

## 磷素在湖滨湿地基质-上覆水界面中的迁移过程\*

徐 进<sup>1,2</sup>, 徐力刚<sup>2</sup>, 张 奇<sup>2\*\*</sup>

(1: 南京工程学院环境工程系, 南京 211167)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

**摘 要:** 以抚仙湖流域马料河湖滨湿地基质为研究对象, 进行了低浓度( $P \leq 3.0 \text{ mg/L}$ )负荷条件的吸附动力学试验; 以及低、高浓度磷的吸附等温线试验. 结果表明, 在初始磷浓度为  $0.02 \text{ mg/L}$ 、 $0.03 \text{ mg/L}$  时, 基质存在磷释放现象. 当初始浓度增加到  $0.05 \text{ mg/L}$  时, 基质开始吸附磷, 24h 后吸附趋于平衡状态. 以一元线性回归法对上述基质的吸附等温线进行了 Freundlich 模型和 Langmuir 模型的回归分析, 在此基础上, 进行了高初始浓度下上覆水与基质振荡 24h 后基质对磷的吸附试验, 结果表明在高浓度下, 基质样品可在 24h 内释放原来吸附的大部分磷量.

**关键词:** 湿地; 基质; 上覆水; 磷; 吸附; 抚仙湖

## Removal and transfer process of phosphorus between substrate and overlying water in riparian wetlands

XU Jin<sup>1,2</sup>, XU Ligang<sup>2</sup> & ZHANG Qi<sup>2</sup>

(1: Department of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

**Abstract:** The substrate of the riparian wetland of Maliao River, Lake Fuxian catchment, was selected to investigate the removal and transfer process of phosphorus. The experiments of adsorption dynamics was examined under the low concentration scenario ( $P \leq 3.0 \text{ mg/L}$ ), and the experiment of adsorption isotherms also was examined under high and low concentration scenario. The results of dynamic adsorption showed that phosphorus release existed in the substrate when the initial concentrations of phosphorus were  $0.02$  and  $0.03 \text{ mg/L}$ . The phosphorus had been adsorbed by substrate when the initial concentration had been increased to  $0.05 \text{ mg/L}$ . Finally the adsorption curves tended to be stable after 24 hours. Regression analysis based on Freundlich model and Langmuir model on the adsorption isotherms of substrates was carried on by monadic linear regression method. Based on Freundlich model analysis, the adsorption experiment of phosphorus on substrate was examined between overlying water and substrate under the high initial concentration as well as 24 hours oscillation. The results showed that most of the phosphorus adsorbed originally in the substrate was released within 24 hours under high concentration condition.

**Keywords:** Wetland; substrate; overlying water; phosphorus; adsorption; Lake Fuxian

目前关于湿地净化功能已有许多研究, 其原理主要是利用湿地中基质、水生植物和微生物之间的相互作用, 通过一系列复杂的物理、化学及生物过程净化污水. 其中, 基质吸附是湿地去除污水中磷的一个重要机制<sup>[1-4]</sup>. Ciupa 等研究了湿地基质对磷的去除随时间的变化规律, 得出磷的去除率开始时候较高, 一段时间后, 基质对磷的吸附能力达到饱和后开始下降<sup>[5]</sup>. Pant HK 等研究发现污水中的磷只是被吸附停留

---

\* 国家自然科学基金项目(40701176, 40871026)、湖泊与环境国家重点实验室开放基金项目和南京工程学院引进人才科研启动基金项目(KXJ08020)联合资助. 2008-10-09 收稿; 2009-02-16 收修改稿. 徐进, 女, 1979 年生, 博士, 讲师, E-mail: xujin100408@163.com.

\*\* 通讯作者; E-mail: qzhang@niglas.ac.cn.



在基质表面, 并且这种吸附过程部分可逆<sup>[6]</sup>. 基质的作用在某种程度上是作为一个“磷缓冲器”来调节水中磷的浓度, 截留的磷只是暂时贮存在其中, 有可能释放到水体中去<sup>[7]</sup>. 有研究表明, 湿地基质磷充当汇-源功能, 取决于基质本身磷的浓度和数量<sup>[8]</sup>. 由于这种去除机制是非生物性的, 所以, 湿地基质的这种除磷能力是有限的, 一旦吸附饱和, 基质则成为磷的源项而非汇项<sup>[9]</sup>. 因此, 研究湿地基质的吸附特性至关重要.

基质的吸附效率受多种因素的影响, 例如基质类型及其中的微生物种类和数量、水体停留时间、污染负荷、水力负荷、试验条件、气候状况等等<sup>[10]</sup>. 目前国内外大部分研究集中在湖泊沉积物-上覆水界面中磷的迁移转化研究<sup>[11-14]</sup>, 很少涉及到湖滨湿地中基质-水界面上营养物质的迁移, 尤其是针对湿地基质与上覆水磷含量的互动变化的关系的研究则鲜见报道, 这对于深入了解湖滨湿地的水质净化功能形成很大瓶颈. 因此, 本研究拟采用实验室模拟的方法, 研究湖滨湿地基质-上覆水界面磷的迁移特性, 进一步增加对湖滨湿地的水质净化机理的认识. 在研究基质-水界面磷迁移过程时, 水力停留时间是湿地设计和运行中的重要控制条件. 停留时间太长, 则建造和处理成本太高; 太短, 则不能充分去除磷. 并且为了模拟实际湿地中的进水条件, 本研究探讨了低浓度( $P \leq 3.0 \text{ mg/L}$ )的吸附动力学试验. 在此基础上, 考虑了在不同浓度条件下基质-上覆水界面磷的迁移, 并对此进行吸附等温线试验.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域

抚仙湖位于云南玉溪市境内, 是我国第二深水湖泊. 近年来, 由于开发与环境保护失调, 抚仙湖水质日益恶化, 富营养化加重的趋势较为明显<sup>[15]</sup>. 马料河是抚仙湖北岸水量较大的入湖河流, 也是抚仙湖水质污染最为严重的第二条河流, 由此我们在马料河入湖口处建造人工湿地, 抑制其对抚仙湖的污染. 马料河湖滨湿地位于抚仙湖北岸湖滩地上, 于2003年6月建成并投入使用, 年均入湖水量 $890 \times 10^4 \text{ t}$ , 总占地面积为 $2.3 \times 10^4 \text{ m}^2$ . 该湿地处理工程收集了抚仙湖入湖河道马料河集水域内的农田径流污水和澄江县城部分生活污水. 湿地分为生物强化沉淀池、水平潜流湿地和表面流湿地三个净化功能区, 由于表流湿地底泥磷释放比较严重, 这里仅以表流湿地为研究对象. 表层流湿地由三级组成, 其长宽分别为 $249 \text{ m} \times 97 \text{ m}$ ,  $313 \text{ m} \times 131 \text{ m}$ ,  $311 \text{ m} \times 113 \text{ m}$ , 深度均为 $0.3 \text{ m}$ .

### 1.2 试验材料

于2006年7月从三级表流湿地取回表层新鲜基质及上覆水, 并立即监测上覆水pH为7.3. 将基质静置并沥去水分, 晾干, 剔除杂物, 过100目筛, 备用. 对基质进行有机磷的测定及无机磷的分级测定, Or-P, SRP(溶解性磷酸盐, Soluble Reactive Phosphorus), Al-P, Fe-P, Oc-P, Ca-P在基质样品中的含量分别为5.2, 2.4, 35.4, 174.1, 0.7,  $128.8 \mu\text{g/g}$ (干重). 在试验过程中, 以SRP作为研究指标.

### 1.3 试验方法

1.3.1 基质对磷的吸附动力学试验 首先, 按上覆水磷酸盐浓度变化范围为 $0.0-0.4 \text{ mg/L}$ 来确定湿地进水的设计参数(湿地的进水浓度在此范围内); 各种浓度下, 分别振荡一定的时间以确定停留时间对基质吸附解吸的影响.

称取若干份经预处理过的基质干样 $10.0 \text{ g}$ 于 $50 \text{ ml}$ 比色管中; 分别加入 $0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 \text{ mg/L}$ 磷酸盐标准溶液(用无水 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0.01 \text{ mol/L CaCl}_2$ 配置而成) $30 \text{ ml}$ ; 在室温下分别振荡1、3、5、10、24、100、300h后取出离心 $10 \text{ min}$ ( $5000 \text{ r/min}$ ); 用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜抽滤; 取适量上清液于 $50 \text{ ml}$ 比色管中, 加蒸馏水至 $50 \text{ ml}$ , 用磷钼蓝法<sup>[16]</sup>测定上清液中的磷酸盐含量(两者之差即为基质吸附的磷量), 同时进行空白试验.

1.3.2 基质对磷的吸附等温线试验 在初始浓度较低时, 吸附等温线的斜率基本上是相同的, 较难看出差别. 而通过对较高初始浓度的试验, 可对基质的吸附容量进行粗略估计. 因此, 吸附等温线可在两种浓度下进行: (1)高浓度系列磷酸盐浓度分别为0、20、40、80、160、 $320 \text{ mg/L}$ ; 以更精确地描述吸附与平衡浓度间的联系. 所有的样品均做两个平行试验, 并用天然湿地进水作为上覆水而不是用 $\text{CaCl}_2$ 配置的标准溶液; 每种浓度做两个平行试验, 测定水中的SRP; (2)低浓度系列磷酸盐浓度变化范围为 $0.0-3.0 \text{ mg/L}$ , 以

确定湿地进水的设计参数(湿地进水浓度在此范围); 各试验均振荡24h.

称取经预处理的基质干样 10.0g 于若干个 50ml 离心管中; 用  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  试剂将天然湿地水配置成浓度分别为 0(蒸馏水)、0.5、1.0、3.0、20、40、80、160、320mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$  的溶液; 将各不同浓度的溶液 30ml 加入装有基质干样的离心管中; 在室温下振荡 24h 后取出, 在 5000r/min 下离心 10min; 然后用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜抽滤; 取适量清液(根据溶液的磷酸盐浓度而定)于 50ml 比色管中, 加蒸馏水至 50ml, 用磷钼蓝法<sup>[16]</sup>测定上清液中的溶解性磷酸盐含量(两者之差即为被基质吸附的磷量), 同时进行空白试验. 对两种浓度范围的吸附磷作图, 以等温线进行描述. 而后取经过高浓度系列磷酸盐(20、40、80、160、320mg/L)吸附后的基质, 加蒸馏水 30ml 于装有基质的离心管中, 在室温下振荡 24h 后取出, 在 5000r/min 下离心 10min; 然后用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜抽滤; 取适量清液以同样方法测其溶解性磷酸盐含量, 以考察基质的吸附-解吸特性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 基质对磷的吸附动力学试验

根据不同初始浓度下基质磷酸盐吸附/解吸试验结果绘制吸附量(解吸量)-吸附(解吸)时间关系(图1). 图中负值表示基质向上覆水释放磷, 使上覆水中磷的浓度增加; 正值表示基质从水体吸附磷, 上覆水中磷的浓度下降, 图中比较平滑的曲线是趋势线. 在初始浓度为0.02mg/L、0.03mg/L时, 基质存在磷释放现象; 当初始浓度增高到0.05mg/L时, 基质开始吸附磷(图1). 6种不同初始浓度时吸附量随时间的变化趋势基本一致. 在初始浓度大于或等于0.05mg/L时, 即基质吸附磷的情况下, 在吸附时间不到24h时, 其对磷的吸附/解吸量变化较大, 趋势线较陡; 在吸附时间达到24h后, 趋势线较为平缓, 对磷的吸附/解吸量变化很小, 基本已达到平衡. 而在初始浓度较小, 基质处于解吸磷的状态下, 其达到平衡的时间稍长.

为了将各不同初始浓度的基质吸附/解吸进行比较, 将图1资料进行处理, 得综合图2. 基质吸附磷时, 初期的吸附量随时间增加而增加较快, 24h后吸附曲线趋向平稳, 可认为已趋于平衡状态; 基质向上覆水释放磷时, 初期的释放量随时间增加而释放也较快, 在近100h后, 释放曲线才趋于平稳, 较基质吸附达到平衡的时间长(图2).

### 2.2 基质对磷的吸附等温线试验

为探讨基质对磷的吸附特征和吸附能力, 以一元线性回归法对上述基质的吸附等温线进行了 Freundlich 模型和 Langmuir 模型的回归分析, 并对回归方程进行相关性计算.

对 Langmuir 模型吸附模型进行拟合.

Langmuir 模型:

$$S = S_{\max} KC / (1 + KC) \quad (1)$$

式中,  $S$  为基质对磷的吸附量( $\mu\text{g/g}$ );  $S_{\max}$  为基质对磷的最大吸附量( $\mu\text{g/g}$ );  $K$  为平衡吸附常数;  $C$  为吸附平衡时溶液中磷的浓度( $\text{mg/L}$ ).

基质吸附磷量, 可用下式计算:

$$S = (C_0 V - C V) / M \quad (2)$$

式中,  $C_0$  为加入基质中的溶液的初始浓度( $\text{mg/L}$ );  $V$  为溶液体积(L);  $M$  为干土的质量(kg);  $S$  为基质吸附磷总量( $\mu\text{g/g}$ ).

将 Langmuir 模型转变为:

$$C/F_p = 1/(S_{\max} K) + C/S_{\max} \quad \text{或} \quad 1/F_p = 1/(S_{\max} K)(1/C) + 1/S_{\max}$$

以  $C/F_p$  对  $C$  作图或以  $1/F_p$  对  $1/C$  作图, 根据最小二乘法原理对其进行一元线性拟合, 根据斜率和截距可求出吸附参数  $K$  及  $S_{\max}$ . 图3是用 Langmuir 吸附模型对试验数据的模拟结果.

吸附等温线同样也可由 Freundlich 模型描述.

Freundlich 模型:

$$F_p = KC^{1/n} \quad (3)$$

式中,  $F_p$ : 磷酸盐在基质上的吸附量( $\mu\text{g/g}$ );  $n$ : 常数;  $K, C$ : 同上.

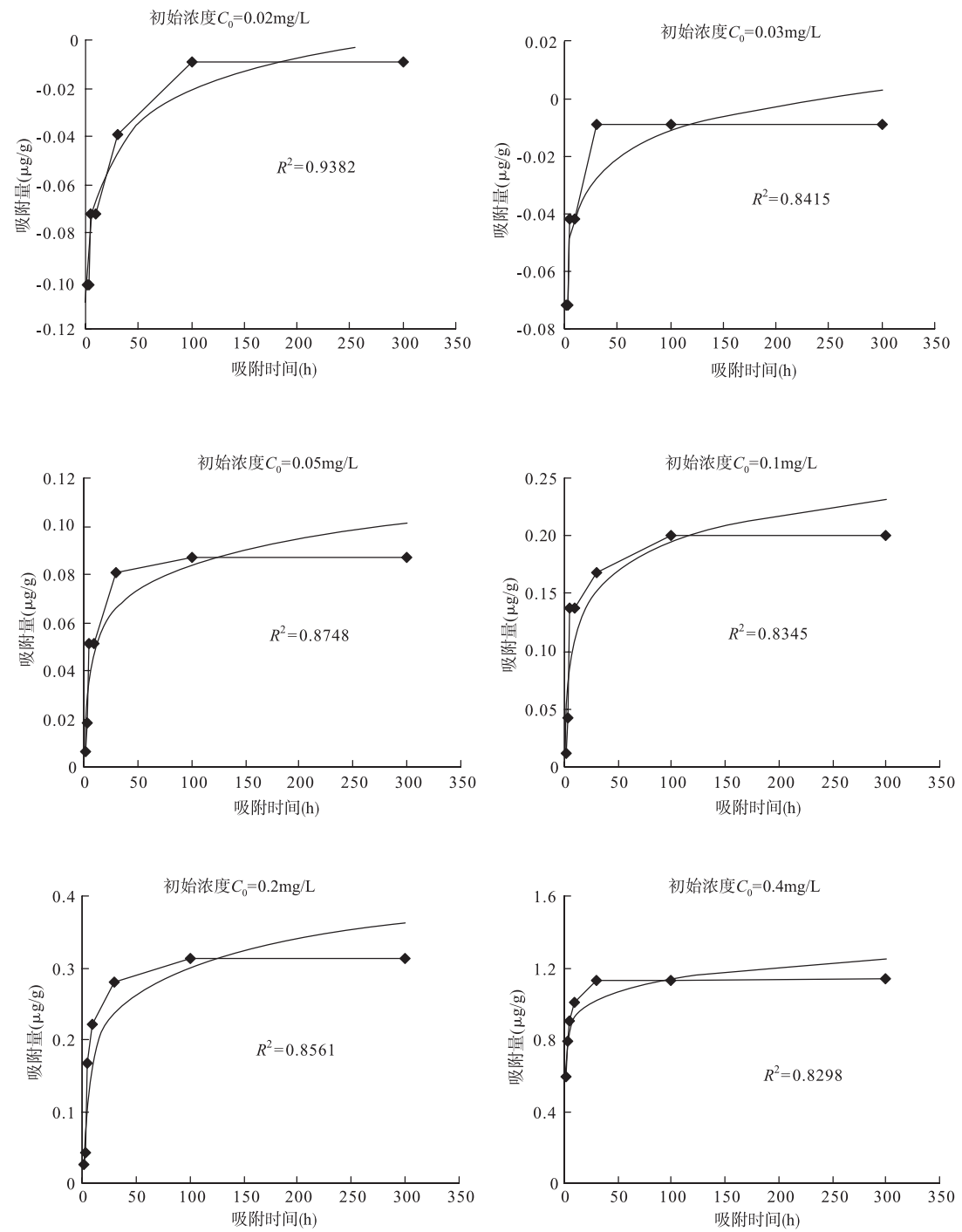


图 1 各不同初始浓度下吸附量与吸附时间关系  
Fig.1 The relationship between the adsorption quantity and adsorption time under different initial concentrations

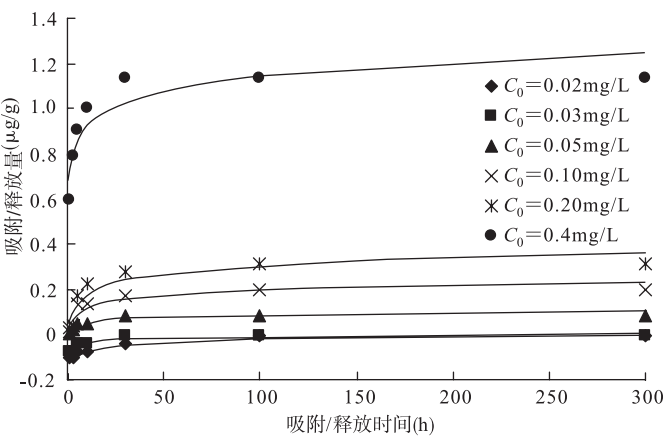


图 2 吸附量与吸附时间关系  
Fig.2 The relationship between the adsorption quantity and adsorption time

将 Freundlich 模型两边取对数, 即变为线性方程形式:

$$\lg F_p = 1/n \lg C + \lg K \tag{4}$$

同理也可求得吸附参数  $n$  和  $K$ . 通过变换, 两种吸附模型均可转变为线性形式, 拟合模型的相关系数  $R$  反映了模型的适用范围.

利用 Freundlich 模型, 由不同初始浓度下磷酸盐的吸附/解吸试验结果, 绘制吸附量(解吸量)-吸附(解吸)时间关系图(图 4). 在初始磷浓度较低的情况下, 存在着解吸现象; 随着磷浓度的增加, 逐渐进入吸附区.

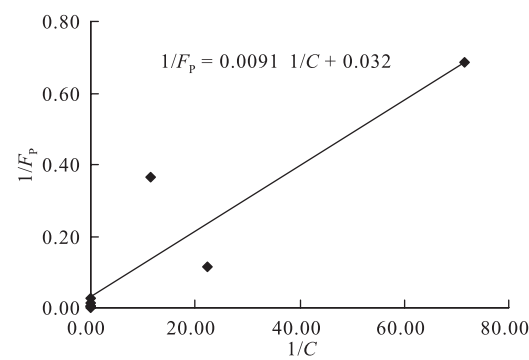


图 3 湿地基质对磷的吸附等温曲线  
(Langmuir 模型)  
Fig.3 The absorption isotherm of phosphorus by  
sediment of the wetland (Langmuir model)

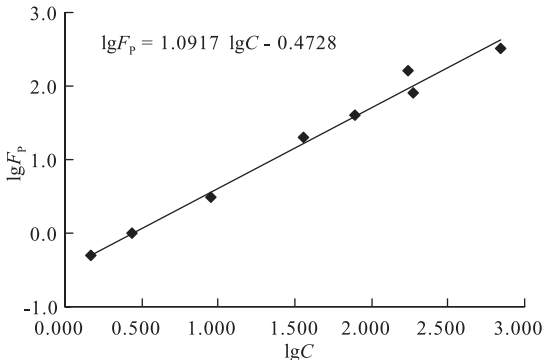


图 4 湿地基质对磷的吸附等温曲线  
(Freundlich 模型)  
Fig.4 The adsorption isotherm of phosphorus by  
sediment of the wetland (Freundlich model)

表1是用一元线性拟合方法得到的磷在基质表面吸附的 Freundlich 模型、Langmuir 模型的拟合参数. Langmuir 模型拟合的基质最大吸附量为  $31.25 \mu\text{g/g}$ , 相关系数为 0.83, 拟合较好; Freundlich 模型拟合的基质吸附等温线的相关系数为 0.98, 更为精确(表1).

表 1 磷在基质表面吸附的模型拟合参数

Tab.1 The model fitting parameter of the absorbed phosphorus on the surface of substrate

Langmuir模型			Freundlich模型		
$S_{\max}(\mu\text{g/g})$	$K$	$R^2$	$n$	$K$	$R^2$
31.25	3.52	0.83	0.92	1.34	0.98

2.3 基于Freundlich模型的磷素迁移过程

为了便于研究吸附-解吸与平衡浓度之间的联系,做了高初始浓度下,上覆水与振荡 24h 后基质对磷的吸附关系(图 5). 在高浓度下,基质样品可在 24h 内释放原来吸附的大部分磷量. 如在此监测范围内的最小的初始浓度时(P=20mg/L), 基质基质释放了原来吸附磷量的 77.9%; 相对应地,在其最大初始浓度时(P=320mg/L), 基质基质释放了原来吸附磷的 17.5%.

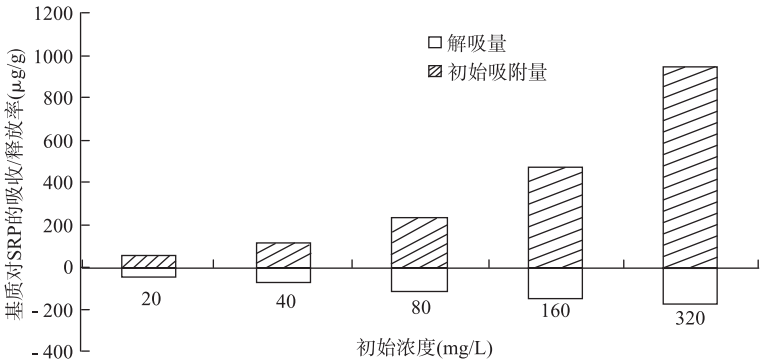


图 5 高初始浓度条件下初始浓度-吸附量关系

Fig.5 The relationship between initial concentration and the absorption quantity under high initial concentration

3 结论

- (1)在上覆水不同的初始浓度下, 基质存在释磷及纳磷两种过程, 存在源-汇之间的功能转换. 上覆水磷初始浓度较大时, 基质吸附磷, 24h后基本达到平衡状态; 上覆水磷初始浓度较小时, 基质向上覆水释磷, 但较基质吸附达到平衡的时间长.
- (2)采用Freundlich吸附等温模型对基质吸附-解吸行为进行拟合较好, 同时由吸附等温线可看到, 基质在上覆初始浓度较低时存在释磷现象.
- (3)在高初始浓度条件下, 基质-上覆水完全混合时, 基质释磷速率都很大, 在24h内即释放了原来吸附的大部分SRP通量.
- (4)对于基质-上覆水界面磷素的迁移, 本文只做了一个样点的研究, 磷在湿地基质-水界面迁移是一个动态过程, 对于迁移过程的各种变量很难控制和掌握. 因此, 对于湿地中磷在基质-水界面迁移过程还有待进一步探索, 例如试验方法、计算方法、样点方位的选取等, 以便能更准确地描述磷在基质-上覆水界面的迁移过程.

4 参考文献

[1] And S Books, Melissa N Rozenwald, Larry D Geohring *et al.* Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate. *Ecological Engineering*, 2000, **15**: 121-132.

[2] Li Wen, Friedrich Recknagel. Balancig phosphorus adsorption and consumption processes in experimental treatment ponds for agricultural drainage water. *Ecological Engineering*, 2006, **28**: 14-24.

- [3] Claudia Bragato, Hans Brix, Mario Malagoli. Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trix. Ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environmental Pollution*, 2006, **144**: 967-975.
- [4] Kadlec RH, Knight RL. Treatment Wetlands. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, FL, 1996: 893.
- [5] Ciupa R. The experience in the operation of constructed wetlands in North-Eastern Poland. Proceedings of the Fifth International Conference on Wetland System for Water Pollution Control, Vienna, Austria, 1996: 61-68.
- [6] Pant HK, Reddy KR. Potential internal loading of phosphorus in a wetland constructed in agriculture land. *Water Research*, 2003, **37**(5): 965-972.
- [7] Nguyen, Sukias J. Phosphorus fractions and retention in drainage ditch sediments receiving surface runoff and subsurface drainage from agricultural catchments in the North Island, New Zealand. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2002, **92**: 49-69.
- [8] Richardson CJ. Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. *Science*, 1985, **228**(4706): 1424-1427.
- [9] Cronk JK. Constructed wetlands to treat wastewater from dairy and swine operations. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1996, **58**: 97-114.
- [10] 龚春生, 姚 琪, 范成新等. 城市浅水型湖泊底泥释磷的通量估算——以南京玄武湖为例. *湖泊科学*, 2006, **18**(2): 179-183.
- [11] 徐轶群, 熊慧欣, 赵秀兰. 底泥磷的吸附与释放研究进展. *重庆环境科学*, 2003, **25**(11): 147-149.
- [12] 李文红, 陈英旭, 孙建平. 不同溶解氧水平对控制底泥向上覆水体释放污染物的影响研究. *农业环境科学学报*, 2003, **22**(2): 170-173.
- [13] Gainswim BE, House WA, Leadbeater BSC *et al.* Kinetics of phosphorus release from a natural mixed grain-size sediment with associated algal biofilms. *Science of the Total Environment*, 2006, **360**: 127-141.
- [14] Wang Shengrui, Jin Xiangcan, Zhao Haichao *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. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, **273**: 109-116.
- [15] 候长定. 抚仙湖富营养化现状、趋势及其原因分析. *云南环境科学*, 2001, **20**(3): 39-41.
- [16] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 243-248.