

玄武湖沉积物磷形态的垂向变化和生物有效性

彭 杜, 刘 凌, 胡进宝

(河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要 : 采用不同的化学提取法, 分析玄武湖西北湖区沉积物中各形态磷、生物可利用磷(BAP) 的垂向变化, 探讨了各层沉积物中磷的生物有效性。结果表明, 沉积物中总磷以无机磷为主, BAP 占总磷的 20% ~ 52.6% , 玄武湖底泥的磷有较好的生物可利用性。不同地点沉积物各磷形态和 BAP 的垂向变化有较大的差异。1 号采样点的总磷、无机磷、铁磷和 BAP 质量比在沉积 0 ~ 20 cm 处较高, 20 ~ 40 cm 逐渐减小, 说明 0 ~ 20 cm 内释磷潜力较大。2 号采样点的总磷和无机磷质量比先减小, 20 ~ 40 cm 逐渐增加, 而 BAP 和铁磷质量比随深度增加呈上升趋势, 说明 2 点深层具有较大的释磷潜力。铁磷与 BAP 相关性较好, 这部分磷具有较大的潜在释放风险。

关键词 : 玄武湖沉积物; 磷形态; 生物有效性; 垂向变化

中图分类号 : X131.3 **文献标识码** : A **文章编号** : 1004-693X(2009) 01-0031-05

Vertical distribution and bio-availability of various forms of phosphorus in the sediments of Xuanwu Lake

PENG Du, LIU Ling, HU Jin-bao

(State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract : The vertical distribution of various forms of phosphorus and bio-available phosphorus(BAP) in the sediments of the northwest part of Xuanwu Lake were analyzed with different chemical extractions. In addition, the bio-availability of the phosphorus in different layers was discussed. The results show that inorganic phosphorus is the major form of the total phosphorus in the sediments, and BAP accounts for 20% ~ 52.6% of the total phosphorus, which showed high bio-availability. The phosphorus forms and BAP vary with horizontal and vertical positions. The total phosphorus, inorganic phosphorus, BAP, and iron-phosphorus(Fe-P) contents were high at a depth of 0 ~ 20 cm at the first sampling point, and then decreased at 20-40 cm of depth. This shows that the potential release capacity of P at 0-20 cm of depth is higher. The concentrations of total phosphorus and inorganic phosphorus decreased at 0 ~ 20 cm of depth and increased at 20 ~ 40 cm of depth at the second sampling point, but BAP and Fe-P increased along with the depth consistently. This shows that the deeper layer at the second sampling point had a higher potential release capacity of phosphorus. Fe-P had a good correlation with BAP. Both had a high potential risk of release.

Key words : sediments of Xuanwu Lake; phosphorus form; bio-availability; vertical distribution

南京玄武湖属于天然小型浅水湖泊, 位于南京老城区东北部。湖泊面积 3.72 km², 平均水深 1.14 m, 最大水深 2.0 m, 汇水面积 32.78 km², 汇水主要来自紫金山北麓雨水和流域内工业废水、生活污

水, 污染较严重。近年来南京市政府采取了一些截污清淤措施, 但水质状况仍未得到明显改善。湖泊沉积物是湖泊营养物质的重要蓄积库, 被吸附在沉积物中的污染物质能通过解吸、溶解、生物分解等作用

再次返回水体,形成湖泊营养盐的内源负荷,从而形成二次污染,内源释放是湖泊富营养化的重要来源。

沉积物磷的释放被认为是许多湖泊富营养化发生的重要因素^[1]。为了揭示沉积物磷的形态转化及迁移过程,首先需要明确磷在沉积物中的赋存形态。研究表明,用总磷来评价沉积物中磷释放对水体富营养化的贡献有一定局限性,因此在磷形态的基础上能够更有效地预测磷潜在的生态威胁^[2]。沉积物不同形态磷的生物有效性不同,对水体富营养化过程的影响也不同,磷的总量分析不足以反映其生物有效性。因此研究沉积物中各种磷形态及其生物有效性对认识湖泊富营养化进程和富营养化湖泊的治理有重要意义。

本文采用不同的化学提取法^[3-6]对玄武湖西北湖区柱状沉积物中各种形态磷和生物可利用磷的垂向变化进行分析,探讨各层沉积物磷的潜在释放能力,为玄武湖底泥疏浚和富营养化的治理提供了重要依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集处理

2007年5月采用GPS定位在玄武湖西北湖区选取2个采样点,1号、2号采样点的经纬度分别为32°4′28.8″N,118°47′4.1″E和32°4′47.3″N,118°46′55.9″E。1号采样点处于游船经常扰动区,且受风浪影响较大。2号采样点靠近排污口,受城市生活污水影响较大,水生生物生长茂盛。用内径7.4 cm、高50 cm装有有机玻璃管的柱状采样器采集40 cm湖泊底泥样品。样品采集后将上覆水顶出,现场按5 cm分层,装入洁净的密封聚乙烯袋,排去袋中的空气,避光密封保存。室内阴凉处风干混匀,去除枝叶、石块等杂质后过100目筛,备用。

1.2 分析测定方法

按照金相灿等^[3]提出的分级提取法,将沉积物无机磷分为水溶性磷(WSP)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)、钙磷(Ca-P)和闭蓄态磷(Obs-P),用钼锑抗分光光度法测定磷的含量。沉积物总磷采用高氯酸-硫酸消化法^[3],总无机磷采用Ruban等^[4-5]发展的SMT方法,有机磷简化为总磷和总无机磷之差。生物可利用性磷按照文献[6]中的实验方法,直接采用化学提取剂进行提取,采用NaOH(0.1 mol/L)与NaCl(1.0 mol/L)混合提取剂。

2 实验结果及分析

2.1 总磷、无机磷质量比的垂向分布特征

1号、2号采样点总磷和无机磷质量比垂向分布

如图1所示。玄武湖沉积物总磷质量比垂向变化为611~1123 mg/kg,其中无机磷质量比为404~949 mg/kg,约占总磷的66.2%~87.8%,底泥中总磷以无机磷为主。1号采样点总磷和无机磷垂向平均质量比分别为901 mg/kg和700.1 mg/kg,质量比从表层到底层基本呈递减趋势,这与王庭健等^[7]在玄武湖其他几个湖区研究得出的结论相一致,同时也说明西北湖区的研究对整个玄武湖具有一定的代表性。0~20 cm质量比高,说明底泥可能存在着较大的释放风险。磷的这种表层富集现象可能与近年来大量含磷物质的输入累积于沉积物中有关,且1号采样点处游船活动日益频繁,由此带来的外源性入湖污染也增强。

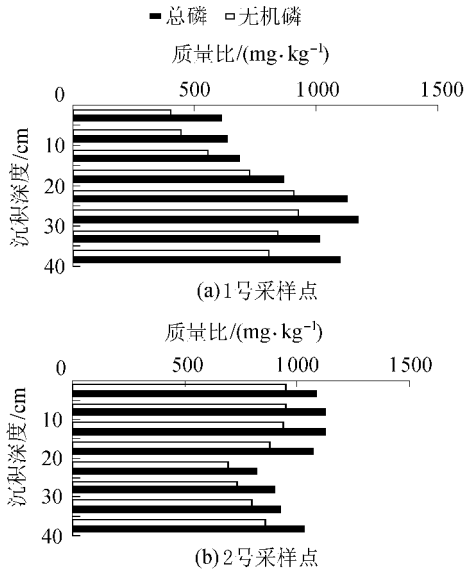


图1 玄武湖沉积物总磷和无机磷垂向分布

2号采样点总磷和无机磷垂向质量比平均值分别为1008.9 mg/kg和851 mg/kg,高于1号采样点,这可能与该点沉积物大部分是细颗粒有关,细颗粒对磷具有更大的吸附能力。2号采样点沉积物0~20 cm总磷和无机磷质量比较大,中层质量比有所减少,直至20 cm以下又增加了,呈S形变化。这是因为2号采样点靠近排污口,其受人为干扰很大,不同深度磷形态的变化规律反映了不同时期不同程度的人为输入磷的污染。而且由于近几年来该点水生生物生长茂盛,水生生物死亡后,植物残体沉积于底泥中,从而也会导致表层磷的质量比偏高。

2.2 沉积物中不同形态磷质量比的垂向分布特征

磷的形态分为无机磷和有机磷。由于沉积环境、早期成岩作用、人为因素、水动力条件以及污染状况差异,致使不同深度、不同地点各形态磷差异较大。玄武湖沉积物中各形态磷质量比的垂向分布如图2。

2.2.1 水溶性磷(WSP)和铝磷(Al-P)

水溶性磷是底泥中最具活性、变化范围较大的

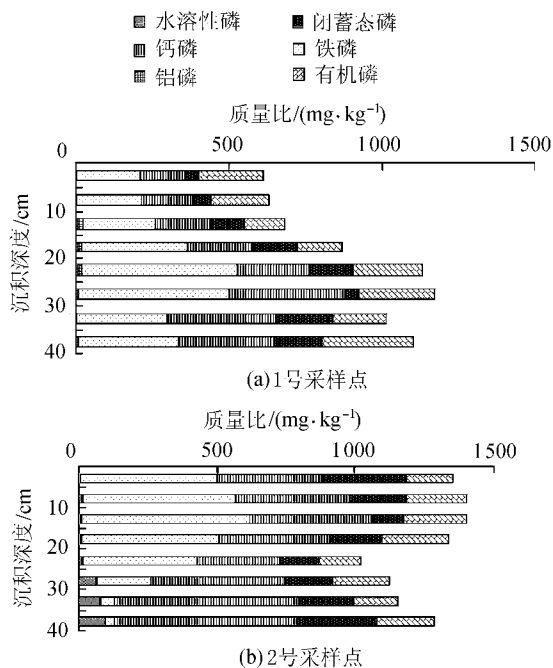


图2 玄武湖沉积物各形态磷垂向分布

一类磷形态。由图2可知,玄武湖中水溶性磷质量比很小,1号、2号采样点垂直剖面上质量比分别为4~13 mg/kg和4~76 mg/kg。1号采样点变化不大,2号采样点的水溶性磷质量比随着深度增加逐渐减小,0~5 cm质量比最高,这对湖泊水质是不利的,因为水溶性磷可以直接释放到间隙水中。表层水溶性磷的质量比高也可能是环境作用和脱钙作用正在加强,其结果有利于浮游动植物对水溶性磷的吸收利用,从而促进水华的产生。

玄武湖沉积物中Al-P在所有磷形态中质量比最少,仅0.56~6.4 mg/kg,对湖泊富营养化影响甚微。因为玄武湖水深较浅,频繁风浪作用导致易于释放,且本身蓄藏量较低,水溶性磷和Al-P质量比很低。

2.2.2 铁磷(Fe-P)

Fe-P相对易被生物利用,是活性磷的主要存在形式,其质量比基本可以反映沉积物中磷的潜在释放量,而这种潜在的内源性磷负荷与水体富营养化程度有密切的关系^[8]。铁元素所形成的铁氢氧化物具有较强的吸附能力^[9],在一定条件下能大量吸附和结合磷酸盐,而在外界环境条件改变时,又能将磷释放出来。

底泥磷向水体释放的磷主要来自Fe-P,玄武湖沉积物中Fe-P质量比很高,沉积物具有较大的释磷潜力。Fe-P的垂向变化如图2,1号采样点Fe-P平均质量比为326.7 mg/kg,10~20 cm的质量比高于底部。0~10 cm质量比稍小,可能是部分Fe-P被水生植物吸收了,10~20 cm处磷的质量比很高,这可能

是由于磷形态的转化性和迁移性,由同层其他形态磷转化,或下层磷的扩散补充得来,沉积在湖底的磷作为重要的潜在释放源将在相当长时间内影响湖水的富营养化进程。20~40 cm磷的质量比逐渐减小,这是因为随着深度增加,非晶矿物逐步有序化,铁的氧化物和氢氧化物与磷的结合能力逐渐降低;另外,由于沉积深度增加,沉积物还原能力大大增强,使得 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化。

2号采样点Fe-P平均质量比为282.9 mg/kg,0~10 cm质量比很低,这是由于此处水草生长旺盛,Fe-P作为磷营养被植物大量吸收了。通过根部吸收,水生植物将底泥中大量的活性营养盐转移到植物体中。10 cm以下Fe-P质量比随着深度增加有所增加,这可能是因为2号采样点靠近排污口,受城市生活污水影响较大。Fe-P是一种污染的指示物,较高的Fe-P质量比指示着较高的污水输入磷,Fe-P这种变化趋势正表明近年来实施的一些截污措施使得2号采样点的外源污染负荷得到了一定的削减。

2.2.3 钙磷(Ca-P)和闭蓄态磷(Obs-P)

Ca-P是沉积物磷相对稳定、不易被释放进入上覆水的部分,最终归宿是沉积下来。如图2,玄武湖沉积物中Ca-P质量比很高,在149~539 mg/kg之间,占总磷的21%~58%。1号、2号采样点Ca-P质量比整体上随着沉积深度增加呈减少趋势,在沉积剖面上部的逐渐增高,反映了湖泊营养水平增加会导致自生过程加强。表层生物生长旺盛,其代谢物及残体中含有较多的钙质,也会导致表层Ca-P质量比远高于底部。1号、2号采样点Ca-P质量比分别为249.3 mg/kg和375.3 mg/kg,2号采样点相对1号采样点较大,Ca-P是2号采样点含量最高的磷形态,这可能与2号采样点沉积物中自然磷来源有关,且2号采样点靠近排污口,生活污水和工业废水以钙磷酸盐的形式排放进入湖泊,在很大程度上也可能影响Ca-P的分布。

Obs-P也称惰性磷,主要来自表面水合铁氧化物包裹的结合态磷盐和自然岩石状态磷,一般不易受外界因素干扰而处于稳定状态。玄武湖中Obs-P质量比范围为44~243 mg/kg,占总磷的4%~23%。1号采样点Obs-P随着深度增加呈减小的趋势,2号采样点的质量比比1号点稍高,但垂向变化比较复杂,35~40 cm质量比最高,Obs-P在底部的堆积可能与其形成机理有关。

2.2.4 有机磷(Org-P)

Org-P包括各种动植物的残体、肌醇六磷酸、腐殖质有机物等^[10],只有在有机物矿化以后才能被释放出来。如图2所示,玄武湖中Org-P质量比仅次

于 Ca-P 和 Fe-P,在 123 ~ 295 mg/kg 之间,占总磷的 12.2% ~ 33.8%。1 号、2 号采样点 Org-P 在垂向上变化都比较复杂,但起伏不是很大。近年来玄武湖长期接纳南京市的生活和工业污水,时有藻类暴发,这些有机污染物质和藻类等生物残体对部分有机磷的累积起了主要作用。在瑞典 Erken 湖沉积物中,Rydin^[11]发现,50%左右的 Org-P 可转化为生物可利用的磷形态,厌氧条件有助于这种磷形态的转换。Org-P 对水体有机负荷影响较大,影响水体富营养化程度。

2.3 沉积物中不同形态磷占总磷的百分比分布

不同形态磷占总磷百分比的垂向分布如图 3。1 号、2 号采样点水溶性磷和 Al-P 质量比之和占总磷的比例很小,仅分别为 0.8% ~ 2.85% 和 0.7% ~ 7.7%;1 号采样点沉积物中,Fe-P、Ca-P 和 Obs-P 分别占总磷的 28.4% ~ 45.1%、21.1% ~ 35.2% 和 4% ~ 18.3%;2 号采样点分别占 2% ~ 43.2%、27.9% ~ 58.3% 和 7.7% ~ 22.5%;1 号、2 号采样点的 Org-P 分别占 16% ~ 33.8% 和 12.2% ~ 18.1%。1 号采样点底泥中 Fe-P 占总磷比例最大,Ca-P 其次;而 2 号采样点以 Ca-P 比例最大,Fe-P 其次。玄武湖沉积物无机磷以 Fe-P 和 Ca-P 为主。

够被藻类直接或间接利用的潜在活性磷,主要反映了底泥中不同形态磷的生物可利用大小。在底泥再悬浮、水-土界面出现厌氧、pH 值突变等环境条件下,这部分磷会被释放,影响水体的营养状态和初级生产力。一般认为,水溶性磷易进入水体被生物所利用;与铁、铝结合的非磷灰石磷是潜在的活性磷,在一定条件下也能进入水体被生物利用;而与钙结合的磷、惰性磷和有机磷则难被生物利用^[12]。不过 Jonge 等^[13]研究得出,虽然有机磷对初级生产力的作用并不大,至少是短期内不大,有一部分有机磷也会被一些微生物所利用。

1 号、2 号采样点所测得的 BAP 垂向分布如图 4。玄武湖西北湖区 BAP 质量比在 201 ~ 593 mg/kg 之间,占总磷的 20% ~ 52.6%,显示了极高的释磷潜力。1 号采样点 BAP 的平均值为 352.7 mg/kg,表层 20 cm 质量比高于深层,15 ~ 20 cm 达到最高。随着深度再增加,质量比逐渐下降,说明 BAP 逐渐向非生物活性的磷形态转化。BAP 的这种变化趋势与总磷、无机磷和铁磷相似,1 号采样点表层 20 cm 释磷潜力较大,更易发生富营养化。2 号采样点的 BAP 质量比平均值为 324.1 mg/kg,0 ~ 15 cm 处的质量比相对较低,这是由于该点水草生长茂盛,沉积物中有效磷被植物大量吸收利用。15 ~ 20 cm 以下质量比呈上升趋势,这与总磷、铁磷变化趋势类似,说明 2 号采样点 15 ~ 20 cm 以下的释磷潜力相对更大,风浪、船只和底栖鱼类的搅动会造成沉积层向上扩散迁移,为内负荷提供巨大的来源。

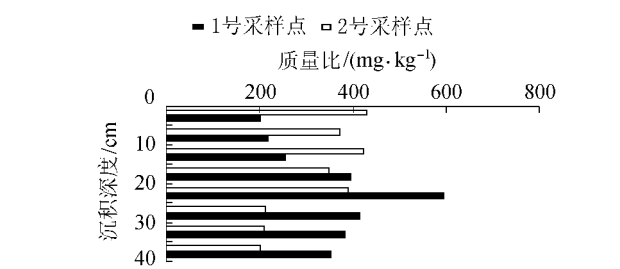


图 4 玄武湖沉积物 BAP 垂向分布

1 号、2 号采样点铁磷与生物可利用性磷都有较好的正相关关系(R^2 分别达到 0.83 和 0.89),说明玄武湖沉积物中 Fe-P 对生物可利用磷的贡献较大,这部分磷具有较大的潜在释放风险。水溶性磷和 Al-P 在沉积物中质量比很小,对生物可利用性磷影响不大。

3 结 论

a. 玄武湖西北湖区沉积物总磷质量比垂向变化为 611 ~ 1123 mg/kg,其中无机磷约占总磷的 66.2% ~ 87.8% Fe-P 和 Ca-P 是无机磷的主要部分。BAP 质

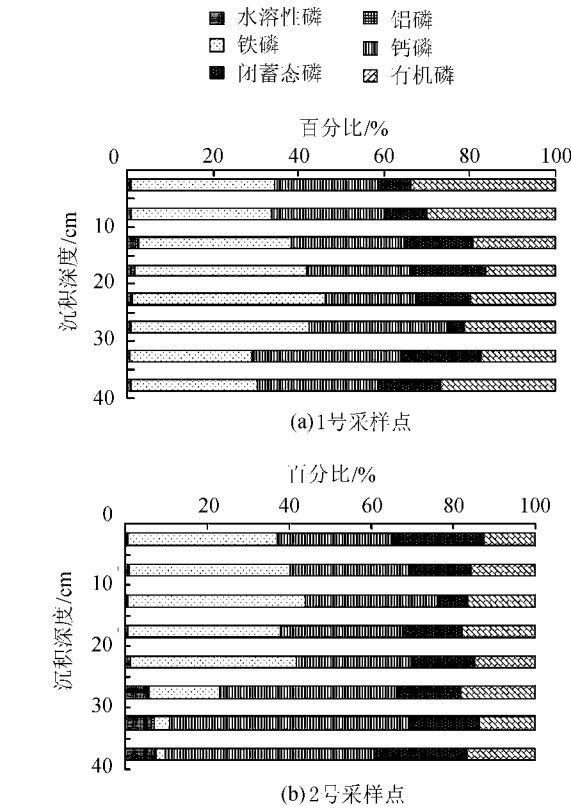


图 3 各形态磷占总磷百分比垂向分布

2.4 生物可利用性磷

生物可利用性磷(BAP)是指在一定的条件下能

量比为 201 ~ 593 mg/kg ,占总磷的 20% ~ 52.6% ,这显示了玄武湖沉积物具有较高的释磷潜力 ,这种潜在的内源性磷负荷与水体富营养化程度有密切的关系。铁磷与 BAP 存在很好的正相关关系 ,是 BAP 的主要组成部分。

b. 由于早期成岩作用、人为因素、水动力条件以及污染状况差异 ,使得同一湖泊的不同地点、不同深度沉积物中各磷形态和 BAP 含量差异较大。1 号采样点的总磷、无机磷、Fe-P 和 BAP 在 0 ~ 20 cm 深度质量比高 ,往深层方向逐渐减小 ,说明 0 ~ 20 cm 处释磷潜力较大 ,更易发生富营养化。2 号采样点的总磷和无机磷质量比随深度增加先减小 ,20 ~ 40 cm 逐渐增加 ,BAP 和 Fe-P 的质量比随深度增加呈上升趋势 ,说明 2 号采样点沉积物 20 ~ 40 cm 的释磷潜力相对更大。Ca-P 和 Obs-P 随深度增加整体上呈减小趋势 ,Org-P 的质量比在垂向上有所波动。

参考文献：

[1] 范成新 ,秦伯强 ,孙越. 梅梁湖和五里湖水-沉积物界面的物质交换[J]. 湖泊科学 ,1998 ,10(1) :73-78.
[2] PSENNER R ,PUESKO R ,SAGER M. Die fractionierung organischer and anorganischer phosphorverbindungen von sedimenten versuch einer definition okologisch wichtiger Fractionen Arch[J]. Hydrobiol ,1984(Suppl 70) :111-155.
[3] 金相灿 ,屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. 2 版. 北京：中国环境科学出版社 ,1990 :223-229.
[4] RUBAN V ,BRIGAULT S ,DEMARE D ,et al. An investigation of

the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir , France [J]. Journal of Environmental Monitoring ,1999 ,1(4) :403-407.
[5] RUBAN V ,PARDO P. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments :a synthesis of recent works [J]. Fresenius J Anal Chem 2001 ,370 :224-228.
[6] 张路 ,范成新 ,朱广伟 ,等. 长江中下游湖泊沉积物生物可利用磷分布特征[J]. 湖泊科学 ,2006 ,18(1) :36-42.
[7] 王庭健 ,苏睿 ,金相灿 ,等. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. 环境科学研究 ,1994 ,7(4) :12-19.
[8] BOQIANG Q. Hydrodynamics of lake Taihu China[J]. Ambio ,1999 ,28(8) :669-673.
[9] LUCOTTE M D ,ANGLEJAN B. Seasonal changes in the phosphorus-iron geochemistry of the St Lawrence Estuary[J]. Journal of Coastal Research ,1988 ,4 :339-349.
[10] 朱广伟 ,高光 ,秦伯强 ,等. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. 水科学进展 ,2003 ,14(6) :714-719.
[11] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sedimen[J]. Wat Res 2000 ,34(7) :2037-2042.
[12] 杨逸萍 ,宋瑞星 ,胡明辉. 河口悬浮物与海洋表层沉积物中藻类可利用颗粒磷的数量研究[J]. 厦门大学学报 :自然科学版 ,1996 ,35(6) :928-935.
[13] De JONGE V N ,ENGELKES M M ,BAKKER J F. Bio-availability of phosphorus in sediments of the western Dutch Wadden Sea[J]. Hydrobiologia ,1993 ,253 :151-163.

(收稿日期 2007-07-31 编辑 傅伟群)

《水资源保护》征订启事
全国中文核心期刊 中国科技核心期刊

《水资源保护》是河海大学和环境水利研究会主办的科学技术期刊 ,创刊于 1985 年 ,双月刊 ,96 页 ,国内外公开发行 ,国内统一连续出版物号 :CN32-1356/TV。现为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊和江苏省一级期刊。

《水资源保护》主要刊登与水资源保护有关的基础研究 ,应用技术 ,工程措施 ,综述述评 ,专题讲座 ,国外动态 ,书刊评介 ,科技简讯 ,水资源管理、评价、监测、优化配置 ,节水技术 ,水环境污染控制等方面的文章。近年来 ,重点关注与水有关的生态环境领域中的研究方向 ,新增设相关的基础研究、防治技术、城市水环境治理等内容。

主要读者对象 :全国从事与水资源保护工作有关的工程技术人员、科研人员、管理干部以及大专院校的师生。

《水资源保护》邮发代号 28-298 ,双月刊 ,8 元/期 ,全年 48 元 ,每逢单月 30 日出版。可在全国各地邮局订阅 ,也可直接与编辑部联系。

编辑部地址 210098 南京市西康路 1 号 河海大学《水资源保护》编辑部
电话 (025) 83786642
传真 (025) 83786642
E-mail :bh@hhu.edu.cn