

安敏, 文威, 孙淑娟, 等. 2009 pH 和盐度对海河干流表层沉积物吸附解吸磷 (P) 的影响 [J]. 环境科学学报, 29(12): 2616–2622

AN M, WEN W, SUN S J *et al.* 2009 Effects of pH and salinity on phosphorus sorption and desorption in the surface sediments of the mainstream of the Haihe River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(12): 2616–2622

# pH 和盐度对海河干流表层沉积物吸附解吸磷 (P) 的影响

安敏<sup>1</sup>, 文威<sup>1</sup>, 孙淑娟<sup>1,2</sup>, 黄岁樑<sup>1,\*</sup>

1 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 环境科学与工程学院, 南开大学, 天津 300071

2 山东农业大学资源与环境学院, 泰安 271018

收稿日期: 2008-06-21

修回日期: 2009-06-29

录用日期: 2009-10-13

**摘要:** 采用等温吸附解吸方法, 研究大范围 pH (2~12) 和盐度 (2‰~32‰) 对海河表层沉积物吸附解吸磷的影响, 并与分级提取技术得到的海河沉积物中磷形态分布相结合, 进一步探讨磷在沉积物-水界面的迁移转化机理. 结果表明, 钙磷 (Ca-P) 和难溶态磷 (Re-P) 为海河表层沉积物磷的主要形态. 沉积物对磷的吸附符合修正的 Langmuir 吸附等温线 ( $R^2 > 0.90$ ). 海河沉积物 (8 个典型断面) 对磷的理论吸附量较大, 说明在今后上覆水含磷浓度较高的情况下, 沉积物仍能吸附大量的磷污染物. 在海河水磷污染较轻的情况下, 沉积物中的磷将释放并导致水体发生富营养化. pH 对磷的吸附影响呈“U”型, 且随着 pH 增大, 磷的解吸量也增大, 这是由于  $\text{OH}^-$  交换能力的增强所致; 盐度增大, 沉积物对磷的吸附总体呈下降趋势, 但在 10‰~15‰ 之间有反复, 并且随着盐度增大, 磷的解吸量也下降.

**关键词:** 海河干流; 表层沉积物; 磷的形态; 吸附解吸; pH; 盐度

文章编号: 0253-2468 (2009) 12-2616-07

中图分类号: X14

文献标识码: A

## Effects of pH and salinity on phosphorus sorption and desorption in the surface sediments of the mainstream of the Haihe River

AN Min<sup>1</sup>, WEN Wei<sup>1</sup>, SUN Shujuan<sup>1,2</sup>, HUANG Suiliang<sup>1,\*</sup>

1 Numerical Simulation Group for Water Environment Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of Ministry of Education Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control College of Environmental Science and Engineering Nankai University, Tianjin 300071

2 College of Resources and Environment Shandong Agricultural University, Tai'an 271018

Received 21 June 2008

received in revised form 29 June 2009

accepted 13 October 2009

**Abstract** Phosphorus speciation analysis using sequential extracting methods was combined with phosphorus sorption and desorption experiments to understand the effects of pH and salinity on phosphorus sorption and desorption in the surface sediments of the Haihe River. The results showed that Ca-P and Re-P were the two main fractions of P in the surface sediment of the mainstream of the Haihe River. A modified Langmuir isotherm fitted the phosphorus sorption well ( $R^2 > 0.90$ ), and the sorption capacity of sediments from eight locations of Haihe River mainstream were high which indicated that the Haihe River mainstream sediments will be a source of phosphorus in the future. The pH effect on phosphorus sorption from sediments was U-shaped so phosphorus desorption from sediments increased with pH, due to displacement of  $\text{PO}_4^{3-}$  adsorbed on sediment surfaces by  $\text{OH}^-$ . Phosphorus sorption decreased with increasing salinity, and phosphorus desorption decreased with increasing salinity resulting from stronger anion competition.

**Keywords** Haihe River mainstream; surface sediment; phosphorus speciation; sorption and desorption; pH; salinity

### 1 引言 (Introduction)

沉积物中的磷主要以无机磷和有机磷两种形

态存在 (House *et al.*, 2002), 并在沉积物-水体界面存在吸附沉淀和解吸溶解的动态平衡. 随着环境条件的改变, 这种动态交换特性也随之变化 (Zhou

基金项目: 天津市科技支撑计划重点项目 (No. 09ZCGYSF00400); 水利部公益性行业科研专项子课题 (No. 200801135); 国家水体污染控制与治理重大专项 (No. 2009ZX07209-001); 国家自然科学基金 (No. 50479034)

Supported by the NSF of Tianjin (No. 09ZCGYSF00400), the Commonwealth Projects Specific for Scientific Research of the Ministry of Water Conservancy of China (No. 200801135), the National Key-projects of Water Pollution Control and Prevention (No. 2008ZX07209-001) and the National Natural Science Foundation of China (No. 50479034)

作者简介: 安敏 (1982-), 女; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: slhuang@nankai.edu.cn

**Biography:** AN Min (1982-), female; \* Corresponding author, E-mail: slhuang@nankai.edu.cn

et al., 2005; Bubba et al., 2003; Jarvie et al., 2005). pH、盐度和溶解氧等对磷在沉积物-水体界面特性的影响较为显著,特别是 pH,对磷的吸附影响较为复杂.如对太湖沉积物的研究表明, pH对磷吸附的影响为倒“U”型(Zhou et al., 2005),而刘敏等(2002)对长江河口潮滩沉积物的研究结果则为“U”型,其影响机理和沉积物中离子交换以及磷的形态有极大关系. pH减小,则铝结合态磷先释放,部分  $\text{CaCO}_3$ 结合态磷也会释放(徐轶群等, 2003); pH增大,氢氧化铁等氢氧化物和  $\text{CaCO}_3$ 化合物的表面吸附点位增多,磷的吸附量增加;同时,其表面  $\text{OH}^-$ 的离子交换能力逐渐大于  $\text{PO}_4^{3-}$ ,导致上覆水磷浓度较低时,磷的解吸量也在增加. 盐度主要通过阴离子在沉积物吸附点位上的竞争吸附影响磷在沉积物-水的界面特性. 溶解氧主要作用于铁结合态磷,溶解氧降低,铁结合态磷由三价被还原为二价向上覆水释放(House et al., 2000).

海河干流是华北地区的重要河流之一,在天津市的经济发展中具有举足轻重的地位.但由于近年城市化进程加快和工业发展,海河生物多样性下降,多数监测断面水质处于V类和劣V类(刘国华等, 2001),已处于富营养化状态(秦保平等, 1998; 袁倩等, 1998). 沉积物中磷含量与国内水体沉积物相比,也已属较高水平(安敏等, 2007).

目前,对于磷在海河表层沉积物-水体之间的界面交换特性的研究尚未见报道,并且大范围 pH和盐度对沉积物吸附解吸磷的影响的报道也不多见.因此,本文在实验室条件下,研究大范围 pH和盐度对磷的等温吸附解吸特性的影响.同时,结合海河表层沉积物中不同形态磷的丰度分布,探讨磷在海

河沉积物以及水体中的迁移转化机理,以期为进一步治理海河提供参考资料.

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 样品采集区域与预处理

海河干流表层沉积物样品采集区域如图1所示,共8个断面,从西至东(从上游至下游)依次为金刚桥、光华桥、外环河桥、西河闸、二道闸、葛沽镇、中心桥和邓善沽.其中,二道闸以上为淡水(包括二道闸断面),以下为咸水;金刚桥、光华桥和外环河桥位于天津市中心城区,最近几年进行了清淤疏浚;外环河到二道闸属城郊过渡地带;二道闸以下流经东丽区、津南区与塘沽区,现已成为现代化的港口物流、贸易、加工经济区.

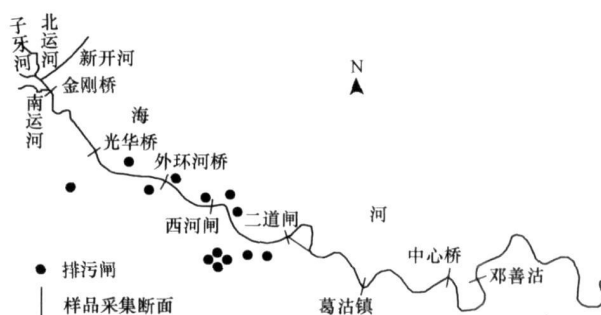


图1 海河干流表层沉积物的断面分布示意图

Fig 1 Sampling locations of surface sediment in the Haihe River

采样时间为2005年10月.采用深水表层沉积物采样器,在各断面中间采集表层沉积物.样品装入密封塑料袋中,运回实验室后风干,研磨,并过60目筛(0.246mm),置于50mL广口瓶中,4℃保存待分析.沉积物理化性质如表1所示.

表1 海河表层沉积物的部分理化性质测定结果

Table 1 Physicochemical characteristics of surface sediments in the main stream of the Haihe River

断面	各粒径物质占沉积物质量百分比					总磷 (TP)		总铁 (TFe)	
	细砂	极细砂	粉粒	粉粒、粘粒混合物	OM	含量 / ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	质量分数	含量 / ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	质量分数
金刚桥	35.53%	19.80%	26.97%	15.45%	7.18%	78.99	0.24%	715.30	4.00%
光华桥	22.19%	18.89%	31.97%	24.04%	3.77%	34.66	0.11%	612.70	3.43%
外环河桥	41.02%	23.54%	21.12%	13.11%	4.57%	51.30	0.16%	719.91	4.03%
西河闸	34.68%	19.46%	18.30%	24.66%	5.89%	40.33	0.13%	684.02	3.83%
二道闸	41.84%	20.41%	17.52%	18.54%	6.22%	37.56	0.12%	595.67	3.34%
葛沽镇	43.85%	20.77%	19.81%	13.46%	5.73%	31.59	0.10%	705.11	3.95%
中心桥	38.27%	20.08%	18.60%	20.93%	5.63%	29.00	0.09%	612.69	3.43%
邓善沽	45.42%	22.89%	12.50%	16.20%	8.79%	58.20	0.18%	675.81	3.78%

注:细砂粒径为0.147~0.246mm;极细砂粒径为0.074~0.147mm;粉粒粒径为0.0385~0.074mm;粉粒、粘粒混合物粒径<0.0385mm;OM为有机质含量;质量分数分别为TP、TFe占沉积物的百分含量.

## 2.2 实验方法

2.2.1 沉积物磷的形态研究 本实验磷的测定方法采用钼蓝法(国家环境保护总局, 2002). 磷的分级实验在总结欧洲标准测试委员会 SMT 法(Standard Measurement and Test)及相关研究方法(孟凡德, 2005; Reitzel *et al.*, 2005)的基础上, 采用

五步提取法, 具体步骤详述如图 2 所示. 各断面的总磷含量减去  $Ex-P$ 、 $Fe-P$ 、 $Ca-P$  和  $Hu-P$  4 种形态磷含量得到难溶态磷 ( $Re-P$ ). 该试验均为 3 个平行样, 计算结果为 3 个平行样的算术平均值. 其中,  $Ex-P$ 、 $Fe-P$ 、 $Ca-P$  和  $Hu-P$  为无机磷 (Mcdowell *et al.*, 2003), 剩余为有机磷.

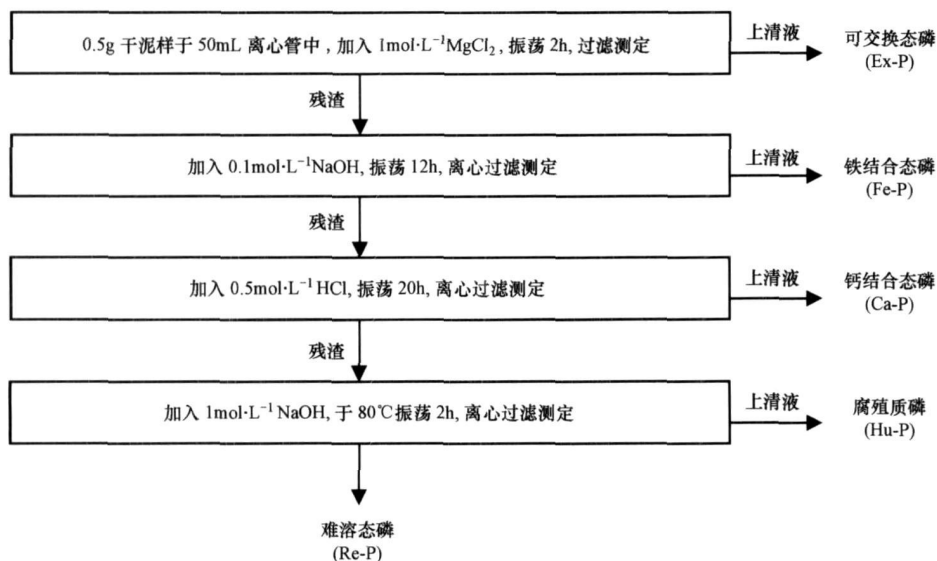


图 2 海河表层沉积物中不同形态磷的提取方法

Fig 2 Sequential extraction methods for phosphorus speciation of surface sediments in the Haihe River

2.2.2 吸附等温线过程 室温下, 称取一系列 0.5g 过 60 目筛 ( $< 0.246\text{mm}$ ) 的风干泥样于 100mL 磨口锥形瓶中, 加入含 1, 3, 5, 8, 10, 12, 15  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 P 计) 的 50mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液, 于恒温振荡器上振荡 12h 将上清液在  $3000 \cdot \text{min}^{-1}$  离心 10min 并过  $0.45\mu\text{m}$  滤膜, 稀释适当倍数后测定含磷量. 由吸附前后磷酸盐的浓度差计算吸附量, 同时做空白实验. 每个样品均重复测定 1 次, 实验结果为两个平行样的算术平均值.

2.2.3 磷解吸实验的测定 取 0.5g 过 60 目筛 ( $< 0.246\text{mm}$ ) 的风干泥样于 100mL 磨口锥形瓶中, 加入 50mL 去离子水, 振荡 14h 样品处理与测定方法与吸附实验相同. 每个样品均重复测定 1 次, 实验结果为两个平行样的算术平均值.

2.2.4 pH、盐度对沉积物等温吸附解吸磷的影响 选择断面为金刚桥与中心桥, 即二道闸之上与之下的两个断面, 代表海河干流沉积物.

pH 对沉积物吸附磷的影响 取 0.5g 过 60 目筛 ( $< 0.246\text{mm}$ ) 的风干泥样于 100mL 磨口锥形瓶中, 加入含  $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 P 计) 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液 50mL, 并采用 KOH 与

HCl 溶液调节 pH 值在 2~12 之间, 之后于恒温振荡器上振荡 14h 取出后将上清液离心过滤, 测定其吸附前后的磷酸盐浓度差, 计算吸附量.

pH 对沉积物解吸磷的影响: 取 0.5g 过 60 目筛 ( $< 0.246\text{mm}$ ) 的风干泥样于 100mL 磨口锥形瓶中, 加入 50mL 去离子水和一定浓度的 KOH 与 HCl 溶液, 调节 pH 值在 2~12 之间, 之后实验操作同 pH 对沉积物解吸磷的影响. 测定上清液中磷酸盐浓度, 计算解吸量.

盐度对沉积物等温吸附解吸磷的影响: 与 pH 的影响试验不同的是, 溶液中加入不同浓度的 KCl 溶液调节混合物盐度为 2‰~32‰ 的指定值, 其余操作步骤与 pH 实验相同.

## 2.3 数据处理

吸附等温线采用修正的 Langmuir 等温线 (式 (1)) 和修正的 Freundlich 等温线 (式 (2)) 拟合. 本文涉及的曲线生成、参数拟合皆采用 Origin 7.0 软件, ANOVA 分析采用 SPSS11.0 软件.

$$X = \frac{kbc}{1 + kc} - X_0 \quad (1)$$

$$X = Kc^n - X_0 \quad (2)$$

式中,  $X$  为沉积物的吸附磷量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $k$  为与沉积物表面能有关的常数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $c$  为吸附达到平衡时上清液中的磷酸盐浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $b$  为沉积物对磷的最大吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $X_0$  为沉积物的本底可交换态磷 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 由模型计算确定;  $K$  和  $n$  为两常数.

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 沉积物中磷的形态分布

各断面沉积物磷的形态分布如图 3 所示, 无机磷的比例如表 2 示. 从表 2 可以看出, 光华桥、西河

表 2 各断面沉积物无机磷占总磷的比例

Table 2 Proportion of inorganic phosphorus in surface sediments at eight sites

断面	无机磷比例
金刚桥	49.30%
光华桥	81.30%
外环河	37.60%
西河闸	74.00%
二道闸	62.20%
葛沽镇	75.10%
中心桥	59.30%
邓善沽	35.72%

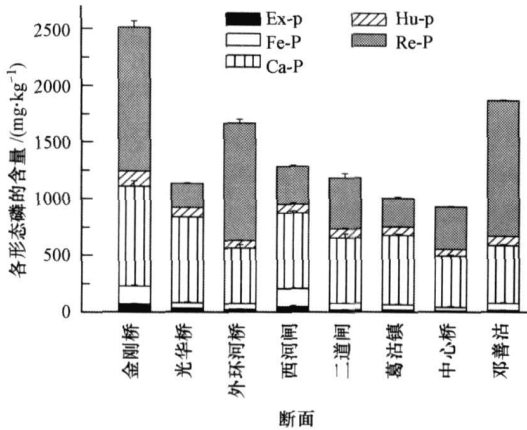


图 3 海河表层沉积物中不同形态磷的丰度分布

Fig. 3 Distribution of phosphorus species in surface sediments of the mainstream of the Haihe River

表 3 修正的 Langmuir 等温线和修正的 Freundlich 等温线对沉积物吸附磷的等温线过程拟合参数及结果

Table 3 Fitted results and coefficients of modified Langmuir isotherm and Freundlich isotherm for phosphorus sorption of surface sediments at eight cross-sections

断面	修正 Langmuir 等温线							修正 Freundlich 等温线						
	$b$ $/( \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} )$	S.E.	$k$ $/( \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} )$	S.E.	$X_0$	S.E.	$R^2$	$K$	S.E.	$n$	S.E.	$X_0$	S.E.	$R^2$
金刚桥	1225	136	1.03	0.37	58	51	0.97	566	126	0.50	0.13	75	99	0.93
光华桥	496	70	4.99	2.45	37	58	0.91	330	121	0.21	0.10	37	106	0.76
外环河	1007	79	1.89	0.58	24	41	0.98	601	175	0.31	0.11	96	139	0.88
西河闸	1875	350	0.14	0.04	26	17	1.00	253	28	0.71	0.06	46	22	0.99
二道闸	1358	156	0.45	0.14	1.05	28	0.98	414	26	0.57	0.04	18	19	1.00
葛沽镇	1116	129	2.21	1.05	55	85	0.93	697	228	0.30	0.12	113	193	0.80
中心桥	937	53	1.27	0.32	1.00	29	0.99	449	91	0.35	0.07	53	72	0.96
邓善沽	1191	95	2.38	0.80	39	60	0.97	768	208	0.31	0.11	113	172	0.86

注: S.E. 为标准误差.

闸、二道闸、葛沽镇与中心桥的无机磷含量占总磷含量的一半以上, 其余断面则为有机磷含量较高. 金刚桥和邓善沽沉积物中有机质含量较高, 可能这是两断面有机磷含量高的原因.

从形态分布上看 (图 3),  $\text{Ca-P}$  与  $\text{Re-P}$  为海河表层沉积物中磷的主要形态,  $\text{Ex-P}$  含量最小, 说明海河沉积物磷的污染历史较长. 这和长江口岸带 (候立军等, 2001) 与太湖湖区 (张路等, 2004) 沉积物中磷的丰度分布相似. 各断面沉积物的磷的形态分布差异较大 ( $\text{ANOVA}, p < 0.01$ ). 金刚桥、外环河桥与邓善沽沉积物的  $\text{Re-P}$  含量较高, 分别为  $1272.18$ 、 $1036.3$ 、 $1196.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 其余 5 个断面沉积物的  $\text{Ca-P}$  含量最高.  $\text{Ex-P}$  和  $\text{Fe-P}$  在金刚桥和西河闸的含量最高,  $\text{Ex-P}$  分别为  $68.2$  和  $45.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{Fe-P}$  分别为  $157.2$  和  $158.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .  $\text{Hu-P}$  的含量范围为  $59.4 \sim 132.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 3.2 沉积物对磷的等温吸附过程

图 4 和表 3 为各断面表层沉积物对磷的吸附等

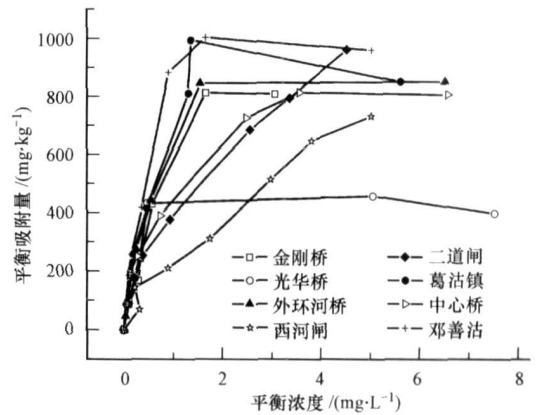


图 4 海河沉积物对磷的吸附等温线过程

Fig. 4 Phosphorus sorption isotherms on surface sediments from the mainstream of the Haihe River

温线实验以及参数拟合结果. 结果显示, 修正的 Langmuir 等温线对吸附等温线的拟合结果最好 ( $R^2 > 0.90$ ), 这和其他研究者 (Bubba *et al.*, 2003) 对磷的吸附特性研究结果一致. 各断面沉积物对磷的理论吸附量都较高, 其大小顺序为西河闸 > 二道闸 > 金刚桥 > 邓善沽 > 葛沽镇 > 外环河桥 > 中心桥 > 光华桥. 理论最大吸附量可能和沉积物对磷的实际最大吸附量有所偏差, 由于实验室条件下, 泥水基本完全混合, 而这点在实际情况下不太可能达到, 并且本试验基本不考虑季节变化、生物作用以及矿化作用等. 但也说明, 在上覆水浓度较高时, 沉积物仍为磷污染物的“汇”. 关于海河表层沉积物对磷的吸附特性将于另文详述.

### 3.3 磷的解吸结果

沉积物对磷的解吸结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 各断面沉积物解吸得到的磷酸盐浓度范围为  $0.045 \sim 0.360 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 仍能达到水体发生富营养化磷浓度标准. 西河闸的解吸磷浓度最高, 这和西河闸沉积物的 Ex-P 和 Fe-P 比例较高有关. 同时也反映出海河表层沉积物在上覆水含磷浓度足够小时, 沉积物的“内源”污染不容忽视.

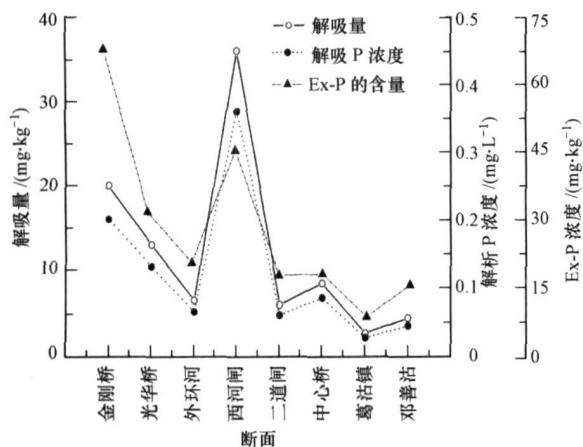


图 5 海河表层沉积物对磷的解吸结果以及和 Ex-P 的比较

Fig 5 Phosphorus desorption and the comparison with Ex-P for surface sediments in the main stream of the Haihe River

### 3.4 pH、盐度对沉积物等温吸附解吸磷的影响

3.4.1 pH 的影响 研究认为 (Zhou *et al.*, 2005), P 在沉积物中主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在, pH 主要通过影响沉积物中磷的形态、离子交换和竞争沉积物表面吸附点位等影响磷在沉积物-上覆水的界面特性. 在没有其它因素影响的情况下, 湖水 pH 为 7 左右时底泥磷的释放最小, 因为此时磷以  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形态存在, 最易被吸收. 降低 pH, 磷酸盐以溶解为主, 铝磷最先释放; 升高 pH, 以离子交换为主, 即  $\text{OH}^-$  与被束缚的磷酸盐阴离子产生竞争, 使磷的释放增强.

pH 对海河沉积物吸附和解吸磷的影响如图 6 所示. 从图 6a 可以看出, 在 pH 为 9 左右时, 磷吸附量最小, 大于或小于 9 时, 磷吸附量增加. 类似结论在刘敏等 (2002) 对长江口潮滩沉积物的研究中亦有报道, 但也有与本文相矛盾的结论, 如 Zhou 等 (2005) 对太湖沉积物的研究结果显示, pH 对吸附的影响呈倒“U”型. 说明 pH 对沉积物吸附 P 的影响机理非常复杂, 随着 pH 变化, 磷的存在状态可能发生变化, 或者由于海河沉积物中含有较多的钙结合态磷, 随着 pH 的增大, 这部分磷会络合或吸附部分活性磷 (徐轶群等, 2003). 对沉积物解吸 P 的影响基本为“U”型 (图 6b), 这与大多数研究者 (金相灿, 1992) 的结论一致. 这是由于 pH 增大,  $\text{OH}^-$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  竞争吸附于沉积物的活性电位上, 并且 pH 越大,  $\text{OH}^-$  的竞争能力愈强, 故  $\text{PO}_4^{3-}$  被释放出.

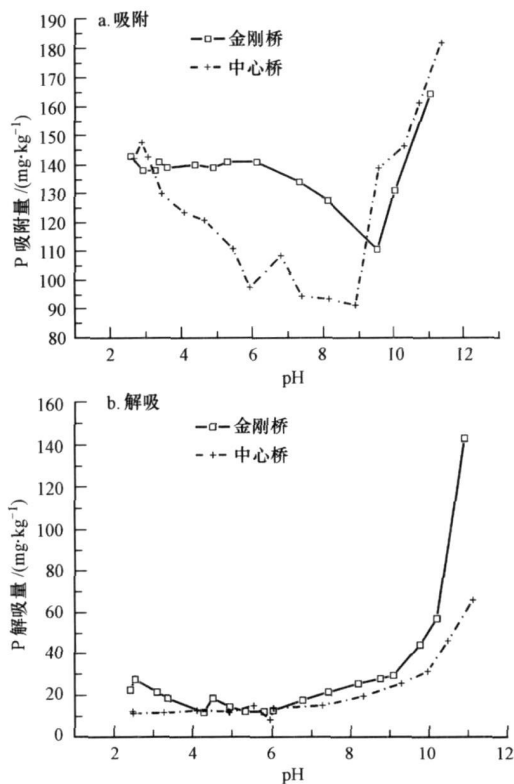


图 6 pH 对金刚桥和中心桥沉积物吸附和解吸磷的影响

Fig 6 pH effects on phosphorus sorption and desorption of surface sediments at Jingang Bridge and Zhong Xinqiao sites

3.4.2 盐度的影响 由于盐度为海河干流的一大

重要特点.以二道闸为界,其上游为淡水,下游为海水,并且在下游盐度一般为 25‰~32‰之间,故盐度对海河干流沉积物吸附解吸磷影响较显著(图7).总体上,盐度对沉积物吸附P的影响为随着盐度增加,吸附量逐渐降低(图7a).但在中间出现反复,可能在盐度为 10‰~15‰的高盐度区,沉积物中的活性铁、活性铝、有机质等与磷发生聚合,随着盐度继续增大,絮凝体表面的吸附电位达到饱和,故而吸附量下降(Forsgren *et al.*, 1996).类似的结果在其他研究中也有报道(Millem *et al.*, 2001; 胡志弢等, 2004).

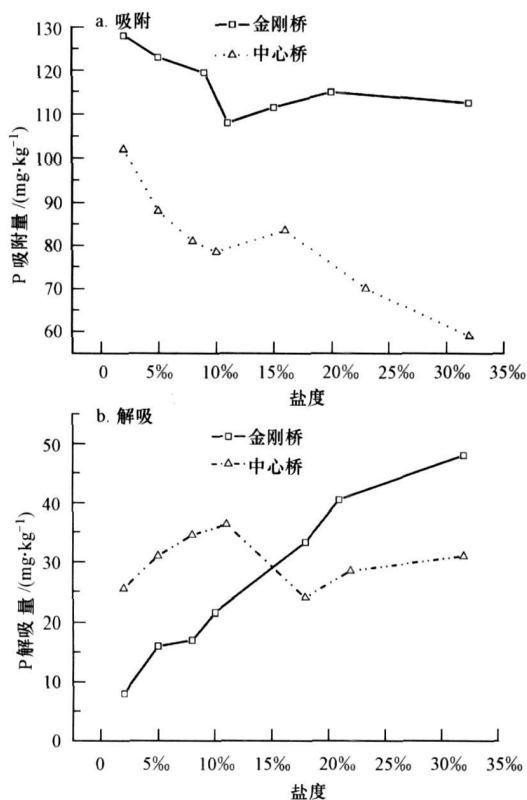


图7 盐度对金刚桥和中心桥沉积物吸附和解吸的影响

Fig 7 Salinity effects on phosphorus sorption and desorption of surface sediments at Jingang Bridge and Zhong Xinqiao sites

盐度对磷解吸的影响在金刚桥和中心桥两断面差别较大(图7b).在金刚桥,随着盐度增大,沉积物对磷的解吸也增大.说明阴离子竞争为磷解吸的主要作用,即随着盐度增大,阴离子吸附于沉积物表面吸附点位的竞争能力大于  $PO_4^{3-}$ ;中心桥沉积物的结果在 15‰~20‰之间出现反复,并且在盐度大于 20‰后,解吸量基本保持不变.这可能由于中心桥一直处于高盐度区有关,实验过程中,随着加入盐度的继续升高,解吸量达到稳定.但 pH 和盐度对

沉积物吸附解吸磷的具体影响机理仍需进一步研究.

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 海河沉积物中磷的形态中主要为  $Ca-P$  和  $Fe-P$ , 海河沉积物中磷污染历史较长.

2) 沉积物对磷的吸附符合修正的 Langmuir 等温线 ( $R^2 > 0.90$ ). 8 个断面沉积物对磷的理论吸附量较大,在上覆水含磷浓度较高时,沉积物仍能吸附磷污染物.在上覆水不含磷或磷的浓度较小时,沉积物的解吸磷量仍足以维持水体富营养化需求,特别在西河闸,由于  $Ex-P$  和  $Fe-P$  含量较高,解吸磷量也比较高.

3) pH 对沉积物吸附磷的影响呈“U”型,对沉积物解吸磷影响为随着 pH 增大,  $OH^-$  离子竞争力增强,  $PO_4^{3-}$  释放量增高.

4) 盐度对沉积物吸附磷的影响,随着盐度升高,磷的吸附量总体呈下降趋势,但在 10‰~15‰ 出现反复.对解吸磷的影响结果表明,阴离子的竞争在磷的解吸过程中优势明显.即随着盐度增高,阴离子浓度增大,  $PO_4^{3-}$  竞争能力减小,导致沉积物中磷释放.

责任作者简介:黄岁樑(1964—),教授(博士),博导.主要研究方向是水体环境学与水环境模拟、计算环境流体力学和图像处理、环境泥沙学和泥沙运动等.

#### 参考文献 (References):

- 安敏,黄岁樑. 2007. 海河干流表层沉积物总磷、总铁与有机质的含量及相关性分析 [J]. 环境科学研究, 20(3): 63—67
- An M, Huang S L. 2007. Distribution and correlation between total content of phosphorus, iron and organic matter of surface sediment in Haihe River mainstream [J]. Research of Environmental Sciences, 20(3): 63—67 (in Chinese)
- Bubba M D, Arias C A. 2003. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in surface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm [J]. Water Research, 37: 3390—3400
- Forsgren G, Jansson M, Nilsson P. 1996. Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 43: 259—268
- 国家环境保护总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 208—268
- State Environmental Protection Administration of China. 2002. Monitor and Analysis Methods for Water and Wastewater (4th Edition) [M]. Beijing: Chinese Environmental Science Press, 208—286 (in Chinese)

- House W A, Denison F H. 2000. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments [ J ]. *Water Research* 34 (4): 1187—1200
- 侯立军, 刘敏, 许世远, 等. 2001 长江口岸带柱状沉积物中磷的存在形态及其环境意义 [ J ]. *海洋环境科学*, 20(2): 7—12
- Hou L J, Liu M, Xu S Y, *et al*. 2001. Species of phosphorus in core sediments from the Changjiang Estuary and its environmental significance [ J ]. *Marine Environmental Science* 20(2): 7—12 ( in Chinese)
- House W A, Denison Frank H. 2002. Total phosphorus content of rivers sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations [ J ]. *The Science of the Total Environment* 282—283: 341—351
- 胡智强, 孙红文, 谭媛. 2004 湖泊沉积物对 N 和 P 的吸附特性及影响因素的研究 [ J ]. *农业环境科学学报*, 23(6): 1212—1216
- Hu Z T, Sun H W, Tan Y. 2004. Adsorptive characteristic of nutrient elements and influential factors in Taihu Lake sediment [ J ]. *Journal of Agro-Environment Science* 23(6): 1212—1216 ( in Chinese)
- 金相灿. 1992. 沉积物污染化学 [ M ]. 北京: 中国环境科学出版社. 101—107
- Jin X C. 1992. Sediments Pollution Chemistry [ M ]. China Environmental Science Press 101—107 ( in Chinese)
- Jarvie H P, Jrgens M D, Williams R J. 2005. Role of bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two major eutrophic UK river basins: The Hampshire Avon and Herefordshire Wye [ J ]. *Journal of Hydrology* 304: 51—74
- 刘国华, 傅伯杰, 杨平. 2001. 海河水环境质量及污染物入海通量 [ J ]. *环境科学*, 22(4): 46—50
- Liu G H, Fu B J, Yang P. 2001. Quality of aquatic environment at Haihe River and the pollutant fluxes flowing into sea [ J ]. *Environmental Science*, 22(4): 46—50 ( in Chinese)
- 刘敏, 侯立军, 许世远, 等. 2002 长江和口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征 [ J ]. *地理学报*, 57(4): 397—406
- Liu M, Hou L J, Xu S Y, *et al*. 2002. Phosphate adsorption characteristics of tidal flat surface sediments and its environmental effect from the Yangtze Estuary [ J ]. *Acta Geographica Sinica* 57(4): 397—406 ( in Chinese)
- Millero F, Huang F, Zhu X R, *et al*. 2001. Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater [ J ]. *Aquatic Geochemistry* 7(1): 33—56
- McDowell R W, Sharpley A N, Folmar G. 2003. Modification of phosphorus export from an eastern USA catchment by fluvial sediment and phosphorus inputs [ J ]. *Agriculture Ecosystems and Environment* 99: 187—199
- 孟凡德. 2005 长江中下游湖泊沉积物理化性质与磷及其形态的关系研究 [ D ]. 北京: 首都师范大学. 39—42
- Meng F D. 2005. Physicochemical properties and fractions of phosphorus in sediment of lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River [ D ]. Beijing: Capital Normal University. 39—42 ( in Chinese)
- 秦保平, 翟德华, 袁倩, 等. 1998. 海河水生生态系统研究 [ J ]. *城市环境与生态*, 11(1): 48—51
- Qin B P, Zhai D H, Yuan Q, *et al*. 1998. Study on the aquatic ecosystem of Haihe River [ J ]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 11(1): 48—51 ( in Chinese)
- Reitzel K, Hansen J. 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment [ J ]. *Environ Sci Technol* 39(4): 4134—4140
- 徐轶群, 熊慧欣, 赵秀兰. 2003. 底泥磷的吸附与释放研究进展 [ J ]. *重庆环境科学*, 25(11): 147—149
- Xu Y Q, Xiong H X, Zhao X L. 2003. Review of phosphorus adsorption and release in sediments [ J ]. *Chongqing Environmental Science*, 25(11): 147—149 ( in Chinese)
- 袁倩, 林坚, 袁秀文, 等. 1998. 天津市汛期排水对海河的污染 [ J ]. *城市环境与城市生态*, 11(增刊): 23—25
- Yuan Q, Lin J, Yuan X W, *et al*. 1998. Study on the Haihe River pollution caused by waste water discharge in the flooding season [ J ]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 11( suppl ): 23—25 ( in Chinese)
- 张路, 范成新, 池俏俏, 等. 2004. 太湖及其主要入湖河流沉积磷形态分布研究 [ J ]. *地球化学*, 33(4): 423—431
- Zhang L, Fan C X, Chi Q Q, *et al*. 2004. Phosphorus species distribution of sediments in Lake Taihu and its main inflow rivers [ J ]. *Geochimica* 33(4): 423—431 ( in Chinese)
- Zhou A M, Tang H X, Wang D S. 2005. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition [ J ]. *Water Research*, 39: 1245—1254