

# 常见基质对暴雨径流中磷素去除效果的比较研究

单保庆<sup>1</sup>, 陈庆锋<sup>1,2</sup>, 尹澄清<sup>1</sup>, 胡承孝<sup>2</sup>

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

**摘要:** 选取沙子、土壤、沸石、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、蛭石和碎石 9 种常见的基质, 通过吸附和解吸实验、静态吸附实验和动态模拟实验, 较为系统地研究了这些基质的吸附特性以及去除暴雨径流中低浓度磷素污染物的特性, 并分析了影响基质去除磷素的影响因子。结果表明, 9 种供试基质对磷酸盐的动态去除效率要比其他形态磷高, 对磷素的平衡吸附量大小顺序为: 沸石、土壤、蛭石 > 陶粒、钢渣、石灰石 > 碎石、沙子、白矾石, 对磷素的动态吸附能力为: 沸石、石灰石、白矾石、土壤 > 钢渣、碎石、沙子 > 陶粒、蛭石。另外, 蛭石、陶粒和钢渣在对暴雨径流中磷素的静态和动态吸附过程中出现了磷释放现象, 其它基质对磷酸盐的动态吸附能力较强, 去除率介于 30% ~ 87%。综合分析以上多种因素, 为了去除暴雨径流中的低浓度磷素, 沸石、石灰石和土壤是比较理想的工程基质材料。

**关键词:** 基质; 暴雨径流; 磷素; 吸附

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)10-2280-07

## Simulation Research on Removal Efficiency of P-pollutants by Several Substrates in Stormwater

SHAN Bao-qing<sup>1</sup>, CHEN Qing-feng<sup>1,2</sup>, YIN Cheng-qing<sup>1</sup>, HU Cheng-xiao<sup>2</sup>

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. College of Resources and Environment, Huazhong Agriculture University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** 9 kinds of substrate materials (gravel, aluminite stone, sands, soil, zeolite, ceramic granule, limestone, steel slag and vermiculite) were selected to examine the phosphorus adsorption and removal capacities from runoff by adsorption, captive test and dynamic adsorption experiments. The results showed that these substrate materials had higher removal efficiency for  $PO_4^{3-}$  than those of other phosphorus forms. The adsorption characteristics of the substrates could be described by both Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. The equilibrium adsorption capacity of these substrates was in the following order: zeolite, soil and vermiculite > ceramic granule, steel slag and limestone > gravel, sands and aluminite stone. The dynamic adsorption capacity was zeolite, soil, limestone and aluminite stone > steel slag, gravel and sands > ceramic granule and vermiculite. In the meanwhile, the releasing phenomena of phosphorus also could be observed in the captive and dynamic test, particularly for vermiculite, ceramic granule and steel slag. In the dynamic adsorption experiment, the removal efficiency of P-pollutants was ranged from 30% to 87% for the substrate materials except vermiculite, ceramic granule and steel slag. The results suggest that zeolite, limestone and soil are appropriate substrates for removing P-pollutants from stormwater.

**Key words:** substrate material; stormwater runoff; phosphorus; adsorption

暴雨径流污染是一种典型的非点源污染<sup>[1]</sup>, 是水体富营养化的重要污染源。暴雨径流中污染物输出的主要形态是颗粒态<sup>[2]</sup>, 可溶态污染物浓度较低, 尤其是可溶态磷。但由于磷素是水体富营养化的关键限制因子<sup>[3,4]</sup>以及暴雨径流的水量比较大, 因此每年通过暴雨径流进入水体中的磷素污染负荷同样也是不能忽视的。

目前国内外常用的除磷方法主要有沉淀法、结晶法、生物除磷法和吸附与离子交换法等, 其中基质吸附除磷技术因其独特的高效快速、成本低、占地少、操作简便等优点而受到人们越来越多的关注。生态工程技术是解决非点源污染的根本途径之一<sup>[5]</sup>, 选择合适的基质是提高生态工程处理效果的关键。一些学者认为, 基质吸附是人工湿地中 P 去除的最

主要途径, 基质中 Al、Fe 和 Ca 等金属离子易与水体的磷素发生吸附和沉淀反应<sup>[6-8]</sup>, 其吸附除磷的机理主要包括在固体表面的物理吸附和离子交换形式的化学吸附以及固体表面的沉积过程<sup>[9]</sup>。目前, 常见的基质主要有沙子、土壤和碎石(或砾石)等, 具有除磷效率低、易吸附饱和、易堵塞等缺点, 影响了去污效率, 主要应用于处理污水和城市的二级出水, 适合于气候寒冷的季节和地区<sup>[10]</sup>。因此, 研究其他基质材料的吸附和解吸特性, 以及对磷素的去除能力具有一定的理论意义和实践价值。

收稿日期: 2006-12-22; 修订日期: 2007-03-29

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KICX3-SW-442); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA601070)

作者简介: 单保庆(1969 ~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为流域水污染控制。E-mail: bqshan@cees.ac.cn

本研究以我国常见的沙子、土壤、沸石、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、蛭石和碎石9种基质作为对象,针对暴雨径流中可溶态磷素含量低的特点,通过室内模拟实验全面分析了这些基质自身对磷素的吸附特性,以及对暴雨径流中磷素的静态和动态吸附能力,以期为生态工程中基质的选择提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究选用的沙子取自长江武汉段河床沙厂,土壤取自武汉动物园湿地,沸石取自浙江玉环的丝光沸石,陶粒取自江西萍乡清华陶粒环保有限公司生产的QH-2型生物陶粒厂,钢渣取自武汉钢铁公司,石灰石、碎石、白矾石和蛭石取自武汉附近的产区。

### 1.2 基质的吸附和解吸实验

#### 1.2.1 基质的吸附实验

准确称取上述基质 10 g 各 3 份(平行)于 250 mL 玻璃锥形瓶中,加入  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 溶液配制的标准系列磷素浓度(以 P 计, 0、0.14、0.28、0.7、1.4、2.8 和  $4.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 100 mL 于恒温振荡器中,振幅为 100~110 r/min,温度  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  分别振荡 0.5、1、2、4、12 和 24 h 取上清液 10 mL,过  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜,然后测定磷素浓度,根据其浓度的变化,计算基质吸附磷素的质量,取平均值,绘制基质磷素吸附等温曲线。

#### 1.2.2 基质的解析实验

将上述吸附饱和的基质中的溶液滤净,然后加入 100 mL  $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 溶液于恒温振荡器中,振幅为 100~110 r/min,温度  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ,振荡 4 h 后取上清液 10 mL,过  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜,然后测定磷素浓度,计算其解析量,取平均值。

### 1.3 不同基质的室内模拟静态吸附实验

#### 1.3.1 实验用填料柱

从水文学上考虑,矩形装置可能会产生一些水流死区和涡流,故本装置采用圆柱型设计(如图 1),柱内半径 15 cm,壁厚 1 cm,柱高 100 cm,进水口高度为 95 cm,出水口在柱子的底部,并在中间设 3 个取水口,高度分别为 20、40 和 60 cm(均以地面为零点)。本实验共设 9 个填料柱,依次填充沙子、土壤、沸石、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、蛭石和碎石,填料高度为 80 cm,如图 2 所示。

#### 1.3.2 实验设计

实验用水取自武汉动物园暴雨径流池的预处理

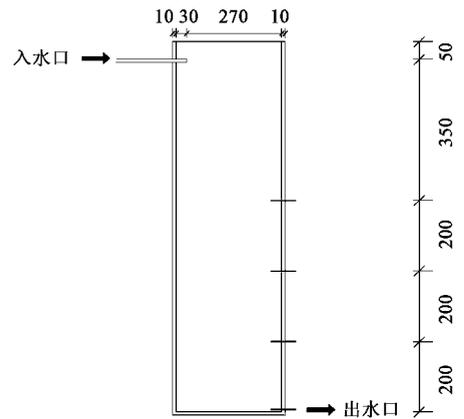


图 1 模拟实验装置(单位:mm)

Fig. 1 Sketch map of simulation experimental equipment (unit:mm)

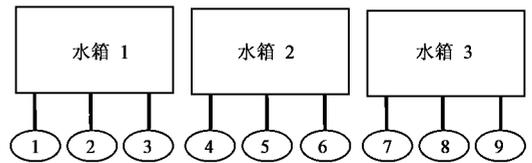


图 2 动态模拟实验装置平面分布

Fig. 2 Distribution of dynamic simulation equipment

水,经过暴雨径流沉淀池以后,大部分的颗粒物均经过物理沉淀作用而被除去,所以暴雨径流池的预处理水中的污染物主要以可溶态污染物为主(表 1)。将实验用水注满每个填料柱,然后分别间隔 1、3、7、21 和 42 d,在每个填料柱 20、40 和 60 cm 处分别取样分析,主要测定溶解态总磷(dissolved phosphorus, DP)和磷酸盐。

### 1.4 不同基质的室内模拟动态吸附实验

#### 1.4.1 实验供试用水特性

本实验供试水取自武汉动物园暴雨径流沉淀池的上清液,是暴雨污染径流的预处理水,属于轻度污染水,水质指标如表 1 所示。

#### 1.4.2 实验设计

本实验分为大象馆和犬科馆暴雨径流模拟吸附实验,水力负荷分别为大象馆暴雨径流水  $240 \text{ cm/d}$ ,犬科馆暴雨径流水  $10 \text{ cm/d}$ ,水力停留时间为 1.5 d,布水方式采用水箱连续布水,采样时间为产流后 1、2、4 和 8 h。各个填料柱所填基质依次为沙子、土壤、沸石、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、蛭石和碎石,实验分布如图 2。

### 1.5 计算方法

常用的吸附方程主要有 Freundlich 方程和

表1 供试水中各个指标的平均浓度

Table 1 Average concentration of contamination in experimental water

采样点	pH	电导 /mS·cm <sup>-1</sup>	浊度 /NTU	TP /mg·L <sup>-1</sup>	DP /mg·L <sup>-1</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>
犬科馆暴雨径流池	7.48	0.31	10.9	0.39	0.13	0.12
大象馆暴雨径流池	7.56	0.45	14.8	0.54	0.18	0.16
猩猩馆暴雨径流池	7.65	0.25	25.8	1.26	0.65	0.60

Langmuir 方程, 主要用来表示固体表面的吸附量和基质中溶质平衡浓度之间的关系. 其中 Freundlich 方程的表达式为:

$$G = kc^{1/n}$$

式中,  $G$  表示吸附平衡时基质表面的吸附量,  $c$  表示吸附平衡时溶质的浓度,  $k$  和  $n$  为常数; Langmuir 方程的表达式为:

$$1/G = 1/G^0 + (A/G^0) \times (1/c),$$

式中,  $G$  表示吸附平衡时基质表面的吸附量,  $c$  表示吸附平衡时溶质的浓度,  $G^0$  表示理论饱和吸附量,  $A$  为常数.

## 1.6 分析方法

总磷(TP)和可溶态总磷(DP)采用碱性过硫酸钾氧化-钼锑抗分光光度法, 磷酸盐的测定采用钼锑抗分光光度法, 其他指标均由多参数水质分析仪(YSI 6600, 美国)测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 供试基质的吸附与解析特性分析

9种供试基质在标准系列磷素浓度(以P计, 0、0.14、0.28、0.7、1.4、2.8和4.2 mg L<sup>-1</sup>)中的恒温吸附实验结果表明(图3), 在不同的标准磷素浓度条件下, 9种供试基质对磷素的平衡吸附量大小为: 沸石、土壤、蛭石 > 陶粒、钢渣、石灰石 > 碎石、沙子和白矾石. 由于基质的饱和吸附量和磷素净化能力关系比较密切<sup>[11]</sup>. 因此, 可以推断这9种供试基质对磷素的净化能力大小为: 沸石、土壤、蛭石 > 陶粒、钢渣、石灰石 > 碎石、沙子、白矾石.

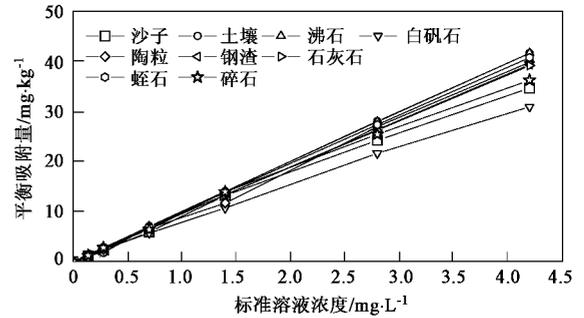


图3 供试基质的等温平衡吸附曲线

Fig.3 Adsorption isotherms of the substrates

根据等温吸附实验结果(表2)可以看出, 9种供试基质均能用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程描述. 但从相关系数大小来看, 土壤、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、碎石和蛭石更适合用 Freundlich 方程来描述, 而沙子和沸石更适合于 Langmuir 方程. 这可能是由于不同基质对磷素的吸附机理不同造成的, 沙子和沸石属于表面吸附, 也就是物理吸附, 当基质吸附饱和时, 即使溶液中的磷素浓度增加, 基质的吸附量也没有变化. 而对于土壤、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、碎石和蛭石来说, 可能是属于双电层吸附(即存在物理吸附, 又有离子交换或磷的沉积), 当基质表面吸附饱和后, 如果继续增加溶液中磷素的浓度, 基质对磷素的吸附量仍有不同程度的增加. 这可能是由于基质表面吸附饱和后, 继续增加溶液中的磷素浓度, 基质内部又发生了晶格固定吸附. 另外, 从表2还可以看出不同的基质材料对磷素的吸附平衡时

表2 供试基质材料的磷素吸附等温方程的相关系数<sup>1)</sup>

Table 2 Freundlich and Langmuir adsorption isotherms of phosphorus in the substrates

项目	沙子	土壤	沸石	白矾石	陶粒	钢渣	石灰石	蛭石	碎石
$r_1$ ( $n=7$ )(Freundlich 方程)	0.964**	0.984**	0.908**	0.993**	0.903**	0.879*	0.954**	0.973**	0.973**
$r_2$ ( $n=7$ )(Langmuir 方程)	0.980**	0.871*	0.945**	0.982**	0.744	0.827*	0.894*	0.856*	0.946**
吸附平衡时间/h	0.5	4	0.5	12	0.5	4	1	0.5	12

1) \* 表示显著关系; \*\* 表示极显著关系

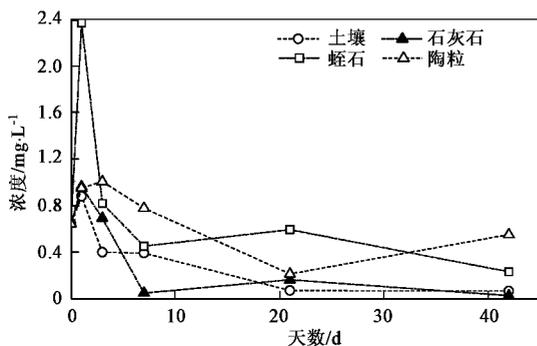
间不同, 顺序为碎石、白矾石 > 土壤、钢渣 > 石灰石、沙子、沸石、陶粒、蛭石。因此, 基质对磷素的表面吸附平衡时间要小于双电层吸附所需的平衡时间。

基质在吸附磷的同时也在释放磷, 磷的吸附和解吸是一个动态平衡过程。研究表明不同的基质磷的释放量也不同<sup>[12]</sup>, 沙子吸附的磷素解吸率最大, 其次是下蜀黄土、黄褐土, 再次为沸石和蛭石, 解吸率最低的是粉煤灰和矿渣。因此, 在选择基质的时候不仅要考虑吸附量和吸附特性, 而且还应该考虑基质的解吸率。

## 2.2 供试基质的静态吸附结果分析

### 2.2.1 供试基质对 DP 的静态吸附

从供试基质对暴雨径流中 DP 的静态吸附曲线



来看(图 4), 9 种供试基质对 DP 的静态吸附大体上可以分为 2 类: 一类是先升后降型, 即在第 1 d DP 的浓度由 0.60 mg·L<sup>-1</sup> 升高到 0.90 ~ 2.40 mg·L<sup>-1</sup>, 然后又逐渐降低 0 ~ 0.60 mg·L<sup>-1</sup>, 主要是陶粒、蛭石、土壤和石灰石, 变幅较大; 另一类是逐渐降低型, 即由 0.60 mg·L<sup>-1</sup> 降低到 0.05 mg·L<sup>-1</sup> 左右, 中间虽然有波动, 但总体上是降低的, 主要是沙子、沸石、白矾石、钢渣、碎石和鹅卵石, 其静态吸附能力比第一类型的基质要强。供试基质的静态吸附浓度的这种变化特点, 可能与暴雨径流中 DP 的浓度比较低有关(表 1), 如果 DP 浓度比较大, 9 种供试基质对 DP 的静态吸附也可能均是逐渐降低型。

### 2.2.2 供试基质对磷酸盐的静态吸附

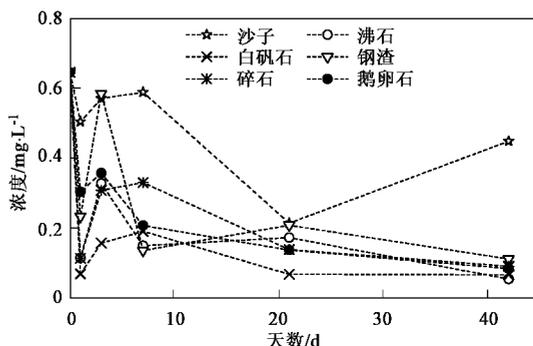


图 4 供试基质对 DP 的静态吸附曲线

Fig.4 Adsorption of DP in the substrates on captive test

由图 5 可知, 土壤、石灰石和陶粒对暴雨径流中的磷酸盐的静态吸附规律均是逐渐降低, 即磷酸盐浓度由 0.16 mg·L<sup>-1</sup> 降低到 0.02 mg·L<sup>-1</sup> 左右, 变幅较小, 而蛭石是一个逐渐释放的过程, 大约 20 d 左右达到平衡, 这可能与蛭石自身的磷酸盐由于受到微生物作用而逐渐释放有关。另外, 沙子、沸石、白矾石、钢渣、碎石和鹅卵石对磷酸盐的静态吸附的规律是先降低而后略有回升, 即磷酸盐浓度首先由 0.16

mg·L<sup>-1</sup> 降低到 0.04 mg·L<sup>-1</sup> 左右, 然后又回升到 0.06 mg·L<sup>-1</sup> 左右。这说明这些基质对磷酸盐的静态吸附是一个吸附和解吸并存的动态过程, 解析量的大小依次为: 钢渣 > 沙子 > 白矾石 > 碎石、鹅卵石、沸石。Pant 等<sup>[13]</sup> 和吴振斌等<sup>[14]</sup> 的研究也表明, 基质在一定的系统条件和运行时期, 会出现磷释放现象, 即基质向系统中释放磷酸盐, 致使出水中无机磷浓度升高。因此, 基质在对暴雨径流中低浓度磷素的静态吸附

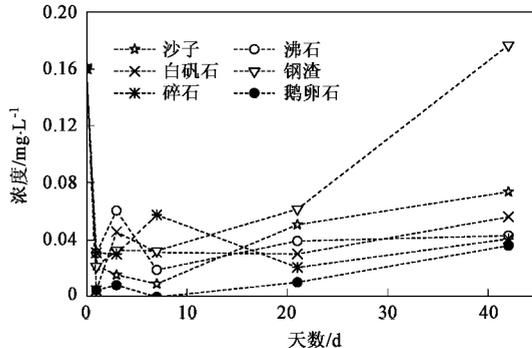
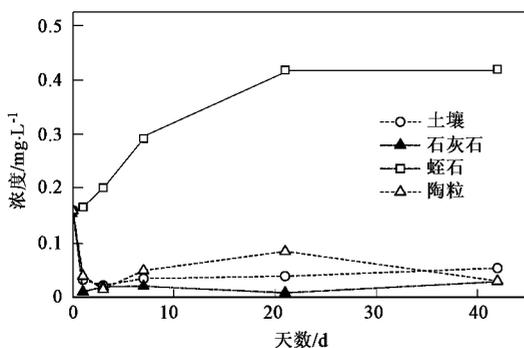


图 5 供试基质对磷酸盐的静态吸附曲线

Fig.5 Adsorption of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in the substrates on captive test

中出现了磷释放现象,其中蛭石、陶粒和钢渣比较明显,这种现象可能与基质本身的化学组成、微生物作用和暴雨径流中磷素浓度比较低有关。

### 2.3 供试基质对磷素的动态吸附

#### 2.3.1 供试基质对 TP 的动态吸附

从 9 种供试基质对大象馆暴雨径流沉淀池上清液中 TP 的动态吸附结果(表 3)可以看出,不同基质对 TP 的动态吸附能力存在差异,沸石、白矾石、陶粒和石灰石对 TP 的去除率分别为 41.1%、43.7%、45.8% 和 53.5%;土壤和碎石的去除率分别为 36.6% 和 34.9%;沙子、钢渣和蛭石的去除率分别为 23.5%、12.6% 和 -5.9%。另外,从对犬科馆暴雨径流沉淀池上清液中 TP 的动态吸附实验结果可知,沸石、钢渣和土壤对 TP 的去除率在 30% ~ 37% 之间,白矾石和石灰石对 TP 的去除率均为 21.8%,沙子、碎石、陶粒和蛭石对 TP 的去除率在 -21.1% ~

15.4% 之间。所以,从总体上来说沸石、土壤、石灰石和白矾石对 TP 具有较强的动态吸附能力。

综上可知,沸石对 TP 具有较好的去除能力,是一种重要的矿物基质,储量丰富,成本低廉,环境性能良好<sup>[15, 16]</sup>,已经广泛地应用到各种环境工程和生态工程中。沸石对磷的吸附主要是以静电为主的物理吸附<sup>[17]</sup>,利用沸石床去除农田暴雨径流中氮磷的结果表明<sup>[18]</sup>,沸石床对暴雨径流有较好的净化作用,对 TP 的总去除率可达 38%。

另外,由于不同动物场馆的动物种类、饲料以及土地利用类型的差异,暴雨径流中 TP 的浓度也不同。从表 3 可以看出,大象馆暴雨径流中 TP 的浓度要高于犬科馆,基质对 TP 的去除率也稍高,但出水浓度也较高。因此,9 种基质对 TP 的动态吸附能力的强弱存在差异,去除率不仅与自身的特性有关,还与供试水的初始浓度和水力负荷有关。

表 3 供试基质材料对 TP 的动态吸附

Table 3 Dynamic adsorption of TP in the substrates

基质	大象馆暴雨径流沉淀池上清液				犬科馆暴雨径流沉淀池上清液			
	样本数	出水浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	标准差	去除率/%	样本数	出水浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	标准差	去除率/%
供试水	6	0.54	0.15	—	6	0.39	0.08	—
沙子	6	0.41	0.13	23.5	6	0.33	0.06	15.4
土壤	6	0.34	0.17	36.6	6	0.27	0.05	30.8
沸石	6	0.32	0.18	41.1	6	0.25	0.07	35.7
白矾石	6	0.30	0.10	43.7	6	0.31	0.04	21.8
陶粒	6	0.29	0.10	45.8	6	0.36	0.03	7.4
钢渣	6	0.47	0.14	12.6	6	0.24	0.06	36.7
石灰石	6	0.25	0.12	53.5	6	0.31	0.08	21.8
蛭石	6	0.57	0.07	-5.9	6	0.47	0.07	-21.1
碎石	6	0.35	0.13	34.9	6	0.34	0.09	13.7

#### 2.3.2 供试基质对 DP 的动态吸附

由表 4 可知,9 种供试基质对大象馆暴雨径流沉淀池上清液中 DP 的去除率大小依次为石灰石、

土壤、沙子、碎石、沸石、白矾石、陶粒、钢渣和蛭石,而对犬科馆暴雨径流沉淀池上清液中 DP 的去除率大小依次为土壤、沸石、钢渣、石灰石、沙子、白矾石、

表 4 不同基质材料对 DP 的动态吸附

Table 4 Dynamic adsorption of DP in the substrates

基质	大象馆暴雨径流沉淀池上清液				犬科馆暴雨径流沉淀池上清液			
	样本数	出水浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	标准差	去除率/%	样本数	出水浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	标准差	去除率/%
供试水	6	0.18	0.05	—	6	0.13	0.03	—
沙子	6	0.09	0.04	47.6	6	0.12	0.05	7.0
土壤	6	0.09	0.05	48.8	6	0.08	0.02	39.4
沸石	6	0.10	0.05	35.4	6	0.08	0.02	36.1
白矾石	6	0.13	0.04	24.6	6	0.13	0.05	-2.7
陶粒	6	0.15	0.01	17.5	6	0.16	0.04	-26.3
钢渣	6	0.16	0.12	9.1	6	0.11	0.04	14.9
石灰石	6	0.07	0.05	56.1	6	0.12	0.07	7.9
蛭石	6	0.32	0.10	-78.1	6	0.24	0.09	-94.8
碎石	6	0.11	0.06	40.9	6	0.15	0.08	-21.9

碎石、陶粒和蛭石。所以,土壤、沸石、石灰石和白矾石对 DP 的动态吸附能力也较强,而陶粒和蛭石相比较差,这可能与基质自身的 DP 含量有关。

### 2.3.3 供试基质对磷酸盐的动态吸附

表 5 不同基质材料对磷酸盐的动态吸附

Table 5 Dynamic adsorption of  $\text{PO}_4^{3-}$  in the substrates

基质	大象馆暴雨径流沉淀池上清液				犬科馆暴雨径流沉淀池上清液			
	样本数	出水浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	标准差	去除率/%	样本数	出水浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	标准差	去除率/%
供试水	6	0.16	0.05	—	6	0.12	0.03	—
沙子	6	0.04	0.06	72.5	6	0.04	0.04	70.8
土壤	6	0.04	0.05	76.2	6	0.04	0.03	69.2
沸石	6	0.03	0.05	77.6	6	0.03	0.04	73.5
白矾石	6	0.03	0.05	76.9	6	0.08	0.06	32.6
陶粒	6	0.22	0.05	-33.2	6	0.15	0.08	-20.6
钢渣	6	0.03	0.05	80.5	6	0.04	0.03	65.4
石灰石	6	0.02	0.06	86.9	6	0.03	0.04	74.3
蛭石	6	0.42	0.22	-157.6	6	0.34	0.12	-178.7
碎石	6	0.08	0.11	47.8	6	0.03	0.04	75.0

强,去除率介于 30% ~ 87%。

综上,由表 3 ~ 5 可知,对于暴雨径流中低浓度的磷素,9 种基质材料的吸附能力差异较大,对磷酸盐的去除率要比其他形态磷高,其中沸石、石灰石、白矾石和土壤对磷素的动态吸附能力较强,而陶粒和蛭石吸附能力较差,这可能与基质自身的磷素含量有关。

### 2.4 影响基质对磷素净化效果的因素分析

不同基质对磷素的净化能力差异比较大,即使是同一种基质对磷素的净化效果也不一样,这种现象是由诸多因素造成的。首先从基质本身来看,基质的种类、孔隙率、pH 值、比表面积、粒径分布、所带电荷数和化学组成(Ca 离子的浓度、Al 和 Fe 氧化物的非定形和弱晶形)等因素,都是影响基质吸附和解吸特性的重要因素。一些研究<sup>[19~22]</sup>认为富含钙和铁铝质的基质,净化污水中磷素的能力较强,但相关性不一样,其中钙与磷的吸附相关性最强<sup>[23]</sup>,而硅质含量较高的基质净化能力较差,可通过添加化学絮凝剂、沉淀剂来提高基质净化磷素的能力。徐丽花等<sup>[24]</sup>对沸石、石灰石及两者的组合研究表明,沸石和石灰石可发生协同作用,对 TN、TP 的去除效果好于其单独使用。其次,基质对水中磷素的去除主要是通过基质的物理吸附和基质与磷酸根离子的化学反应,这种物理化学作用使得基质对磷素的处理效果因基质不同而存在差异。湿地中磷的去除以基质吸附为主,逐渐变成以难溶性磷酸盐的沉积为主<sup>[25]</sup>,去除效率与基质的性质密切相关<sup>[26]</sup>。但这些去除作

通过 9 种供试基质对大象馆和犬科馆暴雨径流沉淀池上清液中磷酸盐的动态吸附结果(表 5)可以看出,除了陶粒和蛭石对供试水中磷酸盐的去除率为负值以外,其它基质对水中磷酸盐的吸附能力较

用都有一个饱和度,当进水中的 P 含量较高时,受饱和度的限制,TP 的去除率会有所下降。为了使湿地能持续高效地去除磷,利用促进污水磷素沉积的矿物以改进基质、促进不溶磷酸盐的沉积<sup>[27]</sup>,是去除水中磷素的有效途径。最后,在不同的条件下同一种基质对磷素的净化效果不同,这主要与供试水中磷素的初始浓度、形态组成、布水方式和水力负荷等因素有关。

## 3 结论

(1) 基质的吸附量和磷素的净化能力关系比较密切,9 种供试基质对磷酸盐的动态去除效率要比其他形态磷高,对磷素的平衡吸附量大小顺序为:沸石、土壤、蛭石 > 陶粒、钢渣、石灰石 > 碎石、沙子、白矾石,对磷素的动态吸附能力为:沸石、石灰石、白矾石、土壤 > 钢渣、碎石、沙子 > 陶粒、蛭石。基质对暴雨径流中磷素的静态吸附中出现了磷释放现象,其中蛭石、陶粒和钢渣比较明显,这可能与基质本身的化学组成、微生物作用和暴雨径流中磷素浓度比较低有关。

(2) 9 种供试基质均能用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程描述。但从相关系数大小来看,土壤、白矾石、陶粒、钢渣、石灰石、碎石和蛭石更适合用 Freundlich 方程来描述,而沙子和沸石更适合于 Langmuir 方程。这可能是由于不同基质对磷素的吸附机理不同造成的。

(3) 基质的理化性质、组合方式以及磷素的初

始浓度、形态组成、布水方式、水力负荷等都是影响基质去除磷素的重要因素.综合分析以上多种因素,为了去除暴雨径流中的低浓度磷素,沸石、石灰石和土壤是比较理想的工程基质材料.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Novotny V, Olem H. Water quality, prevention, identification and management of diffuse pollution [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1994.
- [ 2 ] 赵建伟,单保庆,尹澄清. 城市旅游区降雨径流污染特征——以武汉动物园为例[J]. 环境科学学报,2006,26(7):1062~1067.
- [ 3 ] Lazzarotto P, Prasuhn V, Butscher E, *et al.* Phosphorus export dynamics from two Swiss grassland catchments [J]. Journal of Hydrology, 2005, 304: 139~150.
- [ 4 ] Shan B Q, Yin C Q, Li G B. Transport and retention of phosphorus pollutants in the landscape with a traditional, multipond system [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 139: 15~34.
- [ 5 ] 尹澄清,毛战坡. 用生态工程技术控制农村非点源水污染[J]. 应用生态学报,2002,13(2):229~232.
- [ 6 ] Drizo A, Frost C A, Grace J, *et al.* Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1999, 33(17): 3595~3602.
- [ 7 ] Braskerud B C. Factors affecting phosphorus retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution [J]. Ecological Engineering, 2002, 19(1): 41~61.
- [ 8 ] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1998, 32(2): 393~399.
- [ 9 ] Verhoeven J T A, Meuleman A F M. Wetland for wastewater treatment: opportunities and limitations [J]. Ecological Engineering, 1999, 12: 5~12.
- [10] 郭本华,宋志文,李捷,等. 3种不同基质潜流湿地对磷的去除效果[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(1):110~113.
- [11] 袁东海,景丽洁,高士祥,等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学,2005,26(1):51~55.
- [12] 袁东海,景丽洁,张孟群,等. 几种人工湿地基质净化磷素的机理[J]. 中国环境科学,2004, 24(5): 614~617.
- [13] Pant H K, Reddy K R. Potential internal loading of phosphorus in a wetland constructed in agricultural land [J]. Water Research, 2003, 37: 965~972.
- [14] 吴振斌,陈辉蓉,贺锋,等. 人工湿地系统对污水磷的净化效果[J]. 水生生物学报, 2001, 25(1): 28~35.
- [15] He X B, Huang Z B. Zeolite application for enhancing water infiltration and retention in loess soil [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2001, 34: 45~52.
- [16] 穆环珍,郑涛,黄衍初,等. 降雨入渗与地表径流污染减量模拟试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2006,7(5):27~30.
- [17] 张曦,陆轶峰. 天然沸石吸附技术防治暴雨径流氮磷污染[J]. 云南环境科学,2003,22(1):48~51.
- [18] 李旭东,李广贺,张旭,等. 沸石床处理农田暴雨径流氮磷中试研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(9):22~26.
- [19] Drizo A, Frost C A, Grace J, *et al.* Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for Use in constructed wetland systems [J]. Water Research, 1999b, 33(17):3595~3602.
- [20] Yuan G, Lakulich L M. Phosphate adsorption in relationship to extractable iron and aluminum in spodosol [J]. Soil Sci Soc Am J, 1994, 58: 343~346.
- [21] Arias C A, Bubba D M, Brix H. Phosphorus removal by sands for Uses median subsurface flow constructed reed beds [J]. Water Research, 2001, 35(5): 1159~1168.
- [22] Brix H, Arias C A, Bubba del M. Media selection for sustainable phosphorous removal in subsurface flow constructed wetlands [J]. Water Science Technology, 2001, 44(11-12): 47~54.
- [23] Zhu T. Phosphate sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA) - Potential filter media in treatment wetlands [J]. Water Science Technology, 1997, 35(5):103~108.
- [24] 徐雨花,周琪. 不同填料人工湿地处理系统的净化能力研究[J]. 上海环境科学,2002,21(10):603~605.
- [25] Haber R, Perfler R, Mayer H. Constructed wetlands in Europe [J]. Water Science Technology, 1995, 32(3): 305~315.
- [26] 朱夕珍,崔理华,温晓露,等. 不同基质垂直流人工湿地对城市污水的净化效果[J]. 农业环境科学学报,2003, 22(4):454~457.
- [27] 何成达,王惠民,钱小青,等. 波式潜流人工湿地基质与污水磷素去除关系研究[J]. 农业环境科学学报,2006, 25(1): 175~178.