杭州湾典型潮滩湿地植物带沉积物磷吸附特征①

邵学新[1, 2]，梁 威[1]，王 蒙[1]，吴 明[1*]，叶小齐[1]，蒋科毅[1]

(1 中国林业科学研究院亚热带林业研究所，国家林业局杭州湾湿地生态系统定位观测研究站，浙江富阳 311400；
2 浙江大学环境保护研究所，杭州 310058)

摘 要：利用磷酸盐吸附动力学和等温吸附实验，研究了杭州湾潮滩湿地沉积物磷素吸附特征，并分析了不同植被类型及其沉积物理化性质对磷吸附的影响。结果表明，不同沉积物磷的吸附与释放过程均包括快速吸附 (0 ~ 1 h)、慢速吸附 (1 ~ 16 h) 和平衡 (16 ~ 72 h) 3 个阶段，不同植物没有明显影响这一趋势。改进的 Langmuir 模型拟合表明，沉积物最大吸附容量 (Q_{max}) 在 154.5 ~ 436.2 mg/kg 间， 生长植物的沉积物 Q_{max} 明显高于光滩沉积物。沉积物自带可解吸磷 (*NAP*) 较少，在 1.853 ~ 4.777 mg/kg 间，*NAP* 在不同类型沉积物的分布趋势与 Q_{max} 值相似。4 种植被类型沉积物 EPC_0 值低于潮汐水体中磷酸盐浓度，扮演着“汇”的角色，EPC_0 在不同沉积物间差异较小。相关性分析显示，杭州湾潮滩沉积物 Q_{max} 和 *NAP* 受有机质、颗粒组成和总无机磷含量影响，其中 Q_{max} 还受电导率影响，而研究区 EPC_0 与沉积物理化性质不存在显著相关性。植物可以通过影响沉积物的物理化学参数，从而影响磷的吸附过程。

关键词：杭州湾；等温吸附；吸附动力学；植物

中图分类号：X142

磷是水体浮游植物生长的限制性因子，磷的过量输入被认为是导致水体发生富营养化的主要因素之一[1]。除淡水湖泊富营养化外，磷污染引发的近海水体富营养化也是当今世界面临的一个重大环境问题。潮滩湿地位于海陆交错地带，是一个多介质、多界面和多物质等相互耦合作用的复杂湿地生态系统，具有水动力作用交互强烈、物质交换频繁、物理化学要素变化梯度大、生物种类丰富多样和受人类活动影响敏感等环境特征[2]。潮滩沉积物及植被构成的湿地生态系统具有较强的过滤和沉降外来污染物的能力。因此，潮滩湿地在滨海水体营养状况的控制以及磷循环过程中扮演着十分重要的角色。

磷在水–沉积物界面上的吸附-释放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[3–5]。利用等温吸附实验并依据相关模型获取参数是用来探讨磷在沉积物上吸附特征的重要手段[6–9]。相关学者将其广泛地应用于长江中下游太湖、巢湖、洪泽湖等浅水湖泊，三峡水库及其支流沉积物对磷的吸附等温线及其吸附动力学特征，并分析沉积物理化特征对磷吸附的影响。结果表明，沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附/释放是一个复杂的动力学过程，其影响因素有很多，包括上覆水温度、盐度、pH、沉积物质地和理化性质、磷含量及形态组成、生物和扰动等[7, 10–11]。然而，已有研究较多地关注湖泊、水库或河流等淡水沉积物对磷酸盐的吸附释放过程，有关滨海潮滩湿地沉积物对磷酸盐的吸附释放特征，尤其是植物的影响作用研究相对较少。

杭州湾位于浙江省东部，西接钱塘江，东至东海，呈喇叭口形状，属河口海湾，是我国南北滨海湿地的分界线。据 2012 年中国近岸海域环境质量公报，杭州湾水质为重富营养，主要污染因子是无机氮和活性磷酸盐。因此，本文开展了杭州湾潮滩不同植物生长下沉积物对磷酸盐的吸附释放特征及其影响因素，从而进一步揭示滨海湿地水质净化过程与机理。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于杭州湾国家湿地公园西北面的潮滩湿地，处于杭州湾跨海大桥西侧(图 1)。随高程增加和滩涂形成时间加长，潮滩湿地伴有典型的自然生物

①基金项目：国家自然科学基金项目 (31000296)、“十二五”国家科技支撑计划专题项目 (2012BAC13B02-2)和国家林业公益性行业科研专项(201404210)资助。

* 通讯作者(hangzhoubay@126.com)

作者简介：邵学新(1980—)，男，浙江富阳人，博士，助理研究员，主要研究方向为湿地生态学。E-mail: shaoxuexin@126.com

群落演替序列，依次为光滩、海三棱藨草(*Scirpus mariqueter*)和芦苇(*Phragmites australis*)生长区。此外，由于外来种互花米草(*Spartina alterniflora*)的入侵，在海三棱藨草和芦苇生长区之间出现了互花米草镶嵌群落[12]。研究区属北亚热带季风型气候，四季分明，年平均气温 16℃，年平均降水量 1 273 mm。

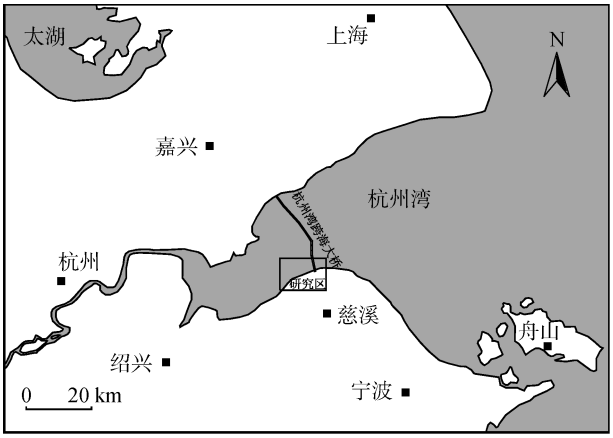


图 1　研究区域地理位置示意图
Fig. 1　Location of the study area

1.2　样品采集与分析

根据资料收集及现场勘踏，在研究区域选取植被面积较大、植物长势较为一致的区域，布设 4 处样地，分别代表无植物生长的淤泥质光滩 (CK) 和生长海三棱藨草 (SM)、互花米草 (SA) 和芦苇 (PA) 的潮滩。于 2011 年春季在每处样地设置 3 个样方，每个样方内布置 3 ~ 5 个样点，采用不锈钢铲子挖取 0 ~ 5 cm 表层沉积物，同一样方内不同样品均匀混合为一个样(重约 1 kg)，每种湿地类型获取 3 个重复样品。

沉积物样品去除根系和石砾后，经冷冻干燥 (LGJ-10C，北京四环科学仪器厂)、研磨、过筛 (2 mm) 后，密封冷藏保存。沉积物粒级测定采用英国 Malvern 公司的 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪。采用重铬酸钾容量法测定沉积物有机碳 (TOC) 含量，沉积物 pH 和电导率 (EC) 分别用 pH 计 (PHS-3C) 和电导率仪 (DDSJ-308A) 测定。沉积物总磷 (TP) 采用硫酸–高氯酸氧化，总无机磷 (IP) 采用1 mol/L HCl 提取，提取液磷采用钼蓝比色法测定，有机磷 (OP) 含量为 TP 减去 IP[13–14]。

1.3　磷酸盐吸附动力学实验

为减少不同离子对沉积物磷酸盐吸附实验的干扰，采用人工配制海水和磷标液开展实验。根据杭州湾湿地水质调查结果，设置低 (0.2 mg/L)、中 (0.6 mg/L) 和高 (2.0 mg/L) 3 个不同 PO_4^{3-}-P 浓度的磷溶液，将盐度调至 7‰，pH 调至 8.0，考察不同起始浓度下的吸附效应。

称取 1 g (精确到 0.000 1 g) 沉积物冻干样加入到 250 ml 玻璃三角瓶中，加入 100 ml 磷溶液，然后加入 0.1% 的氯仿溶液 2 滴[15]以抑制微生物的活动，在振荡培养箱内以 (25±1)℃和 200 r/min 转速振荡。分别于 1、2、4、7、10、16、24、32、48 和 72 h 等 10 个时间点取瓶中上清液 5 ml，以 3 000 r/min 离心 10 min 后过 0.45 μm 滤膜，然后使用连续流动分析仪 (荷兰 Skalar San++) 测定磷含量。数据结果为相同的实验条件下 3 次重复的平均值，相对误差 ±5% 范围内，同时做空白实验。

沉积物对磷酸盐的吸附量用公式 Q (mg/kg) = $(C_0–C) \times V/W$ 计算，式中：V 为加到三角瓶中溶液体积 (L)，W 为沉积物干重 (kg)，C_0 为磷酸盐的起始浓度 (mg/L)，C 为磷酸盐的平衡浓度 (mg/L)。沉积物对磷酸盐的吸附速率和吸附强度随时间推移而变化[16]，在直观分析吸附动力学曲线的基础上，又利用简单 Elovich 方程进行拟合，并分析了相关参数的变化[10, 17]。拟合方程为：$Q = a + b\ln t$，式中：Q 为 t 小时沉积物吸附磷量 (mg/kg)；t 为时间 (h)；a 和 b 为常数。

1.4　磷酸盐等温吸附实验

准确称取沉积物冻干样 1 g (精确到 0.000 1 g) 加入到 50 ml 塑料离心管中，加入 20 ml 初始浓度分别为 0、0.10、0.20、0.40、0.60、1.20、2.0、5.0、10、25 和 50 mg/L 的磷溶液，其他条件与 1.3 吸附动力学实验相同。在振荡培养箱内以 (25±1)℃和 200 r/min 转速振荡 48 h 后，取离心管内上清液 5 ml，以 3 000 r/min 离心 10 min 后过 0.45 μm 滤膜，然后使用连续流动分析仪 (荷兰 Skalar San++) 测定磷含量。根据起始浓度与平衡浓度之差，计算磷酸盐的吸附量。上述实验在相同实验条件下重复 3 次，相对误差 ±5% 范围内，同时做空白实验。

等温吸附模型：在描述沉积物磷的吸附特征时，Langmuir 和 Freundlich 模型应用最为广泛，且 Langmuir 模型相比 Freundlich 模型可以提供更多有关吸附特征的参数。但简单 Langmuir 模型未考虑沉积物本底吸附可交换态磷 (NAP-Native adsorpbed exchangeable phosphorus)，为增加拟合的准确性，本研究采用 Zhou 等[6]提出的改进的 Langmuir 吸附模型：

$$\left(c_{\mathrm{add}}-c_{\mathrm{eq}}\right)\frac{V}{w}=\frac{Q_{\max}c_{\mathrm{eq}}}{K_{\mathrm{L}}+c_{\mathrm{eq}}}-\left(\frac{Q_{\max}c_{\mathrm{eq}}^{0}}{K_{\mathrm{L}}+c_{\mathrm{eq}}^{0}}+c_{\mathrm{eq}}^{0}\frac{V}{w}\right) \quad (1)$$

式中：$Q_{\max}$ 表示沉积物对 PO_4^{3-}-P 最大吸附容量

(mg/kg)；c_{eq} 为溶液中 PO_4^{3-}-P 的平衡浓度(mg/L)；K_L 为 Langmuir 吸附系数 (mg/L)。c_{add} 为等温吸附实验中加入磷的初始浓度 (mg/L)；V 为加入溶液的体积 (L)；w 为等温吸附实验中加入的沉积物干重 (kg)；c_{eq}^0 为初始加入的 PO_4^{3-}-P 浓度为 0 时溶液中的平衡浓度 (mg/L)。方程(1) 可以描述沉积物在各种 *NAP* 情况下磷素的吸附解吸过程，方程的参数利用非线性拟合获得，然后依次根据方程 (2)、(3) 和 (4)求出 *NAP*、临界磷平衡浓度 (ECP_0) 和固液分配系数 (K_p) 的值。

$$NAP = \frac{Q_{max} c_{eq}^0}{K_L + c_{eq}^0} + c_{eq}^0 V/w \quad (2)$$

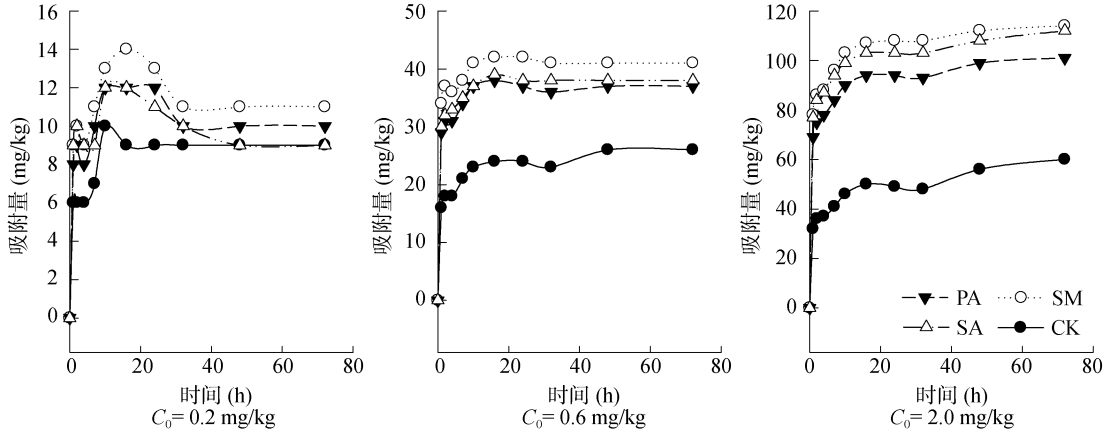
$$EPC_0 = \frac{K_L Q_{max} c_{eq}^0 / \left(K_L + c_{eq}^0\right) + K_L c_{eq}^0 V/w}{K_L Q_{max} / \left(K_L + c_{eq}^0\right) - c_{eq}^0 V/w} \quad (3)$$

$$K_p = NAP / ECP_0 \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 沉积物磷素吸附动力学过程

图 2 描述了 3 种初始 PO_4^{3-}-P 浓度 (0.2，0.6，2.0 mg/L) 条件时，沉积物对磷素的吸附动力学曲线，结果表明，沉积物吸附磷的动力学过程开始时是一快速反应，随后是一缓慢反应，最后为平衡期。不同沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附过程趋势相似，即不同植物没有明显影响这一趋势。初始浓度在 0.2 mg/L 时，前 1 h 内沉积物的吸附作用迅速，溶液中 PO_4^{3-}-P 迅速减少，沉积物吸附 PO_4^{3-}-P 量大幅增加，该阶段的吸附量约占平衡状态总吸附量的 70%。2 ~ 4 h 期间吸附 PO_4^{3-}-P 增加趋势放缓，甚至出现小幅下降，说明沉积物可能向上覆水体释放 PO_4^{3-}-P。4 h 后又进入快速吸附阶段，吸附动力学曲线斜率变化明显，其中，光滩沉积物在 10 h 达到最大吸附量，芦苇、互花米草和海三棱藨草沉积物在 16 h 达到最大吸附量，此阶段吸附 PO_4^{3-}-P 量约占平衡状态总吸附量的 30% 左右。随后少量的 PO_4^{3-}-P 从沉积物解吸出，24 h 后吸附量变化很小，32 h 后吸附动力学曲线斜率很小并趋于平直，说明此时沉积物–上覆水界面 PO_4^{3-}-P 吸附和解吸基本达到平衡状态。初始浓度在 0.6 mg/L 和 2.0 mg/L 时吸附过程较为相似，可以分为快速吸附阶段 (0 ~ 1 h)、慢速吸附阶段 (1 ~ 16 h) 和平衡阶段 (16 ~ 72 h)。其中，初始浓度在 0.6 mg/L 时，16 h 后经历了小幅的 PO_4^{3-}-P 解吸 (16 ~ 32 h) 和吸附 (32 ~ 48 h) 过程才最终达到平衡状态。初始浓度为 2.0 mg/L 时，16 h 后经历了平衡期 (16 ~ 32 h) 和少量慢速吸附过程 (32 ~ 48 h)，最终到达平衡状态。



(PA-芦苇潮滩，SA-互花米草潮滩，SM-海三棱藨草潮滩，CK -光滩沉积物；下同)

图 2 杭州湾潮滩湿地沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of PO_4^{3-}-P adsorption by surface sediments in Hangzhou Bay wetland

对 4 种植被类型下沉积物在不同初始 PO_4^{3-}-P 浓度下的吸附动力学曲线分析表明，沉积物基本都在 16 h 具有最大吸附量，随后进入不断的吸附和解吸过程，32 h 后吸附增加量未发生显著变化，至 48 h 基本达到平衡状态。Froelich[18]指出，绝对的两相间吸附平衡在实验室研究的时间尺度下很难达到。因此，为使沉积物尽可能多地吸附磷，并保证实验的精确性，本研究以 48 h 后水体中 PO_4^{3-}-P 含量作为平衡浓度取，同时也作为后续等温吸附实验的平衡时间。

不同植被类型下沉积物在不同初始 PO_4^{3-}-P 浓度条件下的平衡态吸附量趋势也较为一致。总体表现为光滩沉积物吸附量最少，芦苇和互花米草沉积物吸附量居中，海三棱藨草沉积物吸附 PO_4^{3-}-P 的能力最强。初始浓度在 0.2 mg/L 下，沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附量在 9 ~ 11 mg/kg 间，不同沉积物间吸附量差异不大 (P>0.05)。初始浓度在 0.6 mg/L 下，光滩沉积物对磷

的吸附量为 26 mg/kg，显著低于其他类型沉积物 (P<0.05)。芦苇 (37 mg/kg) 和互花米草 (38 mg/kg) 沉积物吸附量接近，而海三棱藨草沉积物吸附量最大 (41 mg/kg)。初始浓度在 2.0 mg/L 下，沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附量在 60 ~ 114 mg/kg 间，不同沉积物间吸附量差异趋势与初始浓度在 0.6 mg/L 下相似。

表 1 为使用简单 Elovich 方程对吸附动力学数据进行拟合的结果。相关系数 (R^2) 值的大小可以反映模型对吸附动力学过程拟合的精确性。可见，初始 PO_4^{3-}-P 浓度在 0.2 mg/L 下，R^2 值较低，这可能同低浓度下，沉积物向上覆水中释放 PO_4^{3-}-P 现象较明显，使得吸附动力学曲线相对复杂，用该模型较难准确地拟合有关。初始浓度在 0.6 和 2.0 mg/L 下，沉积物吸附 PO_4^{3-}-P 过程中存在的解吸现象被较高的初始浓度所掩盖[19]，吸附动力学曲线规律明显，模型拟合参数 R^2 值明显提高。因此，模型较适合描述该两种初始磷酸盐浓度下的吸附动力学过程。Wang 等[17]研究也表明，初始浓度为 1.35、1.79 和 2.54 mg/L 时，简单 Elovich 模型可以很好地描述沉积物的吸附动力学特征。

表 1　不同植被类型下沉积物 PO_4^{3-}-P 吸附动力学简单 Elovich 模型参数

Table 1　Simple Elovich model parameters of phosphate adsorption on sediments

植被类型	PO_4^{3-}-P 浓度 (mg/L)	模型参数		
		a	b	R^2
PA	0.2	8.64	0.61	0.86
	0.6	29.79	2.06	0.98
	2.0	69.62	7.57	0.99
SA	0.2	9.75	0.11	0.85
	0.6	30.87	2.07	0.99
	2.0	77.99	7.96	0.99
SM	0.2	9.69	0.63	0.85
	0.6	35.06	1.78	0.98
	2.0	79.27	8.68	0.99
CK	0.2	5.81	0.92	0.89
	0.6	16.11	2.43	0.98
	2.0	30.61	6.23	0.98

2.2　沉积物磷素等温吸附平衡过程

杭州湾潮滩湿地表层沉积物等温吸附实验数据利用改进后的 Langmuir 方程拟合结果如图 3 所示，相关参数如表 2 所示。结果表明，改进 Langmuir 模型能较好地对不同植被类型下沉积物等温吸附过程进行拟合，R^2 均大于 0.98。由图 3 和表 2 可知，不同类型沉积物对 PO_4^{3-}-P 的最大吸附量 (Q_{max}) 在 154.5 ~ 436.2 mg/kg 间，生长植物的沉积物明显高于光滩沉积物 (P<0.05)，最高值互花米草下沉积物 Q_{max} 是最低值光滩沉积物的 2.8 倍，说明 Q_{max} 值波动较大。研究区沉积物 *NAP* 在 1.853 ~ 4.777 mg/kg 间，*NAP* 在不同类型沉积物的分布趋势与 Q_{max} 值相似。4 种植被类型沉积物的 EPC_0 值变化很小，范围分别为 0.034 ~ 0.049 mg/L，与 *NAP* 和 Q_{max} 值不同的是，生长植物的沉积物与光滩沉积物的 EPC_0 值差异不大 (P>0.05)。

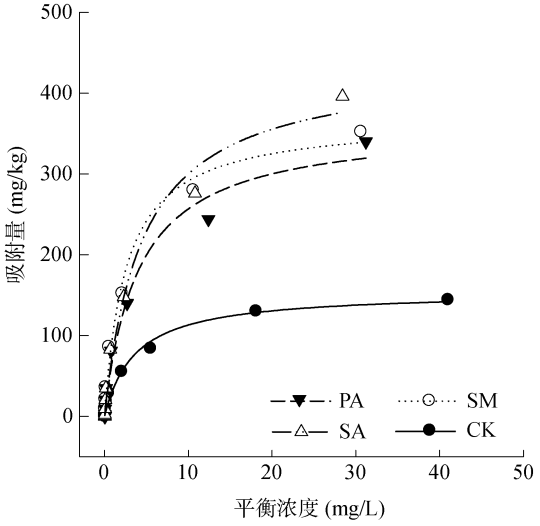


图 3　改进 Langmuir 模型模拟沉积物对磷的等温吸附曲线

Fig. 3　The adsorption isotherms of phosphate simulated by modified Langmuir model

2.3　沉积物磷吸附参数与理化性质相关性分析

沉积物对磷的吸附主要取决于沉积物的物理化学参数[10]。相关关系的分析表明 (表 3)，沉积物 Q_{max} 与 TOC 和粉粒含量显著正相关 (P<0.05)，与砂粒、电导率和总无机磷含量显著负相关 (P<0.05)。*NAP*

表 2　改进 Langmuir 模型拟合吸附等温线参数及相关计算结果

Table 2　Parameters obtained from the modified Langmuir model

潮滩类型	Q_{max} (mg/kg)	K_L (mg/L)	R^2	c_{eq}^0 (mg/L)	*NAP* (mg/kg)	EPC_0 (mg/L)	K_p (L/kg)
PA	361.2	4.063	0.98	0.04	4.321	0.049	88.2
SA	436.2	4.542	0.98	0.04	4.609	0.048	96.0
SM	367.6	2.611	0.99	0.03	4.777	0.034	140.5
CK	154.5	3.667	0.99	0.03	1.853	0.045	41.2

表 3 沉积物磷吸附特征参数与理化性质间的相关性分析
Table 3 Correlation coefficients between P adsorption parameters and chemical-physical properties of sediments

参数	黏粒	粉粒	砂粒	pH	EC	TOC	TP	IP	OP
Q_{max}	0.91	0.98*	–0.98*	0.79	–0.97*	0.97*	0.51	–0.95*	0.59
NAP	0.98*	0.99**	–0.99**	0.82	–0.91	0.99**	0.25	–0.98**	0.65
EPC_0	–0.34	–0.14	0.17	0.18	–0.20	–0.07	0.72	0.21	–0.67

注：**表示相关性达到 $P<0.01$ 显著水平，* 表示相关性达到 $P<0.05$ 显著水平。

与黏粒和 TOC 含量显著正相关，与砂粒和总无机磷显著负相关性($P<0.05$)。研究区 EPC_0 与 TP 等含量的正相关性未达显著性水平，与其他理化性质也不存在显著相关性。

3 讨论

有研究指出植物可以提高沉积物吸附磷的强度和速度[20]。简单 Elovich 方程的常数 b 值大小可以标志沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附强度[20]，从表 1 可知，本研究区植被覆盖下的沉积物在高初始浓度下具有较高的 b 值，即具有较高的吸附强度。沉积物对 PO_4^{3-}-P 的最大吸附量(Q_{max}) 是反映沉积物对磷吸附的容量因子。对吸附容量 Q_{max} 的比较也表明 (表 2)，有植被覆盖下的沉积物具有较高的吸附容量。与周边区域相比 (表 4)，杭州湾潮滩沉积物 Q_{max} 除光滩外，整体也较高。

表 4 不同区域沉积物磷素吸附模型相关参数比较
Table 4 Parameters obtained from modified Langmuir model in different areas

研究区	Q_{max} (mg/kg)	*NAP* (mg/kg)	EPC_0 (mg/L)	K_p (L/kg)	文献
杭州湾	154.5 ~ 436.2	1.853 ~ 4.777	0.034 ~ 0.049	41.2 ~ 140.5	本文(表 2)
长江口	26.32 ~ 204.08	1.23 ~ 36.05	–	21.5 ~ 248.3	[21]
西湖	610 ~ 1 130	4 ~ 93	0.038 ~ 0.193	105.2 ~ 755.1	[22]
太湖	307.7 ~ 798.3	18.34 ~ 46.28	0.033 ~ 0.143	323.2 ~ 625.1	[4]

磷是一种具有高颗粒活性的元素，能与各类颗粒表明进行反应[18]。从表 3 可知，沉积物 Q_{max} 与粒度密切相关，这与相关研究结果较为一致。如 Jin 等[11]研究发现沉积物比表面积的大小会显著影响沉积物对磷酸盐的吸附能力，而沉积物中粒径较小的黏土和细砂颗粒含量越多，则其比表面积越大。因此，区域间的差异可能同沉积物的不同质地和理化性质有关，如较高的细颗粒含量。杭州湾潮滩湿地沉积物<20 μm 的细颗粒含量较高，体积百分比平均占 70% 左右。同时也发现，研究区内不同类型沉积物颗粒组成差异明显，0 ~ 5 cm 沉积物中黏粒和粉粒的比例，光滩沉积物显著低于植物 (PA、SA 和 SM) 生长下的沉积物。这可能同光滩的地势相对较低，粗颗粒含量较高有关。除粒度外，研究区沉积物 Q_{max} 也受 TOC、IP 和 EC 等影响。对长江河口沉积物的研究表明，潮滩沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附容量与TOC 和 Fe^{3+} 含量有较好的正相关关系，吸附效率主要取决于 TOC 含量，相关系数达到0.945[21]。此外，Zhu 等[23]对人工湿地基质的研究发现，基质化学性质中的金属元素 (Ca、Mg、Fe 和 Al) 总量与磷的吸附能力密切相关，且以 Ca 含量与沉积物磷的吸附能力相关性最高。因而沉积物对 PO_4^{3-}-P 的吸附量也受沉积物中有机质、磷形态、活性铁铝以及铁铝氧化物含量的影响[10, 20, 24]。本项目组前期的研究表明[12, 25]，不同植被类型下沉积物性质不一样，植物生长促进了沉积物有机质、总氮和总磷等含量的提高。因此，植物可以通过影响沉积物的物理化学参数，从而影响磷的吸附过程，这可能是植物净化水质的重要机理之一[20]。

对低质量浓度下，沉积物对 PO_4^{3-}-P 的等温吸附实验研究表明，沉积物存在向上覆水体释放磷素即解吸的现象[7, 19]，这可能与沉积物含有一定量的本底吸附可交换态磷即 *NAP* 有关。*NAP* 与等温吸附实验中被沉积物吸附的 PO_4^{3-}-P 在固液分配性质和结合力上存在不同，继而也会影响磷酸盐在两相间的分配平衡[5]。一般认为，沉积物的 *NAP* 与总氮、有机质、活性铝和黏粒含量显著相关[24]。本研究区 *NAP* 也受粒度、TOC 和 IP 等影响，且植物生长下促进了沉积物 *NAP* 含量的提高。但研究区沉积物 *NAP* 普遍低于长江口潮滩湿地沉积物的 *NAP* 值，也要低于西湖和太湖等淡水沉积物的数值 (表 4)，说明杭州湾潮滩湿地本底吸附可解吸磷较少。

沉积物的 EPC_0 值与其扮演“源”或“汇”的角色密切相关，是弄清沉积物–上覆水体系中的磷酸盐流动方向的有效指标[8, 26]。Zhou 等[6]详细阐述了上覆水中

PO_4^{3-}-P 含量 (c_{pw})与 EPC_0 之间关系。当 $c_{pw} = EPC_0$，沉积物既不吸附也不释放磷素；当 $c_{pw} > EPC_0$，沉积物因吸附 PO_4^{3-}-P 而充当“汇”的角色；反之，则扮演“源”的角色。根据杭州湾湿地水质监测结果，研究区 2011 年 PO_4^{3-}-P 含量平均值 0.16 mg/L[25]。因此，杭州湾湿地沉积物的 EPC_0 值明显小于上覆水体中磷酸盐浓度，说明杭州湾潮滩沉积物扮演着“汇”的角色，通过吸附水体 PO_4^{3-}-P 发挥对区域水质的净化作用。本研究中，不同类型沉积物的 EPC_0 值变化很小，差异也不大，与相关研究区域沉积物中的 EPC_0 测定结果处于同一数量级 (表 4)。研究表明，沉积物 EPC_0 与其有机质、CEC、总氮、总磷以及各形态磷含量均有显著的正相关关系，相比而言，与总磷以及各形态磷含量的相关性最高[19]。因而 EPC_0 的增加通常反映了磷负荷的增加[27]。但本研究区 EPC_0 与各理化性质相关性不显著 (表 3)，这与洪泽湖[28]、天鹅湖[24]等区域的研究结果也相似。可能与研究区受潮汐的影响，水体化学环境因子变化剧烈有关[24]。固液分配系数 K_p (L/kg) 代表沉积物-水两相间的吸引力，值越大沉积物吸附持留磷的能力越强[6, 17]。从表 4 可知，本研究区沉积物 K_p 值与长江口潮滩沉积物相当，但要明显低于其他相关研究结果。说明杭州湾潮滩沉积物虽然扮演“汇”的角色，但对磷的持留能力偏弱，在外界环境因子发生较大变化时可能导致吸收的磷重新释放到水体中。

4　结论

杭州湾潮滩湿地 4 种沉积物在不同初始磷浓度下的吸附动力学过程可以划分为 3 个阶段：快速吸附期 (0 ~ 1 h)、慢速吸附期 (1 ~ 16 h) 和平衡期 (16 ~ 72 h)。根据吸附过程，取 48 h 作为本研究区沉积物等温吸附实验的平衡时间。

改进的 Langmuir 模型分析表明，生长植物的沉积物 Q_{max} 明显高于光滩沉积物，相比周边区域 Q_{max} 也较高。杭州湾潮滩沉积物自带可解吸磷 NAP 较少，在不同类型沉积物的分布趋势与 Q_{max} 值相似。4 种植被类型沉积物间 EPC_0 值差异较小，且 EPC_0 值低于潮汐水体中磷酸盐浓度，说明沉积物主要扮演“汇”的角色。研究区沉积物 Q_{max} 和 NAP 与有机质、颗粒组成和总无机磷含量影响，其中 Q_{max} 还受电导率影响。说明植物可以通过影响沉积物的物理化学参数，从而影响磷的吸附过程。但研究区 EPC_0 与沉积物理化性质不存在显著相关性，这可能与研究区受潮汐的影响，水体化学环境因子变化剧烈有关。

改进的 Langmuir 模型中所获得的相关参数如 NAP、Q_{max}、EPC_0 和 K_p 等可以作为沉积物–水界面磷素迁移转化过程的参考值，但它们是通过方程拟合后计算得出的估算值。因此，实际环境条件下沉积物对磷素的吸附和释放作用还需要进一步研究。

参考文献：

[1] Correll DL. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(2): 261–266

[2] 侯立军, 刘敏, 许世远, 欧冬妮, 刘巧梅, 刘华林, 蒋海燕. 潮滩生态系统中生源要素氮的生物地球化学过程研究综述[J]. 地球科学进展, 2004, 19(5): 774–781

[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): 2–9

[4] 王圣瑞, 金相灿, 庞燕. 湖泊沉积物对磷的吸附特征及其吸附热力学参数[J]. 地理研究, 2006, 25(1): 19–26

[5] 王圣瑞. 湖泊沉积物-水界面过程：氮磷生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 1–378

[6] Zhou A, Tang H, Wang D. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition[J]. Water Research, 2005, 39(7): 1 245–1 254

[7] Wang SR, Jin XC, Bu QY, Zhou XN, Wu FC. Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2–3): 95–105

[8] Lai DYF, Lam KC. Phosphorus retention and release by sediments in the eutrophic Mai Po Marshes, Hong Kong[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57(6–12): 349–356

[9] Wang QR, Li YC. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins[J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(6): 1 159–1 173

[10] Lopez P, Lluch X, Vidal M, Morgu IJA. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1996, 42(2): 185–196

[11] Jin XC, Wang SR, Pang Y, Zhao HC, Zhou XN. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 254(1–3): 241–248

[12] 邵学新, 杨文英, 吴明, 蒋科毅. 杭州湾滨海湿地土壤有机碳含量及其分布格局[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3): 658–664

[13] Paludan C, Morris JT. Distribution and speciation of phosphorus along a salinity gradient in intertidal marsh sediments[J]. Biogeochemistry, 1999, 45(2): 197–221

[14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 1–638

[15] Tian JR, Zhou PJ. Phosphorus fractions of floodplain sediments and phosphorus exchange on the sediment–water interface in the lower reaches of the Han River in China[J]. Ecological Engineering, 2007, 30(3): 264–270

[16] Appan A, Wang H. Sorption isotherms and kinetics of sediment phosphorus in a tropical reservoir[J]. Journal of environmental engineering, 2000, 126(11): 993–998
[17] Wang Y, Shen ZY, Niu JF, Liu RM. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 92–98
[18] Froelich PN. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism[J]. Limnology and oceanography, 1988, 33(4): 649–668
[19] 金相灿, 王圣瑞, 庞燕, 赵海超, 周小宁. 湖泊沉积物对磷酸盐的负吸附研究[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 493–496
[20] 王圣瑞, 金相灿, 赵海超, 崔哲, 颜昌宙, 步青云, 楚建周, 周小宁. 沉水植物黑藻对沉积物磷吸附动力学的影响[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 645–650
[21] 刘敏, 侯立军, 许世远, 欧冬妮, 张斌亮, 刘巧梅, 杨毅. 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
[22] 钱轶超. 浅水湖泊沉积物磷素迁移转化特征与生物作用影响机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 1–140
[23] Zhu T, Jenssen PD, Mæhlum T, Krogstad T. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA) - potential filter media in treatment wetlands[J]. Water Science and Technology, 1997, 35(5): 103–108
[24] 高丽, 侯金枝, 宋鹏鹏. 天鹅湖沉积物对磷的吸附动力学及等温吸附特征[J]. 土壤, 2013, 45(1): 67–72
[25] Shao XX, Wu M, Gu BH, Chen YX, Liang XQ. Nutrient retention in plant biomass and sediments from the salt marsh in Hangzhou Bay estuary, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(9): 6 382–6 391
[26] House WA, Denison FH. Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed-sediments[J]. Environmental science & technology, 2002, 36(20): 4 295–4 301
[27] Richardson CJ, Vaithiyanathan P. Phosphorus sorption characteristics of Everglades soils along a eutrophication gradient[J]. Soil Science Society of America Journal, 1995, 59(6): 1 782–1 788
[28] 杨文澜, 蒋功成, 王兆群, 张书海, 黄辉. 洪泽湖不同湖区表层沉积物对磷的吸附特征[J]. 地理学报, 2012, 67(7): 985–991

Adsorption Characteristics of Phosphate on Sediment Under Typical Vegetation Types in Hangzhou Bay

SHAO Xue-xin[1, 2], LIANG Wei[1], WANG Meng[1], WU Ming[1*], YE Xiao-qi[1], JIANG Ke-yi[1]

(1 *Research Institute of Subtropical Forestry*, *Chinese Academy of Forestry*, *Wetland Ecosystem Research Station of Hangzhou Bay*, *State Forestry Administration*, *Fuyang*, *Zhejiang* 311400, *China*; 2 *Institute of Environmental Science and Technology*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310058, *China*)

Abstract: Phosphate adsorption kinetics and isotherms on sediments under different vegetation types in Hangzhou Bay wetland were studied, and the influences of the sediment physicochemical properties on phosphorus sorption characteristics were analyzed. The results showed that there are three stages during sediment adsorption process with rapid adsorption (0–1 h), slow adsorption (1–16 h) and balance (16–72 h). The trend was not affected significantly by different plants. Indexes fitted from improved Langmuir model showed that sediment Q_{max} was between 154.5–436.2 mg/kg, and was significantly higher in sediment with plant growth than that of bare mudflat. Sediment *NAP* was between 1.853–4.777 mg/kg, indicating a low native adsorbed exchangeable phosphorus. *NAP* trends between different types of sediments were similar to that of Q_{max} values. Sediments EPC_0 under different vegetation types were lower than soluble reactive phosphorus concentration in the overlying water. So the sediment acts as the "sink" of phosphorus from tidal water. The variation of EPC_0 between different sediments was minor. Correlation analysis showed that the sediment Q_{max} and *NAP* in Hangzhou Bay wetland were affected by organic matter, particle composition and total inorganic phosphorus concentration, and Q_{max} was also affected by the electrical conductivity value. However, there are no significant correlations between sediments EPC_0 and physicochemical properties. In conclusion of that, plants can affect the physical and chemical parameters of sediments, thus can affect the adsorption kinetics and isotherms of phosphorus.

Key words: Hangzhou Bay, Adsorption kinetics, Adsorption isotherms, Vegetation type