

· 解析评价 ·

doi: 10.3969/j. issn. 1674-6732. 2011. 06. 011

洪泽湖沉积物中磷的形态研究

王兆群, 张书海, 徐浙峰
(淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘要:采用改进的七步连续提取法对洪泽湖9个采样点沉积物中的各形态磷进行了分析,结果表明,所测洪泽湖沉积物中总磷(TP)含量范围为580.7~1447.7 mg/kg,无机磷(IP)是TP的主要部分,占TP含量的64.32%~88.60%;有机磷(OP)占TP的11.40%~35.68%。受河流注入和人为活动的影响,TP、IP和OP的含量最大值均出现在临淮乡。IP的6种形态中以碎屑磷(De-P)为主,其次是铁结合态磷(Fe-P),分别占TP的23.58%~55.54%和9.97%~41.33%,自生钙结合磷(Ca-P)、铝结合态磷(Al-P)和可交换态磷(Ex-P)含量均相对较低,闭蓄态磷(Oc-P)含量最低。湖区中不同采样点的沉积物磷形态的垂直变化不同,这与湖区周围地质地貌结构及泥沙的冲泻性质有关。

关键词:洪泽湖;沉积物;磷形态

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2011)-06-0038-05

Forms of Phosphorus in Sediments from Hongze Lake

WANG Zhao-qun, ZHANG Shu-hai, XU Zhe-feng

(Huai'an Environmental Monitoring Central Station, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

ABSTRACT: An improved method called seven-step sequential extraction was used to analyze all the forms of phosphorus in sediments from nine sampling sites of Hongze Lake. The results showed that the concentration of total phosphorus (TP) in sediment from Hongze Lake ranged from 580.7 mg/kg ~ 1447.7 mg/kg. The main part of TP was inorganic phosphorus (IP), which contributed 64.32% ~ 88.60% of TP, while organic phosphorus (OP) accounted for 11.40% ~ 35.68% of TP. The maximum concentrations of TP, IP and OP were all detected in Linhuai town due to the discharge of river nearby and human activities. The main form of IP was De-P which contributed 23.58% ~ 55.54% of TP, followed by Fe-P, which contributed 9.97% ~ 41.33% of TP. The concentrations of Ca-P, Al-P and Ex-P were relatively low, and concentrations of Oc-P were the lowest. The vertical profiles of phosphorus forms were different in sediments from different sampling sites due to the structure and movement of the lake sediment.

KEY WORDS: Hongze lake; sediments; forms of phosphorus

0 前言

湖泊沉积物中的磷以多种复杂的结合形式存在,其不同存在形态具有不同的生物有效性,因此沉积物中磷的形态分布、含量高低及迁移转化等会直接控制水体的营养状况和初级生产力,对水体沉积物中磷的形态分布及生物可获得性具有重要的生态环境意义^[1,2]。

目前国内外对各种类型湿地沉积物中的磷形态进行了大量的研究^[3~7],但由于研究方法和研究目的不同,对磷形态的分析也存在较大差别。笔者借用了文献改进的七步连续萃取法分析了洪泽湖湖区表层沉积物中磷的各种存在形态,研究了表层沉积物中磷形态的分布特征及生物可利用磷(BP)含量,以期获得沉积环境的相关信息,为水域环境控制和治理提供一定理论依据和参考^[8]。

洪泽湖是中国第四大淡水湖泊,位于江苏省西北部淮安、宿迁两市境内,在北纬33°6'—33°40',东经118°10'—118°52'之间。洪泽湖是具有防洪、灌溉、调水、水运等综合功能的平原浅水型湖泊,也是南水北调东线工程的重要调蓄水库^[9]。

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

2009年6月在洪泽湖湖区布设了9个沉积物采样点(图1),用柱状采样器分层(最表层厚度为

收稿日期: 2010-12-10; 修订日期: 2011-06-11

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(0909)。

作者简介: 王兆群(1968—),男,高级工程师,本科,从事生物监测工作。

2 cm,其余各层厚度为5 cm)采集沉积物,封存于聚乙烯袋中,立即带回实验室保存在4℃冰箱中待用。制备按文献[10]进行。

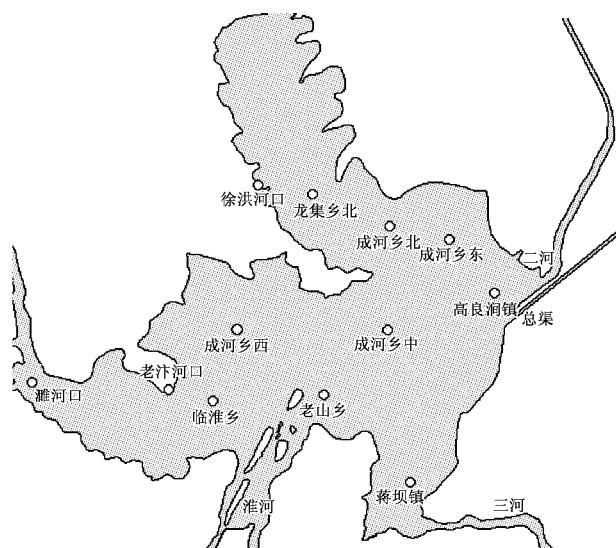


图1 洪泽湖采样点的位置

1.2 各形态磷的分级提取和测定

(1) 磷的形态分级:将沉积物磷分为可交换态磷(Ex-P)、铝结合态磷(Al-P)、铁结合态磷(Fe-P)、闭蓄态磷(Oc-P)、自生钙结合磷(Ca-P)、碎屑磷(De-P)和有机磷(OP)。

(2) 所用仪器为:离心机、箱式电炉、分光光度计、Fs-IV(美国OI)流动注射仪等。

(3) 相关试剂和提取方法见文献[8]。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中总磷(TP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)含量及其分布

洪泽湖沉积物中总磷(TP)含量为580.7~1 447.7 mg/kg,平均含量为922.4 mg/kg。无机磷(IP)含量为455.5~1 106.0 mg/kg,占TP含量的64.32%~88.60%,是沉积物中磷的主要组成部分。OP含量在66.2~357.6 mg/kg之间,占TP的11.40%~35.68%。这部分磷主要来源于陆源输入和食物链等生物过程,其含量大小会直接影响初级生产力的溶解性磷的可利用水平,可通过微生物的矿化降解而变为无机溶解磷进入到水体参与生物循环,故OP可以用来粗略估计有机质的生成和降解,是一种优于TP的可指示富营养化程度的指标^[11]。

2.2 沉积物中各形态磷的含量分布

2.2.1 可交换态磷(Ex-P)

Ex-P来源于沉降颗粒的吸附或生物碎屑的再生。在相对缺氧的环境下,表层沉积物中的磷酸铁易被还原成磷酸亚铁,而释放出的磷酸根离子,也会对水体的营养状况产生一定的影响。在所有被测沉积物中,Ex-P含量为3.9~22.2 mg/kg,占TP的0.54%~2.09%。最小值出现在蒋坝镇,最大值出现在高涧镇,主要是因为受人类生产、生活活动的影响,生物碎屑随着颗粒的矿化和有机质的降解,相应的吸附在沉积物上表现出较高的Ex-P,其他各点相差不大。

2.2.2 铝结合态磷(Al-P)

Al-P的含量分布受很多因素影响,被认为是可以被生物所利用的磷,与人类活动有关,主要来源于生活污水和工业废水。在所研究样品中,Al-P含量在12.4~78.3 mg/kg之间,占TP的1.60%~6.53%,最大值出现在成河乡。在垂向分布上成河乡和老山乡的测定值在12~17 cm和17~22 cm处达到最大,这主要与这两个测点底质为粉砂型,在这两个层次上沉积物平均粒径增大,粗粉砂和细砂含量增加(40%以上)有关^[12]。

2.2.3 铁结合态磷(Fe-P)

Fe-P在有氧环境下被认为是一种永久性的磷汇,而在厌氧环境中被看作是一种暂时性的磷汇。在所分析样中,Fe-P含量为62.8~490.3 mg/kg,所占TP比重范围在9.97%~41.33%之间。在靠近河口区域Fe-P含量较高,是因为河口底质中细菌总量和种类大大多于湖库区,细菌的代谢产物中含有磷活化酶和螯合基,磷活化酶的水解及螯合基的配体交换作用都会促使包括活性有机态磷在内的Fe-P、Al-P的解体。同时,研究表明,在一定的物理化学条件下,Fe-P、Al-P在水体中可相互转化,且二者含量之和可作为水体污染指标之一^[13]。在洪泽湖接近河口的区域,由于沿河流域工农业生产的生活污染物的输入,使得河水携带泥沙最终入湖时Fe-P和Al-P都有明显的富集,这种分布趋势反映了人类活动影响造成了陆源性输入量的增加。

不同湖区沉积物中Fe-P含量的垂直分布呈现相似规律,随着采样深度的增加,Fe-P含量表现出下降的趋势,这与TP的变化趋势相似。这反映了埋藏过程中成岩作用对Fe-P的改造,随着沉积深度增加,有机质降解消耗溶解氧的能力增强,使得

沉积物还原能力大大增强,吸附在铁锰氧化物及氢氧化物上的磷也被释放进入间隙水向上迁移,在氧化还原点位较高的上部(表层)沉积物中重新形成矿物而沉淀下来,表层氧化沉积物对磷酸根迁移的“屏蔽效应”造成铁磷矿物在沉积物表层富集,从而导致 Fe-P 随着深度的增加而逐渐下降的分布及垂向特征降低^[14,15]。同时,有研究结果表明:当沉积物溶解氧低于 1 mg/L 时,氧化铁-磷酸盐结合物将变得不稳定而溶解,Fe-P 随沉积深度的增加而降低,与溶解氧在沉积物中的降低趋势一致^[16]。

2.2.4 闭蓄态磷(Oc-P)

一般认为 Oc-P 与钙的沉积有关,能长时间存在,非强烈还原条件下很难释放,故该部分磷很难释放和被生物利用。洪泽湖沉积物中,其含量在 4.9~18.8 mg/kg,占 TP 的 0.68%~1.65%,在所有形态磷中含量较小,各点间含量相差不大,垂直方向上也没有明显的变化趋势,在本文中不作考虑。

2.2.5 自生钙结合磷(Ca-P)和碎屑磷(De-P)

Ca-P 是一种反应性磷,它主要来源于生物代谢产物、生物碎屑的矿化和早期成岩作用形成的氟磷灰石,表层沉积物中 Ca-P 主要来源于湖区浮游生物,故是活性磷的汇,其中的生物磷灰石可通过微生物的矿化作用溶解进入水体中被生物利用,参与循环^[17]。在所研究样中,Ca-P 含量为 10.5~110.8 mg/kg,占 TP 的 1.33%~10.06%,最大值出现在成河乡中。

De-P 通常以悬浮颗粒物形式迁移,主要以土壤侵蚀方式随径流进入河流。在所研究样中,De-P 含量为 200.8~481.1 mg/kg,占 TP 的 23.58%~55.54%。

在垂直分布上,除了临淮乡,其他各点的 De-P 含量随着沉积深度的增加而增加。洪泽湖的泥沙主要来源于淮河,淮河本是含沙量低的清水河流,但近 800 年黄泛中黄河把大量泥沙带至淮河中游地区堆积,除淮河外,漴潼河、濉河、安河、维桥河和新汴河等水系也参与洪泽湖的水量交换,各水系注入湖区的同时携带大量泥沙入湖,造成湖泊沉积物的多物源供应。洪泽湖作为浅水型湖泊,湖水受风的作用强烈,风浪扰动大,使下层底质表现为黏土型,黏土排列密实,De-P 不易向上扩散^[12,18]。此外,Ca-P 是非常不活跃的形态磷,主要受热力学中的溶解沉淀平衡控制,而磷酸钙的溶度积 K_{sp} 为

1.6×10^{-44} ,很难被溶解,因此对间隙水、上覆水磷以及磷潜在释放的影响较小,一般来说 Ca-P 主要表现出沉积埋藏的特性,故而底层沉积物的 De-P 表现出较高水平。而临淮乡区域沉积物为黑色腐殖质,溶解氧较低,下层沉积物厌氧发酵后,使沉积物呈酸性,并在酸性条件下被溶解,向外扩散释放到上层^[19]。因此,临淮乡区域 De-P 含量呈现随深度增加含量下降的趋势。

2.2.6 有机磷(OP)

沉积物 OP 多数以磷酸酯(包括肌醇六磷酸)、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类以及一些未知的化合物等形态出现^[20],因此被认为部分可以被生物所利用。

洪泽湖 OP 含量在 66.2~352.1 mg/kg,占 TP 的 11.40%~35.68%。OP 最大值出现在临淮乡,其次是成河乡西,最小值出现在成河乡东。

OP 的垂直分布在各个点位也显示出一定的规律性。总体来说,OP 含量随深度的增加而降低,在 7~12 cm 处达到最大值。洪泽湖属于过水性浅水湖泊^[21],风浪扰动大,表层沉积物间隙水与上覆水之间磷交换的强度与频率远远高于下层;同时,表层沉积物有机质在细菌等微生物的作用下矿化分解,OP 分解成溶解性 IP^[22],因此,2 cm 处的 OP 含量要低于 7~12 cm 处。而沉积物中 OP 在下层的含量相对上层较低,这一方面可能与沉积物早期成岩作用过程中有机质矿化降解强度有关,另一方面可能也与近年来湖泊中更多有机物质和含磷物质的加入有关^[15]。

2.3 沉积物磷形态分布特征研究

根据相关性分析,各形态磷含量之间的相关系数矩阵见表 1。该矩阵表明:湖泊沉积物中 TP 含量在各形态磷含量中与 Fe-P、De-P 的相关性最好(R^2 分别为 0.894、0.815 4, $P < 0.001$);与 Al-P、Ca-P 含量也有较好的相关性,均达到了极显著水平;与 OP 的相关性较差,只达到了显著水平。由此可见 TP 的含量主要受到 Fe-P、De-P、Al-P 和 Ca-P 的影响,Fe-P 的影响可能更大一些。在各形态磷中,Fe-P 与 Ex-P、Al-P、Ca-P、De-P 均呈极显著的正相关关系($P < 0.001$),表明 Fe-P 含量对 Ex-P、Al-P、Ca-P、De-P 的含量均有影响。Ca-P 与 De-P 的相关性较差,只达到了显著水平($R^2 = 0.396 2$, $P < 0.05$)。

表1 表层沉积物中各形态磷的相关关系矩阵($n=27$)

	TP	Ex-P	Al-P	Fe-P	Ca-P	De-P	OP	IP
TP	1							
Ex-P	0.4982	1						
Al-P	0.5816	0.544	1					
Fe-P	0.894	0.5934	0.6159	1				
Ca-P	0.5605	0.648	0.3683	0.5803	1			
De-P	0.8154	0.5108	0.535	0.748	0.3962	1		
OP	0.3927	0.0018	0.0423	0.1625	0.0558	0.1786	1	
IP	0.9615	0.6286	0.6663	0.9503	0.6285	0.8492	0.2131	1

从表1中可知,TP和IP之间存在着极显著的相关关系($R^2 = 0.9615, P < 0.001$),说明沉积物中的磷主要以IP形式存在,TP的含量及空间分布主要受IP的影响与控制;IP除与OP的相关性极差,与其他形态磷的相关性均达到了极显著水平($P < 0.001$),其中IP与Fe-P的相关性最好,说明Fe-P是控制IP变化趋势的主要因素。

2.4 沉积物中潜在的生物可利用磷(BP)分析

沉积物中潜在的BP包括Ex-P、Al-P、Fe-P、OP及Ca-P中的生物磷灰石,它们在合适的条件下可与水体进行磷交换,被生物利用,参与生物地球化学循环。所研究样品中BP含量在288.5~740.9 mg/kg之间,约占TP的47.20%~60.21%,其中临淮乡总量最高。这与沉积物的污染程度一致,随湖区污染程度的增加,其所占比例升高。因此,BP可以作为评价沉积物潜在释磷能力的一个指标(表2)。

表2 沉积物样品中潜在BP的分析结果(均值)

采样点	Ex-P	Al-P	Fe-P	OP	Ca-P	BP	mg/kg
高涧镇	19.9	45.7	310.0	185.9	68.6	630.1	
成河乡中	16.9	51.4	347.4	203.0	93.7	712.4	
老山乡	15.7	47.1	333.3	217.3	58.7	672.1	
蒋坝镇	5.0	19.5	150.3	244.6	17.4	436.8	
成河乡东	9.2	22.1	93.6	116.4	47.2	288.5	
成河乡北	7.4	16.4	110.7	150.2	44.5	329.2	
龙集乡北	11.6	23.2	120.9	186.6	38.9	381.2	
成河乡西	10.7	21.8	150.9	281.9	60.5	525.8	
临淮乡	13.1	32.0	357.1	265.8	72.9	740.9	

3 结论

洪泽湖沉积物中,各形态磷的含量高低顺序为:De-P>Fe-P>OP>Ca-P>Al-P>Ex-P>OC-P,De-P和Fe-P是沉积物中磷的主要赋存形态。各形态磷含量水平之间有一定的相关性,其中TP和IP之间存在着极显著的正相关关系,TP的含量及空间分布主要受IP的影响与控制;IP中,Fe-P与IP的相关性最好。

在不同采样点,由于人为因素、水动力条件、污染状况及沉积条件的差异,比较活泼的Fe/Al-P含量在不同采样点有较大差异,其含量在垂直分布呈现相似规律,随着采样深度的增加,Fe/Al-P含量表现出下降的趋势。而Ca-P及OP相对稳定,在各点差异相对较小。在垂直分布上,除临淮乡外,其他各点的De-P含量随着沉积深度的增加而增加。OP的垂直分布在各个点位也显示出一定的规律性。总体来说,OP含量随深度的增加而降低。

根据各形态磷在TP中所占比例及其生物可利用性,估算出洪泽湖湖区沉积物中BP占TP的47.20%~60.21%。

[参考文献]

- [1] 袁旭音,陈骏,季峻峰,等.太湖现代沉积物的物质组成和形成条件分析[J].南京大学学报,2002,38(6):756~763.
- [2] 黄清辉,王子健,王东红,等.太湖表层沉积物磷的吸附容量及其释放风险评估[J].湖泊科学,2004,16(2):97~104.
- [3] GUNNARS A. Exchange of phosphorus and silicon over the sediment-water interface positive redox turnover: The role of iron and manganese[J]. Chem Commun,1990(4):51.
- [4] 翁焕新.河流沉积物中磷的结合状态及其地球化学意义[J].科学通报,1993,38(13):1219~1222.
- [5] 王芳,晏维金.长江输送颗粒态磷的生物可利用性及其环境地球化学意义[J].环境科学学报,2004,24(3):418~422.
- [6] 黄清辉,王东红,王春霞,等.沉积物中磷形态与富营养化关系[J].中国环境科学,2003,23(6):583~586.
- [7] 金相灿,卢少勇,王开明.巢湖城区洗耳池沉积物磷及其生物有效磷的分布研究[J].农业环境科学学报,2007,26(3):847~851.
- [8] 朱广伟,秦伯强.沉积物中磷形态的化学连续提取法应用研究[J].农业环境科学学报,2003,22(3):349~352.
- [9] 朱松泉,窦鸿身.洪泽湖[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1993.
- [10] HJ/T166—2004 土壤环境监测技术规范[S].
- [11] VAALGAMAA S. The effect of urbanisation on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry[J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48:650~662.

(下转第45页)

[参考文献]

- [1] SAMET J M, MARBURY M C, SPENGLER J D. Health-effects and source of indoor air pollution-1 [J]. American Review of Respiratory Disease, 1988, 136(6):1486-1508.
- [2] SAMET J M, MARBURY M C, SPENGLER J D. Health-effects and source of indoor air pollution-2 [J]. American Review of Respiratory Disease, 1988, 137(1):221-242.
- [3] 肖贺非. 室内污染的主要来源分析——室内空气污染[J]. 黑龙江冶金, 2010, 30(1):42-43.
- [4] 朱立, 裴志刚, 张辉. 室内污染监测和评价[J]. 实验技术与管理, 2006, 23(6):122-127.
- [5] PEREZ P R, SCHILMANN A, RIOJAS R H. Respiratory health effects of indoor air pollution[J]. International Journal of Tuberculosis and Lung Disease, 2010, 14(9):1079-1086.
- [6] BRUCE N, PEREZ P R, ALBALAK R. Indoor air pollution in developing countries: a major environmental and public health [J]. Bulletin of the Word health Organization, 2000, 78(9):1078-1092.
- [7] 陈俐侃, 李励, 王玲. 国内消毒与净化室内污染空气的新方法概述[J]. 公共卫生与预防医学, 2006, 17(6):109-111.
- [8] 章骅, 周述琼, 但德忠. 室内污染控制技术研究进展[J]. 中国测试技术, 2005, 31(6):130-135.
- [9] 马福党, 范红娟. 室内空气污染净化技术的研究进展[J]. 广东化工, 2008, 35(3):36-39.
- [10] 王莹, 李光浩. 室内空气污染与防治研究进展[J]. 环境科学动态, 2005(4):35-37.
- [11] XU Y, RAJA S, FERRO A R, et al. Effective of heating, ventilation and air conditioning system with HEPA filter unit on indoor air quality and asthmatic children's health [J]. Building and Environemnt, 2010, 45(2):330-337.
- [12] ABRHAM M E. Microanalysis of indoor aerosols and the impact of a compact high-efficiency particulate air (HEPA) filter system [J]. Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate, 1999, 9(1):33-40.
- [13] DONG Y C, BAI Z P, LIU R H, et al. Decomposition of indoor ammonia with TiO₂-Loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(15):3182-3192.
- [14] TSAI C W, CHANG C T, CHIOU C S, et al. Study on the indoor volatile organic compound treatment and performance assessment with TiO₂/MCM - 41 and TiO₂/Quartz Photoreactor under ultraviolet irradiation [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58(10):1266-1273.
- [15] ONDARTS M, HORT C, PLATEL V, et al. Indoor air purification by compost packed biofilter [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010(8).
- [16] ORWELL R L, WOOD R L, TARRAN J, et al. Removal of benzene by the indoor plant/substrate microcosm and implications[J]. Water Air and Soil Pollution, 2004, 157(1-4):193-207.
- [17] 张淑娟, 黄耀棠. 利用植物净化室内甲醛污染的研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(12):3006-3013.

(上接第41页)

- [12] 何春华, 丁海燕, 张振克, 等. 淮河中下游洪泽湖湖泊沉积物粒度特征与其沉积环境意义[J]. 地理科学, 2005, 25(5):590-596.
- [13] HISASHI J. Fractionation of phosphorus and releasable fraction in S-Ediment Mud of Osaka Bay[J]. Bulletin of the Japanese of Scientific Fisheries, 1983, 49(3):447-454.
- [14] 国家自然科学基金委员会地球科学部. 国家自然科学基金委员会地球科学基金项目研究进展[M]. 北京: 地震出版社, 1994.
- [15] 扈传昱, 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.
- [16] 王春雨, 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):273-278.
- [17] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnol Oceanogr, 1992, 37:1460-1482.
- [18] 王庆, 陈吉余. 洪泽湖和淮河入洪泽湖河口的形成与演化[J]. 湖泊科学, 1999, 11(3):237-244.
- [19] 马钦, 李北罡, 焦小宝. 黄河表层沉积物中磷的分布特征及磷的生物利用性[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(11):2379-2384.
- [20] INGALL E D, SCHROEDER P A, BERNER R A. The nature of organic phosphorus in marine sediments: new insights from 32P-NMR[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54:2617-2620.
- [21] 付永清, 周易勇. 沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义[J]. 湖泊科学, 1999, 11(4):379.
- [22] 毛建忠, 王雨春, 赵琼美, 等. 滇池沉积物内源P释放初步研究[J]. 中国水利水科学研究院学报, 2005, 3(3):35-38.

(本栏目编辑 陆 敏)