

黄河沉积物对磷的吸附行为

王晓丽^{1,2}, 包华影², 郭博书¹

1. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 内蒙古 010022; 2. 北京师范大学化学学院, 北京 100875

摘要: 研究了黄河流域 9 个沉积物对磷的吸附行为, 用修改后的 Langmuir 等温吸附模型对吸附实验数据进行了拟合, 得到最大吸附容量 PAC、Langmuir 吸附平衡常数 k 。利用所得拟合参数通过公式计算方法得到 EPC_0 , 以此判断沉积物是磷“源”还是磷“汇”, 分析了沉积物组成及其理化性质与磷吸附特征的关系。结果表明, 各沉积物的吸附/解吸平衡磷浓度 EPC_0 范围在 0.003 1~0.109 3 mg/L, 其值也较低, 与可解吸的内源磷含量正相关, 与地理位置没有表现出相关性。在本研究条件下, 在壶口张家湾断面, 沉积物对磷表现为“汇”; 而其他沉积物对磷表现为“源”, 但释放量和吸附量不大。黄河沉积物对磷的最大吸附容量 PAC 的范围为 0.073~0.454 mg/L, 吸附能力较弱, 沉积物的最大吸附容量与沉积物的有机质有较好的正相关关系。此外, 沉积物对磷的吸附存在明显的固体浓度 C_s 效应, 吸附滞后角随着 C_s 的增加而增大, 随着固体浓度的增加, 沉积物对 P 的吸附量逐渐降低, 但 EPC_0 值却增大, 体现了颗粒物在磷循环中的两性作用。

关键词: 沉积物; 磷; 吸附特征; 黄河

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 06-2076-05

磷是水体生态系统中的一种重要生源要素, 在生化反应中起着重要的作用, 其在海—陆作用中的迁移及循环直接影响到水体的初级生产力, 并影响到全球碳循环^[1]。在内陆水域磷循环过程中, 沉积物作为其输送、积累和再生的重要场所, 对该过程有着重要的影响^[2-4]。河流是向海洋输送磷的重要途径之一, 研究其沉积物对磷的吸附特征, 对于理解磷的地球化学循环和海—陆相互作用有重要意义^[5]。有研究^[6]提出了环境体系中磷吸附的交叉型吸附等温式, 天然水中沉积物到底是吸附磷(汇)还是解吸(源)与环境中的磷浓度以及当时介质条件下的 EPC_0 值有关。固体浓度、溶液 pH 和盐度等的改变都会影响体系的 EPC_0 值, 因而当环境中浓度接近体系的 EPC_0 值时, 这些条件的改变可能会改变沉积物对磷所起的作用, 所以沉积物的 EPC_0 值对判断沉积物的角色可提供重要的信息。

黄河是世界上泥沙含量最大的河流, 是中国北方的重要水系, 考察磷进入黄河水体后与沉积物的相互作用规律及行为, 对黄河这样的开敞水域的磷的地球化学循环有重要意义。沉积物对 P 的吸附已得到广泛研究, 但黄河沉积物对 P 的吸附—解吸的研究报道甚少, 实验研究了黄河沉积物对 P 的吸附—解吸行为及其 EPC_0 值, 考察了不同沉积物对磷的源或汇的作用, 探讨了沉积物的理化性质与 P 吸附的关系, 讨论了固体浓度效应对吸附的影响。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与分析

黄河沉积物及其上覆水样于 2007 年 3 月沿黄河流域采集, 共选取了 9 个采样点, 分别为青海玛多(Y1)、青海兴海(Y2)、西宁贵德(Y3)、兰州西固(Y4)、中卫(Y5)、壶口(Y12)、柳林三交镇(Y13)、兴县张家湾(Y14)、大禹渡(Y15)。各采样点特征描述见表 1。水样带回实验室后冷藏室冷藏, 做吸附实验的水样过 0.45 μm 的滤膜; 用柱状采样器采集沉积物, 置于塑料封口袋中低温保存。一部分样品在室温下风干, 过 60 目筛供沉积物理化性质实验。为保持沉积物的自然状态, 做吸附实验的沉积物用黄河水过 240 目筛 ($\leq 63 \mu\text{m}$), 呈泥浆状态在冰箱中冷藏。

表 1 采样点分布及特征

Table 1 The distribution and characteristics of sampling sites

采样点	采样点位置		上覆水水质指标			
	东经	北纬	pH	溶解氧 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氧化还原 电位/mV	电导率 ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Y1	98°10'	34°53'	8.50	4.58	168.8	0.51
Y2	100°10'	35°30'	8.40	5.20	189.4	0.26
Y3	101°24'	36°02'	8.35	6.13	146.1	0.25
Y4	103°39'	36°07'	8.36	5.72	140.5	0.36
Y5	105°03'	37°27'	8.20	5.37	130.0	0.41
Y12	110°26'	36°09'	8.38	6.40	174.1	0.71
Y13	110°40'	37°18'	8.40	6.63	167.8	0.74
Y14	110°52'	38°30'	8.36	6.22	136.7	0.87
Y15	110°45'	34°39'	8.31	6.59	129.8	0.86

1.2 沉积物理化参数的测定

沉积物的有机质总量用经典的重铬酸钾法, 总

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20467002); 内蒙古自然科学基金项目(20080404MS0602)

作者简介: 王晓丽(1971 年生), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为水环境化学。E-mail: hxxwangxiaoli@163.com

收稿日期: 2009-09-23

磷采用 HClO₄-H₂SO₄ 消煮法，沉积物的粒径分析采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪(Malvern Co., UK)，沉积物矿物种类和含量采用 X 射线衍射法，测试参照标准为：SY/T 5163-1995（沉积岩粘土矿物）。实验所用器皿均用稀盐酸浸泡过夜，所用药品均为分析纯。沉积物的理化性质见表 2。

1.3 吸附实验方法

在 7 个 50 mL 聚乙烯塑料离心管中，分别加入一定体积已过滤黄河水及适当体积已知固体浓度的泥浆，使得固体浓度均为 1 g·L⁻¹（固体浓度效应实验中泥浆浓度分别为 0.05、1、2 g·L⁻¹），然后分别向每个离心管中加适量体积的 2 mg·L⁻¹ KH₂PO₄

表 2 沉积物理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of the Yellow River sediments

样品编号	TP/ (ug.g ⁻¹ %)	LOI/ (%dw)	有机质/%	矿物种类和含量/%						粘土矿物 总量/%
				石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	角闪石	
Y1	0.04960	7.26	0.52	41.5	1.3	13.5	17.6		0.9	25.2
Y2	0.04817	4.57	0.39	40.8	1.6	16.2	12.6		0.9	27.9
Y3	0.05273	7.38	0.36	44.0	4.2	23.3	7.4	2.0	0.4	18.7
Y4	0.04766	6.10	0.40	39.4	3.9	15.0	12.2	5.1	2.1	22.3
Y5	0.04899	6.44	0.33	44.8	6.0	14.0	7.6	5.5	1.7	16.4
Y12	0.05003	5.35	0.23	50.9	3.4	17.7	6.1	3.2	1.4	17.3
Y13	0.04687	5.39	0.23	43.8	6.5	14.0	11.8	2.1	2.8	17.9
Y14	0.2485	8.86	0.15	38.2	10.8	20.5	6.8	3.3	2.4	18.0
Y15	0.1043	9.67	0.26	45.1	7.4	17.4	6.8	3.0	1.8	18.5

溶液，得到 30 mL 初始 P 浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mg·L⁻¹ 的系列溶液，加入少量叠氮化钠为抑菌剂。用稀 HCl 或稀 NaOH 调节溶液的 pH 值，使之保持在 8.30±0.02 范围内，放入恒温振荡器中振荡培养 48 h。在吸附平衡过程中，每隔 12 h 对溶液的 pH 进行跟踪调节，使之保持在 8.30±0.02 范围内。为了不产生竞争吸附，没有加入缓冲溶液。其他样品的实验与操作完全相同。尽管实验中 P 的初始浓度比天然水体中实际存在的 P 浓度大很多，但这有利于 P 吸附达到饱和。经过 48 h 的吸附平衡后，溶液在 5 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min，过 0.45 μm 的滤膜，取 25 mL 上清液，采用磷钼蓝法进行 P 平衡浓度测定。以上实验在相同的条件下作 2 个平行，相对误差<5%。

2 结果与讨论

2.1 Langmuir 型磷吸附等温式

本实验条件下所研究的 9 个沉积物对磷的吸附可用 Langmuir 方程^[7]进行拟和：

$$(C_{add} - P_{eq}) \cdot V / w = \frac{PAC \cdot P_{eq}}{k + P_{eq}} - \left(\frac{PAC \cdot P_{eq}^0}{k + P_{eq}^0} + P_{eq}^0 \cdot V / w \right)$$

$$NAP = \frac{PAC \cdot P_{eq}^0}{k + P_{eq}^0} + P_{eq}^0 / C_s$$

$$EPC_0 = P_{eq} = \frac{k \cdot PAC \cdot P_{eq}^0 / (k + P_{eq}^0) + k \cdot P_{eq}^0 / C_s}{k \cdot PAC / (k + P_{eq}^0) - P_{eq}^0 / C_s}$$

$$K_p = \frac{NAP}{EPC_0}$$

$$T / C_s = \frac{PAC \cdot P_{eq}}{k + P_{eq}} - \left(\frac{PAC \cdot P_{eq}^0}{k + P_{eq}^0} + P_{eq}^0 / C_s \right) \quad (1)$$

式中，C_{add} 为新加入到吸附实验中 P 的初始浓

度，mg·L⁻¹；P_{eq} 为溶液中 P 的平衡浓度，mg·L⁻¹；V 为溶液的体积，L；w 为用于吸附实验的沉积物的重量，g；PAC 为最大吸附容量，mg·g⁻¹；k 为吸附平衡常数，mg·L⁻¹；P_{eq}⁰ 为初始加入的可交换态 P 浓度为零时溶液中 P 平衡浓度，mg·L⁻¹；T 为吸附量，mg·g⁻¹；C_s 为吸附实验中的固体浓度，g·L⁻¹。

式(1)是修正 Langmuir 方程后得到的 Langmuir 交叉型吸附等温式。可以看出，当水体磷浓度小于沉积物的 EPC₀ 值时，吸附量为负值，沉积物向水体释放磷，表现为磷的“源”；反之，吸附量为正值，表现为磷的“汇”。可见，EPC₀ 点是吸附等温线的关键点，考察它对研究沉积物的吸附特征有重要意义。

2.2 磷吸附等温线

实验测得磷在黄河沉积物上的吸附等温线如图 1 所示。对图 1 中的吸附等温线用 Origin 7.0 软

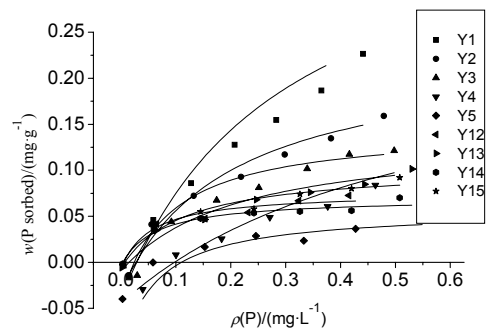


图 1 黄河沉积物对磷的吸附等温线参数

Fig. 1 The adsorption isotherm of phosphate on the Yellow River sediments

件进行非线性拟合, 拟和参数结果见表 3。

从表 3 可看出, 其 R^2 均在 0.95 以上, 说明推导出的 Langmuir 交叉型吸附等温式能很好地描述磷在黄河沉积物上的吸附行为。Langmuir 吸附常数(k)的范围在 $0.055 \sim 0.566 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 说明此系列沉积物对磷

的吸附能力有一定的差别。NAP 值范围在 $0.0032 \sim 0.1042 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明此系列黄河沉积物上自带的可解吸磷含量较低。EPC₀ 值范围在 $0.0031 \sim 0.1093 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其值也较低, 并未表现出与地理位置相关的规律性, 但与 NAP 值正相关, 可见沉积物自带的可

表 3 黄河沉积物吸附磷的等温线

Table 3 Fitting results of adsorption isotherms and other relevant parameters on Yellow River sediments

Sample	Fitting results			$P^0_{\text{eq}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$P_{\text{pw}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Calculated parameters			
	PAC/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$k/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	R^2			NAP/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	EPC ₀ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$K_p/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	NAP/TP
Y1	0.454	0.294	0.99	0.0164	0.0059	0.0404	0.0287	1.407	0.0164
Y2	0.262	0.198	0.98	0.0143	0.0127	0.0319	0.0275	1.162	0.0143
Y3	0.186	0.087	0.97	0.0143	0.0098	0.0406	0.0243	1.672	0.0143
Y4	0.303	0.566	0.98	0.0295	0.0178	0.0445	0.0842	0.529	0.0295
Y5	0.161	0.060	0.95	0.0399	0.0216	0.1042	0.1093	0.953	0.0399
Y12	0.083	0.055	0.95	0.0029	0.0079	0.0070	0.0051	1.385	0.083
Y13	0.149	0.215	0.97	0.0058	0.0048	0.0097	0.0150	0.648	0.149
Y14	0.073	0.063	0.97	0.0016	0.0155	0.0032	0.0031	1.089	0.073
Y15	0.110	0.113	0.96	0.0032	0.0045	0.0062	0.0068	0.919	0.110

解吸的内源磷是影响其 EPC₀ 值的重要参数。

结合表中上覆水中磷的浓度 (P_{pw}), 对于壶口和兴县张家湾沉积物, 其 EPC₀ 值小于相应上覆水中磷的浓度, 沉积物表现水体中磷的“汇”, 实验条件下吸附水体中的磷; 而其他沉积物, 其 EPC₀ 值大于相应上覆水中磷的浓度, 沉积物表现水体中磷的“源”, 实验条件下向水体中释放磷。值得注意的是, 即使对于表现为“源”的沉积物, 由于其 EPC₀ 值不高, 所以向水体释放的磷的量也不大。当上覆水体磷浓度达到或高于 $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 这一富营养化发生的判断标准时^[8], 这些沉积物都将表现为“汇”, 从上覆水体中吸附磷, 从而在磷浓度条件上对富营养化的发生起缓解作用。

2.3 沉积物理化性质与吸附容量的关系

研究区域内, 黄河沉积物对磷的最大吸附容量 (PAC) 在 $0.073 \sim 0.454 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。沉积物对 P 的最大吸附容量受沉积物本身的物理化学参数控制^[9], 在本研究条件下沉积物的最大吸附容量与沉积物的有机质有较好的正相关关系, 见图 2, 相

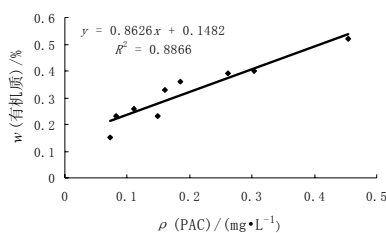


图 2 黄河沉积物磷最大吸附容量与沉积物有机质含量的关系
Fig. 2 The relationship between the PAC of phosphate adsorption efficiency and organic matter on the Yellow River sediments

关系数为 0.89, 反映黄河沉积物对 P 的最大吸附容量主要受有机质含量的控制。从吸附容量的地区分布来看, 黄河上游沉积物对 P 的吸附容量较大。

2.4 固体浓度效应

固体浓度效应, 即吸附等温线或吸附平衡常数随颗粒物浓度升高而降低的现象^[10]。从图 6 可以看出, 随着固体浓度的增加, 沉积物对 P 的吸附量逐渐降低, 表明沉积物对 P 的吸附存在明显的固体浓度效应。有关文献报道^[11], 随着沉积物浓度的增加, 溶液的浊度和 TOC 含量增加, 固体浓度的增加改变了溶液的组成, 会使更多的微小颗粒存在于溶液中, 部分 P 由固相向液相转移, 这部分物质通常以溶解态、大分子或微粒的形式存在于溶液中, 在离心和过滤过程中不能从液相中除去, 因而使吸附的 P 仍存留在溶液中, 这部分物质在液相中的量很可能与固相的量成正比, 最终导致固体浓度效应的出现^[12]。

在本实验中, 固体浓度效应实验数据拟合图见图 3, 表 4 列出了这 3 个固体浓度下的拟和参数。

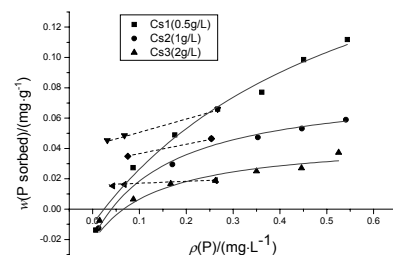


图 3 黄河沉积物对 P 吸附的固体浓度效应 (以 Y5 为例)
Fig. 3 Y5 for example to demonstrate the solid concentration effect on the Yellow River sediments

表 4 沉积物固体浓度效应等温线的拟和参数

Table 4 The phosphate adsorption isotherm and the parameters on the sediments of the solid concentration effect

Cs/(g·L ⁻¹)	Fitting results			P ⁰ _{eq} /(mg·L ⁻¹)	P _{pw} /(mg·L ⁻¹)	Calculated parameters		
	PAC/(mg·L ⁻¹)	k/(mg·L ⁻¹)	R ²			NAP/(mg·g ⁻¹)	EPC ₀ /(mg·L ⁻¹)	Kp/(L·g ⁻¹)
0.5	0.242	0.570	0.99	0.006 9	0.004 1	0.009 8	0.024 8	0.395
1	0.102	0.165	0.99	0.012 6	0.004 7	0.019 8	0.039 8	0.497
2	0.068	0.140	0.91	0.015 1	0.005 7	0.021 7	0.065 7	0.331

从图 3 可以看出，随着固体浓度的增加，沉积物对 P 的吸附量逐渐降低，但 EPC₀ 值却增大，固体浓度越大（由 0.5 g·L⁻¹ 增加到 2 g·L⁻¹），EPC₀ 值也增大（由 0.024 8 mg·L⁻¹ 增到 0.065 7 mg·L⁻¹），这说明沉积物对 P 所起的作用也会发生变化。黄河流域修建了许多大坝，这些大坝在泻洪和截留过程中由于水体中所含泥沙量的不同沉积物都会起到不同的作用，有时可能会起到相反的作用，即颗粒物在磷循环中的两性作用，这和固体浓度效应有密切关系。

3 结论

(1) 用修改过的 Langmuir 吸附模型将黄河沉积物对 P 吸附数据进行了有效拟合 (R²>0.95)，通过吸附实验和模型计算可以得到描述黄河天然沉积物对 P 吸附特性的参数值，其中，沉积物的最大吸附容量主要受沉积物有机质的控制。通过沉积物的 EPC₀ 值判断沉积物吸附/解吸 P 的两性作用原理，在本研究条件下，壶口和兴县张家湾沉积物，表现水体中磷的“汇”；而其他沉积物，表现水体中磷的“源”，在实验条件下有向水体中释放磷的趋势。

(2) 此系列黄河沉积物 EPC₀ 值范围在 0.003 1~0.109 3 mg·L⁻¹，未表现出与地理位置相关的规律性，但与 NAP 值正相关。由于其 EPC₀ 值不高，所以向水体释放的磷的量也不大。自然条件下，对富营养化的发生起缓解作用。

(3) 吸附实验中存在明显的固体浓度效应，随着固体浓度的增加，沉积物对 P 的吸附量逐渐降低，但 EPC₀ 值却增大，体现了颗粒物在磷循环中的两性作用。

参考文献：

[1] FALKOWSKI P., SCHOLERS R. J., BOYLE E., et al. The Global Carbon Cycle: A Test of Our Knowledge of earth as a System[J]. Science, 2000, 290: 291-296.
 [2] MCDOEELL R., SHARPLEY A., WITHERS P., Indicator to predict the movement of phosphorus from soil to subsurface flow[J]. Water

Research, 2005, 39(7): 1245-1254.
 [3] HERUT B., ZOHARY T., ROBARTS R. D., et al. Adsorption of dissolved phosphate onto loess particles in surface and deep eastern Mediterranean water[J]. Marine Chemistry, 1999, 64(4): 253-265.
 [4] ZHOU Ai-min, TONG Hong-xiao. WANG Dong-sheng. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition[J]. Water Res., 2005, 39: 1245-1254.
 [5] HOUSE W.A., DENISON, F.H., Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed-sediments[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4295-4301.
 [6] PAN Gang., Michael D. K., Barak H. Adsorption-desorption of phosphate on airborne dust and riverborne particulates in East Mediterranean Seawater[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 3519-3524.
 [7] 王晓丽, 潘纲, 包华影, 郭博书, 黄河中下游沉积物对磷酸盐的吸附特征, 环境科学, 2008, 29 (8): 2137-2142.
 WANG Xiao-li, PAN Gang, BAO Hua-ying et al. Phosphate Sorption Characteristics onto Sediments in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River[J]. Environmental Science, 2008, 29(8): 2137-2142.
 [8] 金相灿, 屠清英, 湖泊富营养化调查规范[M]. 第 2 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
 JIN Xiang-can, TU Qing-ying. Investigation Criterion of Lake Eutrophication[M]. 2nd. Beijing: China Environmental Science Press.
 [9] LOPEZ P., LUCH X., VIDAL M. and MORGUI J. A., Adsorption of Phosphorus on Sediments of the Balearic Islands (Spain) Related to Their Composition [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1996, 42(2): 185-196.
 [10] 潘纲. 亚稳平衡态吸附 (MEA) 理论—传统吸附热力学面临的挑战与发展[J]. 环境科学学报, 2003, 23 (2): 156-173.
 PAN Gang. Metastable Equilibrium Adsorption Theory: A Challenge and Development to Classical Thermodynamic Adsorption Theories[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23 (2): 156-173.
 [11] THOMAS C. V., CLIFFORD P. R., WALTER J. W. Jr., Effect of Solids Concentration on the Sorption Partitioning of Hydrophobic Pollutants in Aquatic Systems[J]. Environmental Science Technology, 1983, 17(9): 513-518.
 [12] 罗雪梅, 何孟常, 刘昌明. 黄河三角洲地区湿地土壤对多环芳烃的吸附特征[J]. 环境化学, 2007, 26 (2): 125-129.
 LUO Xue-mei, HE Meng-chang, LIU Chang-ming. Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sorption on Wetland Soil in Yellow River Delta[J]. Environmental Chemistry, 2007, 26 (2): 125-129.

Behavior of phosphorus adsorption on the Yellow River sediments

WANG Xiaoli^{1,2}, BAO Huaying², GUO Boshu¹

1. Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China

2. College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract: Adsorption behavior of phosphorus on Yellow River sediments was determined in laboratory. The modified Langmuir isotherm equation was used to describe phosphate (P) sorption on the Yellow River sediments. The maximum P sorption capacity (PAC) and P-binding energy constant (k) were obtained by the modified Langmuir isotherm model. The zero equilibrium P concentration (EPC_0) was subsequently calculated by the corresponding formulae, which was used to predict whether bed sediments are acting as a source or sink of soluble reactive phosphate. The correlation between chemical-physical properties of the sediments and their phosphorus characteristics was analyzed. The EPC_0 of the sediments ranged from 0.003 1 to 0.109 3 $mg \cdot L^{-1}$, which was positively correlated to the contents of native adsorbed P (NAP). The sediments played a dual role of sink and source of P at different geographical sites. Sediment from Hukou and Zhangjiawan were sinks of phosphorus, while other sediments were sources of the river water. However, both the sorption and desorption capacities were low at the conditions tested here. The NAP was linearly related to the contents of organic matter in sediment. In addition, solid concentration (C_s) effect exists obviously in P adsorption experiment and the hysteresis and EPC_0 became bigger as C_s increased.

Key words: Yellow River sediment; phosphorus; adsorption