

长寿湖表层沉积物中磷的赋存形态及生物有效性分析

胡鹏飞, 何太蓉, 金慧芳, 赵恬琛

(重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 400047)

摘要: 基于连续提取法对长寿湖 15 个采样点沉积物中磷的赋存形态进行分析, 并探讨磷的生物有效性和评价沉积物的污染性。结果表明: 无机磷 (IP) 是长寿湖表层沉积物总磷 (TP) 中的主要赋存形态, 平均占 TP 的 74.82%, 有机磷 (OP) 只占较小部分; IP 中自生钙磷 (Ca-P) 所占比重最大, 各形态磷所占比重大小依次为 Ca-P > Fe-P > Detr-P > Ads-P; 相关性分析表明, TP 的含量及分布主要受到 IP 的影响, 而 IP 受到 Ca-P 的控制; 长寿湖表层沉积物中潜在生物有效磷的含量为 412.13 ~ 713.25 $\mu\text{g/g}$, 平均占 TP 的 89.98%, 具有很强的释磷潜力; 长寿湖表层沉积物呈中度污染, 应加强监测和治理。

关键词: 沉积物; 磷; 赋存形态; 生物有效性; 长寿湖

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2012)01-0009-05

磷是湖泊生态系统中一种重要的营养元素, 是初级生产力的主要影响因子之一, 是造成水体富营养化的重要控制因子(姚扬等, 2004)。沉积物作为氮、磷等营养盐的重要“汇”和“源”, 其内源释放问题一直备受关注, 并已成为湖泊富营养化研究的重要参数(高效江等, 2003; 黄清辉等, 2005; 孟春红和赵冰, 2008; 沈丽丽等, 2009)。沉积物中磷以无机磷和有机磷 2 种形态存在。无机磷的赋存形态可以进一步分为可交换磷、铁结合磷、自生钙磷、原生碎屑磷等 (Ruttenberg, 1992)。不同形态的磷对湖泊水体富营养化的影响不同, 研究湖泊沉积物中磷的赋存形态及生物有效性, 有利于深入了解磷的地球化学行为, 比单一估算总磷含量更有意义 (Ruttenberg, 1994; 黄清辉等, 2003; 潘成荣等, 2007)。不同形态磷的地球化学形态已成为判别沉积物中磷的迁移能力及生物有效性的重要参数(徐玉慧等, 2006; 周小宁等, 2006; 蒋增杰等, 2007)。

长寿湖是由“一五”期间重点工程狮子滩水电站大坝(修建于 1956 年)拦截长江一级支流龙溪河而形成的人工淡水湖, 是重庆市境内最大的人工湖。20 世纪 90 年代因大力发展“肥水养鱼”, 导致其水

体被严重污染。后经治理, 近年来水质得到一定改善。关于长寿湖水体富营养化的研究有一些报道(张晟等, 2003; 杨刚等, 2003; 杨志敏等, 2005), 近期西南大学资源环境学院的郭海涛等(2011)采用 SMT 提取法对长寿湖沉积物中磷形态的季节变化特征进行了初步研究。但基于连续提取法 (SEDEX) 的磷赋存形态及其生物有效性研究尚未见报道。本文对长寿湖表层沉积物污染较严重区域(中西部湖区)中磷的赋存形态进行进一步分类, 深入探讨不同形态磷之间的相关关系和磷的生物有效性, 并评价沉积物的污染程度, 以期获得更详细的磷赋存形态及地球化学行为信息, 为合理开发及治理长寿湖提供参考。

1 材料与方 法

1.1 样品采集及预处理

2009 年 4 月在长寿湖布设了 15 个沉积物采样点(见图 1), 其中 1~11 采样点位于旅游区, 12~15 号采样点位于养殖区。用抓斗式采样器采集表层沉积物(0~5 cm), 封存于聚乙烯袋中, 冷藏带回实验室, 在烘箱中 80℃ 烘干, 研磨, 过 80 目筛, 封存于聚乙烯袋中以供分析。

1.2 样品分析

1.2.1 样品测定方法 利用酸提法提取沉积物中的总磷 (TP) 和无机磷 (IP), 总磷和无机磷的差值为有机磷 (OP) 的量。利用连续提取法 (SEDEX) 提取各形态磷: MgCl_2 溶液提取可交换磷 (Ads-P)、CDB 溶液提取铁结合磷 (Fe-P)、NaAC-HAC 缓冲溶液提取自生钙磷 (Ca-P)、HCl 溶液提取碎屑磷 (Detr-P)。

收稿日期: 2011-12-23

基金项目: 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室 2007 年度访问学者基金项目 (KLVF-2007-4); 重庆市科委软科学计划项目 (CSTC2011CX-rkx A0280)。

通讯作者: 何太蓉, 女, 博士, 教授, 主要从事生态环境研究。E-mail: he_trong@263.net

作者简介: 胡鹏飞, 1986 年生, 男, 硕士研究生, 研究方向为环境灾害与生态保护。E-mail: hpfei1986@yahoo.com.cn

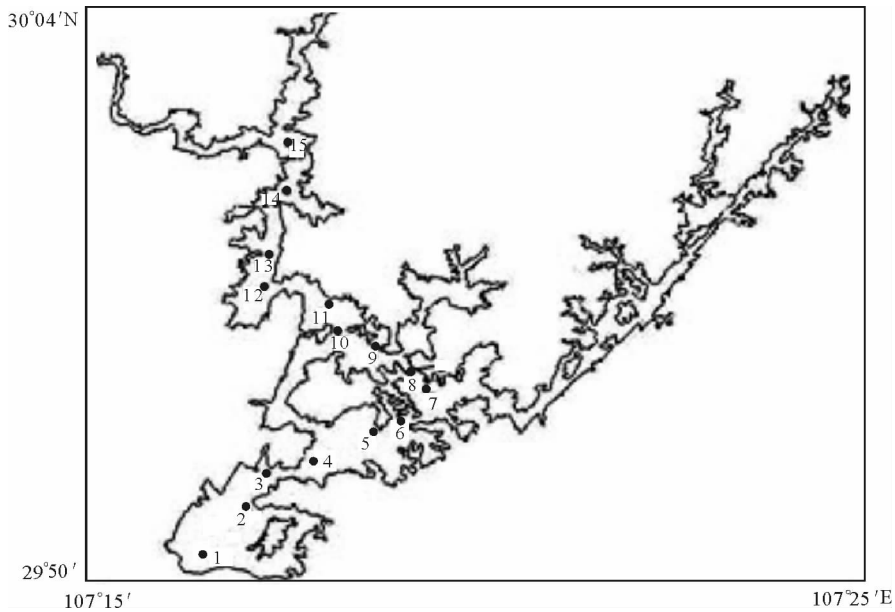


图1 调查区域及采样点分布

Fig.1 Survey area and sampling sites distribution

1.2.2 实验仪器和试剂 紫外可见分光光度计 [UV-2550, 岛津仪器(苏州)有限公司]; 高速台式冷冻离心机 (SIGMA3-30K, 上海诚铭科技有限公司); 热鼓风循环烘箱 (BINDER FD115, 德祥科技有限公司); 强力振荡器 (TAIFEC SR-2DS, 奥然科技有限公司); 所用试剂均为分析纯。所有实验测试在重庆市出入境检验检疫局化矿中心实验室完成。

1.2.3 数据处理及误差控制 每个样品做2个平行试验, 试验数据精确到小数点后2位, 平行测定误差控制在10%以内, 统计分析采用 SPSS17.0 软件进行。

2 结果与分析

2.1 沉积物中磷的赋存形态及含量

长寿湖各采样点表层沉积物中各形态磷的含量见表1。总磷含量 495.86 ~ 783.71 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 646.59 $\mu\text{g/g}$; 无机磷是总磷的主要组成部分, 平均占总磷的 74.82%, 有机磷只占较小比例, 为

25.18%; 无机磷中各形态磷的含量差异较大, 以自生钙磷所占比重最大, 铁结合磷次之, 所占比重大小依次为 $\text{Ca-P} > \text{Fe-P} > \text{Detr-P} > \text{Ads-P}$; 总磷和无机磷的变异系数相对较小, 而有机磷、可交换磷和自生钙磷变异系数相对较大, 说明前者分布的离散程度相对较小, 后者相对较大。

2.2 不同形态磷的水平分布

长寿湖表层沉积物中总磷及各形态磷含量的水平分布见图2。总磷的平均含量变化趋势为养殖区略高于旅游区, 并在位于养殖区的15号采样点达到最高值, 主要因为15号采样点距长寿湖入水口最近, 大量外源输入的磷在此沉积。1号采样点位于长寿湖大坝附近, 形成总磷含量的次高值, 说明该区域已沉积大量磷; 有机磷含量变化趋势不明显, 在5号采样点处形成最高值; 可交换磷在15号和1号采样点形成最高值和次高值, 和总磷保持一致; 铁结合磷的分布规律比较复杂, 变化趋势不明显; 自生钙磷的分布趋势为养殖区高于旅游区, 并且也在15号采

表1 长寿湖表层沉积物中各形态磷的含量

Tab.1 Concentrations of different phosphorous forms in surface sediments from Changshou Lake

测定结果	TP	OP	IP	Ads-P	Fe-P	Ca-P	Detr-P
最小值	495.86	102.93	370.75	34.03	91.06	81.06	30.54
最大值	783.71	342.44	678.60	110.51	193.84	330.63	81.44
中值	648.65	135.75	486.82	53.31	148.76	222.48	61.52
平均值	646.59	162.80	483.78	54.86	146.67	217.50	59.22
标准偏差	79.24	68.21	88.99	18.48	29.86	68.54	13.67
变异系数	0.12	0.42	0.18	0.37	0.20	0.32	0.23
占总磷比例/%	100.00	25.18	74.82	8.48	22.68	33.64	9.16

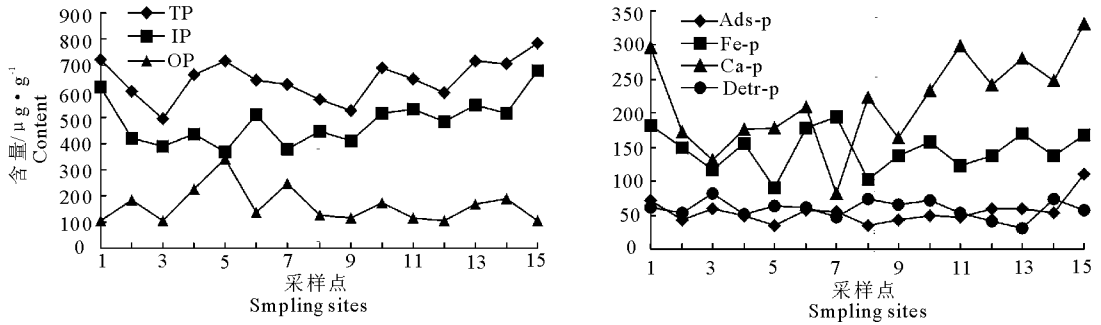


图2 长寿湖表层沉积物中总磷及各形态磷的水平分布

Fig. 2 Horizontal distributions of total phosphorus and different phosphorous forms in surface sediments from Changshou Lake

样点达到最高值,而碎屑磷的分布趋势正好与之相反,表现为旅游区略高于养殖区。

2.3 不同形态磷的相关性分析

长寿湖表层沉积物中各形态磷含量之间的相关性见表2。总磷和无机磷之间的相关关系较显著,

说明总磷的含量及分布主要受无机磷的制约;无机磷和自生钙磷具有很强的相关性,并且显著水平较高($R = 0.907$),说明无机磷的变化趋势主要受到自生钙磷的影响;无机磷与可交换磷的相关关系也较高,说明无机磷一定程度上还受到可交换磷的影响。

表2 沉积物中各形态磷的相关关系 ($n = 15$)

Tab. 2 Correlation coefficients among different phosphorous forms of surface sediments from Changshou Lake ($n = 15$)

磷形态	TP	OP	IP	Ads-P	Fe-P	Ca-P	Detr-P
TP	1.000	0.279	0.677 **	0.497	0.362	0.624 *	-0.278
OP		1.000	-0.518 *	-0.418	-0.142	-0.459	-0.120
IP			1.000	0.763 **	0.432	0.907 **	-0.156
Ads-P				1.000	0.532 *	0.506	-0.172
Fe-P					1.000	0.086	-0.447
Ca-P						1.000	-0.160
Detr-P							1.000

注: * 表示显著相关性水平($P < 0.05$); ** 表示显著相关性水平($P < 0.01$)。

3 讨论

3.1 不同形态磷的来源

长寿湖表层沉积物中的磷主要来自龙溪河流域的生产生活污水。总磷水平分布说明养殖活动对总磷的含量和分布具有一定影响;有机磷分布较复杂,外源输入、养殖活动以及旅游活动为其主要来源。

可交换磷是沉积物中最具活性、变化范围较大的类别(Kaiserli et al, 2002; 俞林伟等, 2006),物化条件如温度、pH、水动力条件及生物扰动作用等因素,都可导致其通过再悬浮或渗透被带到上覆水体中,直接参与生态系统循环。

铁结合磷与磷在湖泊中迁移转化的联系最为密切(Hyacinthe & Van Cappellen, 2004; 朱广伟等, 2005)。该类磷不稳定(扈传昱等, 2001; 潘成荣等, 2007),水体中的各种条件如氧化还原条件、酸碱性和生物作用等对其稳定性均构成影响。多数研究者认为沉积物中铁结合磷含量与该区域的污染程度成

正相关,并将其作为污染标志之一(Hisashi, 1983; 岳维忠和黄小平, 2005)。长寿湖表层沉积物中铁结合磷含量较高,说明其受周边点源、面源污染较严重,尤其是垫江和梁平2县的工业废水通过龙溪河等河流进入湖区,引起铁结合磷的含量增高。

钙结合磷具有不同来源, Ruttenberg 认为应分为2组:一组指以火成岩和变质岩为来源的碎屑氟磷灰石;另一组指生物骨骼碎屑以及 CaCO_3 结合磷,即自生钙磷,该组磷以生物成因为主,在底泥中相当稳定,但易受低pH的影响(朱广伟等, 2003)。龙溪河流域以沉积岩为主,因此认为其第一种来源甚微。长寿湖表层沉积物中自生钙磷平均占总磷的33.64%,说明内源生物成因的磷含量相对较高。

碎屑磷可以反映流域侵蚀速率的大小和侵蚀程度的强弱。沉积物中碎屑磷含量相对较少,说明该区域由侵蚀作用沉积的磷相对较少。

3.2 磷的生物有效性

生物可利用磷(BAP)一直是国内外学者关注和

研究的热点之一(Peters, 1981; Ekholm & Krogerus, 2003)。它是指在一定条件下能够被藻类直接或间接利用的潜在活性磷,主要包括可直接被生物利用的磷,如正磷酸盐,同时还包括在天然水体中能够通过相应的物理、化学、生物等过程转化为生物可直接利用磷的各种磷的结合态(王晓丽等,2009)。其主要反映了底泥中不同形态磷的生物可利用性大小(俞林伟等,2007)。通过对不同形态磷含量的分析可以确定沉积物中潜在生物有效性磷的上限(Crowther et al, 1997; 张路等,2006)。

沉积物中可交换磷是最具生物可利用性的磷。铁结合磷中当 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 时,磷就会被释放,并被生物利用。因此,铁结合磷具有潜在的生物有效性。自生钙磷是活性磷的“汇”,在一定条件下能转化成有机磷,而有机磷能够在微生物作用下转化成无机磷,并进入水体被生物所利用。碎屑磷来源于变质岩或火成岩中的磷灰石,很难被生物利用。因此,沉积物中潜在的生物有效磷应包括可交换磷、铁结合磷、自生钙磷以及有机磷。长寿湖表层沉积物中生物有效磷含量及占总磷比例见图3。潜在生物有效磷含量 $412.13 \sim 713.25 \mu\text{g/g}$, 平均占总磷的 89.98% , 磷的释放潜力较大。

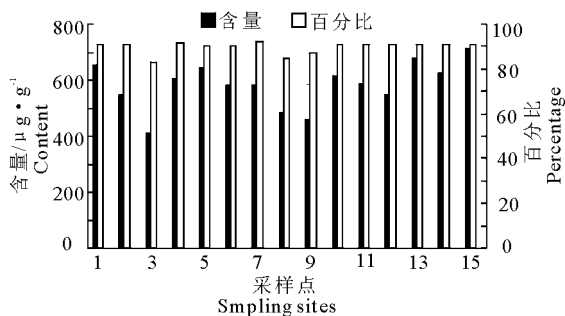


图3 长寿湖表层沉积物中生物有效磷含量及占总磷比例

Fig. 3 Biological phosphorus content and share of total phosphorus in surface sediments from Changshou Lake

3.3 沉积物污染性评价

沉积物总磷含量是反映湖泊富营养化程度的重要指标之一。与长江流域各重点水体相比,长寿湖表层沉积物中总磷平均含量高于巢湖(潘成荣等,2007),略低于太湖(金相灿等,2006)和鄱阳湖(向速林和周文斌,2010)。沉积物污染程度按总磷含量分级: $w(\text{TP}) > 1000 \mu\text{g/g}$ 为严重污染, $500 \mu\text{g/g} \leq w(\text{TP}) \leq 1000 \mu\text{g/g}$ 为中度污染, $w(\text{TP}) < 500 \mu\text{g/g}$ 为未污染(廖剑宇等,2010)。本研究总磷含量 $495.86 \sim 783.71 \mu\text{g/g}$, 表明长寿湖表层沉积物呈中度污染,因此,需要对长寿湖加强监测和治理。

志谢:本研究野外采样工作得到刘存东硕士、张阳阳硕士和庄红娟硕士的帮助,实验测试得到了重庆市出入境检验检疫局化矿金中心实验室全体工作人员的大力支持,在此谨致谢忱。

参考文献

- 高效江,陈振楼,许世远,等. 2003. 长江口滨岸潮滩沉积物中磷的环境地球化学特征[J]. 环境科学学报, 23(6): 711-715.
- 郭海涛,张进忠,魏世强,等. 2011. 长寿湖沉积物中磷形态的季节变化特征[J]. 环境科学, 32(7): 1994-1999.
- 扈传昱,潘建明,刘小涯. 2001. 珠江口沉积物中磷的赋存形态[J]. 海洋环境科学, 20(4): 21-25.
- 黄清辉,王东红,马梅,等. 2005. 沉积物和土壤中磷的生物有效性评估新方法[J]. 环境科学, 26(2): 206-208.
- 黄清辉,王东红,王春霞,等. 2003. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J]. 中国环境科学, 23(6): 583-586.
- 蒋增杰,方建光,张继红,等. 2007. 桑沟湾沉积物中磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学, 28(12): 2783-2788.
- 金相灿,孟凡德,姜霞. 2006. 太湖东北部沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. 长江流域资源与环境, 15(3): 388-394.
- 廖剑宇,王圣瑞,杨苏文,等. 2010. 东部平原不同类型湖泊沉积物中有机磷的特征. 环境科学研究, 23(9): 1142-1149.
- 孟春红,赵冰. 2008. 东湖沉积物中氮磷形态分布的研究[J]. 环境科学, 29(7): 1831-1837.
- 潘成荣,李凌,叶琳琳,等. 2007. 瓦埠湖沉积物中氮与磷赋存形态分析[J]. 水资源保护, 23(4): 10-14.
- 潘成荣,汪家权,郑志侠,等. 2007. 巢湖沉积物中氮与磷赋存形态研究[J]. 生态与农村环境学报, 23(1): 43-47.
- 沈丽丽,何江,吕昌伟,等. 2009. 哈素海表层沉积物中内源磷的释放研究[J]. 农业环境科学学报, 28(6): 1219-1224.
- 王晓丽,包华影,郭博书. 2009. 黄河中下游表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 生态环境学报, 18(5): 1620-1624.
- 向速林,周文斌. 2010. 鄱阳湖沉积物中磷的赋存形态及分布特征[J]. 湖泊科学, 22(5): 649-654.
- 徐玉慧,姜霞,金相灿,等. 2006. 太湖东北部沉积物生物可利用磷的季节性变化[J]. 环境科学, 27(5): 869-873.
- 杨刚,张晟,李崇明,等. 2003. 重庆长寿湖水水质富营养化的调查与评价[J]. 西南师范大学学报:自然科学版, 28(3): 492-494.

- 杨志敏, 熊海灵, 张晟, 等. 2005. 重庆长寿湖富营养化评价及氮磷平衡研究[J]. 水土保持学报, 19(2): 73-75.
- 姚扬, 金相灿, 姜霞, 等. 2004. 光照对湖泊沉积物磷释放及磷形态变化的影响研究[J]. 环境科学研究, 17(增刊): 30-33.
- 俞林伟, 谭镇, 钟萍, 等. 2006. 广州市流花湖表层底泥磷的形态与生物可利用性[J]. 城市环境与城市生态, 19(2): 14-16.
- 俞林伟, 谭镇, 钟萍, 等. 2007. 广州流花湖底泥磷的垂直变化特征[J]. 生态环境, 16(5): 1358-1363.
- 岳维忠, 黄小平. 2005. 珠江口柱状沉积物中磷的分布特征及其环境意义[J]. 热带海洋学报, 24(1): 21-27.
- 张路, 范成新, 朱广伟, 等. 2006. 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, 18(1): 36-42.
- 张晟, 李崇明, 张勇, 等. 2003. 长寿湖富营养化调查[J]. 重庆环境科学, 25(3): 32-35.
- 周小宁, 王圣瑞, 金相灿. 2006. 沉水植物黑藻对沉积物有机、无机磷形态及潜在可交换性磷的影响[J]. 环境科学, 27(12): 2421-2425.
- 朱广伟, 高光, 秦伯强, 等. 2003. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. 水科学进展, 14(6): 714-719.
- 朱广伟, 秦伯强, 张路. 2005. 长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 35(增刊 11): 24-32.
- Crowther B, Andrieux F, Aminot A. 1997. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France) [J]. Continental Shelf Research, 17(10): 1229-1245.
- Eklholm P, Krogerus K. 2003. Determining algal-available Phosphorus of differing origin: routine Phosphorus analyses versus algal assays [J]. Hydrobiologia, 1/3: 29-42.
- Hisashi J. 1983. Fractionation of phosphorus and releasable traction in sediment mud of Osaka Bay [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 49(4): 447-454.
- Hyacinthe C, Van Cappellen P. 2004. An authigenic iron Phosphate Phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity [J]. Marine Chemistry, 91: 227-251.
- Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. 2002. Phosphorus Fractionation in Lake Sediments-Lakes Volvi and Koronia, N. Greece [J]. Chemosphere, 46(8): 1147-1155.
- Peters R H. 1981. Phosphorus availability in Lake Memphremagog and its tributaries [J]. Limnology & Oceanography, 26: 1150-1161.
- Ruttenberg K C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine-sediments [J]. Limnology & Oceanography, 37(7): 1460-1482.
- Ruttenberg K C. 1994. Proxy paradox for P-Prediction [J]. Nature, 372: 224-225.

(责任编辑 杨春艳)

Phosphorus Forms and Bioavailability in Surface Sediments of Changshou Lake

HU Peng-fei, HE Tai-rong, JIN Hui-fang, ZHAO Tian-chen

(Institute of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 40047, China)

Abstract: Forms, bioavailability and pollution of phosphorus in the surface sediments of fifteen sampling sites from Changshou Lake were analyzed by means of sequential extraction method (SEDEX). Results showed that the main form of total phosphorus (TP) in surface sediments was inorganic phosphorus (IP), which accounted for 74.82% and organic phosphorus (OP) constituted only the minor part. Among different forms of inorganic phosphorus, calcium-phosphorus (Ca-P) was the dominant forms, and the order of share of total phosphorus was: Ca-P > Fe-P > Detr-P > Ads-P. The correlation analysis among different phosphorus forms suggested that the concentrations and distribution of TP were mainly controlled by IP while inorganic phosphorus was affected by Ca-P. Biological phosphorus in the surface sediments ranged from 412.13-713.25 $\mu\text{g/g}$ and occupied 89.98% of the total phosphorus, which explained that the surface sediments of Changshou Lake had a strong potential for phosphorus release. The surface sediments of Changshou Lake showed moderate pollution to which the monitoring and management should be strengthened.

Key words: sediments; phosphorus; forms; bioavailability; Changshou Lake