Water Pollution and Treatment 水污染及处理, 2018, 6(3), 150-158
Published Online July 2018 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/wpt
https://doi.org/10.12677/wpt.2018.63019

Hans汉斯

Adsorption Characteristics of Phosphorus on the Paddy Soils under Different Irrigation Pattern Collected from Lake Taihu Basin

Xueyan Lv[1], Shiqiang Wu[2], Jiangyu Dai[2], Wanyun Xue[2], Qianqian Yang[2], Yanan Chen[3*]

[1]Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing Jiangsu
[2]State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing Jiangsu
[3]State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Center, Beijing
Email: ailvxy@126.com, *chenyn@cnemc.cn

Received: Jun. 25th, 2018; accepted: Jul. 19th, 2018; published: Jul. 26th, 2018

Abstract

Paddy soils under different irrigation pattern were collected from basin of Lake Taihu for laboratory adsorption experiment of phosphorus. Results showed that the adsorption dynamic processes of phosphorus on the two paddy soils could both be divided into fast stage, slow stage and equilibrium stage. The dynamic data could be fitted best by the pseudo-second-order rate equation. The theoretic equilibrium adsorptive capacity, the experiment equilibrium adsorptive capacity and the constant of adsorption rate under flooding irrigation pattern were all higher than those under controlling irrigation pattern. Adsorption isotherms of phosphorus on the two paddy soils both fell into the type of Langmuir I. Both of Langmuir equation and Freundlich equation could fit the isothermal adsorption data, and the fitting result of Freundlich equation was better. Fitting results of Langmuir equation showed that the saturation adsorption capacity of phosphorus on the paddy soil under flooding irrigation pattern was higher than that under controlling irrigation pattern, as well as the maximum buffer capacity, but the adsorption strength express reversed. The Freundlich equation fitting results showed the Kf of flooding irrigation was little higher than that of controlling irrigation. The values of Kf were 29.59 and 29.31 [(mg/kg)/(L/mg)^n], respectively. Meanwhile, the parameter n was also got from the fitting results of Freundlich equation. For flooding irrigation paddy soil, n = 1.34, which was little lower than that of controlling irrigation paddy soil (n = 1.48). This express that there was a higher unhomogeneity on the soil particle surface under controlling irrigation, and the reaction strength on it was higher. There was significant correlation between each pair of desorption amount and adsorption amount. The desorption ability of the two kinds of paddy soil did not display obvious difference.

Keywords

Irrigation Pattern, Basin of Lake Taihu, Paddy Soil, Phosphorus, Adsorption

*通讯作者。

文章引用: 吕学研, 吴时强, 戴江玉, 薛万云, 杨倩倩, 陈亚男. 不同灌溉模式下太湖流域稻田土对磷的吸附特性[J]. 水污染及处理, 2018, 6(3): 150-158. DOI: 10.12677/wpt.2018.63019

不同灌溉模式下太湖流域稻田土对磷的吸附特性

吕学研[1]，吴时强[2]，戴江玉[2]，薛万云[2]，杨倩倩[2]，陈亚男[3*]

[1]江苏省环境监测中心，江苏 南京
[2]南京水利科学研究院水文水资源与水利工程科学国家重点实验室，江苏 南京
[3]中国环境监测总站，国家环境保护环境监测质量控制重点实验室，北京
Email: ailvxy@126.com, *chenyn@cnemc.cn

收稿日期：2018年6月25日；录用日期：2018年7月19日；发布日期：2018年7月26日

摘 要

以太湖流域不同灌溉模式下的稻田土为材料，开展磷的吸附试验。结果表明，磷在两种稻田土上的吸附动力学过程均可分为明显的快吸附、慢吸附和吸附平衡三个阶段，且均以准二级吸附动力学方程的拟合结果最佳；无论是理论平衡吸附量、试验平衡吸附量还是吸附速率常数，均显示漫水灌溉高于控制灌溉。磷在两种稻田土上的吸附等温线均属于Langmuir I型，Langmuir和Freundlich方程均能很好地拟合等温吸附结果，但是以Freundlich方程的拟合结果更好。Freundlich方程的拟合结果表明，两种稻田土吸附磷的K_f分别为29.59 (漫水灌溉)和29.31 [(mg/kg)/(L/mg)^n](控制灌溉)，n值分别为1.34和1.48，说明控制灌溉模式下稻田土颗粒表面的不均匀性稍高，也说明控制灌溉模式下稻田土磷吸附过程的反应强度稍高。两种稻田土磷的解吸量与吸附量均呈极显著相关，且磷的解吸能力差异不大。

关键词

灌溉模式，太湖流域，稻田土，磷，吸附

Copyright © 2018 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

1. 引言

作为典型的湖泊型流域，太湖流域的经济总量在全国所占的比重较大，是我国经济最为发达的区域之一。作为流域的中心，我国的第三大淡水湖，太湖的水质变化不仅关系着周边城市的饮水安全，同样也对流域的产业结构、生态环境改善等至关重要[1] [2] [3]。在采取各种治理措施后，太湖的水质得到一定改善，富营养化程度也表现出一定的下降趋势，但是氮、磷污染，尤其是总氮、总磷浓度尚未得到根本性扭转[4]，每年仍有不同程度的蓝藻水华发生。研究显示，来自农业面源的氮、磷对流域水体营养物质的贡献不容忽视[5] [6]。

作为淡水湖泊藻类生长的主要限制因子[7] [8] [9]，磷对太湖藻类生长的制约也非常明显[10]。多年监测结果表明，蓝藻水华高发期间，太湖的叶绿素 a、蓝绿藻密度与总磷浓度之间均存在显著的正相关关系。

因此，采取有效措施，切实降低湖体的总磷浓度，是太湖富营养化控制当前采用的主要手段之一。太湖流域具有悠久的水稻种植历史和广泛的种植面积，也形成了面积广阔的水稻土。种植过程中，农户往往会施用过量的化肥，以期获得更高的产量。未被植物利用的过量化肥，在土壤中经年积累。土壤中累计的化肥，又会在合适的条件下，通过径流(地表的和/或地下的)进入周边水体，造成水体污染[11]。研究发现，施肥后首次排水过程中流失的磷总量，可以占到流失总量的 80% [12]。

旨在缓解水资源日益短缺的严重问题，控制灌溉逐步得到推崇。相较于传统的漫水灌溉模式，控制灌溉的排水量较少，一定程度上降低了农业面源污染物的排放量。从研究焦点来看，当前关于控制灌溉的研究偏重于灌溉模式改变对作物产量[13] [14]、土壤性质[15]、有害物质在农产品中的累积[16]等相关研究。磷肥进入农田后，首先吸附在土壤颗粒表面，一部分随后逐渐被作物吸收和利用，剩余的残留部分在适当的条件下随着径流(地表的和/或地下的)流失。因此，从源头控制的角度来看，开展磷在土壤颗粒上的吸附特性研究意义突出。本文以采自太湖流域不同灌溉模式下的稻田土为材料，在室内开展磷的吸附试验，旨在探讨不同灌溉模式下太湖流域稻田土对磷的吸附特性，从而丰富灌溉模式的相关研究成果，并为利用灌溉模式实现农业面源污染控制提供理论参考。

2. 材料与方法

2.1. 研究区域概况

研究区域概况具体同文献[17]。

2.2. 样品采集与制备

样品采集与制备具体同文献[17]。

2.3. 磷的吸附动力学试验

吸附动力学试验过程参照文献[17]。不同的是，试验过程中，分别向含有土壤样品的离心管中准确加入含磷量为 40.0 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液 30 mL 取代含氮量为 20.0 mg/L 的 NH_4Cl 溶液。采用钼锑抗分光光度法测定滤液的磷浓度。

2.4. 磷的等温吸附试验

等温吸附试验过程参照文献[17]。不同的是分别准确加入质量浓度为 5.0、10.0、15.0、20.0、40.0、60.0、80.0 和 100.0 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液。

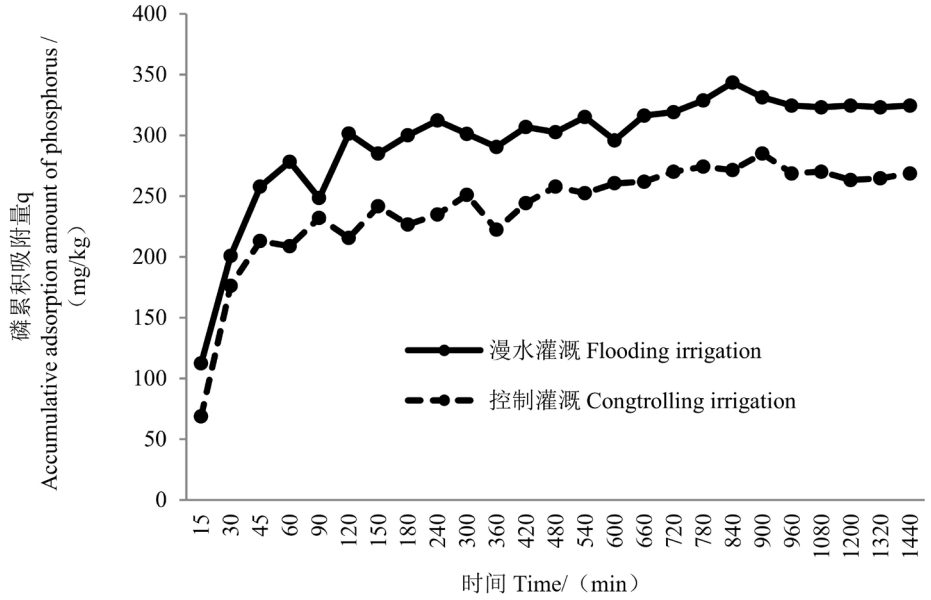
2.5. 磷的解吸试验

等温吸附试验结束后，用 0.01 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液洗去离心后的土样中游离的总磷(最少 3 次)；分别向各离心管中加入 30 mL (pH = 7.0) 0.01 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液，继续振荡培养 24 小时，振荡方法同吸附试验部分，离心后测定滤液总磷的含量，从而计算总磷的解吸量。

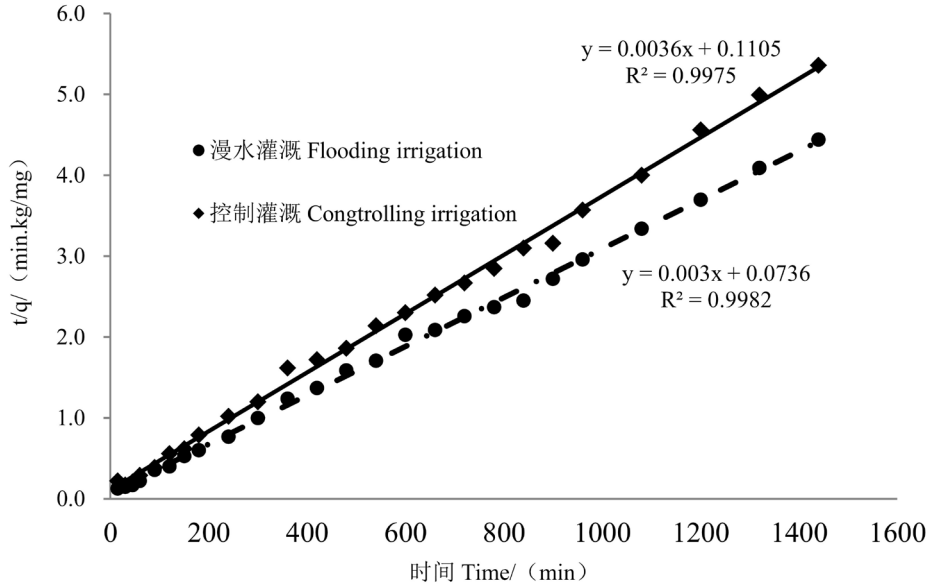
3. 结果与讨论

3.1. 吸附动力学

从磷的吸附动力学曲线(图 1(a))可以看出，不同灌溉模式下，磷在稻田图上的吸附，均可分为明显的快吸附、慢吸附和吸附平衡三个阶段。在开始阶段(45 min 内)，磷被快速吸附到土壤颗粒上，吸附曲线短时间内的上升幅度较大，此阶段被土壤颗粒吸附的磷占到总量的 80%。这是因为，试验一开始，大量



(a)



(b)

Figure 1. Adsorption dynamic curve (a) and the fitting results of the pseudo-second-order rate equation (b) of the phosphorus adsorption data under different irrigation pattern

图 1. 不同灌溉模式下磷的吸附动力学曲线和方程拟合结果，(a) 吸附动力学曲线，(b) 准二级动力学方程拟合结果

磷酸根离子集聚在土壤颗粒表面的吸附点周围，并迅速与吸附点位上的有效基团发生配位交换反应[18]。另一方面，本文的稻田土土质为粉质黏土，土壤颗粒中粘粒含量较高，且土壤颗粒具有较大的外表面积，能够促使磷被迅速吸附在土壤颗粒外表面的吸附点位上。

随着试验的推进，土壤颗粒的有效吸附点位数量显著减少，而且被吸附在土壤固体表面的磷酸根离子使得土壤颗粒显现出带负电的特征，在静电力的作用下，与溶液中的磷酸根相互排斥，使得吸附过程减弱，从而导致磷的吸附速率下降，进入慢速吸附阶段。然而，吸附反应并未就此停止，而是仍在较长

的时间内持续发生。分析认为，在吸附反映的推进过程中，土壤颗粒表面最初吸附的磷酸根离子，逐渐渗入到土壤颗粒的亚表面或内部，土壤颗粒表面的吸附点位被重新释放出来，并继续表现出对磷的吸附能力。吸附动力学曲线(图 1(a))还显示，慢速吸附阶段，磷在土壤上的吸附量呈波动式缓慢上升；在慢吸附过程持续时间方面，控制灌溉模式下慢吸附过程持续的时间较长，在 900 min 时结束，而漫水灌溉模式下的慢吸附过程约在 840 min 的时候就结束。

伴随着慢速吸附阶段的结束，两种稻田土对磷的吸附进入平衡阶段。在吸附平衡阶段，由于吸附和解吸两个过程处于动态平衡，吸附量的变化非常平缓，直至吸附动力学试验结束(1440 min, 24 h)，两种稻田土对磷的吸附量均不再发生明显变化。两种灌溉模式下，稻田土对磷的吸附平衡分别开始于约 840 min (漫水灌溉)和 900 min (控制灌溉)，但是，从试验安全的角度来看，以 24 h 作为吸附试验的平衡时间更为合理。

吸附动力学拟合结果表明，两种模式下稻田土对磷的吸附动力学均以准二级吸附动力学方程的拟合结果最佳(图 1(b))。根据拟合方程推算，得到两种灌溉模式下稻田土磷的理论平衡吸附量，分别为 333.3 mg/kg (漫水灌溉)和 277.8 mg/kg (控制灌溉)。与吸附动力学试验获得的试验平衡吸附量非常接近，分别为漫水灌溉的 325.2 mg/kg (900 min~1440 min 吸附量的均值)和控制灌溉的 267.1 mg/kg (960 min~1440 min 吸附量的均值)。同样，根据拟合方程，计算出两种稻田土对应的吸附速率常数分别为 0.122 $g/mg\cdot min^{-1}$ (漫水灌溉)和 0.117 $g/mg\cdot min^{-1}$ (控制灌溉)。说明，漫水灌溉模式下，无论是磷的平衡吸附量(理论的和试验的)，还是吸附速率常数，均稍高于控制灌溉模式。

通过吸附动力学拟合结果可以发现，磷在两种稻田土上的吸附均以化学吸附为主。研究显示，土壤的干湿交替过程有利于无定形态铁铝的形成，从而增强土壤对磷的固持能力，对降低磷的流失率有利[19]。本文中，两种稻田土磷的初始含量分别为 660.7 mg/kg (控制灌溉)和 548.2 mg/kg (漫水灌溉)，控制灌溉模式下磷的初始含量较高，与这一结论一致。

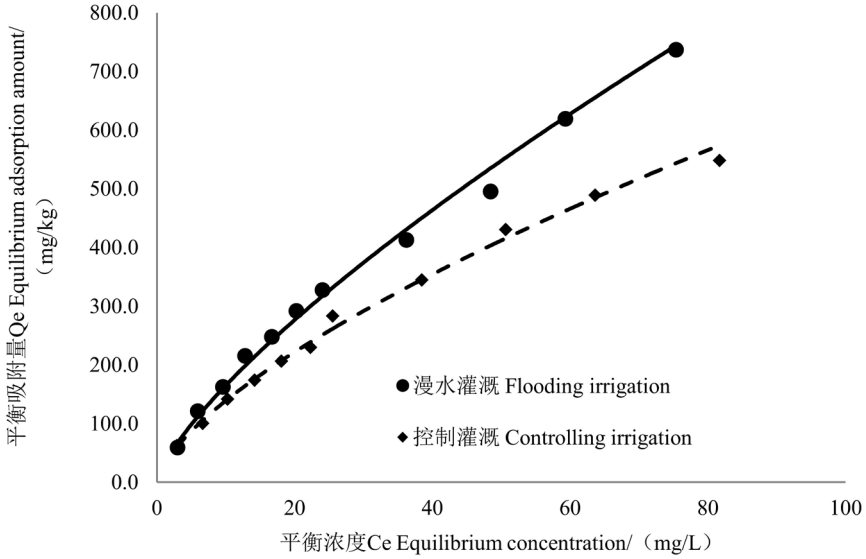
3.2. 等温吸附特征

3.2.1. 初始浓度与吸附量的关系

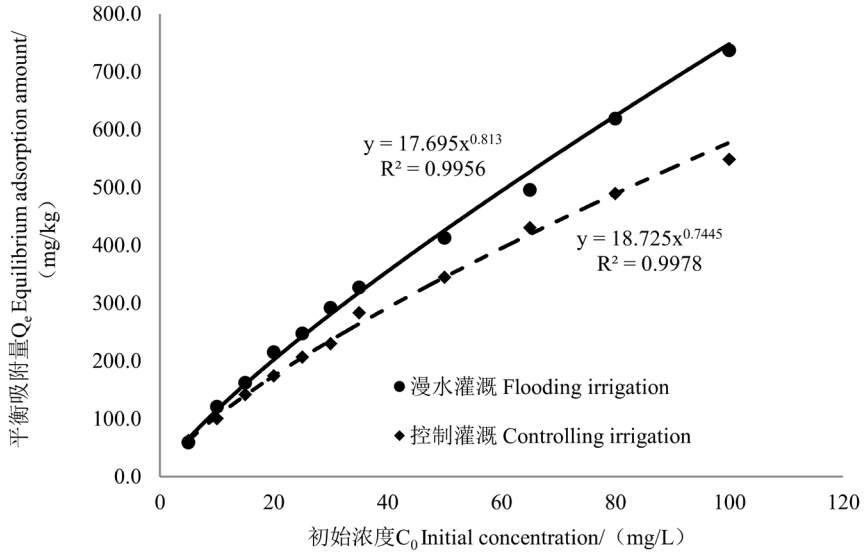
绘制溶液初始浓度 C_0 和吸附量 q 的关系曲线，如图 2(a)所示。从曲线变化可以看出，幂指数方程能最佳地表现两种稻田土上磷的吸附量 q 对溶液初始浓度 C_0 增加的响应关系。曲线还显示，漫水灌溉模式下，吸附量 q 与初始浓度 C_0 更接近线性关系，说明，在本文试验的条件下，漫水灌溉稻田土吸附磷的能力较强。两条曲线的空间位置关系也进一步显示，漫水灌溉稻田土对磷的吸附能力强于控制灌溉模式。

3.2.2. 等温吸附曲线

绘制溶液平衡浓度 C_e 和平衡吸附量 Q_e 的关系曲线，即可获得两种稻田土上磷的等温吸附曲线，如图 2(b)所示。曲线形状显示，磷的两条等温曲线均属于 Langmuir I 型(LI 型)。曲线起始段的斜率较大，且向吸附量坐标轴突出，是这一类型等温吸附曲线的特点；当试验进行到吸附平衡后的一段时间，吸附量大多不再随着试验的持续而发生明显变化。在溶液中的目标物质容易被吸附剂吸附的情况下，等温吸附曲线多具备 L 型等温吸附的特征。但是，由于这一类吸附以单层吸附为主，受到吸附极限的制约，在吸附的平衡达到某一位置后，平衡吸附量 Q_e 都会呈现出一段变化平缓的区域，此时，Q_e/C_e 会随着平衡浓度 C_e 的增加而呈现出下降趋势。随着潜在的多层吸附或排列更紧密的单层吸附的形成，平衡吸附量 Q_e 又会随着平衡浓度 C_e 的进一步升高而有所增加。从吸附等温线的空间位置关系可以看出，同一平衡浓度 C_e 时，漫水灌溉稻田土的吸附量更高。与 C0-q 关系曲线所表现的结果一致，即漫水灌溉稻田土对磷的吸附能力更强。



(a)



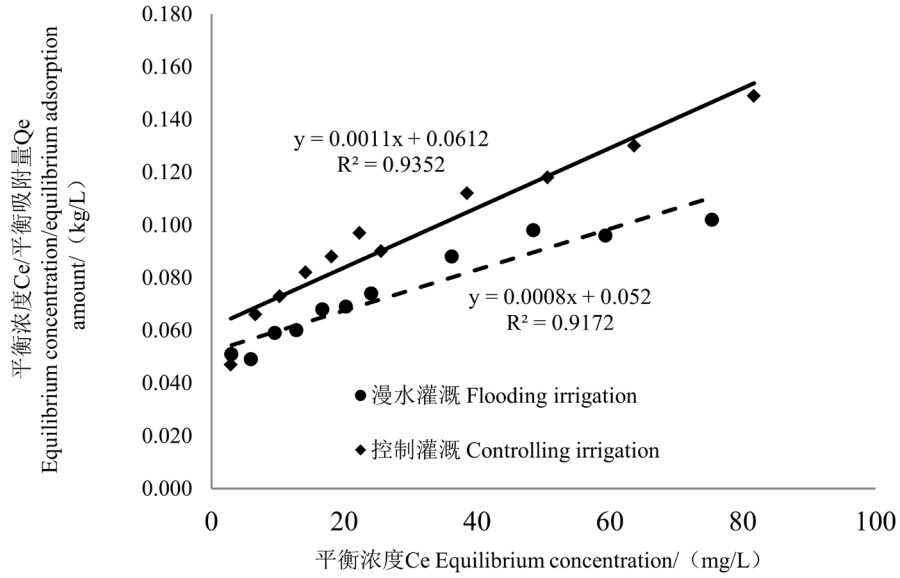
(b)

Figure 2. Adsorption isotherms of phosphorus under different irrigation pattern, (a) Correlation between initial concentration and equilibrium adsorption amount; (b) Correlation between equilibrium concentration and equilibrium adsorption amount

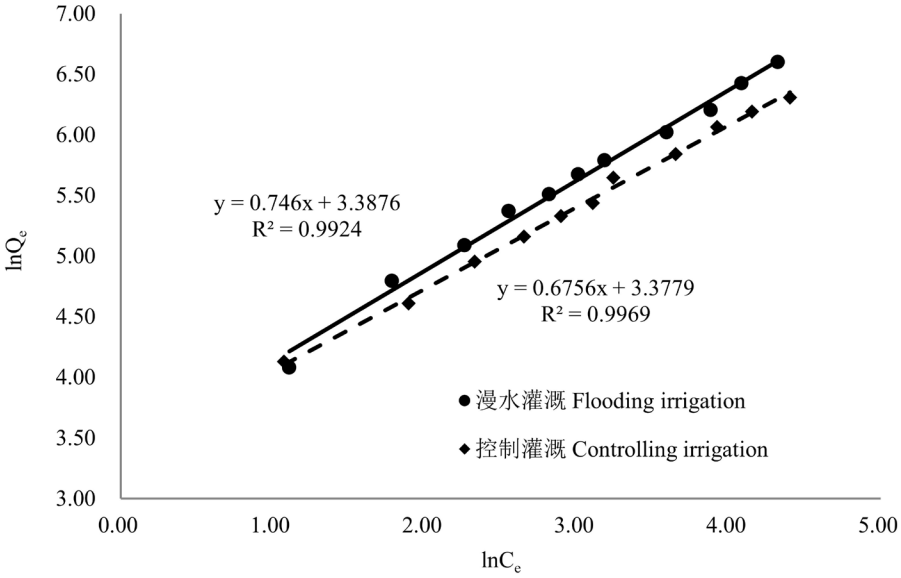
图 2. 不同灌溉模式下磷的等温吸附，(a) 初始浓度与平衡吸附量；(b) 平衡浓度与平衡吸附量

3.2.3. 等温吸附方程

等温吸附试验数据的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合结果分别如图 3(a)和图 3(b)所示。图 3(a)显示，磷在两种稻田土上的等温吸附行为均能较好地被 Langmuir 方程描述，且 Langmuir 方程对控制灌溉模式下的拟合结果更好。这进一步说明，磷在两种稻田土上的等温吸附以单层吸附为主，尤其是在控制灌溉稻田土上。图 3(b)显示，Freundlich 方程也能很好地拟合磷在两种稻田土上的等温吸附行为，且拟合的精度 Langmuir 方程更高。由此可见，磷在两种稻田土上发生单层吸附的同时，局部区域发生了不均匀吸附现象。



(a)



(b)

Figure 3. Langmuir equation (a) and Freundlich equation (b) fitting results of the phosphorus adsorption isomerism data under different irrigation pattern

图 3. 不同灌溉模式下磷的等温吸附方程拟合结果，(a) Langmuir 方程，(b) Freundlich 方程

Freundlich 方程中，K_f 是一个与吸附剂吸附容量有关的参数，方程拟合结果显示，两种稻田土对磷的 K_f 分别为 29.59 [(mg/kg)/(L/mg)^n] (漫水灌溉)和 29.31 [(mg/kg)/(L/mg)^n] (控制灌溉)。通过 Freundlich 方程的拟合结果，计算得到漫水灌溉下稻田土吸附磷的 n 值为为 1.34，稍低于控制灌溉的 1.48，说明控制灌溉模式提高了稻田土颗粒表面的不均匀性，从而提高了磷在控制灌溉稻田土颗粒表面吸附反应的强度。

3.3. 磷的解吸

解吸是吸附的逆过程。吸附－解吸的平衡过程贯穿于吸附/解吸试验的全过程。在吸附/解吸的平衡点，

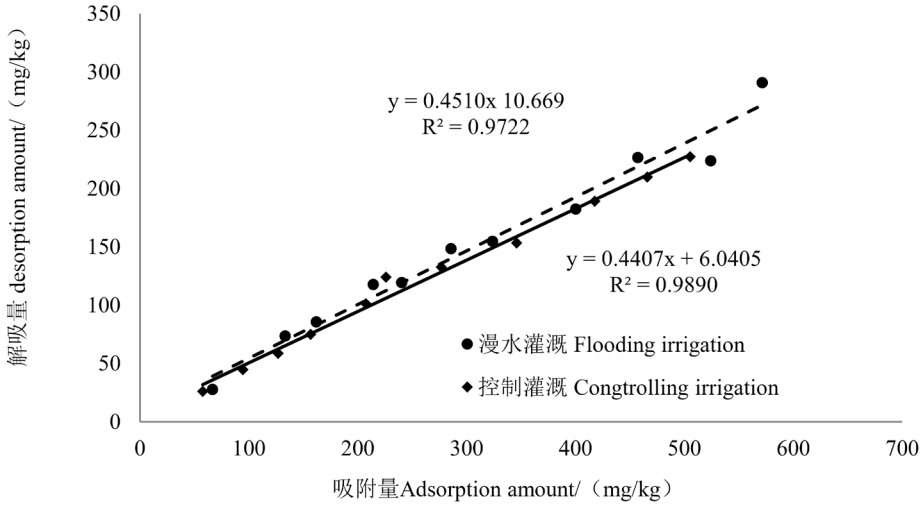


Figure 4. Relationship between desorption amount and adsorption amount of phosphorus under different irrigation pattern
图 4. 不同灌溉模式下磷的解吸量与吸附量的关系

土壤颗粒既不表现出对磷的吸附，也不表现出磷从土壤颗粒上解吸。动力学试验结果表明，两种灌溉模式下，稻田土对磷的吸附主要以化学吸附为主，磷与土壤颗粒的结合程度较高。分析两种稻田土磷的解吸能力，不仅涉及到被吸附磷的作物再利用，提高土壤中磷的有效性，更为重要的是还涉及到营养元素的流失问题。解吸试验结果(图 4)显示，两种稻田土磷的解吸量均与吸附量呈极显著的相关关系，漫水灌溉模式下，磷的解吸量约占吸附量的 40%~55% (平均为 49%)，控制灌溉模式下的占比约为 45%~55% (平均为 47%)。可见，两种灌溉模式下，磷的解吸能力差异不大。直线的斜率隐含着单位吸附量磷的解吸能力，斜率越大，解吸能力越强。结果(图 4)显示，漫水灌溉单位吸附量磷的解吸能力稍高于控制灌溉，这与前文控制灌溉下稻田土磷吸附过程的反应强度稍高一致。

4. 结论

本文选择太湖流域不同灌溉模式下的稻田土为吸附剂，在实验室开展磷在稻田土上的吸附试验，研究磷的吸附动力学和等温吸附行为，旨在分析灌溉模式影响稻田土磷吸附特性的能力。数据分析结果显示：

1) 漫水灌溉和控制灌溉两种模式下，磷在稻田土上的吸附动力学过程均表现出明显的快吸附、慢吸附和吸附平衡三个阶段，且以化学吸附为主；吸附动力学过程以准二级吸附动力学方程的拟合最佳。动力学拟合结果表明，漫水灌溉稻田土磷的理论平衡吸附量、试验平衡吸附量和吸附速率常数均高于控制灌溉。

2) 两种稻田土上，磷的吸附均以单层吸附为主，且伴随局部区域的不均匀吸附。制灌溉模式提高了稻田土颗粒表面的不均匀性，提高了磷在控制灌溉稻田土颗粒表面的吸附反应强度。

3) 两种稻田土磷的解吸量均与吸附量呈极显著的相关关系，漫水灌溉模式下，磷的解吸量约占吸附量的 40%~55% (平均为 49%)，控制灌溉模式下的占比约为 45%~55% (平均为 47%)；两种灌溉模式下，磷的解吸能力差异不大。

基金项目

水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07302-002)；江苏省环境监测科研基金(1623)。

参考文献

[1] 张振克. 太湖流域湖泊水环境问题、成因与对策[J]. 长江流域资源与环境, 1999, 8(1): 81-87.

[2] 刘聚涛, 杨永生, 高俊峰, 等. 太湖蓝藻水华灾害灾情评估方法初探[J]. 湖泊科学, 2011, 23(3): 334-338.

[3] Qin, B.Q., Zhu, G.W. and Gao, G. (2010) A Drinking Water Crisis in Lake Taihu, China: Linkage to Climatic Variability and Lake Management. *Environmental Management*, **45**, 105-112. https://doi.org/10.1007/s00267-009-9393-6

[4] Qin, B.Q. (2009) Lake Eutrophhication: Control Countermeasures and Recycling Exploitation. *Ecological Engineering*, **35**, 1569-1673. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.04.003

[5] 金苗, 任泽, 史建鹏, 等. 太湖水体富营养化中农业面污染源的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 10(33): 106-110.

[6] 闫丽珍, 石敏俊, 王磊. 太湖流域农业面源污染及控制研究进展[J]. 中国人口·资源与环境, 2010, 1(20): 99-107.

[7] Björkman, K.M. and Karl, D.M. (2003) Bioavailability of Dissolved Organic Phpsphorus in the Euphoticzone at Station ALOHA, North Pacific SubtripicalGyre. *Limnology and Oceanography*, **48**, 1049-1057. https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.3.1049

[8] Barlow, K., Nash, D. and Grayson, R. (2004) Investigating Phosphorus Interactions with Bed Sediments in Afluvial Environment Using a Recirculating Flume and Intact Soil Cores. *Water Research*, **38**, 3420-3430. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.030

[9] Phil, M., McKelvie Ian, D. and Worsfold Paul, J. (2009) Dissolved Organic Phosphorus Speciation in the Waters of the Tamar Estuary (SW England). *Geochimocaet Cosmochimoca Acta*, **73**, 1027-1038.

[10] 杨宏伟, 高光, 朱广伟. 太湖蠡湖冬季浮游植物群落结构特征与氮、磷浓度关系[J]. 生态学杂志, 2012, 31(1): 1-7.

[11] Sui, Y.B., Thompson, M.L. and Mize, C.W. (1999) Redistribution of Biosolids-Derived Total Phosphorus Applied to a Mollisol. *Journal of Environmental Quality*, **4**, 1068-1074. https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800040002x

[12] Jari, K., Petri, E., Mari, R., *et al.* (2003) Retaining Agricultural Nutrients in Constructed Wetlands-Experiences under Boreal Conditions. *Ecological Engineering*, **20**, 89-103.

[13] Belder, P., Bouman, B.A.M., Cabangon, R., *et al*. (2004) Effect of Water-Saving Irrigation on Rice Yield and Water Use in Typical Lowland Condition in Asia. *Agricultural Water Management*, **65**, 193-210. https://doi.org/10.1016/j.agwat.2003.09.002

[14] 徐国伟, 王贺正, 翟志华, 等. 不同水氮耦合对水稻根系形态生理、产量与氮素利用的影响[J]. 农业工程学报, 2015, 31(10): 132-141.

[15] 杨士红, 王乙江, 徐俊增, 等. 节水灌溉稻田土壤呼吸变化及其影响因素分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(8): 140-146.

[16] 彭世彰, 乔振芳, 徐俊增. 控制灌溉模式对稻田土壤－植物系统镉和铬累积的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(6): 94-99.

[17] 吕学研, 吴时强, 戴江玉, 等. 不同灌溉模式下太湖流域稻田土对氨氮的吸附特性[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(1): 227-231.

[18] 赵海洋, 王国平, 刘景双, 等. 三江平原湿地土壤磷的吸附与解吸研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5): 930-935.

[19] 苏玲. 水稻土淹水过程中铁化学行为变化对磷有效性影响研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2001.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD
   下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2332-8010，即可查询
2. 打开知网首页 http://cnki.net/
   左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：http://www.hanspub.org/Submission.aspx
期刊邮箱：wpt@hanspub.org