

玄武湖沉积物中磷的形态分布特征

丰茂武¹, 吴云海¹, 龚春生²

(1. 河海大学环境科学与工程实验中心, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 利用分级提取法分析了玄武湖的沉积磷形态, 在玄武湖沉积物中, 铝结合态磷的含量较低, 平均值为 64 mg/kg, 其余形态磷中, 铁结合态磷为 241 mg/kg, 有机磷为 335 mg/kg, 钙结合态磷为 394 mg/kg。在环境变化的条件下, 铁结合态磷可以释放到间隙水和上层水体中, 是湖泊产生富营养化的重要因素; 铝结合态磷由于含量少, 对湖泊富营养化影响很小; 钙结合态磷相对稳定且很难被生物利用, 对湖泊富营养化影响不大; 有机磷对水体有机负荷影响较大, 并影响水体富营养化程度。

关键词: 沉积物; 分级提取; 磷; 形态分析; 玄武湖

中图分类号: X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2007)02-0019-04

Distribution of Phosphorus Speciation in Lake Xuanwu Sediments

FENG Mao-wu¹, WU Yun-hai¹, GONG Chun-sheng²

(1. Experiment Center of Environmental Science & Engineering, Hehai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China;

2. College of Environmental Science & Engineering, Hehai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China)

Abstract: Distribution of phosphorus speciation in lake Xuanwu sediments was analyzed with classification extraction method. The studies indicated that the concentration of aluminum bound phosphorus (Al-P) was low in the sediment and the average value was 64 mg/kg. Among the other speciation of phosphorus, iron bound phosphorus (Fe-P) was 241 mg/kg, organic phosphorus (Org-P) 335 mg/kg, CaCO₃ bound phosphorus (Ca-P) 394 mg/kg. The Fe-P, which can be released into the gap and the upper water when environment changes, is the important factor of lake eutrophication. The Al-P has little impacted lake eutrophication because of its low concentration. The Ca-P was relatively stable and hardly used by biology. The Org-P has impacted organic load and influences lake eutrophication.

Key words: Sediment; Classification extraction; Phosphorus; Morphological analysis; Lake Xuanwu

南京玄武湖属于城市浅水型湖泊, 集水面积约 3.72 km², 平均水深 1.34 m。多年来, 由于周围人类活动的不断加剧, 大量污染物排入湖泊, 导致湖中氮磷污染程度不断加深, 湖泊富营养化日趋严重。虽然玄武湖湖区周围的西家大塘截污工程和玄武湖隧道施工等已将外部污染源拦截, 湖区仍然存在大量蓝藻, 如 2005 年 9 月蓝藻大规模爆发, 说明沉积物中的磷可能成了营养源, 致使湖泊仍然存在富营养化等环境问题。

磷是湖泊环境和生态系统结构的限制性因素, 在外部污染源被拦截后, 沉积物中磷的释放是维持

浅水湖泊富营养化水平的重要因素^[1-3]。通过测定沉积物中磷的不同形态及其含量, 对研究沉积物磷的行为特征和在水-沉积物界面的迁移具有重要意义。因此, 弄清沉积物中磷的形态及其含量, 对于进一步揭示湖泊富营养化问题很有必要。

目前国内对于沉积物中磷的形态研究大多在海洋或河口地区^[4-5], 而对湖泊底泥中磷的循环及释放机理却没有完全弄清楚。磷的形态分析方法

收稿日期: 2006-08-16; 修订日期: 2007-03-13

作者简介: 丰茂武 (1983—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 从事湖泊生态修复研究。

有很多,农业上常根据 24 h 和 150 h 测定结果,把土壤中的磷分为 3 级:快速交换态磷、慢交换态磷和难交换态磷,并在 0.5 h 至 200 h 内测定更多的点,以绘制交换态磷与时间的曲线,来说明底质磷的释放情况。这种分类方法简单,对研究磷在底质中的转化很有帮助,但对了解湖水的理化性质对其影响则帮助甚微^[6]。Ruttenberg^[7-8]将原生碎屑磷和自生钙结合成磷的海洋沉积物中磷的分离方法,该方法使磷的分级适合于环境地球化学研究。但是,该分离方法仅注重碎屑磷和自生磷的分离,不能对其他形态的磷进一步分离,现用分级提取法对玄武湖底泥磷形态进行研究。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与处理

2005 年 5 月采集玄武湖不同地点的沉积物样品 6 个,样品密封在封口袋中,低温保存,运回实验室分析。各采样点位置见图 1。

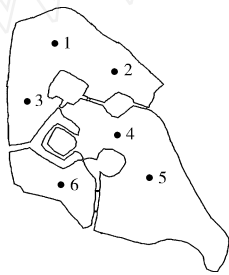


图 1 玄武湖采样点分布

1.2 主要仪器及试剂

紫外可见全自动分光光度计(北京瑞利分析仪器公司 UV-1201);离心机(TDL-40B);往复振荡仪(荣华 SHA-BA);pH 计(上海任氏电子有限公司 JENCO MODEL 6010)。

1.3 实验方法

按照金相灿^[6]等提出的分级提取法,首先将底质磷分为有机磷(Org-P)和无机磷(IP)两大类,无机磷又可细分为铝磷(A1-P)、铁磷(Fe-P)和钙磷(Ca-P)等。用钼锑抗分光光度法测定溶液中的磷,具体步骤见表 1。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中磷的形态及含量

玄武湖湖区各采样点沉积物中各种形态磷的

表 1 沉积物中磷的分级提取法^[6]

形态	提取方法
A1-P	0.5 g 沉积物加 1 mol/L NH ₄ Cl 25 mL,振荡 0.5 h 后离心,倒出上清液,残留样品加入 0.5 mol/L NH ₄ F 25 mL,振荡 1 h 后离心,小心倾出上清液,测定 AlPO ₄
Fe-P	A1-P 提取后的残渣加入 0.1 mol/L NaOH 25 mL,振荡 17 h 后离心,上清液加入 H ₂ SO ₄ 凝聚后离心,保留上清液,测定 FePO ₄
Ca-P	取 0.5 mol/L (1/2 H ₂ SO ₄) 25 mL,加入到分离 FePO ₄ 之后的残渣中,振荡 1 h 后离心。上清液测定 Ca ₃ (PO ₄) ₂ ,残渣测定 RSP(还原态可溶性磷)
RSP	Ca-P 提取后的残渣加入还原络合剂(0.3 mol/L 柠檬酸钠 20 mL 和 1 mol/L NaHCO ₃ 2.5 mL),水溶 15 min 后离心,上清液收集于 100 mL 容量瓶中,残留样品用饱和食盐溶液洗 2 次,将 2 次淋洗液并入上述 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,测定铁的质量比
Org-P	0.25 g 样品加入 0.5 mol/L 酸性 NH ₄ F 25 mL,振荡 1 h 后离心,得到上清液(无机磷)。另取 0.25 g 样品加入 30% H ₂ O ₂ 7.5 mL,0.5 mol/L HCl 2.5 mL 和 0.5 g NH ₄ F 后煮 0.5 h,加入 7.5 mL 水和 0.5 mol/L HCl 5 mL 后振荡 0.5 h,再加入 0.5 g NH ₄ F 后振荡 1 h,上述两者之差即为有机磷

测定结果见表 2。

表 2 玄武湖湖区各采样点沉积物中各种形态磷的测定结果

采样点	形态磷的测定结果							残留态磷
	TP	IP	Org-P	RSP	A1-P	Fe-P	Ca-P	
1	896	625	271	39	57	198	329	2
2	1 062	727	335	46	65	215	398	3
3	1 203	819	384	47	69	251	449	3
4	1 375	954	421	53	74	334	491	2
5	964	671	293	42	61	217	349	2
6	989	681	308	44	59	229	346	3

玄武湖沉积物中总磷(TP)的质量比范围为 896 mg/kg ~ 1 375 mg/kg,沉积物中 TP 的最大值出现在 4 号采样点,最小值出现在 1 号采样点。底

泥中磷含量较高的湖泊,如安徽巢湖表层底泥中 TP 的质量比为 476 mg/kg ~ 690 mg/kg^[9],福建西湖表层底泥 TP 质量比为 750 mg/kg ~ 900 mg/kg^[10],比较而言,说明玄武湖底泥中磷的含量已处于较高水平,属于污染较重的城市湖泊,易发生富营养化。

从各种形态磷的测定结果可以看出,在 6 个采样点中,沉积物中各种形态磷的测定结果以 IP 最高,而在 IP 中,又以 Ca - P 和 Fe - P 较多,AI - P 和 RSP 的测定结果较低。各种形态磷的含量比例对水体富营养化有直接影响,见图 2。

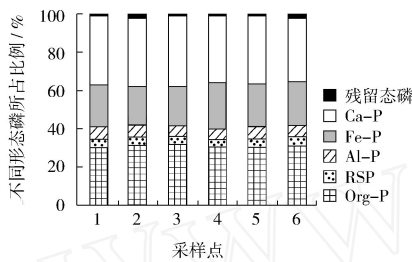


图 2 各采样点中不同形态磷所占的比例

从图 2 可见,Org - P 所占比例为 30.2% ~ 31.9%,IP 占到 68.1% ~ 69.7%,说明沉积物中主要以 IP 为主。而在 IP 中,Ca - P 占到 35.0% ~ 37.5%,Fe - P 占了 20.2% ~ 24.3%,这两种结合态的磷之和约占 TP 一半,AI - P 为 5.38% ~ 6.36%,RSP 则为 3.85% ~ 4.45%,残留态磷仅为很小一部分,为 0.15% ~ 0.30%。

2.2 各采样点的 pH 值与 EH(氧化还原电位)

玄武湖各采样点的 pH 值与 EH 值见图 3,湖区磷形态丰度统计参数见表 3。

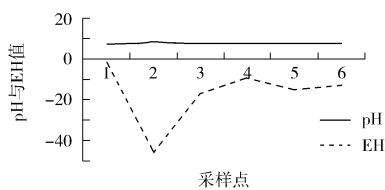


图 3 各采样点的 pH 值与 EH 值

藻类生长与湖水的 pH 值密切相关,从图 3 可以看出,各采样点的 pH 值在 7.20 ~ 8.00 之间,其中 2 号采样点 pH 值偏高,与此处浮游藻类大量繁殖有关,有研究表明,藻类在偏碱性条件下生长状

表 3 玄武湖湖区磷形态丰度统计参数

形态	平均值 w/(mg·kg ⁻¹)	最大值 w/(mg·kg ⁻¹)	最小值 w/(mg·kg ⁻¹)	标准偏差 w/(mg·kg ⁻¹)	RSD /%
IP	746	954	625	121.2	16.2
Org - P	335	421	271	57.2	17.1
RSP	45	53	39	4.8	10.7
AI - P	64	74	57	6.5	10.2
Fe - P	241	334	198	49.0	20.3
Ca - P	394	491	329	64.8	16.4
残留态磷	2.5	3	2	0.5	20.0

况最佳^[11],同时 pH 值升高也加快了底泥的释磷速率,导致水体中磷的测定结果升高^[12],这也是玄武湖藻类为何频繁爆发的重要原因之一。

2.3 各种形态磷的分布与湖泊富营养化的关系

Fe - P 在玄武湖沉积物中占有较大比例,质量比范围为 198 mg/kg ~ 334 mg/kg,它是活性磷(生物可利用磷)的主要存在形式。沉积物中 Fe - P 与生物生长量有很大的相关性,由于 Fe - P 会随着周围环境的变化而改变,它被认为是底泥中易变的部分。当氧化还原电位降低时,Fe³⁺被还原并溶解,进入孔隙水,并进一步进入上覆水体。而当氧化还原电位较高时,Fe²⁺被氧化为 Fe³⁺并沉淀,Fe - P 也随之沉淀^[13]。Fe - P 的含量基本可以反映玄武湖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^[14]。

从表 2 可以看出,Ca - P 在玄武湖沉积物中含量较高,在 329 mg/kg ~ 491 mg/kg 之间。底泥中较高的 Ca - P 含量也取决于人为磷元素的输入,如生活污水和工业废水以钙磷酸盐的形式排放进入湖泊,会在很大程度上影响 Ca - P 含量在底泥中的分布。

底泥中 AI - P 易进入上覆水体,从而影响水体磷酸盐含量。但是,由于玄武湖沉积物中 AI - P 质量比较少,平均在 65 mg/kg 左右,对湖泊富营养化影响甚微。

Org - P 包括水生生物死亡后的遗体、未及矿化降解的有机污染物等,Org - P 在玄武湖的质量比为 271 mg/kg ~ 421 mg/kg,有很高比例。Org - P 与水体有机污染指标和叶绿素含量有较好的相关关系,在瑞典 Erken 湖沉积物中,经研究发现,50% 左右的 Org - P 可转化为生物可利用的磷形态^[15],

表明 Org - P 对水体有机负荷影响较大, 并影响水体富营养化程度。

玄武湖沉积物中残留态磷质量比较少, 在 2 mg/kg ~ 3 mg/kg 之间。残留态磷被认为是矿物晶格中结合能力强的磷, 它可能来源于风化作用的产物, 或是早期成岩作用过程中而形成的含磷自生矿物^[16-17]。

2.4 影响磷分布因素及治理措施

在玄武湖沉积物中, 磷的形态分布状况取决于各种形态磷结合态和其他元素的性质、含量及有机物数量。从图 3 可以看出, 玄武湖水质偏碱性, 在这种条件下, Fe - P 表面会形成一层 Fe(OH)₃ 保护层, 使 Fe - P 含量相对稳定。Al - P 也有同样闭蓄机理, 但含量较低。

从形态磷的空间角度看, 由于 Fe - P 是比较容易分解矿化而进入间隙水或上覆水的, 所以其沉积的稳定性受沉积特性影响较大。在各采样点, 由于人为因素、水动力条件, 以及污染状况差异, 致使水体溶解氧水平、pH 值、微生物活性等条件都有较大差异。因此, 各种磷形态在湖泊不同湖区差异较大, 而 Ca - P 及 Org - P 则相对较稳定, 各采样点含量变化不大。

有研究表明^[18], 磷可以在沉积物以下 20 cm 处释放出来。玄武湖从 1998 年开始疏浚底泥, 平均去除约 30 cm 表层淤泥, 结果表明, 清淤短期内效果明显, 但 7 个月后底泥释放量又恢复甚至超过原来的水平, 水质改善并不明显^[19]。可见, 单纯的疏浚并不能解决湖泊富营养化问题, 从国际上的治理湖泊富营养化成功经验上来看, 湖泊富营养化治理是一个长期过程, 可以人工调控湖泊的生态系统, 利用生物技术等方法对底泥污染进行治理^[20]。

3 结论

玄武湖沉积物中各种形态磷的表现空间差异较大, 中部湖区的 TP 含量最高, 说明中部湖区污染较重。在玄武湖沉积物的形态磷中, IP 含量大于 Org - P, 而在 IP 中, Ca - P 又大于 Fe - P。

在玄武湖沉积物中, 部分磷会与活动性较强的铁氧化物或铁氢氧化物结合。

[参考文献]

- [1] 石俊哲, 刘光玉. 太湖沉积物重金属污染及生态风险性评价 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(3): 24 - 26.
- [2] 周灵辉. 外秦淮河底泥释放对上覆水水质的影响 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(5): 41 - 42.
- [3] 杨麟, 孙健. 五里湖—梅梁湖磷污染调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(6): 18 - 20.
- [4] 董方, 刘素美, 张经. 北黄海与渤海沉积物中磷形态的分布特征 [J]. 海洋环境科学, 2001, 20(2): 18 - 23.
- [5] 冯强, 刘素美, 张经, 黄. 渤海区沉积物中磷的分布 [J]. 海洋环境科学, 2001, 20(2): 24 - 27.
- [6] 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.
- [7] 李悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义 [J]. 海洋环境科学, 1998, 17(1): 15 - 20.
- [8] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnol Oceanol, 1992, 37(7): 1460 - 1482.
- [9] 黄清辉, 王东红, 王春霞, 等. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系 [J]. 中国环境科学, 2003, 23(6): 583 - 586.
- [10] 苏玉萍, 郑达贤, 庄一廷, 等. 南方内陆富营养化湖泊沉积物磷形态特征研究 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 25(2): 362 - 365.
- [11] 刘春光, 金相灿, 孙凌, 等. 水体 pH 和曝气方式对藻类生长的影响 [J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 161 - 163.
- [12] 张哲海, 梅卓华, 孙洁梅, 等. 玄武湖蓝藻水华成因探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 15 - 18.
- [13] 扈传, 潘建明, 刘小涯. 珠江口沉积物中磷的赋存形态 [J]. 海洋环境科学, 2001, 20(4): 21 - 25.
- [14] BOQIANG Q. Hydrodynamics of Lake Taihu China [J]. Ambio, 1999, 28(8): 669 - 673.
- [15] RYD N E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Wat Res, 2000, 34(7): 2037 - 2042.
- [16] 王雨春, 万国江, 王仕禄, 等. 红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究 [J]. 矿物学报, 2000, 20(3): 273 - 277.
- [17] 王琦, 姜霞, 金相灿, 等. 太湖不同营养水平湖区沉积物磷形态与生物可利用磷的分布及相互关系 [J]. 湖泊科学, 2006, 18(2): 120 - 126.
- [18] SONDERGAARD M, PEDER J J, JEPPESEN E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. Hydrobiologia, 2003(506 - 509): 135 - 145.
- [19] 濮培民, 王国祥, 胡春华, 等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗 [J]. 湖泊科学, 2000, 12(3): 269 - 279.
- [20] 罗清吉, 石俊哲. 五里湖淤泥现状及生态清除 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(1): 27 - 29.

本栏目责任编辑 张启萍

[1] 石俊哲, 刘光玉. 太湖沉积物重金属污染及生态风险性评