

农业源头沟渠沉积物氮磷吸附特性研究

翟丽华¹, 刘鸿亮², 席北斗², 徐红灯³

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 3. 北京化工大学环境工程系, 北京 100029)

摘要:通过吸附实验,研究了杭嘉湖流域某源头沟渠中沉积物对氨氮和磷酸盐的吸附动力学及吸附等温线特征,以揭示氮、磷迁移转化机制。结果表明,沉积物对氨氮和磷酸盐的吸附是一个复合动力学过程,包括快速吸附和慢速吸附2个阶段,主要吸附过程发生在0~5 h之内,吸附率在0~1 h较大,氨氮最大吸附速率为 $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,磷酸盐最大吸附速率为 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。实验浓度范围内(氨氮 $0 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,磷酸盐 $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)沟渠沉积物对氨氮和磷酸盐的吸附等温线均呈良好线性变化。沉积物中固定态氨氮含量为 $9.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,沉积物对磷的吸附-解吸平衡质量浓度为 $0.046 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与同流域内湖泊河流相比均较低。说明氮、磷在农田沟渠中的迁移转化较快,与河流湖泊相比,氮、磷并未大量累积在沉积物中。

关键词:沟渠沉积物;氨氮;磷酸盐;吸附

中图分类号:X502 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2008)04-1359-05

Property of Nitrogen and Phosphate Adsorption on Sediments in Headwater Ditches

ZHAI Li-hua¹, LIU Hong-liang², XI Bei-dou², XU Hong-deng³

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Department of Environmental Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Agriculture non-point pollution is attracting increasing interests. Interests are focused on the excess nutrient such as nitrogen (N) and phosphorus (P) which can lead to eutrophication. As the main connecting part between fields and lake or river, agricultural ditch system plays an important role in the retention of N and P. During the transportation and transformation in ditch system, N and P can be held up by some ways such as adsorption, nitrification, denitrification and emergent uptake. Adsorption is one of the important retention factors. Static adsorption experiments were performed to investigate the adsorption kinetic and isotherm characteristics of ammonia nitrogen and phosphate on ditch sediments. The results help to explain the mechanism of transportation and transformation of N and P as to control the loss N and P. The results showed that the adsorption included two phases: fast and slow adsorption. The adsorption on sediment mainly occurred within 0~5 h and the maximum adsorption rates of ammonia nitrogen and phosphate on ditch sediment were $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectively. The adsorption isotherms of ammonia nitrogen and phosphate fitted well with linear relation. The content of immobile ammonium in the sediment was $9.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The adsorption-desorption equilibrium concentration of phosphate was $0.046 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. According to above results, N and P did not accumulate much in ditches as that in other waters.

Keywords: ditch sediment; ammonium; phosphate; adsorption

氮和磷是决定水体发生富营养化的主要限制性因素^[1],农业面源已成为水体氮、磷的重要污染源。大量营养物质从农田流失,并随地表排水汇入水体,对水质造成污染。沟渠系统是面源污染物向水体运移的

主要通道,沟渠系统截留的流失养分占流域总输出的60%~90%^[2],其中,沟渠沉积物对污染物的吸附作用很大程度上控制着其分布状况,是影响污染物在整个系统内迁移转化的一个重要过程。氮、磷在沉积物界面上的吸附作用是影响其在上覆水中浓度、迁移、转化和生物可利用性的重要过程^[3]。吸附等温线、吸附动力学以及吸附热力学参数是用来探讨磷在沉积物上吸附行为的重要内容^[4]。

目前,国内外有关面源污染物在海洋、湖泊及河

收稿日期:2008-03-31

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB410800-07),(2005CB724203),(2002CB412302)

作者简介:翟丽华(1977—),女,河南安阳人,博士研究生。

E-mail: dilh03@mails.tsinghua.edu.cn

流中的吸附作用研究较多^[5-11],但对沟渠沉积物对污染物的吸附报道却较少。氨氮和磷酸盐是农田流失氮、磷的主要形式,本实验选择长江中下游地区某农场中沟渠系统为研究对象,分析了沟渠沉积物对氨氮和磷酸盐的吸附动力学及吸附等温线特性,以期氨氮和磷酸盐在沟渠中的迁移转化机制和控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

在浙江嘉兴某农场的沟渠内采样,该农场位于杭嘉湖平原地区,农场内沟渠总长超过 2 000 m,包括农渠、斗渠、支渠和干渠(图 1)。其中,干渠总长约 500~600 m。本次实验所取沉积物样品来自干渠,采自表层 0~5 cm。沿渠共设 5 个采样点,平均分布于整个干渠。前期实验对采样点沉积物分别测定,测定结果相对误差<5%,因此,本次实验将 5 个样品混匀后用于测定;沉积物样品分析之前进行冷冻保存。

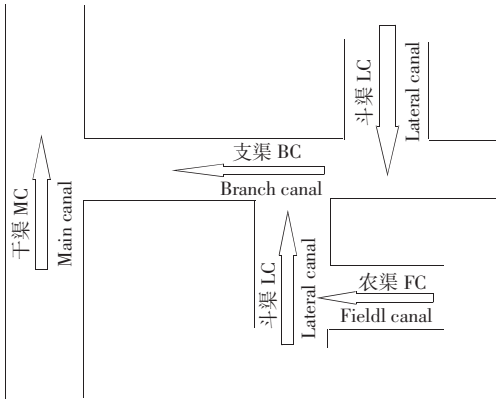


图 1 沟渠类型示意图

Figure 1 Skeptic map of ditch system

将沉积物置于背光、通风处阴干,并研磨备用。沉积物的主要理化性质见表 1。本文所用化学药品均为分析纯,直接用蒸馏水配制所需浓度的溶液。

表 1 沟渠沉积物理化性质

Table 1 Characteristics of the ditch sediment

pH	总氮/ g·kg ⁻¹	总磷/ g·kg ⁻¹	有机质/ %	颗粒组成/%		
				2~0.02 mm	0.02~0.002 mm	<0.002 mm
6.6	22.58	4.48	3.5	10	55.6	34.4

1.2 实验仪器

HZQ2F160 全温振荡培养箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司制造);UV-2100 分光光度计(上海

尤尼柯仪器有限公司)。TDL-5 型低速台式大容量离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.3 氨氮与磷酸盐吸附动力学实验

分别称取 15 g 沉积物干样,置于一系列 250 mL 三角瓶中,并加入 200 mL 标准溶液配制的氨氮(45 mg·L⁻¹)和磷酸盐(20 mg·L⁻¹)实验水样,在室温(23℃~25℃)下恒温振荡,每隔一定时间取一个三角瓶,将样品先以 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,再用 0.45 μm 的膜过滤上清液,采用标准方法测定氨氮和磷酸盐含量。根据吸附前后的浓度差计算氮、磷吸附量。该实验在相同的条件下作 3 个平行,样品相对偏差<5%。

1.4 氨氮与磷酸盐吸附等温线实验

称取一系列 5 g 沉积物干样,分别置于 250 mL 三角瓶中,加入 200 mL 标准溶液配制的氨氮溶液(浓度范围为 0~50 mg·L⁻¹);称取一系列 15 g 沉积物干样,分别置于 250 mL 三角瓶中,加入 200 mL 标准溶液配制的磷酸盐溶液(浓度范围为 0~20 mg·L⁻¹)。在室温(23~25℃)下振荡至吸附平衡之后,将样品先以 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,再用 0.45 μm 的膜过滤上清液。采用标准方法测定氨氮和磷酸盐含量,得到水体中氨氮和磷酸盐的吸附平衡浓度,按吸附前后的浓度差计算吸附量。上述实验每一浓度下均做 3 个平行样品,样品相对偏差<5%。

1.5 分析测定方法

沉积物的粒径分析采用激光粒度分析仪(Malvern Co.,UK)。该仪器分析范围为 0.02~2 000 μm,激光波长 750 nm,精度≤1%。沉积物样品分析采用国家标准方法,其中,沉积物有机质采用重铬酸钾法,总氮采用开氏消煮法;总磷采用酸溶-钼锑抗比色法。水样参照《水和废水监测分析方法》分析氨氮、磷酸盐含量:水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进行测定,氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;磷酸盐用钼锑抗分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学实验

2.1.1 氨氮的吸附动力学过程

沟渠沉积物对氨氮的吸附动力学过程如图 2 所示。可以看出,在 0~5 h 内,沉积物对氨氮有较大吸附,吸附量很快增加到 0.12 g·kg⁻¹ 左右,之后吸附量基本稳定,保持在 0.12~0.14 g·kg⁻¹ 之间,一直到 24 h 吸附量均变化不大。

由图 2 可知,沉积物对氨氮的吸附是一个复合动

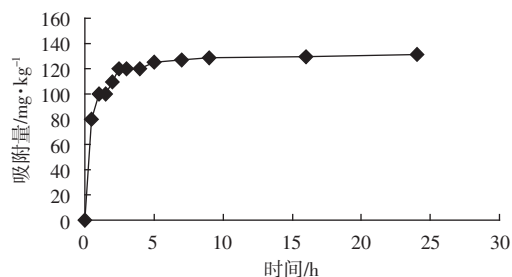


图 2 沟渠沉积物对氨氮吸附动力学曲线

Figure 2 The kinetic curve of ammonia nitrogen sorption on the ditch sediment

力学过程,包括快速吸附和慢速吸附 2 个阶段。快速吸附主要发生在 0~5 h 之内,5 h 后进入慢速吸附过程,吸附量相对稳定。为进一步描述沉积物对氨氮的动态吸附过程,引入吸附速率的概念^[12]。沉积物对氨氮的吸附速率在不同时段差异较大(见表 2),变化范围为 0.13~160 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。其中,0~0.5 h 之间的吸附速率最大为 160 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,在 0.5~1 h 之间,沉积物对氨氮的吸附速率也较大,达到 40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,之后,吸附速率均较低,说明沉积物对氨氮的吸附主要发生在 0~1 h 之内。

2.1.2 磷酸盐的吸附动力学过程

沟渠沉积物对磷酸盐的吸附动力学过程如图 3 所示,与氨氮在沉积物的吸附过程相似,沉积物对磷的吸附同样包括快速和慢速吸附 2 个阶段。磷酸盐在沉积物的吸附在开始时较快,沉积物对磷酸盐的吸附量在 0~5 h 内即达到 0.23 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,之后直到 24 h,吸附量变化较平稳,保持在 0.25 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。

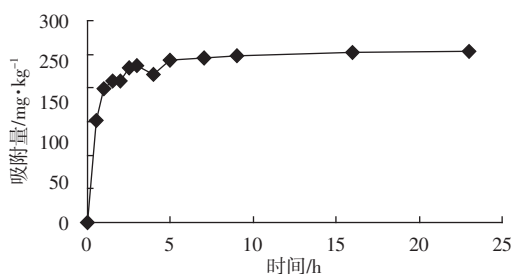


图 3 沟渠沉积物对磷酸盐吸附动力学曲线

Figure 3 The kinetic curve of phosphate sorption on the ditch sediment

沉积物对磷酸盐的吸附速率见表 2 中所示。磷酸盐在不同时段的吸附速率的变化范围是 0.28~300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,其中,0~1 h 吸附速率较大,之后迅速降低,说明沉积物对磷酸盐的吸附也是主要发生在 0~1

h 之内。沉积物对磷酸盐的吸附与沉积物的性质特征相关,研究表明^[13],沉积物对磷酸盐的吸附速率与<0.063 mm 细颗粒物质的体积百分比含量呈较好的正相关关系,由表 1 可知,沟渠沉积物主要由<0.02 mm 细颗粒组成,因此,沉积物对磷酸盐的吸附速率在 0~1 h 较高。同时也说明快速吸附阶段主要以物理吸附为主,因为粒径越小,比表面积越大,沉积物颗粒表面活性点位越多^[14]。

表 2 不同时段沟渠沉积物对氨氮和磷酸盐的吸附速率
($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

Table 2 The adsorption rates of ammonia nitrogen and phosphate on the ditch sediment($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

项目	取样时段/h								
	0~0.5	0.5~1.0	1.0~1.5	1.5~3	3~5	5~7	7~9	9~16	16~24
氨氮	160	40	4	6.7	2.5	1	1	0.14	0.13
磷酸盐	300	100	20	15	5	1.5	1.5	0.57	0.28

2.2 吸附等温线实验

2.2.1 氨氮的吸附等温线

根据吸附等温实验结果,以吸附平衡时水相氨氮浓度为横坐标,以单位质量沉积物吸附的氨氮量为纵坐标,绘制沟渠沉积物对氨氮吸附等温线,如图 4 所示。

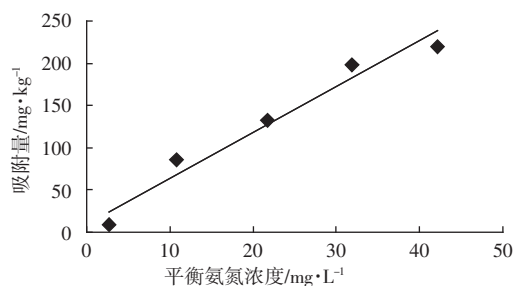


图 4 氨氮等温吸附曲线

Figure 4 Adsorption isotherm of ammonia nitrogen

通过对实验结果进行分析,沟渠沉积物对氨氮的吸附量与平衡浓度之间符合方程: $q=5.42c_e+9.81$,其中,相关系数 $R^2=0.9570$ 。

式中: q 为单位质量沉积物吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_e 为水相平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,在本实验所设定的氨氮浓度范围内(5~120 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),沟渠沉积物对氨氮的吸附呈线性。

氨氮的平衡浓度与沉积物对氨氮的吸附量之间的回归线有一个非零正截距。Rosenfeld 将沉积物吸附态氨氮区分为可交换态氨氮和固定态氨氮,并且认

为回归线的非零正截距是由固定态氮含量引起的^[5]。实验结果表明,本研究范围内沟渠沉积物中固定态氮为 $9.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。长江中下游河口及浅水湖泊沉积物中固定态氮含量一般较高,其含量在 $16.68 \sim 33.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。因此,与同流域的河流湖泊相比,该地区农田沟渠沉积物中固定态氮含量偏低。沉积物中可交换态和固定态氮,在自然状态下存在一种相对缓慢的可逆转化过程。实验沟渠主要为当地农田排水通道,与长时间处于相对静止状态的湖泊河流相比,氮在沟渠中的迁移转化速度要快,从而加速可交换态与固定态之间的相互转化,这可能反映了沟渠沉积物中固定态氮含量较少的主要原因。

2.2.2 磷酸盐的吸附等温线

根据吸附等温实验结果,以吸附平衡时水相磷酸盐浓度为横坐标,以单位质量沉积物吸附的磷酸盐量为纵坐标,绘制沟渠沉积物对磷酸盐的吸附等温线,如图5所示。

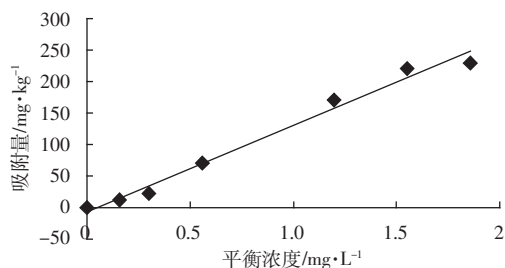


图5 磷酸盐等温吸附曲线

Figure 5 Adsorption isotherm of phosphate

由实验结果可知,在本实验所设定的磷酸盐浓度范围内($0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),沟渠沉积物对磷酸盐的吸附呈线性。与氮的等温吸附相似,符合方程: $q = 136.65c_e - 6.33$, 并且, $R^2 = 0.9857$ 。

自20世纪80年代以来,就发现磷在天然土壤或沉积物上的吸附等温线是穿过浓度坐标而不是通过原点的“交叉式”的^[16]。说明当溶液中磷浓度为某一适当的值时,沉积物对磷既不发生吸附也不发生解吸,称此时的状态为吸附-解吸平衡点,此时溶液中磷的质量浓度即为吸附-解吸平衡质量浓度。当溶液中磷的质量浓度大于该平衡质量浓度时,沉积物吸附一定量的磷;反之,当溶液中磷的质量浓度小于该平衡质量浓度时,沉积物则开始释放磷。因此,确定沉积物的吸附-解吸平衡点,对于研究水-沉积物界面磷的交换机理具有非常重要的意义。

长江中下游地区浅水湖泊的研究表明^[5],沉积物

的吸附-解吸平衡质量浓度为 $0.02 \sim 0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,由于大多湖泊中上覆水中的磷质量浓度还没有达到 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所以可以认为,长江中下游浅水湖泊中,污染严重、营养水平较高的湖泊,沉积物有向上覆水释放磷的趋势。而对于沟渠系统来说,情况有所不同。根据本研究实验结果,由沟渠沉积物对磷酸盐的等温吸附方程可知,磷的吸附-解吸平衡质量浓度为 $0.046 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与同流域的浅水湖泊相比,实验区域内沟渠沉积物对磷的吸附-解吸浓度较低,而农田排水中的磷浓度较高,因此,农田排出的污染物磷进入沟渠系统后,有向沉积物迁移的趋势,沟渠系统对磷应具有一定截留作用。沉积物对磷的吸附-解吸平衡质量浓度与沉积物的总磷以及各形态磷、有机质含量均有较好的相关性。由于农田排水的季节性,虽然一定时间内沉积物中磷含量会增加,但随着透光和曝气条件改善,将加快沉积物中积累的有机质、营养成分的转化分解,从而可降低沉积物中氮、磷的含量,进而降低磷的吸附-解吸平衡质量浓度。

3 结论

(1)实验区域内沟渠沉积物对氮和磷酸盐的吸附是一个复合动力学过程,包括快速吸附和慢速吸附2个阶段,快速吸附主要发生在 $0 \sim 5 \text{ h}$ 之内。吸附速率在 $0 \sim 1 \text{ h}$ 较大,氮最大吸附速率为 $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,磷酸盐最大吸附速率为 $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(2)实验浓度范围内(氮 $5 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,磷酸盐 $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),沟渠沉积物对氮和磷酸盐的吸附等温线均呈良好线性变化。

(3)研究范围内,沟渠沉积物中固定态氮含量为 $9.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,沉积物对磷的吸附-解吸平衡质量浓度为 $0.046 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,与同流域内湖泊河流相比均较低,氮、磷并未大量累积在沟渠沉积物中。

参考文献:

- [1] 李小平. 美国湖泊富营养化的研究和治理[J]. 自然杂志, 2002, 24(2): 63-68.
Li Xiao-ping. Research and treatment of lake eutrophication in U.S.A[J]. Nature Journal, 2002, 24(2): 63-68.
- [2] Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, et al. Control of nitrogen export from watershed by headwater streams[J]. Science, 2001(292): 86-90.
- [3] 汤鸿霄. 微界面水质过程的理论与模式应用[J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 1-10.
TANG Hong-xiao. Theory and model application of micro-interfacial processes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(1): 1-10.

- [4] Lopez P, Lluch X, et al. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. *Estuarine[J]. Coastal and Shelf Science*, 1996(42):185-196.
- [5] 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.
- WANG Sheng-rui, JIN Xiang-can, ZHAO Hai-chao, et al. Characters of phosphorus sorption in sediment of shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River[J]. *Envir Sci*, 2005, 26(3):38-43.
- [6] Hou L J, Liu M. Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary[J]. *Environmental Geology*, 2003(45):72-78.
- [7] 王爱萍, 杨守业, 周 琪. 长江口崇明东滩湿地沉积物对磷的吸附特征[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(8):926-930.
- WANG Ai-ping, YANG Shou-ye, ZHOU Qi. Phosphorus adsorption characteristics of sediments in Congming Dongtan wetland, the entrance of Yangtze River[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(8):926-930.
- [8] 胡智毅, 孙红文, 谭 媛. 湖泊沉积物对 N 和 P 的吸附特征及影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6):1212-1216.
- HU Zhi-tao, SUN Hong-wen, TAN Yuan. Adsorptive characteristic of nutrient elements and influential factors in Taihu Lake sediment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6):1212-1216.
- [9] N Holmboe, E Kristensen. Ammonium adsorption in sediments of a tropical mangrove forest (Thailand) and a temperate Wadden Sea area (Denmark)[J]. *Wetlands Ecology and Management*, 2002, 10:453-460.
- [10] WIM VAN RAAPHORST, JOHANNES F P MALSCHAERT. Ammonium adsorption in superficial North Sea sediments[J]. *Continental shelf Research*, 1996, 16(11):1415-1435.
- [11] Richard W Canavan, Anniet M Laverman, Caroline P Slomp. Modeling nitrogen cycling in a coastal fresh water sediment[J]. *Hydro-biologia*, 2007(584):27-36.
- [12] AWWA, APHA, WPCE. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. 18th Ed. Washington. DC: American Public Health Association, 1998, 234-245.
- [13] 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.
- LIU Min, HOU Li-jun, XU Shi-yuan, et al. Phosphate adsorption characteristics of tidal flat surface sediments and its environmental effect from the Yangtze Estuary[J]. *ACTA Geographica Sinica*, 2002, 57(4):397-406.
- [14] Lin Ronggen, Wu Jingyang. The phosphate adsorption on and release from sediments in Huanghe Estuary[J]. *Acta Oceanology Sinica*, 1994, 16(4):82-90.
- [15] Boatman C D, Murray J W. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: process and controls of adsorption[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984(27):99-110.
- [16] 潘 纲. 亚稳平衡态吸附(MEA)理论—传统吸附热力学理论面临的挑战与发展[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.