

# 源头农业区不同类型水塘中水体沉积物磷吸附容量

付强<sup>1</sup>, 尹澄清<sup>1</sup>, 马允<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国地质大学水资源与环境工程系, 北京 100083)

**摘要:**湖泊和湿地沉积物性质受到其所在流域土地利用的显著影响. 本实验以一个源头小流域的水塘系统为例, 研究了位于不同土地利用中的水塘沉积物磷吸附特征. 由于水塘分散于不同土地利用中, 接收来自于不同土地利用的径流和土壤颗粒, 水塘系统提供了研究磷吸附性质的极好范例. 研究表明: 水塘沉积物具有强的磷吸附容量. 吸附最大值 ( $S_{\max}$ ) 为 228 ~ 974  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平衡浓度 ( $\text{EPC}_0$ ) 为 0.004 ~ 0.032  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均饱和度 (DPS) 仅为 9.5%. 水塘周围土地利用明显影响沉积物物理化学性质和吸附性质. 对于  $S_{\max}$ , 周围土地利用为林地的山塘最大, 而周围土地利用为村庄的村塘最小, 其顺序为山塘 > 旱塘 > 田塘 > 河塘 > 村塘. 对于  $\text{EPC}_0$  则正好相反, 山塘 < 旱塘 < 田塘 < 河塘 < 村塘. 分析表明, 草酸浸提态铁 ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ) 同磷吸附最大值  $S_{\max}$  具有显著正相关关系 ( $r^2 = 0.85$ ,  $p < 0.001$ ), 而 KCl 浸提态磷 (KCl-P) 同平衡浓度  $\text{EPC}_0$  具有显著正相关关系 ( $r^2 = 0.83$ ,  $p < 0.001$ ). 多重回归分析表明草酸浸提态铁 ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ) 和 KCl 浸提态磷 (KCl-P) 是控制水塘沉积物磷吸附的关键因子.

**关键词:** 磷; 水塘; 沉积物; 吸附; 非点源

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0070-07

## Phosphorus Sorption Capacities of the Pond Sediments in a Headstream Agricultural Watershed

FU Qiang<sup>1</sup>, YIN Chengqing<sup>1</sup>, MA Yun<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS, Beijing 100085, China; 2. Department of Water Sources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The land uses in watersheds have important influence on the sediments of lakes and wetlands. Field and laboratory experiments were conducted to research the phosphorus adsorption by the pond sediments in the pond system in a headstream watershed. Being scattered in different ambient land uses and receiving soil particles from various sources, the pond system provides an excellent research example for the phosphorus sorption characteristics. It was found that the pond sediments had strong phosphorus sorption capacities. The phosphorus adsorption maximum ( $S_{\max}$ ) ranged from 228 to 974  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , equilibrium phosphorus concentration ( $\text{EPC}_0$ ) ranged from 0.004 to 0.032  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The mean degree of phosphorus saturation (DPS) of the pond sediments was only 9.5%. The situation of the ponds can influence the physico-chemical properties of sediments and their sorption characteristics. For  $S_{\max}$ , Hill pond > Nonirrigation pond > Rice pond > River pond > Village pond. On the contrary, for  $\text{EPC}_0$ , Hill pond < Nonirrigation pond < Rice pond < River pond < Village pond. The phosphorus adsorption maximum ( $S_{\max}$ ) was significantly correlated with the oxalate-extractable Fe ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $r^2 = 0.83$ ,  $p < 0.001$ ), and the equilibrium phosphorus concentration ( $\text{EPC}_0$ ) was significantly correlated with the KCl-extractable phosphorus (KCl-P,  $r^2 = 0.83$ ,  $p < 0.001$ ). Multiple regression analysis shows that  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  and KCl-P are the key factors, which can influence phosphorus sorption of the pond sediments.

**Key words:** phosphorus; pond; sediment; adsorption; nonpoint source

陆源输入的磷是导致湖泊富营养化的重要因素之一<sup>[1]</sup>, 超过 50% 的收纳水体磷负荷来自于农业流域的非点源磷<sup>[2]</sup>. 湿地沉积物对磷的吸附是湿地磷滞留的重要机制之一<sup>[3]</sup>. 已有研究表明, 长期的磷吸附过程主要受到沉积物物理化学性质及上覆水磷浓度的影响<sup>[4]</sup>. 在酸性湿地沉积物中, 磷吸附容量主要受到铁铝水合氧化物和水合氢氧化物的控制; 而在碱性湿地沉积物中, 磷吸附容量可能主要受到钙盐的影响<sup>[5-9]</sup>.

在我国南方农业流域中, 许多水塘广泛分布在

流域中, 是我国典型的半人工湿地系统. 近年研究表明, 水塘系统作为水陆的重要连接纽带, 对于改善水质, 减少流域磷输出具有重要作用<sup>[10-12]</sup>, 但关于水塘沉积物磷吸附性质及其控制因子的研究还未见报道. 鉴于湿地沉积物在流域磷滞留中的重要性, 研究

收稿日期: 2004-09-13; 修订日期: 2004-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40171003); 中科院知识创新工程重大项目 (KZCX1-SW-12); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2002CB42308)

作者简介: 付强 (1975 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生态工程与非点源污染控制.

水塘沉积物磷沉降量、吸附特征,以及吸附因子同物理化学因子之间的关系对于流域最佳管理措施(BMP)是必需的.由于水塘分散在流域中不同土地利用中,接收不同来源的径流和土壤颗粒,因此不同位置水塘可能提供不同的磷吸附容量.水塘位置的影响也是本研究的重要方面.本研究选择 1 个典型农业流域中不同土地利用下的水塘系统,研究不同类型水塘沉积物磷吸附特征,及同沉积物物理化学性质的关系.为研究我国南方农业流域湿地磷过程提供借鉴.

## 1 材料和方法

### 1.1 研究区域

本实验地点选择在安徽巢湖六叉河小流域.巢湖是我国五大淡水湖之一,近年来该湖呈现严重的富营养化状态<sup>[1]</sup>.六叉河小流域位于巢湖北岸,流域面积约为 6.9 km<sup>2</sup>,流域中分布着典型的水塘系统.流域地貌以低山丘陵为主,地形呈阶梯状由北向南逐渐降低.流域中无工业生产,是江淮丘陵地区典型的农业流域,土地利用类型主要有 5 种:水田(45.2%)、旱地(25.7%)、林地(15.7%)、村庄(7.2%)、水塘(6.2%).流域中分布着 193 个水塘,平均深度为 1.5 m,水面面积从 0.01 ~ 1 hm<sup>2</sup> 不等.这些水塘能够接收周围土地利用的暴雨径流和农田排水.径流通过水塘时,水、土壤颗粒和磷在水塘中被储存、沉降和吸附.

根据水塘位置和周围土地利用,水塘可分为 5 种类型:村塘(位于村庄中,接收村庄来水);山塘(位于山脚下,接收山间林地来水);旱塘(位于旱地中,接收旱地来水);田塘(位于水田中,接收水田来水);河塘(位于六叉河河道中).本实验选择 4 个田塘, 2 个村塘,山塘、旱塘、河塘各 1 个进行研究(图 1).

### 1.2 水塘沉积物样品采集

2002-06,利用 PVC 管在每个试验水塘的中心采集 3 个平行沉积物柱状样(0 ~ 12 cm).从表层到底层,将沉积物平均分为 4 层,每层样品风干并混匀.研磨过 20 目筛.密封保存至化学分析.

### 1.3 浸提和分析方法

沉积物物理化学性质测定均采用标准方法<sup>[13]</sup>.

Mehlich I-Ca, Mg, P: 双酸浸提法(0.05 mol·L<sup>-1</sup> HCl + 0.0125 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)测定,水土比为 5:1.振荡 5 min 后,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液利用原子吸收光谱测定 Ca, Mg 含量,磷利用钼酸铵-抗坏血酸法测定<sup>[13]</sup>.

Oxalate-Fe, Al, P: 草酸-草酸铵浸提法(0.1 mol·L<sup>-1</sup> 草酸 + 0.175 mol·L<sup>-1</sup> 草酸铵)测定,水土比为 50:1.振荡 4 h 后,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,滤液利用 ICP 原子发射光谱测定 Fe、Al、P 含量(Perkin Elmer Optima 2000 DV)<sup>[13]</sup>.

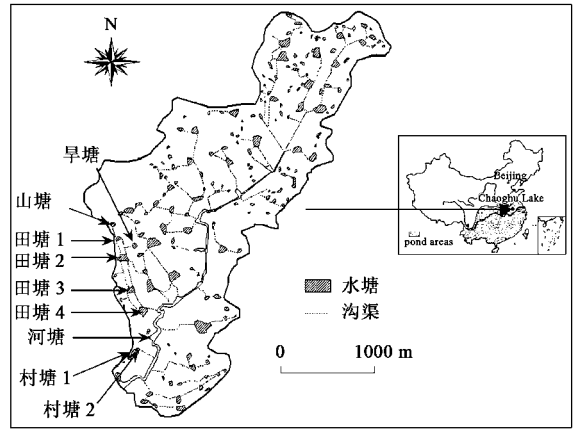


图 1 六叉河流域水塘系统及试验水塘

Fig.1 The pond system in Liuchahe watershed and the experimental pond sites

KCl-P: 利用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> KCl 浸提剂提取,水土比为 20:1.振荡 24 h,0.45 μm 微孔滤膜过滤后钼酸铵-抗坏血酸法测定溶解活性磷(SRP)浓度<sup>[13]</sup>.

总有机碳(TOC)采用湿氧化法测定<sup>[13]</sup>.沉积物粒度分布利用激光粒度分析仪测定(Mastersizer 2000).

平均年沉积厚度由总厚度除以沉积年份得到<sup>[10]</sup>.在冬季水塘干涸时采集多组完整沉积物柱状芯,根据水塘挖掘年限或上次挖掘时间确定沉积时间,由沉积物总厚度除以沉积时间得到水塘年平均沉积厚度<sup>[10]</sup>.

### 1.4 吸附试验

溶解 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 于 0.01 mol·L<sup>-1</sup> KCl 溶液中,组成标准系列,磷浓度梯度为 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5, 10, 50, 100 mg·L<sup>-1</sup>.称取 1 g 沉积物样品加入 50 mL 塑料离心管中,再加入 20 mL 磷标准系列,每管中分别滴加 2 滴氯仿.各离心管加盖密封,于往复振荡机上振荡 24 h,振荡温度为 25 °C ± 3 °C.待平衡后,静置 1 h,上覆水经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后钼酸铵-抗坏血酸法测定溶解活性磷(SRP)浓度.溶液中消失的磷可看作被沉积物吸附的磷<sup>[8]</sup>.

### 1.5 吸附参数计算

吸附参数采用线性、Langmuir 和 Freundlich 等温式计算<sup>[8]</sup>.

线性等温式:

$$S = S' + S_0 \quad (1)$$

$$S' = K_d \times c_t - S_0 \quad (2)$$

$S$ : 磷吸附总量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $S'$ : 试验中沉积物吸附的磷量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $S_0$ : 初始状态下吸附的磷量( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $c_t$ : 24h 振荡后溶液平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $K_d$ : 线性吸附系数( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

平衡浓度  $\text{EPC}_0$  定义为当没有净的吸附和解吸时溶液磷的浓度, 等于当  $S' = 0$  时  $c_t$  值:

$$\text{EPC}_0 = S_0 / K_d \quad (3)$$

Langmuir 等温式:

$$c_t / S = 1/k \times S_{\max} + c_t / S_{\max} \quad (4)$$

$S_{\max}$ : 磷吸附最大值( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $k$ : 键能常数( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Freundlich 等温式:

$$S = K_f c_t^{1/n} \quad (5)$$

$K_f$ : 磷吸附能参数( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $n$ : 相关因子.

曲线拟和 统计分析、多重回归分析均采用 Origin 软件.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水塘沉降

由表 1 可见, 六叉河流域水塘系统具有很强的颗粒沉降能力, 水塘年沉积量可达  $7.9 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$ , 在水塘平均每 a 形成 3cm 的沉积层(表 1). 由于水塘周围土地利用不同, 使得不同类型水塘有不同的沉积率<sup>[11]</sup>. 由于山间林地的侵蚀量最小, 使得山塘的沉积率最低. 尽管进入村塘的固体颗粒浓度最高, 但由于旱塘的总面积更小, 使得旱塘的沉积率高于村塘. 在六叉河流域, 田塘的面积远大于其他类型水塘, 尽管沉积率相对较低, 但其沉积总量却最大, 超过流域总沉积量的 70%(表 1).

表 1 六叉河流域水塘系统年沉积厚度及沉积量

Table 1 Annual mean thickness and mean accumulation for sediments in the pond system in Liuchahe watershed

| 水塘类型 | 面积<br>/ $\text{hm}^2$ | 年沉积厚度<br>/ $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$ | 沉积物容重<br>/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 沉积量<br>$\times 10^6 / \text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ |
|------|-----------------------|--|--|--|
| 山塘   | 3.8                   | 1.2  | 1.03                                       | 0.47   |
| 旱塘   | 1.2                   | 5.8  | 1.01                                       | 0.70   |
| 田塘   | 36.3                  | 1.6  | 0.97                                       | 5.63   |
| 河塘   | 1.1                   | 2.5  | 1.21                                       | 0.33   |
| 村塘   | 1.9                   | 4.0  | 1.10                                       | 0.81   |
| 总量   | 44.3                  | 3.0 <sup>1)</sup>                          | 1.06 <sup>1)</sup>                         | 7.90   |

1) 水塘平均值

水塘系统的典型特征是大量水塘分布于流域

中, 迟滞水的流动, 降低水流速度, 形成多点沉降. 通过多点沉降, 流域中超过 80% 的侵蚀土壤颗粒能够持留在水塘中, 同时大量的营养盐也能持留在水塘中并被沉积物吸附<sup>[10]</sup>. 水塘系统是控制流域水土流失的有效方法<sup>[11]</sup>.

### 2.2 水塘沉积物物理化学性质

在水塘系统中, 沉积物 pH 变化范围为 4.1 ~ 7.6 (表 2), 除河塘外一般呈明显酸性. 最低 pH 为山塘沉积物 (< 4.5), 最高为河塘沉积物 (> 7.0). 水塘沉积物酸性可能是由水塘所在流域的酸性土壤决定的.

山塘和村塘沉积物有机碳 (TOC) 含量最高(表 2). 山塘和村塘沉积物主要来自山间林地和村庄表层土壤, 山间林地表层覆盖着富含有机质的枯枝落叶层, 而村庄由于有机堆肥和饲养家禽等, 使得山间林地和村庄表层土壤有机质含量较高, 导致山塘和村塘沉积物有机质含量高于其他类型水塘.

草酸-草酸铵浸提态 Fe、Al ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ 、 $\text{Al}_{\text{ox}}$ ) 主要指沉积物中无定形态及弱晶形的 Fe、Al 氧化物和水合氢氧化物<sup>[8]</sup>. 在水塘系统中, 沉积物  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量很高 (>  $4\ 700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 山塘  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量最高, 村塘最低(表 2). 高铁性的南方酸性红壤土可能是导致水塘沉积物  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  高含量的原因. 水塘系统沉积物  $\text{Al}_{\text{ox}}$  含量也较高 (>  $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 最高的为旱塘沉积物, 其他类型水塘则没有显著性差异 ( $p > 0.1$ ).  $\text{Al}_{\text{ox}}$  含量一般不到  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  的 1/4, 因此  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  可能是决定水塘沉积物磷吸附容量的主要元素<sup>[8]</sup>.

水塘沉积物 Mehlich I-Ca 含量为  $4\ 265 \sim 16\ 890 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 河塘 Ca 含量 (>  $13\ 000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 明显高于其他类型水塘 (<  $8\ 000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). 高的 Ca 含量可能是由于河塘高的 pH 以及 Ca 在河流中的累积<sup>[8]</sup>. 山塘 Ca 含量最低是因为山塘沉积物高的酸性. 水塘沉积物中 Ca 和 pH 有显著的正相关关系 ( $r^2 = 0.86$ ,  $p < 0.001$ ). Mehlich I-Mg 含量为  $295 \sim 510 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 山塘沉积物含量最低, 其他类型水塘没有显著性差异 ( $p > 0.1$ ).

### 2.3 水塘沉积物磷吸附特征

尽管水塘沉积物是一种复杂的异质系统, 但由于每种磷化合物均可独立地同溶液中的磷保持平衡, 因此可以将水塘沉积物作为拥有均匀表面的混合物看待<sup>[9]</sup>. 因此虽然磷的吸附等温线源自描述均匀表面吸附现象, 但仍可用于评估异质的水塘沉积物吸附容量. 对于水塘沉积物, 磷的吸附行为也可以很好地由 3 种等温式: 线性等温式、Langmuir 等温式和 Freundlich 等温式描述 ( $r^2 > 0.95$ ), 见表 3.

表 2 水塘沉积物物理化学性质

Table 2 Selected physico-chemical characteristics of the pond sediments

| 水塘类型 | 深度<br>/ cm | 含水量 <sup>1)</sup><br>/ % | pH <sup>1)</sup> | TOC <sup>1)</sup><br>/ g·kg <sup>-1</sup> | Clay <sup>1)</sup><br>/ % | KCl-P<br>/ mg·kg <sup>-1</sup> | Mehlich I / mg·kg <sup>-1</sup> |                  | 草酸浸提态 / mg·kg <sup>-1</sup> |                  |                 |
|------|------------|--------------------------|------------------|---|---------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|
|      |            |                          |                  |   |                           |                                | Ca <sup>1)</sup>                | Mg <sup>1)</sup> | Fe <sup>1)</sup>            | Al <sup>1)</sup> | P <sup>1)</sup> |
| 山塘   | 0~3        | 43.3                     | 4.25             | 20.9                                      | 8.0                       | 0.156                          | 4 830                           | 355              | 9 182.4                     | 1 400.3          | 174.0           |
|      | 3~6        | 42                       | 4.51             | 20.4                                      | 6.9                       | 0.035                          | 5 655                           | 350              | 8 161.2                     | 1 196.5          | 133.1           |
|      | 6~9        | 35.5                     | 4.13             | 19.0                                      | 8.2                       | 0.037                          | 4 830                           | 345              | 7 594.4                     | 1 183.9          | 132.2           |
|      | 9~12       | 35.8                     | 4.15             | 15.5                                      | 6.9                       | 0.196                          | 4 265                           | 295              | 6 960.9                     | 1 038.0          | 141.4           |
| 旱塘   | 0~3        | 32.4                     | 4.87             | 13.8                                      | 10.8                      | 0.274                          |                                 |                  | 7 017.8                     | 1 423.8          | 123.3           |
|      | 3~6        | 30.4                     | 4.63             | 13.1                                      | 10.7                      | 0.150                          | 6 865                           | 470              | 7 368.7                     | 1 525.9          | 144.4           |
|      | 6~9        | 29.4                     | 4.61             | 10.4                                      | 11.4                      | 0.035                          | 6 975                           | 460              | 5 928.4                     | 1 573.9          | 149.1           |
|      | 9~12       | 28.8                     | 4.49             | 9.7                                       | 11.8                      |                                | 6 525                           | 440              |                             |                  |                 |
| 田塘   | 0~3        | 34.5                     | 5.33             | 13.4                                      | 11.7                      | 0.342                          | 6 623                           | 464              | 6 658.8                     | 1 290.8          | 123.3           |
|      | 3~6        | 31.5                     | 5.22             | 13.1                                      | 10.4                      | 0.130                          | 5 232                           | 455              | 6 476.2                     | 1 300.1          | 152.4           |
|      | 6~9        | 28.7                     | 5.04             | 9.7                                       | 12.9                      | 0.108                          | 6 130                           | 455              | 6 251.0                     | 1 308.1          | 132.2           |
|      | 9~12       | 28.2                     | 4.48             | 8.7                                       | 12.5                      | 0.083                          | 5 993                           | 455              | 6 083.1                     | 1 261.0          | 118.6           |
| 河塘   | 0~3        | 47.1                     | 7.58             | 15.3                                      | 9.0                       | 0.194                          | 16 890                          | 485              | 8 094.6                     | 1 129.1          | 260.9           |
|      | 3~6        | 40.6                     | 7.50             | 16.4                                      | 9.1                       | 0.148                          | 14 320                          | 450              | 7 697.3                     | 1 213.1          | 247.8           |
|      | 6~9        | 36.7                     | 7.50             | 15.5                                      | 9.5                       | 0.176                          | 13 595                          | 450              | 8 110.2                     | 1 234.7          | 296.4           |
|      | 9~12       | 36.4                     | 7.34             | 15.1                                      | 8.4                       |                                | 14 475                          | 510              |                             |                  |                 |
| 村塘   | 0~3        | 39.6                     | 5.22             | 19.9                                      | 11.2                      | 0.435                          | 7 540                           | 495              | 6 492.1                     | 1 178.4          | 572.3           |
|      | 3~6        | 32.6                     | 5.95             | 18.0                                      | 14.2                      | 0.501                          | 6 610                           | 445              | 6 496.6                     | 1 267.8          | 543.7           |
|      | 6~9        | 26.2                     | 5.62             | 15.0                                      | 9.9                       | 0.095                          | 5 960                           | 415              | 5 402.1                     | 1 233.3          | 482.6           |
|      | 9~12       | 24.6                     | 5.43             | 13.6                                      | 9.8                       | 0.668                          | 7 135                           | 490              | 4 763.9                     | 1 080.4          | 410.3           |

1) 在 0.05 水平上有显著性差异

表 3 水塘沉积物磷吸附参数

Table 3 Phosphorus sorption characteristics of the pond sediments

| 水塘类型 | 深度<br>/ cm | S <sub>0</sub><br>/ mg·kg <sup>-1</sup> | S <sub>max</sub> <sup>1)</sup><br>/ mg·kg <sup>-1</sup> | EPC <sub>0</sub><br>/ mg·L <sup>-1</sup> | k<br>/ L·mg <sup>-1</sup> | K <sub>d</sub> <sup>1)</sup><br>/ L·kg <sup>-1</sup> | K <sub>r</sub> <sup>1)</sup><br>/ L·kg <sup>-1</sup> | n   | DPS <sup>1)</sup> / %<br>(P <sub>ox</sub> /0.5(Fe <sub>ox</sub> +Al <sub>ox</sub> )) |
|------|------------|---|---|--|---------------------------|--|--|-----|--|
|      |            |   |   |  |                           |  |  |     |  |
| 山塘   | 0~3        | 8.3                                     | 974.1   | 0.010                                    | 0.15                      | 856.3  | 119.3  | 1.8 | 5.2  |
|      | 3~6        | 1.3                                     | 716.7   | 0.002                                    | 0.09                      | 815.9  | 78.9   | 1.8 | 4.5  |
|      | 6~9        | 4.9                                     | 682.0   | 0.005                                    | 0.10                      | 992.3  | 89.3   | 2.0 | 4.8  |
|      | 9~12       | 4.2                                     | 543.9   | 0.010                                    | 0.12                      | 400.0  | 65.0   | 1.9 | 5.6  |
| 旱塘   | 0~3        | 5.3                                     | 611.4   | 0.015                                    | 0.19                      | 352.7  | 77.4   | 1.7 | 4.5  |
|      | 3~6        | 2.6                                     | 590.5   | 0.008                                    | 0.05                      | 308.4  | 56.4   | 1.9 | 5.0  |
|      | 6~9        | 1.7                                     | 561.4   | 0.003                                    | 0.12                      | 660.0  | 75.5   | 1.9 | 5.9  |
| 田塘   | 0~3        | 6.4                                     | 598.6   | 0.020                                    | 0.19                      | 325.7  | 74.4   | 1.7 | 4.7  |
|      | 3~6        | 4.2                                     | 595.9   | 0.008                                    | 0.09                      | 641.8  | 71.1   | 2.0 | 5.9  |
|      | 6~9        | 3.3                                     | 515.5   | 0.006                                    | 0.11                      | 470.3  | 62.5   | 1.7 | 5.3  |
|      | 9~12       | 1.8                                     | 506.1   | 0.004                                    | 0.13                      | 514.2  | 62.1   | 1.7 | 5.0  |
| 河塘   | 0~3        | 1.8                                     | 515.6   | 0.020                                    | 0.05                      | 111.6  | 40.9   | 1.7 | 9.0  |
|      | 3~6        | 0.6                                     | 564.5   | 0.004                                    | 0.10                      | 133.3  | 40.6   | 1.4 | 8.8  |
|      | 6~9        | 1.2                                     | 548.2   | 0.006                                    | 0.11                      | 198.9  | 48.9   | 1.5 | 10.1   |
| 村塘   | 0~3        | 9.2                                     | 445.6   | 0.023                                    | 0.19                      | 406.2  | 71.3   | 2.1 | 23.1   |
|      | 3~6        | 2.2                                     | 444.6   | 0.015                                    | 0.12                      | 149.4  | 43.7   | 1.7 | 21.5   |
|      | 6~9        | 0.3                                     | 442.0   | 0.004                                    | 0.10                      | 145.8  | 36.2   | 1.4 | 21.9   |
|      | 9~12       | 3.0                                     | 227.8   | 0.032                                    | 0.22                      | 91.5   | 28.8   | 1.8 | 21.2   |

1) 在 0.05 水平上具有显著性差异

在六叉河流域,水塘分布于不同土地利用中,来源于不同土地利用的水土流失颗粒沉降在水塘中,形成了不同类型的水塘沉积物.周围土地利用和水塘位置可以显著影响水塘沉积物的吸附性质<sup>[14]</sup>.

水塘沉积物具有较高的磷吸附容量,磷吸附最大值  $S_{\max}$  为 228 ~ 974  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (表 3).对于不同类型水塘,  $S_{\max}$  表现为山塘 > 旱塘 > 田塘 > 河塘 > 村塘 (表 3),山塘最大而村塘最小.研究表明,来自村庄的非点源磷负荷最大而山间林地最小<sup>[10]</sup>,更高的磷负荷可能会降低接受水体的磷吸附容量<sup>[7, 15]</sup>.线性回归分析表明  $S_{\max}$  和 Mehlich I-P 具有负相关关系 ( $r^2 = -0.23$ ,  $p < 0.05$ , 线性回归数为 -13.0),随着磷含量增加,水塘沉积物吸附容量降低.而草酸浸提态  $\text{Fe}(\text{Fe}_{\text{ox}})$  同  $S_{\max}$  具有强的正相关性 ( $r^2 = 0.85$ ,  $p < 0.001$ ).水塘沉积物磷吸附容量可能主要受 2 方面因素的影响:内部因子(沉积物  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量);外部因子(入流磷负荷).山塘具有最高的  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量,同时进入山塘的磷负荷最低<sup>[10]</sup>,因此导致山塘具有最高的磷吸附容量.村塘  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量最低,而进入村塘的磷负荷最高<sup>[10]</sup>,导致村塘磷吸附容量最低.同理,尽管旱塘入流磷负荷高于田塘,但由于其  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量高于田塘,因此旱塘吸附容量高于田塘.

由表 3 可见,水塘沉积物平衡磷浓度  $\text{EPC}_0$  很低 ( $< 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).低的  $\text{EPC}_0$  值反映了水塘沉积物强的磷缓冲能力和  $S_{\max}$  相反,平均  $\text{EPC}_0$  表现为山塘 < 旱塘 < 田塘 < 河塘 < 村塘.高的入流磷浓度会增加沉积物  $\text{EPC}_0$  值,降低磷的缓冲能力.线性回归分析表明  $\text{EPC}_0$  和  $\text{KCl-P}$  具有显著正相关关系 ( $r^2 = 0.83$ ,  $p < 0.001$ ),而和其他物理化学性质无关.

磷饱和度(DPS)定义为沉积物吸附的磷同沉积物磷吸附最大值的比例.由于没有合适的方法快速测定吸附态的磷,因此没有标准方法计算沉积物的磷饱和度<sup>[16]</sup>.一般较通用的方法是使用草酸浸提态 P、Fe、Al 比例<sup>[16, 17]</sup>.在本研究中,也利用草酸浸提态 P、Fe、Al 的摩尔比例计算水塘沉积物磷饱和度:  $\text{DPS} = P_{\text{ox}} / [\alpha \cdot (\text{Fe}_{\text{ox}} + \text{Al}_{\text{ox}})] \times 100\%$ .文献中参数  $\alpha$  一般为 0.34 ~ 0.68,通常在酸性湿地沉积物中使用 0.5<sup>[18-20]</sup>.

水塘沉积物磷饱和度为 4.5% ~ 23%.水塘沉积物仍有大量的磷吸附点位未饱和.饱和度最高的是村塘沉积物 (> 20%),这意味着村塘比其他类型水塘更接近于饱和.水塘沉积物磷饱和度也是由 2

方面因素控制,外部磷负荷及内部铁铝含量.在这 2 种因素控制下,在水塘系统中,平均饱和度表现为山塘 < 旱塘 < 田塘 < 河塘 < 村塘 (表 3).

为了保护表层和地下水水质,沉积物磷饱和度超过 25% 就不应进一步接受磷负荷输入,25% 的饱和度可以看作是一种饱和度阈值<sup>[21]</sup>.在水塘系统中,除村塘以外,其他类型水塘 DPS 都远小于 25% 的饱和度,而村塘则已接近于饱和度阈值,因此为保护地表水和地下水水质,村塘沉积物应及时进行清淤和疏浚.

## 2.4 水塘沉积物磷吸附参数同物理化学性质的关系

沉积物磷吸附性质同物理化学性质密切相关<sup>[8, 9]</sup>.在水塘系统中  $S_{\max}$  和  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  具有强的正相关关系 (图 2).无定形态和弱晶形的  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  氧化物和氢氧化物通常具有高度活性,与磷可以通过表面吸附或形成不溶的络合物沉降<sup>[22, 23]</sup>.尽管无定形态  $\text{Al}_{\text{ox}}$  也是高度活性的,但在水塘沉积物中,没有发现  $S_{\max}$  和  $\text{Al}_{\text{ox}}$  有显著性关系 ( $p > 0.1$ ) (表 4).可能是因为在水塘沉积物中  $\text{Al}_{\text{ox}}$  含量远小于  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量,因此控制磷吸附容量的主要因子可能是  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  而非  $\text{Al}_{\text{ox}}$ <sup>[8]</sup>.

有机质 TOC 同吸附容量  $S_{\max}$  也有显著正相关关系 ( $r^2 = 0.42$ ,  $p < 0.001$ ),说明有机质在水塘沉积物磷吸附过程也起到重要作用 (图 2, 表 4).在水塘系统中,铁含量和有机质含量呈一定相关性 ( $r^2 = 0.36$ ,  $p < 0.01$ ).有机质可以络合铁间接影响磷的吸附容量<sup>[24, 25]</sup>.在水塘沉积物中,有机质增加磷的吸附容量可能主要是因为有机质同组成 Fe、Al 螯合物的水合三氧化物相缔和,提供了磷吸附活性表面.其他一些研究也发现了湿地沉积物中有机质同磷吸附容量的正相关关系<sup>[8, 26]</sup>.

对吸附最大值  $S_{\max}$  和物理化学因子进行多重回归分析,可以发现  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  是控制磷吸附的最主要的物理化学参数 (表 5).在 0.01 水平上,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  是控制水塘沉积物磷吸附容量的唯一因子,其回归系数  $R^2 = 0.84$ .在水塘系统中,单独  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  可以足够预测水塘沉积物磷的吸附容量.在开挖新的水塘或利用水塘进行水质净化时,应充分考虑到沉积物金属含量尤其是活性 Fe 含量.在水塘系统所在的中国南方酸性红壤土地区,高的铁含量能够提供高的磷滞留效率.

表 4 显示,平衡磷浓度  $\text{EPC}_0$  和其他物理化学因子没有相关关系,而只和  $\text{KCl-P}$  有显著性正相关

( $r^2 = 0.83, p < 0.001$ )。KCl-P 一般指沉积物中易解吸态或植物可迅速利用的磷<sup>[7]</sup>。多重回归分析表

明, KCl-P 是控制水塘沉积物平衡浓度  $EPC_0$  的唯一因子(表 5)。尽管一些研究已经描述过在一些湿地

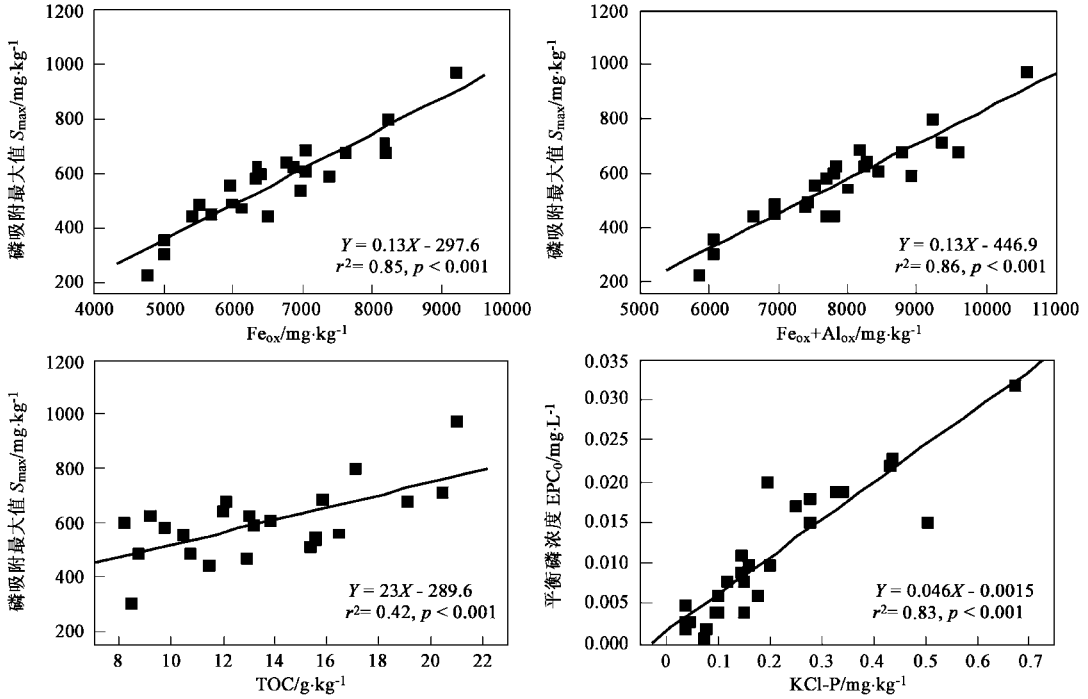


图 2 水塘沉积物吸附参数与物理化学性质的相关关系

Fig. 2 Relationship between phosphorus adsorption parameters and associated physico-chemical properties of pond sediments

系统中平衡浓度只和沉积物磷含量有关而同其他物理化学因子无关<sup>[7, 8]</sup>, 但在水塘系统,  $EPC_0$  同 KCl-P 的相关性尤为明显。一般来讲, 沉积物磷含量受到入流负荷的显著影响, 入流磷负荷较高的一般 KCl-P 含量也较高<sup>[7]</sup>。沉积物磷含量增加会导致平衡浓度升高<sup>[7]</sup>。随着入流磷负荷的增加, 水塘沉积物磷吸附阈值上升, 缓冲强度降低, 使得只有较高磷浓度的暴雨径流才能被水塘沉积物吸附。而在较低磷浓度入流情况下, 水塘沉积物可能会释放磷而成为磷源。

表 5 吸附参数与物理化学性质的多重回归分析<sup>1)</sup>  
Table 5 Multiple linear regression analysis of P sorption parameters and selected physico-chemical properties

| Regression equation                 | $R^2$              | SE <sup>3)</sup> |
|-------------------------------------|--------------------|------------------|
| $S_{max} = -297.6 + 0.13 [Fe_{ox}]$ | 0.85 <sup>2)</sup> | 66.6             |
| $EPC_0 = 0.0015 + 0.046 [KCl-P]$    | 0.83 <sup>2)</sup> | 0.0035           |

1)  $S_{max}, Fe_{ox}, Al_{ox}, KCl-P$  单位为  $mg \cdot kg^{-1}$ ,  $EPC_0$  单位为  $mg \cdot L^{-1}$ ; 2) 在 0.001 水平上具有显著性; 3) 标准误差

表 4 水塘沉积物磷吸附参数同物理化学性质的相关系数  
Table 4 Correlation coefficients of phosphorus adsorption parameters and associated physico-chemical properties of pond sediments

| 参数                  | $S_{max}$           | $K_d$               | $K_f$               | $EPC_0$            |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| KCl-P               | -0.38 <sup>1)</sup> | -0.48 <sup>2)</sup> | NS                  | 0.91 <sup>3)</sup> |
| Mehlich I-Mg        | -0.43 <sup>1)</sup> | NS                  | NS                  | NS                 |
| Mehlich I-Ca        | NS                  | -0.53 <sup>2)</sup> | -0.49 <sup>2)</sup> | NS                 |
| $Fe_{ox}$           | 0.92 <sup>3)</sup>  | 0.67 <sup>3)</sup>  | 0.81 <sup>3)</sup>  | NS                 |
| $Al_{ox}$           | NS                  | NS                  | NS                  | NS                 |
| $Fe_{ox} + Al_{ox}$ | 0.93 <sup>3)</sup>  | 0.68 <sup>3)</sup>  | 0.81 <sup>3)</sup>  | NS                 |
| TOC                 | 0.65 <sup>3)</sup>  | NS                  | NS                  | NS                 |

1), 2), 3) 分别在 0.05, 0.01 和 0.001 水平上具有显著性; 4) NS 代表没有显著性

### 3 结论

(1) 由于巨大的储水容量, 水塘系统能够有效地沉积水土流失颗粒。平均年沉积厚度可达  $3cm \cdot a^{-1}$ 。田塘沉积总量超过流域总沉积量的 70%。尽管山塘沉积率最小, 但山塘磷吸附容量最大, 饱和度最小。

(2) 在中国南方的农业流域中, 无定形态和弱晶形  $Fe_{ox}$  和 KCl-P 是控制流域中水塘沉积物磷吸附容量和平衡浓度的最主要因子。在源头农业流域, 高铁含量沉积物可以提供强的磷吸附效率。在挖掘新的水塘或利用水塘湿地进行水质净化时, 不仅要考虑入流磷负荷影响, 而且要考虑沉积物 Fe, Al 含量, 从而达到最大吸附能力, 降低饱和度。

## 参考文献:

- [ 1 ] 屠清瑛, 顾丁锡, 尹澄清, 等. 巢湖富营养化研究[ M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.
- [ 2 ] Linker L C, Stigall C G, Chang C H, Donigan A S. Aquatic accounting: Chesapeake Bay watershed model quantifies nutrient loads[ J]. *Water Env. Tech.*, 1996, **8**(1): 48 ~ 52.
- [ 3 ] Reddy K R, Kadlec R H, Flaig E, Gale P M. Phosphorus retention in streams and wetlands[ J]. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1999, **29**(1): 83 ~ 146.
- [ 4 ] Reddy K R, Flaig E, Scinto L J, Diaz O, Debusk T A. Phosphorus assimilation in a stream system of the lake Okeechobee basin[ J]. *Water Resource Bulletin*, 1996, **32**(5): 901 ~ 915.
- [ 5 ] Richardson, C J. Mechanisms controlling P retention capacity in fresh water wetlands[ J]. *Science*, 1985, **228**: 1424 ~ 1427.
- [ 6 ] Gale P M, Reddy K R, Graetz D A. Phosphorus retention by wetland soils used for treated wastewater disposal[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1994, **23**: 370 ~ 377.
- [ 7 ] Nair V D, Graetz D A, Reddy K R. Dairy manure influences on phosphorus retention capacity of spodosols[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 522 ~ 527.
- [ 8 ] Reddy K R, O' Connor G A, Gale P M. Phosphorus sorption capacities of wetland soils and stream sediments impacted by dairy effluent[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 438 ~ 447.
- [ 9 ] Pant H K, Reddy K R. Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions[ J]. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**: 1474 ~ 1480.
- [ 10 ] Yan W J, Yin C Q, Tang H X. Nutrient retention by multipond systems: Mechanisms for the control of nonpoint source pollution [ J]. *J. Environ. Qual.*, 1998, **27**: 1009 ~ 1017.
- [ 11 ] Yin C Q, Shan B Q. Multipond systems: A sustainable way to control diffuse phosphorus pollution[ J]. *AMBIO*, 2001, **30**(6): 369 ~ 375.
- [ 12 ] Yin C Q, Zhao M, Yan W J, Lan Z W. A multipond system as a protective zone for the management of lakes in China[ J]. *Hydrobiologia*, 1993, **251**: 321 ~ 329.
- [ 13 ] 鲍士旦. 土壤农化分析[ M]. 北京: 农业出版社, 2000. 30 ~ 38, 79 ~ 241.
- [ 14 ] Taylor A, De Laney. Benefits to downstream flood attenuation and water quality as a result of constructed wetlands in agricultural landscapes[ J]. *J. Soil and Water Conservation*, 1995, **50**(6): 620 ~ 626.
- [ 15 ] Reddy K R, Overcash M R, Khaleel R, Westerman P W. Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1980, **9**: 86 ~ 92.
- [ 16 ] Sallade Y E, Sims J T. Phosphorus transformations in the sediments of Delaware's Agricultural drainage ways: I. Phosphorus forms and sorption[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1997, **26**: 1571 ~ 1579.
- [ 17 ] Van der Zee S E A T M, Nederlof M M, Van Riemsdijk W H, de Haan F A M. Spatial variability of phosphate adsorption parameters[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1988, **17**: 682 ~ 688.
- [ 18 ] Maguire R O, Foy R H, Bailey J S, Sims J T. Estimation of the phosphorus sorption capacity of acidic soils in Ireland[ J]. *Eur. J. Soil Sci.*, 2001, **52**: 479 ~ 487.
- [ 19 ] Maguire R O, Sims J T, Foy R H. Long-term kinetics for phosphorus sorption-desorption by high phosphorus soils from Ireland and the Delmarva Peninsula, USA[ J]. *Soil Sci.*, 2001, **166**(8): 557 ~ 565.
- [ 20 ] Lookman R, Freese D, Merckx R, Vlassak K, Van Riemsdijk W. Long-term kinetics of phosphate release from soil[ J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 1569 ~ 1575.
- [ 21 ] Breeuwsma A, Reijerink J G A, Schoumans O F, Brus D J. Impact of manure on accumulation and leaching of phosphate in areas of intensive livestock farming[ A]. In: Steele K. Animal waste and the land-water interface [ C ]. New York: Lewis Publ.: CRC, 1995. 239 ~ 251.
- [ 22 ] McCallister D L, Logan T J. Phosphate adsorption-desorption characteristics of soil and bottom sediments in the Maumee River Basin Ohio[ J]. *J. Environ. Qual.*, 1978, **7**: 87 ~ 92.
- [ 23 ] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [ J]. *Wat. Res.*, 1998, **32**(2): 393 ~ 399.
- [ 24 ] Traina S J, Sposito G, Hesterberg D, Kafkafi U. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic montmorillonitic soil[ J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, **50**: 45 ~ 52.
- [ 25 ] Katarina B, Erasmus O, Elisabetta B. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated Swedish soils[ J]. *Nutri. Cycling in Agroecosystems*, 2001, **59**: 39 ~ 46.
- [ 26 ] Sanyal S K, De Datta S K, Chan P Y. Phosphate adsorption and desorption behavior of some acidic soils of South and Southeast Asia[ J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, **57**: 937 ~ 945.