

南四湖及主要入湖河流表层沉积物对磷酸盐的吸附特征

安文超, 李小明*

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 研究了南四湖及其主要河流入湖口 18 个表层沉积物对磷的吸附能力、吸附动力学及其吸附等温线, 并对湖区沉积物对磷吸附特征及其理化特征之间的关系进行了探讨. 结果表明, 对于处于不同营养水平的沉积物, 对磷酸盐的吸附具有一致的特征. 在前 10 h 沉积物对磷酸盐的吸附量基本达到或超过平衡吸附量的 80%, 并且在 0 ~ 1.0 h 内吸附反应迅速. 在本研究条件下, 表层沉积物的 c_{EPC} 的变化范围为 0.010 ~ 0.157 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Q_{max} 的变化范围是 86.74 ~ 118.32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, TQ_{max} 的变化范围是 99.97 ~ 281.11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. c_{EPC} 、NAP、 m 、 Q_{max} 和 TQ_{max} 与 Ads-P 都具有显著的正相关关系, 沉积物 Ads-P 含量可以作为指导南四湖水体污染程度的一项指标. m 与 TQ_{max} 之间具有显著的正相关性, 吸附效率不仅体现的是对外来磷的吸附效率, 还应当包含对本身释放磷的再吸附的效率. 对于南四湖沉积物 TQ_{max} 、NAP 和 Q_{max} 起到同样的贡献. 沉积物的 NAP 与 c_{EPC} 之间呈显著正相关性, 总的趋势就是, 当上覆水中磷含量相等时, 具有高的 NAP 的沉积物易于向上覆水体释磷, 反之具有较低 NAP 的沉积物易从水中吸附磷.

关键词: 南四湖; 表层沉积物; 磷; 吸附速率; 磷形态

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1295-08

Phosphate Adsorption Characteristics on Surface Sediments of Nansi Lake and Its Main Inflow Rivers

AN Wen-chao, LI Xiao-ming

(College of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Adsorption capacity, isotherms and kinetics of phosphate onto the 18 surface sediments taken from Nansi Lake and its main inflow rivers were investigated in laboratory, and the relationships between physical and chemical properties of the sediments and their phosphate adsorption characteristics are discussed. The results indicate that the phosphate adsorption characteristics of sediments that are at different trophic levels are similar. The amount of phosphate adsorbed within 10 h almost reaches or exceeds 80% of the maximum adsorption of phosphate and the maximum adsorption rates occur within 0-1.0 h. c_{EPC} ranges from 0.010 to 0.157 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Q_{max} from 86.74-118.32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and TQ_{max} from 99.97-281.11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in the study. Between Ads-P and its c_{EPC} , NAP, m , Q_{max} and TQ_{max} have remarkable positive correlation. The content of Ads-P will serve as a index indicating the polluted level in Nansi Lake. Adsorption efficiency (m) has remarkable positive relationship with TQ_{max} . The m is the sum of adsorption efficiency of the sediments adsorbing the phosphorus coming from external and the phosphorus desorbed from the sediments. The NAP has positive correlation with c_{EPC} and the trend is that the sediment with higher NAP easily desorbs phosphorus to the water, contrarily the sediment with lower NAP easily adsorbs phosphorus.

Key words: Nansi Lake; surface sediment; phosphorus; adsorption rate; phosphorus fraction

磷是湖泊环境和生态系统结构的重要影响因子, 是水生生物的主要营养元素, 同时也是引起湖泊富营养化的重要因素. 对于南四湖这样一个正在经历富营养化过程的大型浅水湖泊来说^[1], 在大多数外源磷得到控制的前提下, 沉积物作为磷元素沉积和释放的重要场所, 在环境条件改变的情况下, 一方面沉积物中的磷可通过各种复杂的过程释放到上覆水体中, 另一方面, 沉积物对磷的吸附将直接影响着沉积物-水界面磷的交换作用^[2, 3]. 长期以来, 有关湖泊水-沉积物界面对磷的吸附行为的研究已受到了广泛的关注^[4~6]. 沉积物对磷的吸附与其组成之间

存在一定的内在联系. 研究表明, 沉积物对磷的吸附受阳离子交换量、有机质的影响显著^[6], 还有研究发现磷的吸附受铁氧化物的影响明显^[7].

南四湖位于山东省西南部, 为南阳、独山、昭阳、微山 4 个相互连贯的湖泊的总称, 该湖是山东省最大的淡水湖泊, 也是我国北方最大的淡水湖, 湖泊水域面积 1 266 km^2 , 平均水深 1.46 m, 是一个典型的大

收稿日期: 2007-10-23; 修订日期: 2007-12-24

作者简介: 安文超 (1980 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为湖泊富营养化, E-mail: anwenchao@126.com

* 通讯联系人, E-mail: lxming@sdu.edu.cn

型湖盆浅水型湖泊.南四湖是南水北调东线调水重要的调蓄湖泊,其水质直接影响着南水北调东线的水质.根据文献[1],到2007年年底输水水质应达到《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中Ⅲ类水标准.

有关南四湖表层沉积物对磷酸盐的吸附鲜见报道,基于此,本研究将着重对南四湖湖区及主要入湖河流河口区表层沉积物对磷的吸附能力、吸附动力学、吸附等温线进行相关分析,并对湖区表层沉积物对磷的吸附特征以及其组成之间的关系进行探讨,以期在南水北调调水前南四湖的水质和底泥研究积累资料,并为湖区开展流域污染综合治理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样点布设及样品采集

南四湖(34°27'N~35°20'N,116°34'E~117°21'E)南北长126 km,东西宽5~25 km,湖形狭长.1960年在南四湖湖腰处建成二级坝后,将南四湖分为上下级湖,其中坝北的南阳湖、独山湖和昭阳湖属于上级湖,其主要入湖河流29条,库容量大.南四湖4个湖区相连通,在自然条件下,物质经过上级湖沉积作用后,再进入微山湖.

本研究于2006年8月在南四湖主要入湖河流河口区及湖区利用采泥器采集了18个表层(1~10 cm)沉积物样品(每个样品为2~3个平行样品的混合样),其中10个样品分别位于大沙河(DSH)、复新河(FX)、东鱼河(DY)、万福河(WF)、洙赵新河(ZZX)、梁济运河(LJ)、洸府河(GF)、新白马河(BM)、西支河(XZ)和惠河(HH)的河口附近,另外的8个样品分别位于4个湖区及昭阳湖的航道附近(编号分别为NY、NY1、DS、HD、ZY、ZY1、WS和WS1),采样点位置如图1所示.样品在现场混合均匀,带回实验室后充分自然风干后,研磨,过筛,保存于广口瓶中备用.在采集沉积物样品的同时,在同一点位采集上覆水样品,在实验室测定TP和SRP含量.现场利用便携式仪器测定温度、DO和pH值,并用GPS测定采样点的位置.

1.2 实验方法

(1) 吸附动力学实验 在250 mL的三角瓶中,加200 mL 1.0 mg·L⁻¹的磷溶液,加2 g(精确到0.0001 g)沉积物干样,在(20±1)℃下,恒温振荡,在0.0、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、24、32、48、56和72 h时各取1次水样,每次取5 mL,5 000 r/min离心15

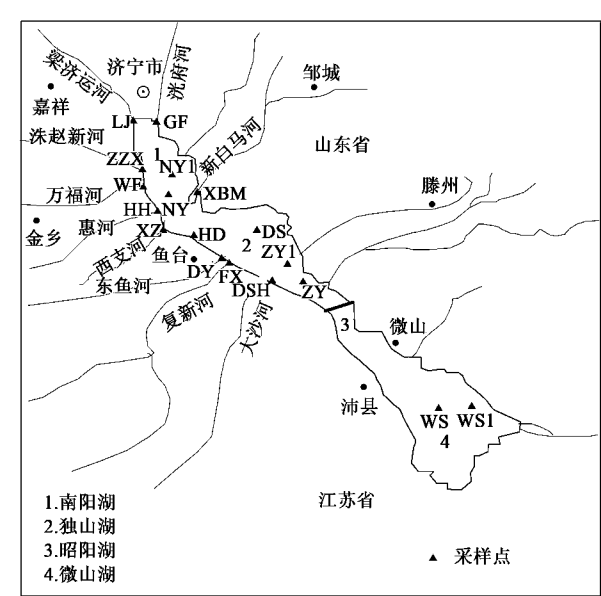


图1 采样点分布
Fig.1 Map of sampling sites of Nansi Lake

min,过0.45 μm微孔滤膜,采用标准方法测定磷酸盐含量.根据吸附前后的浓度差计算吸附量.实验在相同的条件下作3个平行,相对误差<5%.

(2) 吸附等温线实验 本研究中的吸附实验分别在2个条件下进行.其一是低浓度条件,在一系列50 mL离心管中,加入0.3 g沉积物干样和30 mL不同浓度的磷酸二氢钾溶液,初始磷浓度分别为0、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、0.8和1.0 mg/L,该浓度范围更接近实际情况.另一是高浓度条件,初始磷浓度分别为0、0.5、0.8、1、2、5、8、10和15 mg/L.进行高浓度条件下的磷酸盐吸附实验是为使沉积物对磷的吸附在短时间内就能达到饱和,同时使吸附等温线更加完整.离心管加盖后在(20±1)℃下恒温振荡48 h,至吸附平衡(根据吸附动力学实验结论),离心,采用标准方法测定磷酸盐浓度.根据浓度差,计算沉积物吸附磷酸盐的量.实验在相同的条件下作3个平行,相对误差<5%.

1.3 分析方法

沉积物的粒径分析采用 Mastersizer-2000 型激光粒度分析仪(Malvern Co., UK);沉积物总氮采用硫酸铜消解法^[8];总磷采用H₂SO₄+HF消解法;磷形态参照金相灿等^[9]的方法进行提取;总有机碳(TOC)含量测定采用SSM-5000A型TOC分析仪;溶液中磷的测定采用标准方法^[8].实验室所用器皿均用稀硝酸浸泡过夜,所用药品均为分析纯.不同因子之间的相关性由软件SPSS10.0进行分析.

2 结果与讨论

南四湖 4 个湖泊虽然是相连的,但是在自然状态下,水流自上级湖流入下级湖,随着水流的搬运,水中的污染物质经南阳湖和独山湖的逐级沉淀净化,到达昭阳湖和微山湖的湖水水质相对较好^[10],在本研究中对沉积物样品 TP、TN 以及对上覆水 TP 的测定也得到了同样的结果.同时水质受人为污染严重的梁济运河、洸府河、洙赵新河、泗河、白马河等入湖河流全部注入南阳湖和独山湖中^[11].因此,4 个湖区呈现出不同程度的营养状态,为调查、研究不同营养状态湖泊沉积物的磷吸附特征提供了天然场所.

2.1 表层沉积物吸附磷动力学

本试验对吸附动力学过程采用一级动力学方程和准二级动力学方程的线性形式进行拟合^[12],公式如下所示.

ln(Q_e - Q) = lnQ_e - k₁t (1)

t/Q = 1/k₂Q_e² + t/Q_e (2)

式中, Q_e 和 Q (mg·kg)分别是平衡吸附量和时间为 t 时的吸附量; k₁ 和 k₂ 分别是一级动力学方程和准二级动力学方程的吸附速率常数.

拟合结果显示南四湖湖区和主要入湖河流河口区表层沉积物吸附动力学过程均符合准二级动力学过程,并且相关系数均接近 1.0.

在 48 h 沉积物对磷的吸附基本都达到了平衡状态,根据沉积物对磷的吸附动力学实验结果,可以得到本研究条件下 18 个沉积物对磷吸附的最大吸附量 Q_{max},即达到吸附平衡时的吸附量^[6],结果见表 1.南四湖湖区沉积物样品的 Q_{max}除 HD 这一采样点外,呈现出较明显的变化趋势,即由南阳湖向微山湖逐级递减.靠近航道这一采样点的沉积物样品的

Q_{max}在整个湖区的调查中是最小的,这可能是因为该点靠近航道,受人为影响较严重,在浅水湖泊中,表层沉积物在外界的干扰下粘土级和粉砂级的颗粒易于发生再悬浮,由此造成该处沉积物粒度组成偏粗,有机质含量少,因此对磷的吸附能力降低. Jin 等^[13]得出相似的结论,粘土级和粉砂级沉积物颗粒的增加使得沉积物具有较大的比表面积,而比表面积是影响 Q_{max}的主要因素之一.沉积物或土壤对磷酸盐的吸附特征已经被予以广泛的研究,结果表明,吸附过程是一个复合动力学过程,通常包含快吸附和慢吸附 2 个阶段^[2, 14].由图 2 可知,南四湖湖区和主要入湖河流河口区表层沉积物对磷的吸附具有相似的变化趋势,基本是在前 10 h 内,沉积物对磷的吸附具有较大的吸附速率,即为快吸附阶段,这与 Lopez 等^[2]和王圣瑞等^[6]的研究结果基本一致.在本研究中,在 10 h 之内,吸附量基本达到或超过 48 h 吸附平衡时吸附总量的 80%,这一数值要高于张斌亮等^[15]的研究结果,此阶段平均吸附速率为 8.60 mg·(kg·h)⁻¹;慢吸附发生在 10 h 后,沉积物对磷酸盐的吸附速率均小于 1.0 mg·(kg·h)⁻¹,平均吸附速率仅为 0.381 mg·(kg·h)⁻¹.在吸附发生的初始阶段,越短的时间间隔中的平均吸附速率越大,本实验中在 0 ~ 0.25 h 内,吸附速率为 141.47 ~ 282.92 mg·(kg·h)⁻¹,在 0 ~ 0.5 h 内,吸附速率为 76.07 ~ 165.48 mg·(kg·h)⁻¹,而 0.25 ~ 0.5 h 内的速率仅为 10.68 ~ 51.09 mg·(kg·h)⁻¹,因此在确定吸附发生的主要时间段时,不能仅凭吸附速率的大小,而应计算在此时间段内的吸附量达到平衡时吸附总量的百分含量.在本实验中,0 ~ 1 h 的吸附量基本都达到 48 h 平衡时吸附总量的 50% ~ 80%,表明南四湖沉积物对磷的吸附作用主要发生在快吸附过程的前 1 h之内.

表 1 南四湖表层沉积物对磷的最大吸附量/mg·kg⁻¹
Table 1 Adsorption capacity on the surface sediments of Nansi Lake/mg·kg⁻¹

参数	NY	NY1	DS	HD	ZY	ZY1	WS	WS1	LJ
Q _{max}	112.76	118.32	117.44	86.74	95.93	96.08	93.91	95.32	91.22
参数	BM	WF	XZ	FX	GF	ZZX	HH	DY	DSH
Q _{max}	98.76	92.08	104.76	104.09	111.39	100.63	102.09	95.26	98.62

2.2 沉积物等温吸附平衡过程

根据式(3)和(4)对沉积物等温吸附实验的数据进行 Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合^[16],由拟合结果可知,南四湖表层沉积物样点,除 ZY 和 WS 两

点外(ZY、WS 两点 Langmuir 拟合 R² 分别为0.973 5和0.973 2, Freundlich 拟合 R² 分别为 0.982 5和0.976 5),其余各点 Langmuir 方程的拟合效果要优于 Freundlich 方程, R² 普遍较好(0.96 ~ 0.99, n = 18),

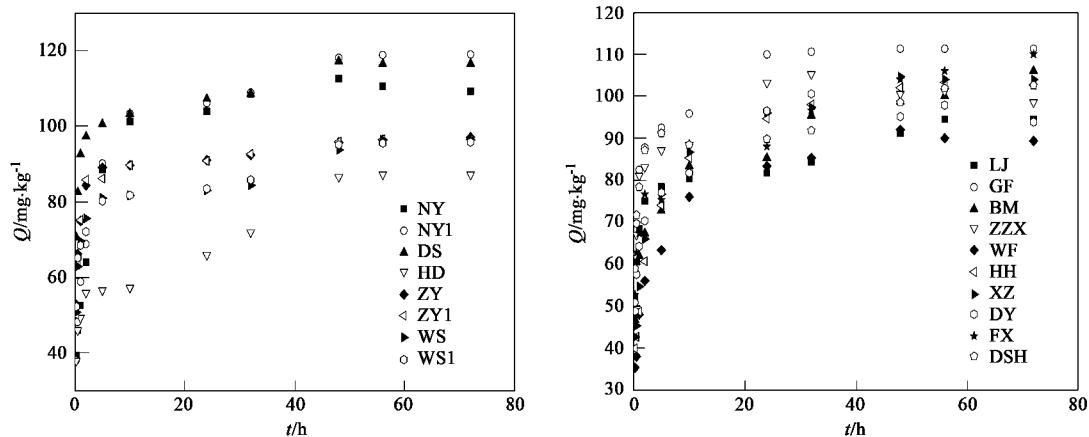


图 2 南四湖表层沉积物对磷酸盐吸附动力学曲线

Fig.2 Phosphate adsorption kinetic curve on the surface sediments of Nansi Lake

说明沉积物对磷的等温吸附基本符合 Langmuir 型单分子层吸附行为. 本试验中的拟合结果与 Jin 等^[13]对不同营养状态的湖泊的研究结果不一致, 对于南四湖中处于不同营养水平的湖泊沉积物的磷吸附试验数据进行的拟合, 其结果均没有明显的差异, 因此, 南四湖整个湖区的沉积物对磷的吸附体现了较好的一致性.

$$Q_e = \frac{Q_0 b c_{eq}}{1 + b c_{eq}} \quad (3)$$

$$Q_e = K c_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

式中, Q_e 为吸附到吸附剂上的量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Q_0 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_{eq} 为磷平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸附系数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; K 为 Freundlich 吸附系数; n 为常数.

在低浓度范围内, 沉积物对磷的吸附可符合线性方程^[17]: $Q = m \times c - \text{NAP}$, 式中 m ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为斜率, 可用来衡量沉积物对磷的吸附效率^[14], c ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为平衡浓度, NAP ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为沉积物本底吸附态磷. 湖泊表层沉积物在低浓度 ($0 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围内磷吸附等温线如图 3 所示.

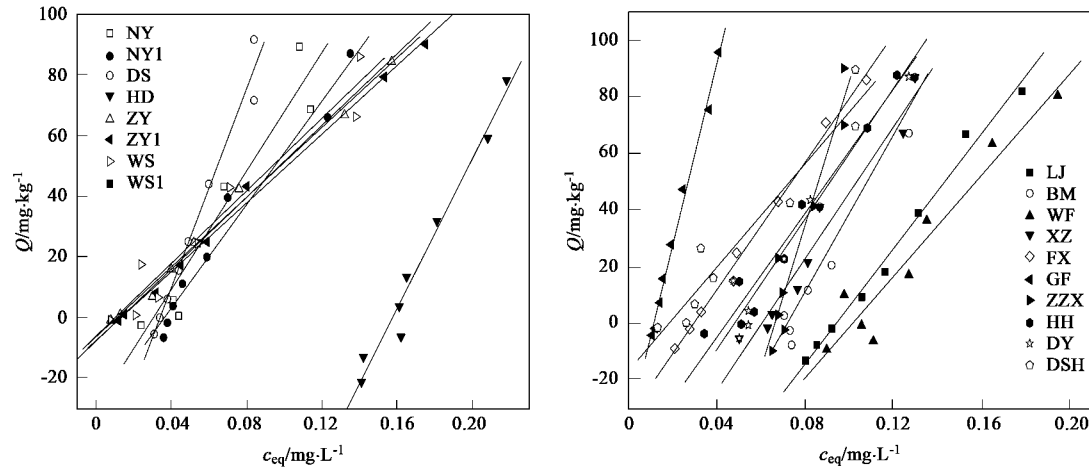


图 3 南四湖表层沉积物对磷等温吸附曲线

Fig.3 Adsorption isotherms of phosphate on the surface sediments of Nansi Lake

本试验中 18 个沉积物均存在解吸行为, 吸附-解吸平衡浓度 (c_{EPC}) 是确定沉积物发生释放或吸附行为时的一个重要因子. 当沉积物对磷的解吸量等于吸附实验中被吸附的磷的量时, 此时溶液中磷平

衡浓度 (c_{eq}) 和沉积物的吸附-解吸平衡浓度相等, 沉积物对磷的表观吸附量为 0; 当 $c_{\text{EPC}} > c_{\text{eq}}$ 时, 沉积物处于本底吸附态磷释放状态; 当 $c_{\text{EPC}} < c_{\text{eq}}$ 时, 沉积物处于吸附状态^[18]. 因此, 沉积物实验中测得的磷吸

附量实际上仅是表观吸附量,真正吸附的磷量还应包括本底吸附态磷的量,因此,王圣瑞等^[6]引入了总吸附磷量的概念,总吸附磷量($TQ_{\max}$)为沉积物本底吸附态磷量和沉积物从溶液中吸附磷量的和,即 $TQ_{\max} = Q_{\max} + \text{NAP}$.本实验中沉积物的磷吸附的特征参数如表 2 所示.

表 2 南四湖沉积物对磷吸附的特征参数
Table 2 Parameters of the adsorption of phosphate on the surface sediments of Nansi Lake

采样点	$m/L \cdot kg^{-1}$	$NAP/mg \cdot kg^{-1}$	$c_{EPC}/mg \cdot L^{-1}$	$TQ_{\max}/mg \cdot kg^{-1}$
NY	978.28	29.90	0.031	142.66
NY1	852.39	30.96	0.036	103.54
DS	1 638.70	55.67	0.034	173.11
HD	1 234.80	194.37	0.157	281.11
ZY	574.79	6.29	0.011	102.22
ZY1	566.41	7.49	0.013	103.57
WS	597.60	6.05	0.010	99.97
WS1	591.66	7.68	0.013	103.00
LJ	1 019.70	95.79	0.094	187.01
BM	1 387.10	99.71	0.072	198.46
WF	897.12	90.90	0.101	182.98
XZ	1 164.70	70.29	0.060	175.05
FX	1 128.40	33.31	0.030	137.40
GF	3 220.70	37.40	0.012	148.79
ZZX	2 539.40	168.39	0.066	269.02
HH	1 097.50	48.80	0.044	150.89
DY	1 155.00	55.41	0.048	150.67
DSH	915.51	16.77	0.018	115.39

由表 2 可知,本研究条件下,表层沉积物的 c_{EPC} 的变化范围为 $0.010 \sim 0.157 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,将各采样点对应的上覆水磷浓度与 c_{EPC} 进行比较可知(如表 3),惠河、复新河、洸府河、大沙河以及 4 个湖区的沉积物样品目前不具有向上覆水释放磷的趋势,但是其它点位的沉积物样品已经会对上覆水体构成威胁.根据文献[1]中的要求,到 2007 年南四湖的输水水质应达到 GB 3838-2002 中Ⅲ类水标准($TP < 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),因此,在外源磷得到控制的条件下,作为内源的沉积物磷释放将对上覆水体的磷浓度起到重要影响^[19].当然,研究中尚须考虑实验室与现场实际情况之间的差异,至于沉积物是发生吸附或是释放磷仍需视现场水文、化学等条件而定.

2.3 相关性分析

将所有采样点沉积物的磷吸附特征参数与其主要化学性质和不同磷形态含量之间进行相关性分析,其相关性特征不明显,这可能是由南四湖独特、复杂的自然环境特征所决定.因此,以下将对湖区 7 个采样点(NY、NY1、DS、ZY、ZY1、WS 和 WS1)的沉积物的磷吸附特征参数与其主要化学性质和不同磷形

态含量之间进行相关性分析,结果如表 4 所示.

表 3 南四湖表层沉积物 c_{EPC} 浓度与上覆水 SRP 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 3 c_{EPC} of the surface sediments and SRP concentrations of overlying water of Nansi Lake/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

采样点	SRP	c_{EPC}
NY	0.075	0.031
NY1	0.078	0.036
DS	0.047	0.034
HD	0.072	0.157
ZY	0.028	0.011
ZY1	0.038	0.013
WS	0.030	0.010
WS1	0.036	0.013
LJ	0.079	0.094
BM	0.056	0.072
WF	0.063	0.101
XZ	0.058	0.060
FX	0.042	0.030
GF	0.057	0.012
ZZX	0.039	0.066
HH	0.062	0.044
DY	0.036	0.048
DSH	0.031	0.018

表 4 南四湖表层沉积物磷吸附特征参数与化学性质参数相关性分析表¹⁾($n = 7$)
Table 4 Coefficients of correlation between the parameters of adsorption of phosphate and the chemical-physical parameters of the surface sediments from Nansi Lake ($n = 7$)

	c_{EPC}	NAP	m	Q_{max}	TQ_{max}	TOC	TP	IP	Ca-P	OP	Ads-P	Fe-P	Al-P	$< 63 \mu\text{m}$	TN
c_{EPC}	1.000	0.897*	0.770	0.997**	0.954*	0.145	0.943*	0.905*	0.887*	0.276	0.993**	-0.485	-0.103	0.637	0.884*
NAP		1.000	0.971**	0.912*	0.988**	0.438	0.768*	0.713	0.684	0.541	0.946*	-0.211	0.210	0.487	0.685
m			1.000	0.792	0.924*	0.512	0.692	0.635	0.605	0.603	0.903*	-0.126	0.310	0.436	0.632
Q_{max}				1.000	0.965**	0.220	0.916*	0.871	0.849	0.349	0.998**	-0.418	-0.070	0.586	0.702
TQ_{max}					1.000	0.369	0.826	0.773	0.747	0.482	0.973*	-0.283	0.118	0.526	0.698
TOC						1.000	-0.183	-0.288	-0.328	0.989*	0.242	0.786	0.443	-0.527	0.532
TP							1.000	0.992**	0.987*	-0.045	0.910*	-0.729	-0.313	0.770	0.603
IP								1.000	0.999**	-0.156	0.859	-0.805	-0.303	0.835	0.648
Ca-P									1.000	-0.198	0.836	-0.829	-0.315	0.849	0.662
OP										1.000	0.372	0.703	0.367	-0.449	0.263
Ads-P											1.000	-0.389	-0.111	0.543	0.892*
Fe-P												1.000	0.344	-0.906	-0.136
Al-P													1.000	0.041	-0.125
$< 63 \mu\text{m}$														1.000	0.792
TN															1.000

1) ** 表示 $p < 0.01$, * 表示 $p < 0.05$

2.3.1 沉积物磷吸附特征与主要化学组成的相关性分析

由表 4 可知,南四湖表层沉积物磷吸附参数与 Ads-P 都具有显著的正相关关系.沉积物 Ads-P 含量与上覆水中的磷含量之间也具有显著的相关性,其与湖泊污染程度相关在 Wang 等^[20]、Zhu 等^[21]对长江中下游的浅水湖泊的研究中也得到了相似的结论,因此沉积物 Ads-P 含量可以作为指南四湖水体污染程度的一项指标.NAP 虽然是磷吸附等温试验中的计算结果,但是主要由沉积物本身的物理化学参数决定,在浅水湖泊中,本底吸附态磷与湖泊的污染程度相关^[6],总的来说,污染程度越高,则本底吸附态磷的含量也就越高.因此,Ads-P 含量与磷的吸附特征参数之间有着必然的联系.

沉积物磷吸附特征参数与 Fe-P 和 Al-P 之间都不具有明显的相关性,这一结果和王圣瑞等^[6]对长江下游浅水湖泊的研究结果不同.这一方面是由于南四湖沉积物中 Fe-P 和 Al-P 的含量相对较低,特别是 Al-P,在调查的沉积物中的平均含量仅为 $1.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在有的沉积物中几乎不可检出,另外,南四湖主要入湖河流及湖区表层沉积物 Eh 为 $-40 \sim -440 \text{ mV}$,为弱还原环境^[11],当 $\text{Eh} < 200 \text{ mV}$ 时,有助于 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转换^[22].另一方面,还是主要由于其自身的特点决定.Fe-P 和 Al-P 在沉积物中是易于被生物利用的磷形态,其易于被利用、被释放的特性决定有许多因素可以影响其分布^[23],特别对于浅水湖泊中的沉积物而言.风力的干扰、浮游植物和挺水

植物的分布、氧化还原电位、pH 值等因素对于 Fe-P 和 Al-P 分布的影响都是决定性的,而风速和浮游植物的分布这些因子在 1 d 之内就会发生显著的变化,并且还可以直接影响表层沉积物中的 Eh,因此 Fe-P 在南四湖沉积物中的分布是不稳定的.

沉积物的吸附-解吸浓度与 TP、IP、Ca-P 和 TN 之间具有较好的相关性,相比较而言, c_{EPC} 与 TP 的相关性最高,其次分别为 IP、Ca-P 和 TN.因此,磷含量高,污染较为严重的污染物吸附磷酸盐时的吸附-解吸平衡质量浓度也较高.这一结果和金相灿等^[24]对湖泊沉积物对磷酸盐的负吸附的研究结果一致.

除上面谈论的相关性以外,沉积物磷吸附特征参数与其他物理化学参数之间的相关性不是十分明显,这可能是由于研究区域本身的地区特点所决定,沉积物对磷的吸附往往是多个因素综合作用的结果^[25],对于南四湖这样一个典型的大型浅水湖泊而言,要想全面对其有所了解,应适当增加布点,并需进一步的工作来验证.

2.3.2 沉积物磷吸附特征参数之间的相关性分析

为了全面了解沉积物对磷的吸附,将磷的吸附特征参数之间的相关性(如表 4)进行分析,所有参数之间的相关性均为正相关. m 是沉积物在低浓度范围内对磷吸附等温试验中的斜率,通常表示吸附效率, m 与最大吸附磷之间没有显著的相关性,但是与总最大吸附磷之间具有显著的正相关性,这进一步说明总最大吸附磷量为 NAP 和 Q_{max} 之和,吸附效率不仅体现的是对外来磷的吸附效率,还应当包

含对本身释放磷的再吸附的效率. 在本研究中沉积物的本底吸附态磷与最大吸附磷量与总最大吸附磷量之间都具有较好的正相关性, 同时最大吸附磷量与总最大吸附磷量之间也有显著的正相关关系, 因此, 在研究沉积物 $TQ_{\max}$ 时, NAP 和 $Q_{\max}$ 起到同样重要的作用(图4).

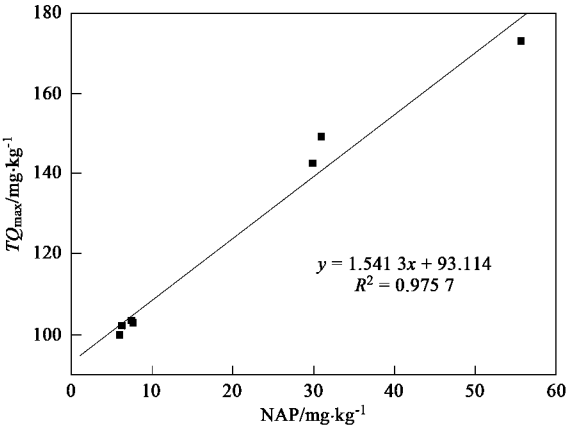


图4 南四湖表层沉积物本底吸附态磷与总最大吸附磷关系
Fig.4 Relationship between the NAP and the $TQ_{\max}$ of phosphate on the surface sediments of Nansi Lake

还应当注意的是沉积物的本底吸附态磷与其吸附-解吸平衡浓度之间具有明显的正相关性(图5), 总的趋势就是, 当上覆水中磷含量相等时, 具有高的本底吸附态磷的沉积物易于向上覆水体释磷, 反之具有较低本底吸附态磷的沉积物易从水中吸附磷.

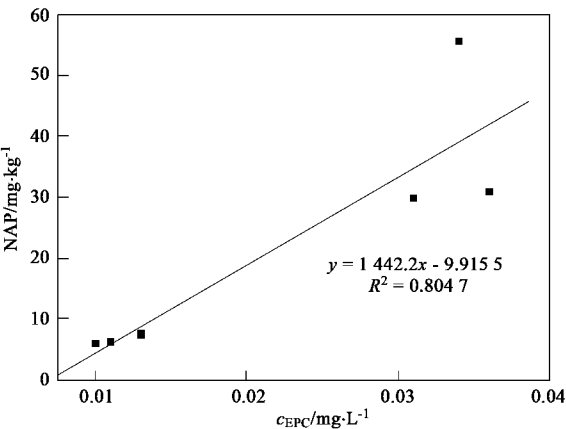


图5 南四湖表层沉积物解吸浓度与本底吸附态磷关系
Fig.5 Relationship between the c_{EPC} and the NAP of phosphate on the surface sediments of Nansi Lake

3 结论

(1)南四湖表层沉积物对磷的吸附动力学均符

合准二级动力学过程, 在 48 h 时对磷的吸附基本都达到平衡状态, 主要的吸附发生在 1 h 内. $Q_{\max}$ 的分布呈现较明显的趋势, 即由南阳湖向微山湖逐级递减.

(2)在本研究条件下, c_{EPC} 的变化范围为 0.010 ~ 0.157 mg·L⁻¹, 惠河、复新河、洸府河、大沙河以及 4 个湖区的沉积物样品目前不具有向上覆水释放磷的趋势, 但具体的实际情况还需进行现场研究来确定.

(3)本研究中沉积物磷吸附特征参数与 Ads-P 都具有显著的正相关关系; c_{EPC} 与 TP、IP、Ca-P 和 TN 之间具有较好的正相关性; m 与 $TQ_{\max}$ 之间有显著的正相关性, m 不仅体现的是对外来磷的吸附效率, 还应当包含对本身释放磷的再吸附的效率; 沉积物的 NAP 与 $Q_{\max}$ 与 $TQ_{\max}$ 之间都具有较好的正相关性, 同时 $Q_{\max}$ 与 $TQ_{\max}$ 之间也有显著的正相关关系; NAP 与其 c_{EPC} 之间有明显的正相关性, 总的趋势为当上覆水中磷含量相等时, 具有高 NAP 的沉积物易向上覆水体释磷, 反之具有较低 NAP 的沉积物易于从水中吸附磷.

参考文献:

[1] 南水北调东线工程山东段水污染防治规划编制组. 南水北调东线工程山东段水污染防治规划[R]. 2002.

[2] Lopez P, Lluch X, Vidal M, *et al.* Adsorption of Phosphorus on Sediments of the Balearic Islands (Spain) Related to Their Composition[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1996, 42: 185-196.

[3] 付强, 尹澄清, 马允. 源头农业区不同类型水塘中水体沉积物磷吸附容量[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 70-76.

[4] 黄清辉, 王子健, 王东红, 等. 太湖表层沉积物磷的吸附容量及其释放风险评估[J]. 湖泊科学, 2004, 16(2): 97-104.

[5] 李敏, 韦鹤平, 王光谦, 等. 长江口、杭州湾水域沉积物对磷吸附行为的研究[J]. 海洋学报, 2004, 26(1): 132-136.

[6] 王圣瑞, 金相灿, 赵海超, 等. 长江中下游浅水湖泊沉积物对磷的吸附特征[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 38-43.

[7] Jugsujinda A, Krairapanona A, Patrick J R W H. Influence of extractable iron, aluminum, and manganese of P sorption in flooded acid sulfate soils[J]. Biology and Fertility of Soils, 1995, 20: 118-124.

[8] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科技出版社, 1978. 145-236.

[9] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. (第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 211-235.

[10] 王晓军, 潘恒健, 杨丽原, 等. 南四湖表层沉积物重金属元素的污染分析[J]. 海洋湖泊通报, 2005, 2: 22-28.

[11] 刘恩峰, 沈吉, 杨丽原, 等. 南四湖及主要入湖河流表层沉积物重金属形态组成及污染研究[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1377-1383.

[12] Tian J R, Zhou P J. Phosphorus fractions of floodplain sediments and phosphorus exchange on the sediment-water interface in the lower reaches of the Han River in China[J]. Biological Engineering, 2007, **30**: 264-270.

[13] Jin X C, Wang S R, Pang Y, *et al.* The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments[J]. Colloids and Surfaces, 2005, **254**: 241-248.

[14] 刘敏,侯立军,许世远,等. 长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征[J]. 地理学报,2002,**57**(4): 397-406.

[15] 张斌亮,张昱,杨敏,等. 长江中下游平原三个湖泊表层沉积物对磷的吸附特征[J]. 环境科学学报,2004, **24**(4): 596-600.

[16] Wang S R, Jin X C, Pang Y, *et al.* The study of the effect of pH on phosphate sorption by different trophic lake sediment[J]. Colloid and Interface Science, 2005, **285**: 448-457.

[17] Stumin W, Morgan J. Aquatic Chemistry[M]. New York: J Wiley and Sons, 1981. 102-123.

[18] Zhou A M, Tang H X, Wang D S. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition [J]. Water Research, 2005, **39**: 1245-1254.

[19] Abrams M M, Jarrell W M. Soil-phosphorus as a potential non-point source for elevated stream phosphorus levels [J]. Journal of Environmental Quality, 1995, **24**: 132-138.

[20] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, *et al.* Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China[J]. Colloids and Surfaces, 2006, **273**: 109-116.

[21] Zhu G W, Qin B Q, Zhang L, *et al.* Geochemical forms of phosphorus in sediments of three large, shallow lakes of China[J]. Pedosphere, 2006, **16**(6): 726-734.

[22] 高丽,杨浩,周健民. 湖泊沉积物中磷释放的研究进展[J]. 土壤,2004,**36**(1): 12-15.

[23] Zhu G W, Qin B Q, Zhang L. Phosphorus forms and bioavailability of lake sediments in the middle and lower reaches of Yangtze River [J]. Science in China: Series D Earth Sciences, 2006, **49**(Supp): 28-37.

[24] 金相灿,王圣瑞,庞燕,等. 湖泊沉积物对磷酸盐的负吸附研究[J]. 生态环境,2004, **13**(4): 493-496.

[25] Wang S R, Jin X C, Bu Q Y, *et al.* Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphoate sorption in different trophic lake sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **128**: 95-105.