

The Characteristics of Phosphate Adsorption on Surface Sediments in Estuary

Shuhui Liu¹, Jian Zhang², Xilai Zheng^{3,4}, Jian Li¹

¹Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao

²Qingdao PONY Test, Qingdao

³Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao

⁴College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao
Email: zikadan@163.com

Received: Jun. 20th, 2014; revised: Jul. 21st, 2014; accepted: Jul. 28th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The adsorption kinetics and thermodynamics of phosphate onto 3 typical surface sediments from the estuary of Li Cun River and the influencing of temperature and salinity on kinetics were investigated. The adsorption kinetics process can be divided into 3 phase: fast adsorption stage (0 - 1 h), slow adsorption stage (1 - 12 h) and balance stage (>12 h). Increased salinity can inhibit phosphate adsorption and increased temperature promotes the adsorption. The reaction rate of the system speeded up and the balance time advanced when the temperature improved. Adsorption isothermal curve of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ corresponds with Langmuir isothermal adsorption equation. The critical concentrations of adsorption-desorption of the three sediments samples were: $0.034 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.289 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.067 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Keywords

Estuary, Sediments, Phosphate, Adsorption

河口感潮区表层沉积物 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附特征

刘书慧¹, 张 健², 郑西来^{3,4}, 李 健¹

¹青岛出入境检验检疫局, 青岛

²青岛谱尼测试有限公司, 青岛

³中国海洋大学, 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛

⁴中国海洋大学, 环境科学与工程学院, 青岛

Email: zikadan@163.com

收稿日期: 2014年6月20日; 修回日期: 2014年7月21日; 录用日期: 2014年7月28日

摘要

本文研究了胶州湾李村河河口感潮区3个典型采样点表层沉积物对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学和热力学行为, 并探讨了盐度、温度对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学过程的影响。 PO_4^{3-} -P 吸附动力学过程可分为3个阶段: 0~1 h 快速吸附阶段, 1~12 h 缓慢吸附阶段, 12 h 之后平衡阶段; 盐度升高对 PO_4^{3-} -P 吸附则呈现抑制作用; 温度升高有利于 PO_4^{3-} -P 的吸附作用, 温度升高加快了吸附速率, 使固液体系更快的达到平衡。 PO_4^{3-} -P 吸附等温曲线符合Langmuir等温吸附方程, 三个取样点的 PO_4^{3-} -P 的吸附-解吸临界浓度分别为: $0.034 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.289 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.067 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词

河口, 沉积物, 磷酸盐, 吸附

1. 引言

磷是水体生态系统中各种生物所必需的营养盐之一, 也是水体发生富营养化的主要元素之一[1], 其在沉积物-水界面的分配、迁移及循环直接影响水体的初级生产力[2]。河口区作为独特的生态系统, 面对日益严重的环境问题, 沉积物对 PO_4^{3-} -P 吸附解吸行为对上覆水体甚至整个生态系统中营养盐地球化学循环的影响已受到广泛的关注[3]。

沉积物对磷的吸附能力受到沉积物中原有的磷浓度、溶解氧、氧化还原电位、pH、温度以及 Fe、Ca、Al 等元素形成的离子沉积物及底层水中的含量的影响[4] [5]。刘敏等研究了长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征, 表明沉积物的吸磷过程主要发生在 0~10 h[3]。Lopez 等对西班牙 Baleric 海岛滨岸沉积物的磷吸附特征以及与沉积物组分之间的相关关系进行了探讨, 研究结果表明, 沉积物对磷的吸附容量与沉积物中铁铝含量成正相关关系, 沉积物对磷的吸附受沉积物中碳含量控制[6]。石晓勇等在黄河口悬浮物 PO_4^{3-} -P 的吸附和解吸研究中发现, 随温度升高, 悬浮物对 PO_4^{3-} -P 的吸附呈线性增加[7]。

近年来, 针对沉积物对 PO_4^{3-} -P 的吸附行为的报道有很多, 但大多集中在内陆淡水湖泊和水库。本文通过对青岛市李村河河口区感潮河段的 3 个典型采样点的表层沉积物样品进行 PO_4^{3-} -P 吸附动力学和热力学的实验研究, 并着重探讨了温度、盐度对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学过程的影响。

2. 材料与方法

2.1. 样品采集与预处理

在李村河河口感潮区 A ($36^{\circ}09'22.66''\text{N}$, $120^{\circ}21'35.10''\text{E}$)、B ($36^{\circ}09'11.87''\text{N}$, $120^{\circ}21'56.65''\text{E}$)、C ($36^{\circ}09'03.39''\text{N}$, $120^{\circ}22'29.35''\text{E}$), 共计 3 个采样点。采样点位置如图 1。

采样时间为 2010 年 9 月 12 日, 在退潮期间进入河床, 采集三点表层 1 cm 沉积物并装入密封的聚乙

烯塑料袋中。样品运回实验室后,沉积物样品在 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min 去除间隙水并于室温下风干,充分研磨混匀后过 80 目筛备用。

在平潮期于 A 点用采水器采集海水,装入聚乙烯塑 A 点用采水器采集海水,装入聚乙烯塑料桶中,滴加饱和氯化汞溶液固定,运回实验室用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 聚醋酸纤维膜过滤后,装入聚乙烯塑料瓶中备用。

上覆水主要营养盐浓度及化学性质见表 1,沉积物中各形态磷的含量及粒径分布见表 2。

2.2. 吸附动力学实验方案

在现场采集水样中加入 KH_2PO_4 标准溶液,使水样中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的浓度约为 $6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。称取 2 g 沉积物样品 250 ml 锥形瓶中,加入含有高浓度 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的上覆水 200 ml ,在温度为 25°C 、振荡频率为 $150\text{ 次}\cdot\text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 1 h 、 2 h 、 4 h 、 6 h 、 8 h 、 12 h 、 18 h 、 24 h 后,将混合液均量倒入 50 ml 离心管中,在 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min 。取上清液,并用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的聚醋酸纤维膜过滤,然后采用磷钼蓝分光光度法(GB17378.4-2007)测其 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的含量。采用式(1)计算得到沉积物对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量。建立吸附量 Q 与时间 t 的关系曲线,得到吸附动力学曲线,从而得到 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附平衡时间以及 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 吸附速率。

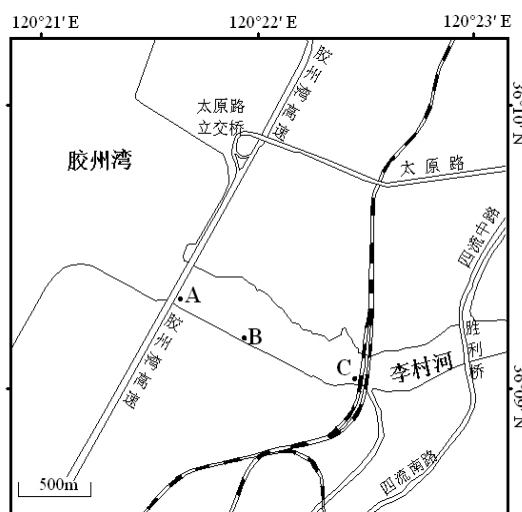


Figure 1. Sampling sites of surface sediments

图 1. 表层沉积物采样点位置示意图[8]

Table 1. The chemical characteristics and nutrient concentration of the sea-water sample

表 1. 上覆水主要化学性质及营养盐浓度[9]

采样点	$\text{PO}_4^{3-}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^-/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_3^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	ORP/mv	SAL/‰
A	0.056	0.68	0.72	0.074	7.52	278	28.3

Table 2. The characteristics of the studied sediment samples and P fraction analysis

表 2. 沉积物各形态磷含量及粒径分布表[9]

采样点	Ex-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Al-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Fe-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	De-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Ca-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Obs-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	细砂/%	极细砂/%	粉粒/%	粘粒/%
A	7.79	79.13	41.36	77.12	185.77	0.69	38.12	20.45	26.98	14.39
B	17.36	83.35	66.79	64.59	277.41	0.84	28.47	13.21	25.32	32.76
C	12.05	94.82	57.81	78.48	225.94	0.54	29.86	26.59	28.19	15.08

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中, Q 为沉积物中 PO_4^{3-} -P 的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_0 为上覆水中 PO_4^{3-} -P 的初始浓度(mg/L); C 为吸附动力学试验后为上覆水中 PO_4^{3-} -P 的浓度(mg/L); V 为上覆水的体积(ml); m 为沉积物样品的质量(g)。

以 A 点沉积物为例, 采用单因子变量法探讨不同盐度、温度对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学的影响, 上覆水采用人工海水, 其它步骤同上。通过动力学曲线, 分析盐度、温度对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学的影响。以上实验均在相同实验条件下重复 3 次, 相对误差 < 3%。

2.3. 吸附热力学实验方案

称取 2 g 颗粒物样品于 250 ml 锥形瓶中, 分别加入含有 PO_4^{3-} -P 浓度为 1、3、6、9、12、18、24 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的人工海水。在水温为 25℃、振荡频率为 150 $\text{次} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡 8 小时。恒温静置稳定 12 h 后, 将混合液均量倒入 50 ml 离心管中, 在 3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 10 min, 将上清液用 0.45 μm 的聚醋酸纤维膜过滤, 测其 PO_4^{3-} -P 含量, 采用式(1)计算沉积物对 PO_4^{3-} -P 的吸附量 Q 。建立吸附量 Q 与 PO_4^{3-} -P 的平衡浓度 C 关系, 得到 PO_4^{3-} -P 的等温吸附曲线。

以上实验均在相同实验条件下重复 3 次, 相对误差 < 3%。

3. 结果与讨论

3.1. PO_4^{3-} -P 吸附动力学曲线

1) 吸附速率与平衡时间

通过实验得到李村河口不同站位(A、B、C)沉积物对 PO_4^{3-} -P 的吸附动力学曲线(见图 2)。

从图中可以看出, 不同采样点沉积物对上覆水中 PO_4^{3-} -P 的吸附动力学曲线的形状基本一致, 均是初期的吸附速率较快, 然后吸附速率逐渐降低, 在吸附 8 h 左右反应基本达到平衡。0~1 h 为快速吸附阶段, 此阶段吸附速率在 0.224~0.407 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间; 1~12 h 为缓慢吸附阶段, 吸附速率在 0.007~0.174 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间, 12 h 之后为平衡阶段。

2) 吸附动力学曲线拟合

沉积物对 PO_4^{3-} -P 吸附的动力学曲线可用以下方程来描述[3]:

$$Q = \frac{Q' + t}{B + t} \quad (2)$$

式中, Q 为 t 时刻单位质量的颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); Q' 为吸附平衡后颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为时间(h); B 为经验常数。

根据实验结果的拟合, 可以得到颗粒物对 PO_4^{3-} -P 吸附的动力学参数(见表 3)。

3.2. 不同因子对 PO_4^{3-} -P 吸附的影响

1) 盐度

盐度为 0、10‰、20‰、30‰和 35‰时, 通过实验得到 PO_4^{3-} -P 吸附动力学曲线(见图 3)。如图所示, 在一定的盐度下, 颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的吸附速率逐渐降低。随着上覆水中盐度的增加, PO_4^{3-} -P 的平衡吸附量整体亦呈降低趋势。当盐度为 0、10‰、20‰、30‰和 35‰时, 颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的平衡吸附量分别为 0.345 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、0.328 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、0.330 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、0.316 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.282 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。分析其原因, 主要是由于盐度升高, 水相中离子强度增大, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等阴离子与 PO_4^{3-} -P 竞争颗粒物表面的活性点位, 从而降低了 PO_4^{3-} -P 的吸附量[10]。当盐度增加到 10‰~20‰时, 吸附量出现了波动现象, 这可能和颗粒物中的

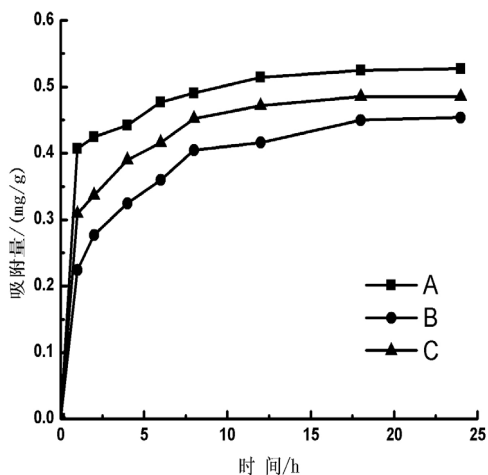


Figure 2. PO_4^{3-} -P adsorption kinetics curve

图 2. PO_4^{3-} -P 吸附动力学曲线

Table 3. Parameters of PO_4^{3-} -P adsorption kinetics

表 3. 颗粒物对 PO_4^{3-} -P 吸附的动力学参数表

参数	采样点		
	A	B	C
Q'	0.505	0.454	0.487
B	0.45	1.35	0.94
R^2	0.9701	0.9328	0.9432

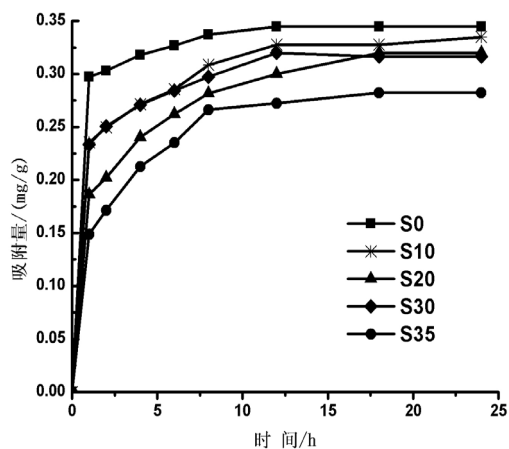


Figure 3. Impact of salinity on PO_4^{3-} -P kinetics

图 3. 盐度对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学的影响

活性铁、活性铝、有机质等与 PO_4^{3-} -P 形成絮凝体有关[11]。随着盐度继续增大，絮凝体表面的吸附电位达到饱和，故而盐度增加到 35‰时的吸附量又开始呈现下降趋势。

2) 温度

在 10℃、20℃ 和 30℃ 条件下，通过实验得到 PO_4^{3-} -P 的吸附动力曲线(见图 4)。从图中可以看出，随着

温度的升高, PO_4^{3-} -P 吸附速率和吸附量均显著提高。在 0~1 h 阶段, 10℃、20℃、30℃ 下的吸附速率分别为 0.147、0.282 和 0.406 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 平衡吸附量分别达到 0.386、0.431 和 0.504 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。分析其原因, 主要是由于温度的升高可显著提高颗粒物-水界面上离子交换强度和速率, 从而提高沉积物对 PO_4^{3-} -P 的吸附量。另外, PO_4^{3-} -P 的吸附是一个吸热过程[7], 温度提高有利于反应平衡向颗粒物吸附 PO_4^{3-} -P 的方向进行。

3.3. 吸附等温线

通过等温吸附平衡实验, 测得李村河口不同站位(A、B、C)沉积物对 PO_4^{3-} -P 的吸附等温曲线(如图 5)。

根据实验结果, 本文采用 Langmuir 型吸附等温方程对 PO_4^{3-} -P 吸附等温曲线进行拟合, 结果显示 3 个站位的曲线拟合度 R^2 均在 0.98 以上, 可很好的描述 PO_4^{3-} -P 在颗粒物表面的吸附特征。

Langmuir 型吸附等温方程[12]为:

$$Q + NAP = \frac{Q_m \cdot C}{K + C} \quad (3)$$

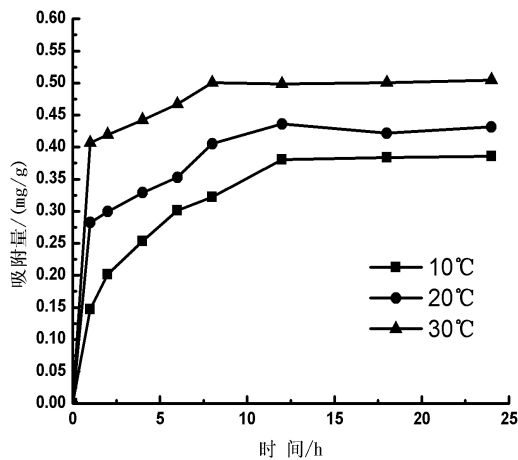


Figure 4. Impact of temperature on PO_4^{3-} -P kinetics

图 4. 温度对 PO_4^{3-} -P 吸附动力学的影响

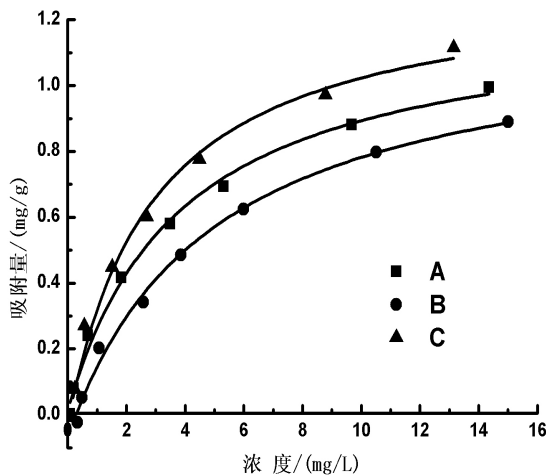


Figure 5. PO_4^{3-} -P adsorption isothermal curve

图 5. PO_4^{3-} -P 吸附等温曲线

式中： Q -吸附平衡后颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的吸附量，单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； Q_m -颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的吸附容量，单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； C -吸附平衡后水相中 PO_4^{3-} -P 的浓度，单位 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； K -吸附平衡常数，单位 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； NAP -颗粒物中吸附 PO_4^{3-} -P 的本底值，单位 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

通过拟合的 Langmuir 吸附等温方程，从而可计算 A、B、C 3 个站位沉积物的吸附容量 Q_m ，分别为 1.22、1.27 和 1.36 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，3 点的吸附容量大小顺序依次为：C 点 > B 点 > A 点；

颗粒物表面吸附 PO_4^{3-} -P 的本底值 NAP 在 0.0108~0.0306 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间，其中 B 点最大，A 点最低，与 PO_4^{3-} -P 释放的动力学曲线所得的结果相对应。当达到吸附平衡并且颗粒物对 PO_4^{3-} -P 的吸附量恰好等于本底值 NAP 时，水相中 PO_4^{3-} -P 的浓度即为临界浓度。通过拟合方程计算得到 A、B、C 三点的临界浓度分别为 0.034、0.289 和 0.067 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当水相中的 PO_4^{3-} -P 含量高于临界浓度时，颗粒物吸附水相中的 PO_4^{3-} -P，表现为 P PO_4^{3-} -P 的“汇”；当水相中 PO_4^{3-} -P 浓度低于临界浓度时，颗粒物向水相中释放 PO_4^{3-} -P，表现为 PO_4^{3-} -P 的“源”。

4. 结论

1) PO_4^{3-} -P 的吸附动力学过程可分为 3 个阶段：0~1 h 快速吸附阶段，1~12 h 缓慢释放阶段，12 h 之后进入平衡阶段。

2) 盐度升高对 PO_4^{3-} -P 的吸附整体呈现抑制作用，但是吸附量在盐度为 10‰~20‰ 区间出现了轻微的波动。

3) 温度升高对 PO_4^{3-} -P 的吸附有促进作用。温度升高加快了体系的反应速率，使体系更快的达到平衡。

4) PO_4^{3-} -P 吸附等温曲线符合 Langmuir 等温吸附方程，拟合度达到显著水平。三个取样点的 PO_4^{3-} -P 的吸附-解吸临界浓度分别为：0.034、0.289 和 0.067 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

参考文献 (References)

- [1] 林荣根, 吴景阳 (1994) 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放. *海洋学报*, **4**, 82-90.
- [2] Falkowski, P., Scholes, J., Boyle, E., et al. (2000) The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science*, **290**, 291-296.
- [3] 刘敏, 侯立军 (2002) 长江口滩涂表层沉积物对 PO_4^{3-} -P 的吸附特征. *地理学报*, **4**, 397-406.
- [4] Perkins, R.G. and Underwood, G.J.C. (2000) The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Water Research*, **35**, 156-167.
- [5] Boston, V., Pontiac, J. and Bastian, M. (2000) Forms of particulate phosphorus in suspension and in bottom sediments in the Danube Delta. *Lakes and Reservoirs*, **5**, 105-110.
- [6] Lopez, P., Luch, X., Vidal, M., et al. (1996) Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. *Estuarine Coastal and Science*, **42**, 185-196.
- [7] 石晓勇, 史致丽, 余恒 (1999) 黄河口磷酸盐缓释机制的探讨 I. 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸研究. *海洋与湖泊*, **2**, 192-197.
- [8] 董慧, 郑西来, 张健 (2012) 河口沉积物孔隙水营养盐分布特征及扩散通量. *水科学进展*, **6**, 815-821.
- [9] 张健, 郑西来, 董慧等 (2012) 河口表层沉积物中磷酸盐释放的动力学特征. *海洋地质前沿*, **3**, 1-6.
- [10] House, W.A. and Denison, F.H. (2002) Total phosphorus content of rivers sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations. *The Science of the Total Environment*, **282-283**, 341-351.
- [11] Tanaka, K. (1988) Phosphate adsorption and desorption by the sediment in Chikugo River Estuary, Japan. *Bull Seikai Reg Fish Res Lab*, **66**, 1-12.
- [12] 戴树桂 (2003) 环境化学. 高等教育出版社, 北京, 121-123.