

黄河口磷酸盐缓冲机制的探讨

I. 黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸研究*

石晓勇 史致丽 余 恒 薛长玉

(青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

提要 以黄河口为研究对象,通过对温度、盐度、平衡时间、悬浮物含量等模拟河口现场条件,对黄河口磷酸盐的缓冲机制进行了探讨。黄河口悬浮物对磷酸盐的吸附和解吸一般在4—5h后就已趋于平衡;随着水体悬浮物含量的增加,对磷酸盐的吸附-解吸量呈指数形式下降,粒度减小使吸附量-解吸量呈指数形式增加;盐度对解吸量的影响程度大于吸附量,最大吸附和最小解吸出现在低盐度区;温度对吸附-解吸平衡的影响较大,随温度升高吸附量和解吸量均呈线性关系增加,且平衡时间有所延长。

关键词 磷酸盐 黄河口 缓冲 悬浮物 吸附 解吸

学科分类号 P734.2

磷酸盐是海洋生物所必需的营养盐之一,是影响海洋初级生产力的主要营养盐(Froelich *et al*, 1982),也是水体发生富营养化的重要因素之一,严重时会引起赤潮。海洋磷酸盐的来源主要通过陆地径流和大气中磷酸盐的沉降(Grasshoff, 1974),其中河流是磷酸盐入海的主要途径。我国的长江口、黄河口及世界众多河口均已观测到磷酸盐的缓冲现象,但对于磷酸盐的缓冲机制目前尚没有被普遍接受的理论模型。本文以黄河口为研究对象,通过对温度、盐度、平衡时间、悬浮物含量等方面模拟河口现场条件,对黄河口磷酸盐的缓冲机制进行了探讨,这对研究海洋生物及环境有着重要的实际意义。

1 研究方法

1.1 样品的采集

1.1.1 悬浮物样品 1994年5月于黄河利津渡口采集表层沉积物样品(H1, $D_{\phi} = 0.036\text{mm}$),并用沉降和过滤法采集悬浮物样品(H2, $D_{\phi} = 0.0061\text{mm}$),两组样品均经离心脱水、室温风干。部分样品分级为 $> 0.063\text{mm}$ 、 $0.063-0.320\text{mm}$ 、 $0.032-0.160\text{mm}$ 、 $< 0.016\text{mm}$ 四组,中值粒径(Md_{ϕ})分别为 0.075 、 0.053 、 0.018 、 0.012mm 。对照样品 G10 沉积物采自渤海($119^{\circ}20' \text{E}$, $38^{\circ}00' \text{N}$), $D_{\phi} = 0.0052\text{mm}$ 。

1.1.2 水样 黄河水于1994年5月采于利津渡口,加 $0.02\% \text{HgCl}_2$;海水采集于胶州湾湾外。所有水样均经孔径 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用。

* 国家自然科学基金资助项目, 49476286号。石晓勇, 男, 出生于1968年4月, 硕士, 讲师, E-mail: Shixy@mail.ouqd.edu.cn

收稿日期: 1997-05-15, 收修改稿日期: 1998-10-20

1.2 实验方法

于 250cm³具塞三角瓶中加入 100cm³黄河水-海水混合液、黄河口悬浮物样品、磷酸盐标准溶液, 恒温(温控精度 < 0.1℃)振荡一定时间, 取部分溶液, 经孔径 0.45μm 滤膜过滤, 用磷钼兰分光光度法测定磷酸盐含量(国家海洋局, 1975)。由水体中磷酸盐减少量及悬浮物含量计算出单位重量悬浮物的吸附量 (+ ΔP_s); 将悬浮物置于无磷黄河水-海水中进行实验, 可计算出解吸量 (- ΔP_s)。

1.3 实验因素及条件的选择

1.3.1 平衡时间 为尽可能达到吸附-解吸平衡以确保实验结果的可靠性, 振荡平衡时间为 12h。

1.3.2 悬浮物含量 从黄河口水体悬浮物平均含量和实验结果的精密度两方面考虑, 除进行悬浮物含量影响实验外, 均采用悬浮物含量为 5g/dm³。

1.3.3 粒度 采用黄河口悬浮物样品(H1, H2)及四种不同粒度悬浮物样品进行模拟实验。黄河口悬浮物粒度分析见表 1。

表1 黄河口悬浮物粒度(mm)分析
Tab.1 The Size(mm) analysis of Huanghe Estuary suspended matter

| 样品 | >0.063 | 0.063—0.032 | 0.032—0.016 | <0.016 |
|-------|--------|-------------|-------------|--------|
| H1(%) | 9.4 | 67.8 | 16.6 | 6.2 |
| H2(%) | 2.2 | 14.8 | 19.4 | 63.6 |

1.3.4 磷酸盐浓度 选用磷酸盐起始浓度约为 5μmol/dm³(略高于黄河口的实际浓度水平)进行其它影响因素实验。进行磷酸盐浓度影响实验时采用磷酸盐浓度范围为 0—10μmol/dm³。

1.3.5 盐度 黄河水与海水按不同比例混合配制不同盐度的海水。进行盐度影响实验时, 低盐度区适当加密。对于其它因素的影响实验, 采用 S = 16 的海水。

1.3.6 温度 在 5—30℃ 温度范围内, 间隔 5 或 10℃ 进行实验, 精度优于 ± 0.1℃。

2 结果与讨论

2.1 动力学曲线

磷酸盐的吸附实验结果见图 1(20℃, S = 16), 吸附反应开始进行很快(图 1, 实线), 4h 后变化幅度就已很小, 可认为已趋于平衡状态。这一结果与诸多文献的结论是一致的(Mayer *et al*, 1980; Tanaka, 1988; 焦念志等, 1989; 林荣根等, 1994)。解吸过程也有类似的结论(图 1, 虚线), 基本上在 4h 后趋于平衡, 这与 Mayer 等(1980)、Chase 等(1980)的实验结果基本一致。

不同实验条件下对吸附动力学曲线的影响有所不同。总的来讲, 在实验室条件下约 4—5h 就可达到吸附-解吸平衡。

2.2 悬浮物粒度

悬浮物粒度的变化对磷酸盐吸附及解吸量的影响见图 2(20℃, S = 16)。可以看出, 随着悬浮物粒度的减小, 吸附量和解吸量均呈指数增加趋势, 符合方程 $Y = a \cdot X^b$ ($b < 0$), 其中 Y 为吸附量或解吸量, X 为悬浮物粒度, a, b 为经验系数。回归分析结果较好(表 2)。

实验结果与林荣根等(1994)的结论基本一致。可以认为, 悬浮物粒度越小, 其表面积

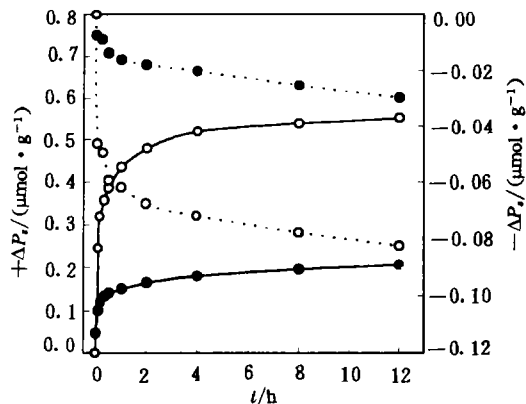


图1 吸附量及解吸量随平衡时间的变化

Fig.1 Variation in adsorption and desorption amounts in response to the equilibrium time

●H1样品; ○H2样品; ——吸附; ·····解吸

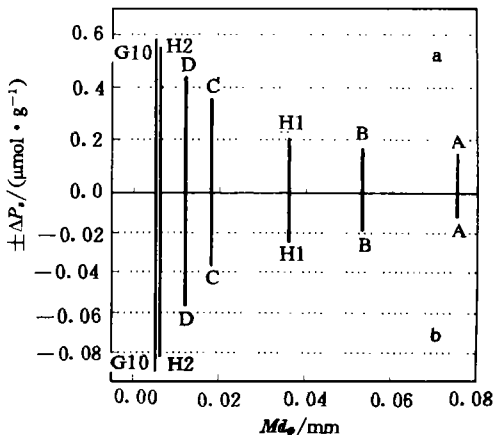


图2 不同悬浮物的吸附量(a)和解吸量(b)

Fig.2 The adsorption (a) and desorption (b) amounts for different suspended matter

A. 0.075mm; B. 0.053mm; C. 0.018mm; D. 0.012mm

表2 图2线性回归分析结果

Tab.2 The results of regression analysis for Fig.2

| $Y=a \cdot X^b$ | a | b | r | n |
|-----------------|-----------|----------|----------|-----|
| 吸附 | 0.035 66 | -0.544 8 | -0.990 6 | 7 |
| 解吸 | -0.002 08 | -0.724 7 | -0.993 5 | 7 |

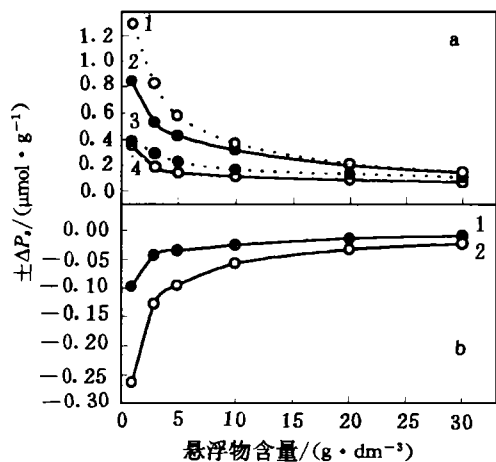


图3 吸附量(a)和解吸量(b)随悬浮物含量的变化

Fig.3 Variation in the adsorption (a) and desorption (b) amounts in response to changes in suspended matter content

a: 1. H2样品; 2. 0.032—0.016mm;
3. H1样品; 4. >0.064mm

b: 1. H1样品; 2. H2样品

越大,即可交换的“活性点位”越多,则吸附量和解吸量越大。

经矿物成分分析,黄河口悬浮物基本不含磷-钙矿物,大粒径悬浮物比较富含石英、长石,小粒径悬浮物含方解石较多。可能由于方解石表面的“活性点位”较石英和长石多,故有利于吸附和解吸。渤海G10站沉积物矿物成分和黄河口悬浮物较为一致,粒度比H2悬浮物略小,其吸附-解吸和黄河口悬浮物有同样的规律。

2.3 悬浮物含量

利用不同粒度的黄河口悬浮物在不同条件下进行了实验,可知吸附量和解吸量($\pm \Delta P_s$)均随悬浮物含量的增加呈指数下降趋势(图3, 30℃, $S = 16$),同样符合方程 $Y = a \cdot X^b$ ($b < 0$),其中, Y 为吸附量或解吸量, X 为悬浮物含量, a, b 为经验系数。回归分析结果见表3。对不同种类(粒度)的黄河口悬浮物

表3 图3回归分析结果

Tab.3 The results of regression analysis for Fig.3

| $Y=a \cdot X^b$ | | a | b | r | n |
|-----------------|-------|----------|----------|----------|-----|
| 吸附 | H1 样品 | 0.412 6 | -0.384 3 | -0.994 5 | 6 |
| | H2 样品 | 1.500 8 | -0.648 2 | -0.989 8 | 6 |
| 解吸 | H1 样品 | -0.096 4 | -0.650 1 | -0.994 0 | 6 |
| | H2 样品 | -0.278 7 | -0.714 6 | -0.998 1 | 6 |

在不同实验条件下,其吸附量和解吸量的变化均有相同规律。

2.4 盐度的影响

关于世界河口、海湾中盐度对悬浮物吸附及解吸磷酸盐影响的研究, Tanaka(1988)认为最大吸附和最小解吸在盐度 1.7—3.4 范围内, Carritt 等(1954)认为在盐度为 0 时有最大吸附, String 等(1977)认为盐度为 2 时吸附量最大。盐度对吸附-解吸量的影响见图 4。吸附量(解吸量)总的变化趋势是随盐度的增加而减小(增加),与上述文献报道基本一致。在盐度约为 2—3 附近均出现最大吸附和最小解吸(H1 样品在 30℃ 时最大吸附量可达 0.26 $\mu\text{mol/g}$; 12℃ 时最小解吸量为 0.0055 $\mu\text{mol/g}$),使整条曲线表现出两种不同的反应机制。在极值以前,吸附量(解吸量)随盐度增大而增大(减小);在极值以后则相反。其原因可能是在极值以前,随着盐度的增加离子强度增大,水体中发生颗粒凝聚现象,将部分磷酸盐包藏、夹带,显示出吸附量增大和解吸量减小;在极值以后,随着离子强度增大,颗粒凝聚基本完成,海水中的其它离子如 Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, Br^- 在吸附及解吸的快反应中与磷酸盐竞争颗粒物表面的交换“活性点位”,从而影响到慢反应中第二层上吸收或释放的速度和数量,显示出以上现象。

总的来说盐度对吸附量影响程度不显著,盐度在 5—32 范围内一般吸附量减小 20%

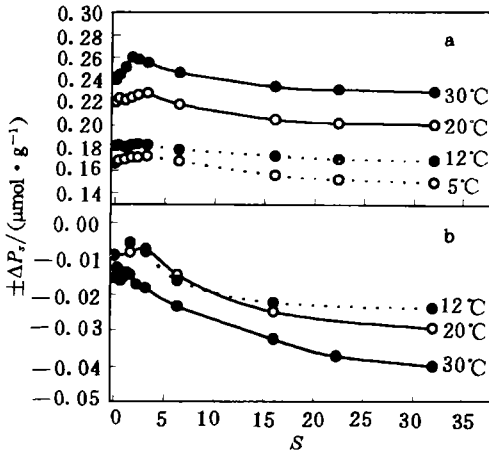


图4 H1样品吸附量(a)和解吸量(b)随盐度的变化

Fig.4 Variation in the adsorption (a) and desorption (b) amounts with salinity for H1 samples

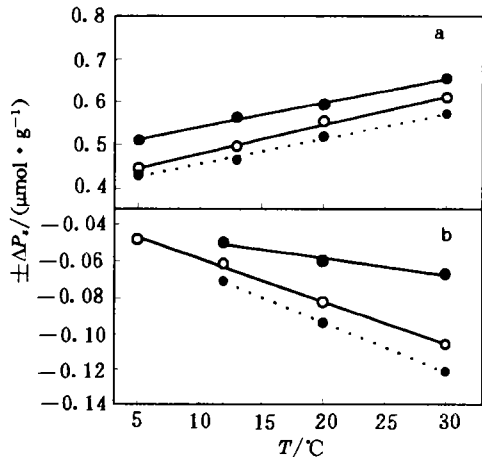


图5 H2样品吸附量(a)和解吸量(b)随温度的变化

Fig.5 Variation in the adsorption (a) and desorption (b) amounts with temperature for H2 samples

—●— S=3.2; —○— S=16; ...●... S=32

以内;对解吸量影响稍大,在同一盐度范围内一般解吸量增加在 100% 以上。最大吸附和最小解吸的盐度范围在 0—5 以内(多在 2—3 左右)。其它黄河口悬浮物也有同样规律。

2.5 温度效应

温度变化对吸附和解吸量影响较大(图 5),各种实验条件下吸附量和解吸量均随温度的升高而呈线性关系增大,且随具体实验条件的不同呈现不同的斜率和截距。不同温度时吸附量随盐度的变化梯度相近(图 5a),解吸量的变化梯度增大(图 5b)。另外,温度升高,吸附和解吸反应趋于平衡的时间有所延长。H2 样品,吸附温度系数在 5.8×10^{-3} — 6.7×10^{-3} 之间,解吸温度系数在 9.1×10^{-4} — 2.8×10^{-3} 之间。其它黄河口悬浮物也有同样规律。

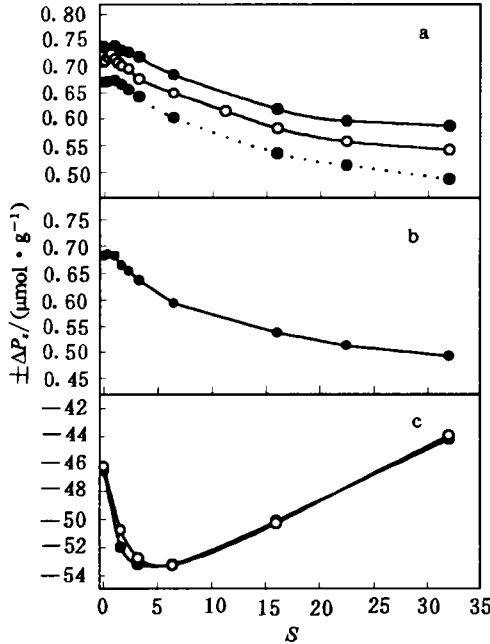


图6 G10悬浮物(a)、碳酸钙(b)及磷酸钙固体(c)吸附量随盐度的变化

Fig.6 Variation in the adsorption amount by G10 sediment (a), CaCO_3 (b) and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (c) with salinity

a. —●—30°C; —○—20°C; ···●···10°C;
b. —●—20°C; c. —●—6μmol/g, —○—0.5(μmol/g)

2.6 对照实验

采用渤海 G10 站沉积物、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 固体进行了不同条件下的对照实验。G10 站沉积物在不同盐度下吸附量的变化(图 6a)规律与黄河口悬浮物基本一致。吸附量随盐度增大而减小,在盐度较低时有跳跃且也出现了最大值。解吸量的变化规律也与黄河口悬浮物基本一致。碳酸钙固体也有相同的变化规律(图 6b, 20°C),其吸附量比相同条件下 H2 悬浮物大,与 G10 悬浮物相当,可能方解石(CaCO_3)在对磷酸盐的吸附-解吸过程中起了较大的作用。

磷酸钙固体在两种磷酸盐浓度水平下(I: $6\mu\text{mol/g}$ 和 $0.5\mu\text{mol/g}$)进行了盐度影响的模拟实验(图 6c, 20°C),结果显示在两种磷酸盐浓度水平下均表现出“解吸”过程(实际上即是磷酸钙的溶解),且解吸量非常接近,溶液中磷酸盐浓度最大值达 $270(\mu\text{mol/g})$,远远超过世界河口溶解磷酸

盐含量,这与 Mississippi 河口由于磷-钙矿物含量较多而成为缓冲控制因素是一致的(Fox *et al.*, 1985)。与黄河口悬浮物变化规律完全不同的是其在盐度 5 左右时出现最大“解吸”,其原因可能是在盐度较大时水体中钙浓度增加¹⁾,抑制了磷酸钙的溶解。

3 结论

3.1 悬浮物对磷酸盐的吸附-解吸在开始几分钟内非常快,以后渐缓,4—5h 后已趋于平衡状态。

1) 石晓勇等,黄河口磷盐缓冲机制的探讨II,《海洋与湖沼》待发表

- 3.2 随着悬浮物含量的增加, 吸附量和解吸量均呈指数形式下降。
- 3.3 悬浮物粒度减小使吸附量和解吸量以指数形式增加。
- 3.4 随着盐度的增加, 总体来说吸附量减小、解吸量增大, 其中对解吸量影响相对较大。所有悬浮物的最大吸附或最小解吸范围均在低盐度区(盐度约为 2—3 左右)。
- 3.5 温度对吸附量和解吸量影响较大, 随温度升高吸附量和解吸量均呈线性关系增加。

参 考 文 献

- 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, 16(4): 82—90
- 国家海洋局, 1975. 《海洋调查规范》, 第三分册. 北京: 海洋出版社, 38—40
- 焦念志, 李德尚, 1989. 悬浮物对磷酸盐浓度的吸附与释放及藻类对吸附磷的利用. 青岛海洋大学学报, 19(2): 27—35
- Carritt D E, Goodgal S, 1954. Sorption reactions and some ecological implications. Deep Sea Res, 1: 224—243
- Chase E M, Sayles F L, 1980. Phosphorus in suspended sediments of the Amazon River. Estua Coast Mar Sci, 11: 383—391
- Fox L E, Sager S L, Wofsy S C, 1985. Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary. Limnol Oceanogr, 30: 826—832
- Froelich P N, Bender M L, Luedtke N A *et al*, 1982. The marine phosphorus cycle. American Journal of Science, 282(4): 474—511
- Grasshoff K, 1974. The Hydrochemistry of Landlocked Basins and Fjords. In: Riley J P, Skirrow G (eds.). Chemical Oceanography, Vol.2. Academic London New York San Francisco, 647
- Mayer L M, Gloss S P, 1980. Buffering of silica and phosphate in a turbid river. Limnol Oceanogr, 25: 12—22
- Stirling H P, Wormald A P, 1977. Phosphate / sediment interaction in Tolo and Long Harbours, Hongkong, and its role in estuarine phosphorus availability. Estua Coast Mar Sci, 5: 631—642
- Tanaka K, 1988. Phosphate adsorption and desorption by the sediment in the Chikugo River estuary, Japan. Bull Seikai Reg Fish Res Lab, 66: 1—12

**PHOSPHATE BUFFER MECHANISMS IN
THE HUANGHE RIVER ESTUARY
I. THE ADSORPTION AND DESORPTION OF PHOSPHATE
BY SUSPENDED MATTER**

SHI Xiao-yong, SHI Zhi-li, YU Heng, XUE Chang-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

Abstract Phosphate buffer mechanism in Huanghe River estuary are discussed in this paper. The effect of adsorption and desorption of phosphate by different sizes of Huanghe River estuarine suspended particles (suspended matter and resuspended sediments) were investigated by means of the simulated experiments of Huanghe estuary in the laboratory, under the various conditions of temperature, salinity, equilbrous time and content of particles. The results indicate that 1) the adsorb and desorb rates of phosphate by suspended particles are fairly rapid in the first few minutes, they will slow down and equilibrium is reached in 4—5 hours; 2) the adsorb and desorb amounts of phosphate decrease in an exponential form while the content of particle increases; 3) when the size of particle decreases, the adsorb and desorb amounts of phosphate increase exponentially; 4) generally, the adsorb amount decreases and the desorb amount increases with an increase in salinity, and the variation scope of desorb amount is relatively large; maximum adsorption and minimum desorption are in the range of low salinity (about 2—3); and 5) temperature has a great effect on adsorption and desorption; if temperature increases, then the adsorb and desorb amounts of phosphate increase in a linear form, and the equilbrous time tends to be long.

Key words Phosphate Huanghe River estuary Buffer Suspended matter Adsorb
Desorb

Subject classification number P734.2