_4^{2-}$  含量增多,促进了磷酸盐的溶解,有利于土壤颗粒物中磷的释放。研究表明,酸性条件下土壤颗粒物中钙结合的磷溶解度增加,导致磷释放量增大。此时铁、铝结合磷不易释放<sup>[10-11]</sup>。碱性条件下,磷主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  形态存在,土壤颗粒物中磷的释放以离子交换为主。 $\text{OH}^-$  与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等束缚的磷酸盐阴离子产生配位竞争,体系中的  $\text{OH}^-$  与铁磷铝复合体中的磷酸盐发生交换,与土壤颗粒物中  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  生成更为稳定的氢氧化物,导致原来与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  结合的磷因离子交换作用而被重新释放到水中,使磷酸盐的解析过程增强,上覆水中的总磷浓度增大<sup>[12]</sup>。

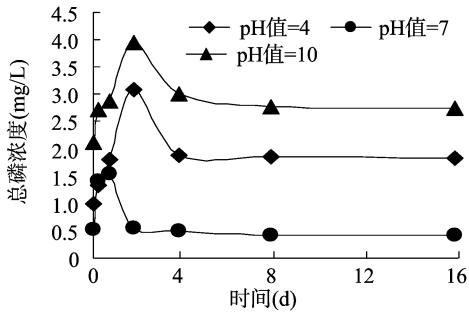


图10 不同pH值下上覆水总磷浓度

由图 11 可知,释放初期,总磷释放速率逐渐增大,达到最大释放速率后又逐渐减小。这与金相灿等对太湖沉积物中磷的释放研究结果相似,即在淹水初期,土壤颗粒物与水充分混合,颗粒物表面的弱吸附态磷迅速溶解在水中,导致土壤中磷的释放速率迅速增大,随着时间的延长,这种弱吸附态磷可能被再次吸附在土壤颗粒物表面,导致上覆水中磷浓度下降,表现为释放速率变小,甚至出现负值<sup>[13]</sup>。

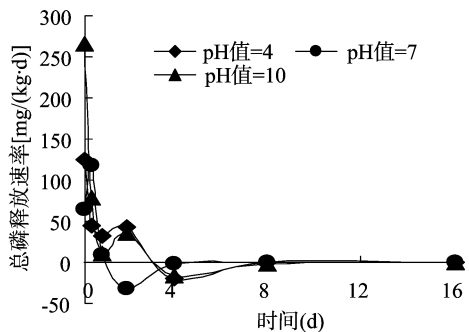


图11 不同pH值下土壤总磷释放速率

由图 12 可知,不同 pH 值下土壤总磷释放强度规律与上覆水中总磷浓度变化规律相似,即在中性条件下土壤中总磷不易释放,酸性条件下土壤总磷易于释放,碱性条件下土壤总磷的释放能力最大,这与汪家权等的研究结果<sup>[14]</sup>一致。

### 3 结论与讨论

本试验通过对采煤塌陷地土壤的淹水进行静置培养试验,探讨温度、pH 值对采煤塌陷地土壤氮、磷释放规律的影响,结果表明,土壤总氮、总磷的释放规律呈现一致性,即土壤

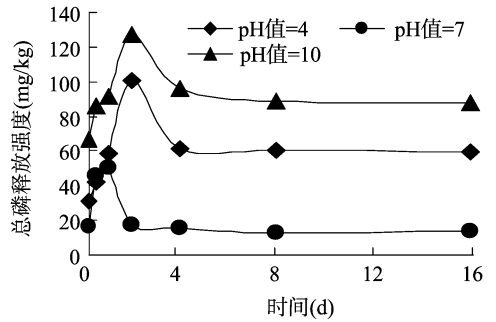


图12 不同pH值下土壤总磷释放强度

总氮、总磷释放量在释放初期迅速增大,达到峰值后逐渐减小,最后保持在某一稳定水平。温度对土壤中总氮的释放影响较大,随着温度的升高,总氮释放能力加强,30℃下总氮释放量明显高于 20、10℃,20、10℃时总氮释放量相差不大。随着温度的升高,土壤总磷释放量有所增加,但各温度下土壤总磷释放量相差不大,说明温度对土壤总磷释放影响不大。pH 值对土壤总氮的释放影响较大,碱性条件下释放到上覆水中的总氮浓度最大,其次是酸性条件,中性条件最不利于总氮释放。

### 参考文献:

- [1] Sas H. Lake restoration by reduction of nutrient loading: expectations, experiences, extrapolation [M]. St. Augustin: Academic Verlag Richarz, 1989: 497.
- [2] 王 鹏. 富营养化湖泊营养盐的来源及治理 [J]. 水资源保护, 2004, 20(2): 9-12.
- [3] 周 来, 冯启言, 王 华, 等. 南四湖表层底泥磷的化学形态及其释放规律 [J]. 环境科学与技术, 2007, 30(6): 37-39.
- [4] Wu Q H, Zhang R D, Huang S, et al. Effects of bacteria on nitrogen and phosphorus release from river sediment [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(4): 404-412.
- [5] 许士国, 刘 佳, 张树军. 采煤沉陷区水资源综合利用研究 [J]. 东北水利水电, 2010, 28(8): 29-31, 45.
- [6] 孟庆俊. 采煤塌陷地氮磷流失规律研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2010.
- [7] 王晓蓉, 华兆哲, 徐 菱, 等. 环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响 [J]. 环境化学, 1996, 15(1): 15-19.
- [8] 王庭健, 苏 睿, 金相灿, 等. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响 [J]. 环境科学研究, 1994, 7(4): 12-19.
- [9] Koski Vahala J H, Tallberg P. Phosphorus mobilization from various sediment pools in response to increased pH and silicate concentration [J]. Journal of Environment Quality, 2001, 30(2): 546-552.
- [10] 刘静静. 巢湖内源氮磷的形态、释放规律及控制研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [11] 严健汉, 詹重慈. 环境土壤学 [M]. 武汉: 华中师范大学出版社, 1985.
- [12] Andersen J M. Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments [J]. Arch. Hydrobiology, 1975, 76(4): 411-419.
- [13] 郭志勇. 城市湖泊沉积物中磷形态的分布特征及转化规律研究——以玄武湖、大明湖、莫愁湖为例 [D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [14] 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, 22(6): 738-742.