

光度法对不同水期黄河甘宁蒙段表层沉积物中 磷积累程度和交换能力的比较研究

郭晨辉¹, 刘颖^{1,2*}

1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081

2. 中央民族大学北京市食品环境与健康工程技术研究中心, 北京 100081

摘要 磷是水体富营养化的主要控制因素, 在外源磷输入逐步得到控制后, 作为内源磷主要来源的表层沉积物对黄河水体水质的影响作用不容忽视。掌握表层沉积物中磷的积累程度以及沉积物-水界面磷的交换能力, 对区域内水环境的治理和磷负荷的调控具有重要的意义。选择黄河甘宁蒙段作为研究区域, 分别采集丰水期(2011.07)、枯水期(2014.05)和平水期(2014.10)表层沉积物样品, 使用标准测试程序(SMT)和钼锑抗分光光度法测定样品中磷赋存形态, 并在实验条件下模拟表层沉积物对磷的等温吸附及吸附动力学过程。研究发现: (1) 相比于国内主要河流表层沉积物中磷的形态特征, 黄河甘宁蒙段表层沉积物中有机磷(OP)和铁/铝结合态磷(NaOH-P)含量相对较低, 钙结合态磷(HCl-P)含量较高; 各形态磷含量的平均值均在丰水期最高, 表明丰水期表层沉积物中磷的积累程度最高, 黄河甘宁蒙段水环境受到沿程农业发展的冲击较大。因此, 合理使用含磷化肥和优化灌渠退水水质是未来降低黄河水体磷污染风险的发展方向。(2) 基于低磷浓度下等温吸附中各采样点表层沉积物吸附-解吸平衡浓度(EPC₀)与判断水体发生富营养化的磷浓度阈值的比较发现, 研究区域所有水期大多数采样点表层沉积物发挥着“磷源”的作用, 存在向上覆水释放磷的趋势, 且枯水期中多数采样点的EPC₀值较高, “磷源”作用更加明显; 基于L模型和F模型对高磷浓度下等温吸附的拟合参数, 显示丰水期表层沉积物对磷的持留能力最强, 枯水期次之, 平水期最小, 所有采样点表层沉积物对磷的吸附过程均易发生; 基于吸附动力学曲线的变化趋势可知, 所选择的各采样点磷吸附量在反应开始的12 h内迅速增大, 12~48 h内吸附量逐渐增加并趋于稳定; 基于伪二级动力学方程对吸附动力学过程的拟合结果, 表明表层沉积物对磷吸附过程的反应速率受化学吸附控制为主; 从同一水期不同采样点吸附过程中的限速步骤不同及不同水期邻近采样点吸附过程中限速步骤均为微孔扩散的结果发现, 表层沉积物组成和理化性质的差异对磷吸附速率的影响大于不同水期条件下上覆水流速和流量的变化。

关键词 黄河甘宁蒙段; 表层沉积物; 磷; 积累程度; 交换能力

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1586-07

引言

磷不仅是限制水生生态系统初级生产力的关键因素, 同时也是水体富营养化的主要控制因素^[1]。随着“水污染防治行动计划”和“水体污染控制与治理科技重大专项”等国家政

策的建立实施^[2], 大众环境保护意识的不断提高以及对于外源磷输入引起水体富营养化发生的深刻认识, 近年来外源磷输入对于水体的影响得到了一定程度的控制和缓解。然而作为内源磷主要来源的表层沉积物对水体水质的影响作用日益凸显, 加强表层沉积物中磷积累程度和沉积物-水界面磷交换能力的研究对避免沉积物中磷释放导致水体富营养化的发

收稿日期: 2018-04-11, **修订日期:** 2018-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177163), 高等学校学科创新引智计划项目(B08044), 中央民族大学建设世界一流大学(学科)和特色发展引导专项资金(2018, 10301-018004032001), 2017年统筹推进一流大学和一流学科建设经费(10301-0150200604), 中央民族大学学术团队建设项目(2015MDTD25C&-13C), 中央民族大学少数民族事业发展协同创新中心, 一流大学与一流学科建设过性经费专项资金项目(2016, Ph. D)资助

作者简介: 郭晨辉, 1990年生, 中央民族大学生命与环境科学学院博士研究生 e-mail: guoguo610575964@163.com

* 通讯联系人 e-mail: liuying4300@163.com

生具有重要的意义。

黄河甘宁蒙段是我国少数民族聚居区和多民族交汇地带,是国家经济中心由东部向中西部转移的战略部署区域^[3]。近年来由于经济的快速发展,黄河甘宁蒙段水体富营养化事件屡见报道,然而关于表层沉积物对磷的积累程度和交换能力的研究较为匮乏。我们围绕黄河甘宁蒙段国控断面及沿岸潜在污染源附近不同水期的表层沉积物开展了对磷的积累程度和交换能力的深入研究,旨在对区域内水环境的治理和磷负荷的调控提供可信的实验数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AVanti-j25 型冷冻高速离心机(美国),Spectrumlab 22pc 型可见分光光度计(上海市棱光技术有限公司),THZ-

82 型恒温振荡器(常州市国华电器有限公司)。KH₂PO₄, KCl, NaCl, H₂SO₄, NaOH, 抗坏血酸, 钼酸铵和酒石酸锑钾, 所用试剂均为分析纯; 实验用水为超纯水。

1.2 方法

采样点的分布见图 1。使用标准测试程序(standards measurements and testing, SMT)提取各采样点表层沉积物中铁/铝结合态磷(NaOH-P)、钙结合态磷(HCl-P)和有机磷(OP)。分别在低浓度(0~0.4 μg·mL⁻¹)和高浓度(1~20 μg·mL⁻¹)条件下模拟各采样点的等温吸附过程; 选取 2011 年丰水期的 S1, S5, S9 和 S12 点以及不同水期地理位置较接近的 S5, K5 和 P4 点进行吸附动力学研究, 其中上覆水初始磷浓度为 5 μg·mL⁻¹; 模拟实验的振荡频率为 200 r·min⁻¹, 温度为 25 °C, 上覆水体积为 25mL。使用钼锑抗分光光度法测定形态分析和吸附实验中的磷含量。

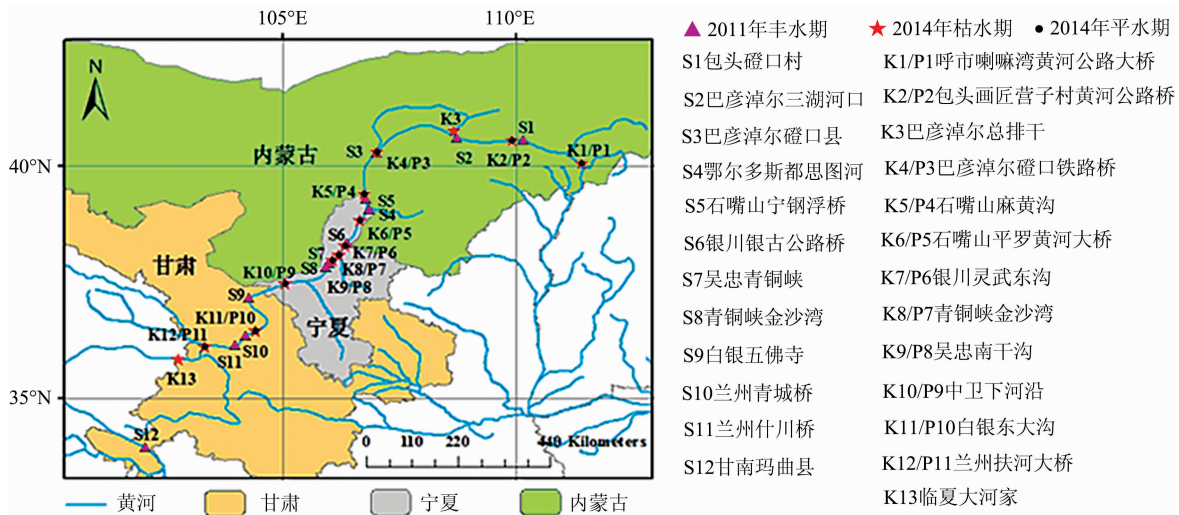


图 1 本研究采样点分布

Fig. 1 Distribution of sampling sites in the study

2 结果与讨论

2.1 不同水期表层沉积物中磷积累程度的比较研究

采用 SMT 法对各水期表层沉积物中磷的不同赋存形态提取结果见图 2。各采样点中 HCl-P 含量最高; NaOH-P 和 OP 含量均较低。在不同水期磷的赋存形态含量均表现为: HCl-P>OP>NaOH-P。其中, HCl-P 含量在不同水期内的变化规律为: 丰水期>平水期>枯水期, OP 和 NaOH-P 含量在不同水期内的变化规律为: 丰水期>枯水期>平水期。

在各水期的所有采样点中 HCl-P 含量均为最高, 主要原因是: 我国北方以石灰性土壤为主, 钙含量较高, 而黄河水是弱碱性水体, 当磷含量较高时易发生化学反应, 生成 Ca₅(PO₄)₃OH 沉淀^[4]; 研究区域沉积物中 CaCO₃ 含量较高, 受到磷酸氢钙(CaHPO₄)的固定作用以及方解石与水体中磷的共沉淀机制的影响, HCl-P 含量较高; HCl-P 性质较为稳定, 而表层沉积物中磷形态存在着由易释放态向稳定态转化的趋

势, 且这种趋势会随水体的扰动作用而加快^[5]; 受区域内沿程工业源、农业源和生活源废水汇入的影响, 黄河水环境中含有大量的 HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ 和 Na⁺, 上覆水中较高的盐度将抑制活性铁对磷的吸附和沉淀过程, 有利于 HCl-P 的形成。

相比于 HCl-P 的含量, OP 和 NaOH-P 在各采样点表层沉积物中含量较低, 主要原因是: 随着国家环保部及地方政府宣传和监管力度的加大, 外源磷的输入得到了一定程度的缓解; OP 和 NaOH-P 是性质较为活跃的磷形态, 受微生物矿化作用以及环境因素变化的影响, 部分 OP 和 NaOH-P 释放至上覆水; 受水体扰动的影响, OP 和 NaOH-P 趋向于向性质更为稳定的 HCl-P 转化。在各水期内, OP 含量均高于 NaOH-P, 在一定程度上也反映出农业面源污染的控制难度要大于工业源和生活源的污染。

研究区域不同水期采样点表层沉积物中各形态磷含量的平均值均在丰水期最高。因此, 丰水期磷的积累程度最高; 枯水期次之; 平水期由于相对较低的 OP 和 NaOH-P 含量,

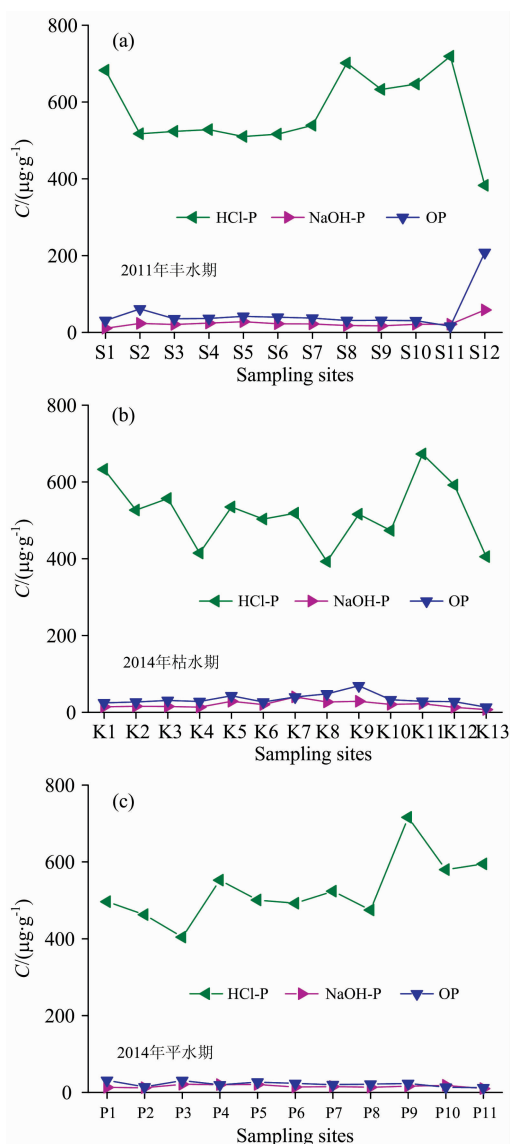


图 2 不同水期采样点表层沉积物中各形态磷含量

Fig. 2 Contents of various P fractions in surface sediments of all sampling sites in different water periods

磷积累程度最小。任珺和王刚^[6]对 2001 年—2005 年黄河兰州段水质监测的结果进行分析,结果也表明水体中磷污染在丰水期比平水期和枯水期更加显著。由于黄河流域的降水多集中在丰水期(6 月—9 月),较大的降雨量和较强的土壤侵蚀力为流域内面源污染的产生提供了动力,而此时区域内沿岸农作物多处于生长期,磷肥施用量大且频率较高,土壤中磷的流失现象严重,进而增加了水体中的磷负荷和表层沉积物中磷的积累量。此研究结果与南忠仁等^[7]提出的在丰水期含量较高的污染物受区域内农业面源污染的影响较严重的观点相一致。因此,黄河甘宁蒙段水环境受到沿程农业发展的冲击较大,合理使用含磷化肥和优化灌渠退水水质是未来降低黄河水体磷污染风险的重要发展方向。

2.2 不同水期表层沉积物磷交换能力的比较研究

2.2.1 不同水期表层沉积物“磷源”和“磷汇”作用的研究

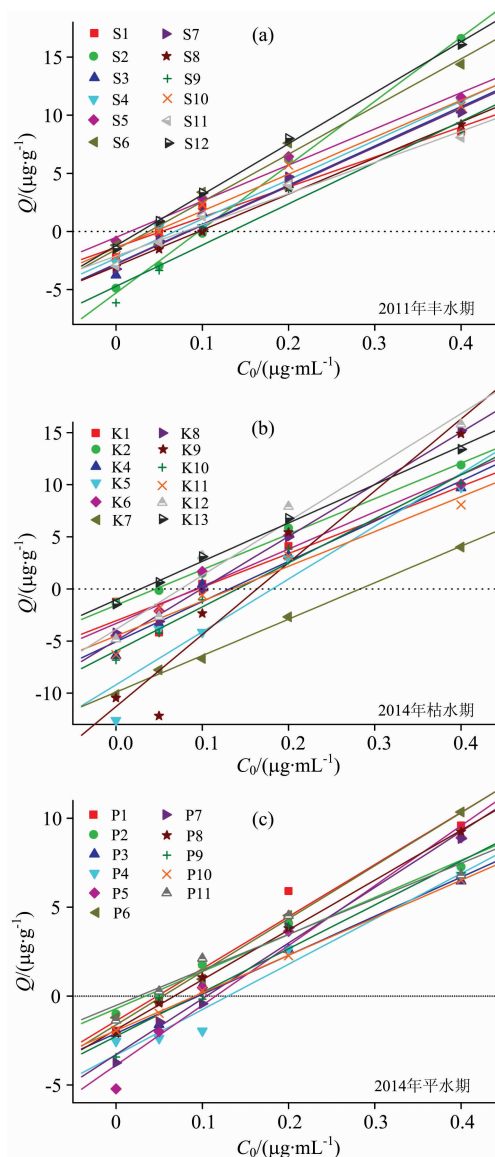


图 3 不同水期采样点表层沉积物低磷浓度下的线性拟合等温线

Fig. 3 Isotherms of surface sediments by linear fitting at all sampling sites for low phosphorus concentrations in different water periods

等温吸附实验是应用最早和最广泛的获取表层沉积物磷吸附-解吸平衡浓度(equilibrium phosphorus concentration, EPC_0)的方法^[8]。 EPC_0 是判断表层沉积物发挥“磷源”还是“磷汇”作用的重要指标。不同水期各采样点表层沉积物在低磷浓度下的线性拟合见图 3。各采样点在上覆水中初始磷浓度(c_0)较低时均存在解吸现象。随着 c_0 的增大,吸附量(Q)逐渐增大为正值,而线性拟合等温线与 $X=0$ 轴的交点即为 EPC_0 ,与 $Y=0$ 轴交点的绝对值即为表层沉积物的本底吸附磷(native adsorbed phosphorus, NAP)。由表 1 可知,2011 年丰水期的 EPC_0 为 $0.016 \sim 0.133 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,平均值为 $0.068 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;2014 年枯水期的 EPC_0 为 $0.028 \sim 0.283 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,平均值为 $0.123 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;2014 年平水期的

EPC_0 为 $0.026 \sim 0.130 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 平均值为 $0.078 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。通常情况下, 当水体中磷浓度达到 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 即认为水体发生富营养化。根据这一判断标准, 仅有 2011 年丰水期 S5 点 EPC_0 值为 $0.016 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 低于水体富营养化的磷浓度阈值, 其余各采样点的 EPC_0 值均高于

$0.02 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。因此, 研究区域不同水期的大多数采样点表层沉积物发挥着“磷源”的作用, 存在向上覆水解吸磷的趋势。相比于丰水期和平水期, 枯水期中多数采样点的 EPC_0 值较高, “磷源”作用更加明显。拟合得到的 EPC_0 与 NAP 之间同样表现出了明显的正相关关系。

表 1 不同水期采样点表层沉积物低磷浓度下等温吸附拟合结果

Table 1 Fitting results of isothermal adsorption of surface sediments at all sampling sites for low phosphorus concentrations in different water periods

2011 年丰水期			2014 年枯水期			2014 年平水期		
样点	$EPC_0 / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$NAP / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	样点	$EPC_0 / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$NAP / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	样点	$EPC_0 / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	$NAP / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
S1	0.053	1.364	K1	0.095	3.054	P1	0.048	1.397
S2	0.096	5.292	K2	0.046	1.557	P2	0.034	0.707
S3	0.082	2.781	K4	0.131	5.076	P3	0.095	2.094
S4	0.068	2.301	K5	0.181	9.192	P4	0.130	3.312
S5	0.016	0.501	K6	0.093	3.312	P5	0.115	3.887
S6	0.038	1.553	K7	0.283	9.902	P6	0.054	1.616
S7	0.084	2.824	K8	0.099	4.957	P7	0.105	3.286
S8	0.096	2.977	K9	0.164	11.28	P8	0.067	1.890
S9	0.133	4.723	K10	0.141	5.951	P9	0.092	2.264
S10	0.045	1.416	K11	0.135	4.515	P10	0.092	1.937
S11	0.079	2.118	K12	0.075	3.880	P11	0.026	0.528
S12	0.028	1.223	K13	0.028	1.048			

2.2.2 不同水期表层沉积物对磷持留能力的研究

不同水期各采样点表层沉积物在高磷浓度下的等温吸附过程见图 4。从图中看出, 随着 C_0 的增大, 表层沉积物对磷的吸附等温线分为三种情况: (1) Q 逐渐增大至趋于稳定,

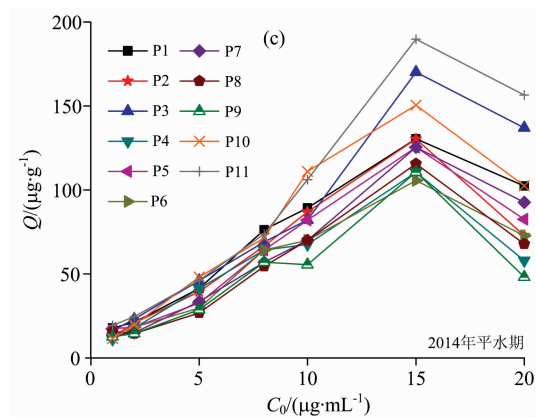
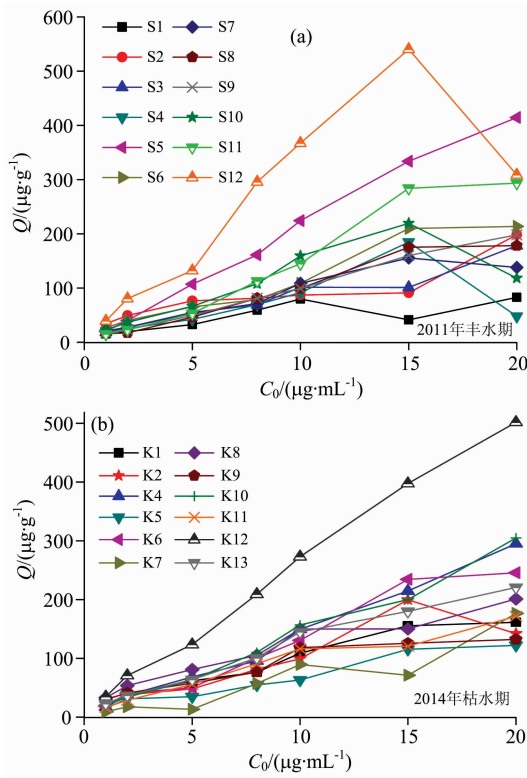


图 4 不同水期采样点表层沉积物高磷浓度下的等温吸附线

Fig. 4 Adsorption isotherms of surface sediments at all sampling sites for high phosphorus concentrations in different water periods

表明沉积物对上覆水磷的吸附达到饱和; (2) Q 不断增大, 表明沉积物样品对上覆水中磷具有较大的吸附容量和吸附强度; (3) Q 先升高后下降, 表明样品受到上覆水 pH 逐渐降低的影响, 部分 HCl-P 溶解, 受到吸附作用和解吸作用的共同影响, Q 下降。综合各采样点的吸附等温线变化趋势可知, 不同采样点在高磷浓度下等温吸附的差异可能与沉积物的组成和理化性质有关。

分别通过 L 模型、F 模型、D-R 模型、Temkin 方程和 BET 方程拟合高浓度条件下的等温吸附过程, 结果发现, 在

不同水期, L 模型和 F 模型在各采样点的拟合度均较高。分析高磷浓度下 L 模型和 F 模型的拟合参数(表 2)可知, 不同采样点表层沉积物对磷的吸附容量(Q_{\max})变化较大, 其中 2011 年丰水期 Q_{\max} 为 $64.4 \sim 476.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $175.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 2014 年枯水期 Q_{\max} 为 $76.3 \sim 497.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $218.8 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; 2014 年平水期 Q_{\max} 为 $58.8 \sim 254.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $107.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中, 枯水期各采样点的 Q_{\max} 相对更高。吸附强度(K_L)是反映表层沉积物与磷亲和能力的指标, 其值越大, 表层沉积物吸附并结合磷的能力越强。 Q_{\max} 和 K_L 是反映表层沉积物对磷持留能力的重要指标, 分别通过吸附量和吸附后的稳定性来体现表层沉

积物在吸附过程中的磷行为。另外, 最大缓冲容量(maximum buffer capacity, MBC)可以通过 Q_{\max} 和 K_L 的乘积获得, 是反映表层沉积物对磷吸附容量和吸附强度的综合指标, 其值越大, 沉积物对磷的持留能力就越强^[9]。其中, 2011 年丰水期 MBC 为 $20.8 \sim 214.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $61.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 2014 年枯水期 MBC 为 $12.2 \sim 125.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $51.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 2014 年平水期 MBC 为 $15.3 \sim 34.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均值为 $23.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 丰水期表层沉积物对磷的持留能力最强, 枯水期次之, 平水期最小。根据 F 模型拟合结果, 所有采样点的 n 值均大于 0.5, 表层沉积物对磷的吸附过程较容易进行。

表 2 不同水期各采样点表层沉积物 L 模型和 F 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of L model and F model of surface sediments at all sampling sites in different water periods

样点	2011 年丰水期				样点	2014 年枯水期				样点	2014 年平水期			
	L 模型		F 模型			L 模型		F 模型			L 模型		F 模型	
	Q_{\max}	K_L	n	K_F		Q_{\max}	K_L	n	K_F		Q_{\max}	K_L	n	K_F
S1	64.4	0.40	1.95	17.5	K1	256.4	0.10	1.46	25.1	P1	90.9	0.33	1.54	20.0
S2	98.6	1.53	2.86	47.9	K2	123.2	0.38	1.68	30.0	P2	123.5	0.15	1.47	16.2
S3	120.3	0.27	1.54	22.9	K4	497.5	0.06	1.14	25.1	P3	122.0	0.21	1.35	18.6
S4	90.4	0.32	1.85	22.4	K5	98.0	0.26	1.63	19.1	P4	112.4	0.14	1.52	14.5
S5	—	—	0.95	33.9	K6	243.3	0.13	1.25	26.9	P5	71.4	0.42	1.61	18.2
S6	130.2	0.51	1.67	36.3	K7	76.3	0.16	1.11	9.1	P6	83.3	0.24	1.54	15.1
S7	112.7	0.35	1.59	25.1	K8	142.3	0.83	2.20	52.5	P7	83.3	0.23	1.35	13.5
S8	126.6	0.18	1.15	16.2	K9	98.0	1.01	2.38	39.8	P8	58.8	0.43	1.59	14.8
S9	123.2	0.25	1.30	20.4	K10	264.6	0.13	1.17	26.9	P9	62.5	0.30	1.64	13.5
S10	169.5	0.27	1.64	34.7	K11	189.8	0.14	1.37	21.9	P10	254.5	0.06	1.21	14.8
S11	416.7	0.05	0.93	17.4	K12	463.0	0.27	1.37	85.1	P11	114.9	0.30	1.37	21.9
S12	476.2	0.45	1.79	134.9	K13	173.3	0.26	1.43	31.6					

2.2.3 吸附动力学过程及其限速步骤的研究

同一水期不同采样点(S1, S5, S9, S12)表层沉积物对磷的吸附动力学曲线见图 5(a)。各采样点的磷吸附量在反应开始的 12 h 内迅速增大, 这一反应时间内主要发生了: 上覆水中 PO_4^{3-} 占据沉积物颗粒表面活性位点的物理吸附; 与表层沉积物中金属离子结合的化学吸附; 通过离子交换形成表面络合物的物理化学吸附。12~48 h 内吸附量逐渐增加并趋于稳定, 且各采样点吸附量的大小排序为: $\text{S12} > \text{S5} > \text{S9} > \text{S1}$ 。各采样点平衡吸附量的差异可能与表层沉积物的组成和理化性质有关: 在 S12 点表层沉积物中能够增加沉积物颗粒表面磷活性吸附位点的 Fe, Al 和 Mn 等元素的含量最高; S12 点和 S5 点中较高含量的有机质和粘土提高了沉积物颗粒对磷的吸附能力; 并且这两点沉积物颗粒的平均粒径较小, 粒径较小的黏土和细粉砂占颗粒组成的比重较高。反应起始阶段 PO_4^{3-} 从水相至沉积物颗粒表面的膜扩散过程和反应发生 12 h 后 PO_4^{3-} 在沉积物颗粒内的扩散以及与沉积物颗粒中 CaCO_3 的共沉淀过程可能是整个吸附动力学反应的限速步骤。吸附动力学曲线中存在磷吸附量随反应时间变化的波动, 这是由于沉积物颗粒表面对磷的吸附和解吸过程是同时进行的, 磷吸附量的大小受两种过程的综合影响。

不同水期邻近采样点(S5, K5, P4)表层沉积物对磷的吸

附动力学曲线见图 5(b)。各采样点的磷吸附量在反应开始的 12 h 内迅速增大, 12~48 h 内吸附量逐渐增加并趋于稳定, 各采样点的平衡吸附量排序为: $\text{S5}(\text{丰水期}) > \text{K5}(\text{枯水期}) > \text{P4}(\text{平水期})$ 。这是由于: S5 点 EPC_0 和 NAP 值较小, 表层沉积物中磷的积累程度低, “磷汇”作用明显; S5 点和 K5 点沉积物颗粒中比重较高的黏土和细粉砂以及含量较高的 Fe 和 Al 元素增加了磷的吸附量。

伪二级动力学方程能较好地描述磷在表层沉积物上的吸附过程, 表明该过程的反应速率受化学吸附控制为主, 而膜扩散和颗粒内扩散的作用同样不可忽视, 且不同采样点吸附过程中的限速步骤可能受到以上三种作用的影响。目前, 用于判断吸附过程中限速步骤的方程及参数意义如文献[10]所示, D_p 和 D_f 分别为微孔扩散和膜扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。比较各采样点 D_p 和 D_f 的数量级(表 3)可知, 微孔扩散为 S5, K5 和 P4 点吸附过程中的限速步骤; 膜扩散为 S12 点吸附过程中的限速步骤; S1 和 S9 点的限速步骤则受到微孔扩散、膜扩散和化学吸附的共同影响。综上可知, 同一水期不同采样点表层沉积物对磷吸附过程中的限速步骤可能存在差异; 不同水期邻近采样点表层沉积物对磷吸附过程中的限速步骤较为一致。进而推测表层沉积物组成和理化性质的差异对磷吸附速率的影响大于上覆水流速和流量的变化。

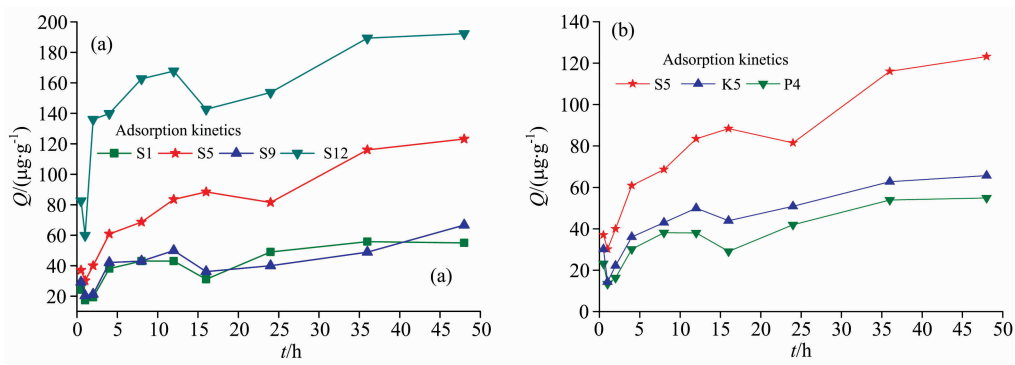


图 5 表层沉积物吸附动力学曲线

(a): 同一水期不同采样点; (b): 不同水期邻近采样点

Fig. 5 Kinetics curves of phosphorus adsorption in surface sediments

(a): Different sampling sites in the same water period; (b): Sampling sites near each other in different water periods

表 3 采样点表层沉积物吸附过程中限速步骤的参数

Table 3 Parameters of the rate-limiting step of surface sediments adsorption processes at sampling sites

样点	$D_p / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_t / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
S1	1.15×10^{-10}	2.60×10^{-9}
S5	3.60×10^{-11}	3.46×10^{-9}
S9	1.56×10^{-10}	4.43×10^{-9}
S12	1.16×10^{-10}	4.02×10^{-8}
S5	3.60×10^{-11}	3.46×10^{-9}
K5	3.06×10^{-11}	1.39×10^{-9}
P4	7.62×10^{-11}	1.79×10^{-9}

3 结 论

(1) 研究区域采样点表层沉积物中磷的积累程度在丰水期最高, 枯水期次之, 平水期最小; 研究区域所有水期大多数采样点表层沉积物发挥着“磷源”的作用; 丰水期表层沉积物对磷的持留能力最强, 枯水期次之, 平水期最小, 所有采样点表层沉积物对磷的吸附过程均易发生; 表层沉积物组成和理化性质的差异对磷吸附速率的影响大于上覆水流速和流量的变化。

(2) 黄河甘宁蒙段水环境受到沿程农业发展的冲击较大, 合理使用含磷化肥和优化灌渠退水水质是未来降低黄河水体磷污染风险的发展方向。

References

[1] Song Z X, Shan B Q, Tang W Z, et al. Ecol. Eng., 2017, 99: 374.

[2] Zhang W Q, Jin X, Zhu X L, et al. Environ. Sci. Pollut. Research, 2016, 23: 19440.

[3] ZHOU Neng-fu, DONG Xu-hui, WANG Ya-nan, et al(周能福, 董旭辉, 王亚男, 等). Strategic Environmental Assessment of Key Industry Development in the Upper & Middle Catchment of the Yellow River(黄河中上游能源化工区重点产业发展战略环境评价研究). Beijing: China Environmental Press(北京: 中国环境出版社), 2013.

[4] Jin X D, He Y L, Kirumba G, et al. Ecol. Eng., 2013, 55: 62.

[5] FAN Cheng-xin, ZHOU Yi-yong, WU Qing-long, et al(范成新, 周易勇, 吴庆龙, 等). The Sediment-Water Interface of Lakes: Processes and Effects(湖泊沉积物界面过程与效应). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2013.

[6] REN Jun, WANG Gang(任 珺, 王 刚). Analyses on Water-quality and Studies on Countermeasures for Water Pollution Control of the Yellow River(黄河上游水质分析与污染治理对策研究). Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2008.

[7] NAN Zhong-ren, YANG Su-cai, XU Wen-qing, et al(南忠仁, 杨苏才, 徐文青, 等). Research of Soil and Water Conservation(水土保持研究), 2006, 13(6): 123.

[8] BAO Lin-lin, LI Xu-yong(鲍林林, 李叙勇). Ecology and Environmental Sciences(生态环境学报), 2017, 26(2): 350.

[9] ZHUGE Xiang-zhen, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, et al(诸葛祥真, 毕春娟, 陈振楼, 等). Environmental Science(环境科学), 2014, 35(4): 1531.

[10] Tang X Q, Wu M, Dai X C, et al. Ecol. Eng., 2014, 64: 276.

A Comparative Study on the Accumulated Degree and Exchange Ability of Phosphorus in Surface Sediments from Gansu, Ningxia and Inner Mongolia Sections of the Yellow River in Different Water Periods by Using Spectrophotometry

GUO Chen-hui¹, LIU Ying^{1, 2*}

1. College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China

2. Beijing Engineering Research Center of Food Environment and Public Health, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Abstract Phosphorus (P) is the major controlling factor for the eutrophication in the water. After the external P pollution is gradually controlled, the influence of surface sediments as the main source of endogenous phosphorus on the water quality of the Yellow River can not be ignored. It is of great significance to master the accumulated degree of various P fractions in surface sediments and exchange ability of phosphorus at the water-sediment interface for administering the water environment and regulating the P load. In this study, surface sediments of high-water period (2011. 07), low-water period (2014. 05) and normal-water period (2014. 10) from Gansu, Ningxia and Inner Mongolia sections of the Yellow River were collected, respectively. The contents of various phosphorus fractions were determined by using standards measurements and testing (SMT) method and molybdenum antimony spectrophotometry, and the isothermal adsorption and adsorption kinetics processes of P in surface sediments were simulated in the laboratory. This study found: (1) compared with the characteristics of phosphorus fractions of surface sediments in major rivers of China, the content of OP was as low as that of NaOH-P, and the content of HCl-P was higher in surface sediments. The average phosphorus content of all fractions was the highest at high-water period, indicating that the accumulated degree of phosphorus in surface sediments was the highest at high-water period and the water environment of the study area was greatly impacted by the development of agriculture along the route. So, reasonable use of phosphorus fertilizers and optimizing irrigation return water quality will be the developing direction to reduce the risk of phosphorus pollution in the Yellow River in the future. (2) comparing the equilibrium phosphorus concentration (EPC_0) of surface sediments at all sampling sites from isothermal adsorption for low phosphorus concentrations with the criterion about the phosphorus concentration threshold of the eutrophication in the water, we found that surface sediments at most sampling sites played a role as “phosphorus source”, and there was a trend of phosphorus release from sediments to overlying water, especially for most sampling sites with high values of EPC_0 in low-water period, the release trend was more obvious. Based on the fitting parameters of L model and F model from isothermal adsorption at high phosphorus concentrations, the retention capacity of surface sediments to phosphorus in high-water period was the strongest, followed by low-water period and the minimum in normal-water period, the adsorption processes of surface sediments on phosphorus in all sampling sites were easy to occur. Based on the changed trend of kinetics curves of phosphorus adsorption, we found phosphorus adsorbent contents of all selective sampling sites increased rapidly in the first 12 h, increased gradually and tended to be stable during 12 h to 48 h. According to fitting results of the pseudo-second-order kinetics for adsorption kinetics processes, the reaction rate of phosphorus adsorption on surface sediments was mainly controlled by chemisorption. According to results that different sampling sites at the same water period had different rate-limiting steps and the pore diffusion was the rate-limiting step in nearby sampling sites at different water periods, we inferred differences of composition and physicochemical properties of surface sediments on phosphorus adsorption rate had a greater influence than variances of flow rates and flow fluxes of overlying water among different water periods.

Keywords Gansu, Ningxia and Inner Mongolia sections of the Yellow River; Surface sediments; Phosphorus; Accumulation; Exchange ability

(Received Apr. 11, 2018; accepted Sep. 29, 2018)

* Corresponding author