

安文超,张书武,和慧,等.2012.南四湖及主要入湖河流河口区表层沉积物中磷的形态与分布特征研究[J].环境科学学报,32(4):895-901
An W C,Zhang S W,He H, et al. 2012. Phosphorus fractions and distribution characteristics in sediments of Nansi Lake, China, and its main inflow rivers[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,32(4):895-901

南四湖及主要入湖河流河口区表层沉积物磷的形态与分布特征研究

安文超^{1,*},张书武²,和慧³,李小明⁴

1. 青岛市环境监测中心站,青岛 266003
2. 青岛科技大学环境与安全工程学院,青岛 266042
3. 青岛市环境保护科学研究院,青岛 266003
4. 山东大学环境科学与工程学院,济南 250100

收稿日期:2011-06-29 修回日期:2011-07-28 录用日期:2011-08-05

摘要:利用化学连续提取法对南四湖湖区及主要入湖河流河口区的表层沉积物样品中的磷的化学形态进行了提取.分析结果表明:南阳湖、独山湖和位于湖西的入湖河流沉积物中总磷含量较高,变化范围为 $571.67 \sim 1113.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;不同形态磷的含量差异较大,排序为:钙磷(Ca-P) > 有机磷(OP) > 弱吸附态磷(Ads-P) > 铁磷(Fe-P) > 铝磷(Al-P);TP与Ca-P、Ads-P、OP之间存在正相关关系,相关系数 r 分别为 $0.85(p < 0.01)$ 、 $0.85(p < 0.01)$ 和 $0.63(p < 0.01)$;Ads-P与Ca-P、Ads-P与OP之间也存在正相关关系, r 分别为 $0.74(p < 0.01)$ 和 $0.60(p < 0.05)$;Fe-P与Ca-P之间存在负相关关系($r = -0.62, p < 0.05$);BAP只与OP之间显著正相关($r = 0.82, p < 0.01$),由OP可以粗略地估算出沉积物中潜在的可释放磷,即有效的内源磷负荷;南四湖沉积物中有机磷的含量很大程度上取决于有机质含量的多少.

关键词:南四湖;入湖河流;表层沉积物;磷形态

文章编号:0253-2468(2012)04-895-07 中图分类号:X171 文献标识码:A

Phosphorus fractions and distribution characteristics in sediments of Nansi Lake, China, and its main inflow rivers

AN Wenchao^{1,*}, ZHANG Shuwu², HE Hui³, LI Xiaoming⁴

1. Qingdao Environmental Monitoring Station, Qingdao 266003
2. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042
3. Qingdao Research Academy of Environmental Sciences, Qingdao 266003
4. College of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100

Received 29 June 2011; received in revised form 28 July 2011; accepted 5 August 2011

Abstract: Phosphorus fractions were studied in the surface sediments of Nansi Lake and its main inflow rivers using the sequential extraction procedure. The phosphorus contents in the sediments of Nanyang Lake, Dushan Lake and the inflow rivers located in the west lake were higher and the total phosphorus (TP) content in the sediments ranged from $571.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $1113.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The concentrations of various contents differed greatly, and the order was Ca-P > OP > Ads-P > Fe-P > Al-P. Significant positive correlations existed between TP and Ca-P, between Ads-P and OP, between Ads-P and Ca-P, and between Ads-P and OP. Negative correlations existed between Fe-P and Ca-P. The correlation between BAP and OP was also significant, and the effective internal phosphorus loads could be calculated roughly by OP. The contents of OP depended largely on the contents of the organic matter in the sediments.

Keywords: Nansi Lake; inflow rivers; surface sediment; phosphorus fractions

1 引言(Introduction)

沉积物磷的内源释放是导致浅水湖泊蓝藻爆发的主要原因之一,但沉积物总磷含量不能有效预

测磷内负荷的大小,磷的赋存形态是评价沉积物磷内负荷的一个重要参数(Kaiserli *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2001),因此,对浅水湖泊沉积物中磷的赋存形态及其分布进行研究具有重要意义.南四湖是我

作者简介:安文超(1980—),女,工程师(博士),E-mail:anwenchao@yahoo.cn; *通讯作者(责任作者)

Biography: AN Wenchao(1980—), female, engineer(Ph. D.), E-mail:anwenchao@yahoo.cn; *Corresponding author

国华北地区典型的浅水湖泊,也是“南水北调”东线工程的重要输水通道和调蓄湖泊.近年来,国内学者主要针对南四湖沉积物中的重金属空间分布规律及湖区部分区域沉积物中的磷形态特征进行了相关研究.例如,张祖陆等(1999)运用沉积学研究方法对南四湖沉积物剖面有机质和重金属污染指标进行了分析;杨丽原等(2003)运用主成分分析法对南四湖表层沉积物中的重金属和营养元素在空间分布上的差异进行了评价;汪艳雯等(2009)针对南四湖下级湖区及入湖河流底泥当中的磷形态分布进行了探讨.但针对整个南四湖及其主要入湖河流河口表层沉积物磷的形态和分布特征进行研究的报道还较少,并且对沉积物中磷的生物有效性及内源磷的循环机制缺乏足够的认识.基于此,本文对南四湖及其入湖河流表层沉积物中磷的形态、分布特征进行系统分析,主要研究各个形态磷及生物有效磷之间的相关性,并尝试对磷的空间异质性及形成机制进行探讨,以期从源的角度找出湖泊沉积物中内源营养物质的循环规律,确定主要污染源,为南四湖富营养化治理和水质恢复提供理论依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

本研究利用手持式全球定位仪 (GARMIN GPS 72) 确定采样点坐标,选择在南四湖湖区和主要入湖河流河口区进行采样,采样时河口区的采样点尽

量避开排污口和航道,以及沉积物沉积不稳定及水草茂盛、表层沉积物易受扰动的区域.同时利用便携式多参数水质检测仪 (HI9143, Hanna Instruments) 现场测定水体 DO、pH 和温度.

利用日本产 5141AW 型采泥器采集了 16 个表层沉积物样品,采样点分布情况如图 1 和表 1 所示.在每个采样点,分别采 2~3 个重复样,清除其中的碎石、贝壳和动植物等异物后,充分混合,取 1 kg 左右装入聚乙烯密封袋中,运回实验室,在 4 °C 以下保存直至处理、分析.

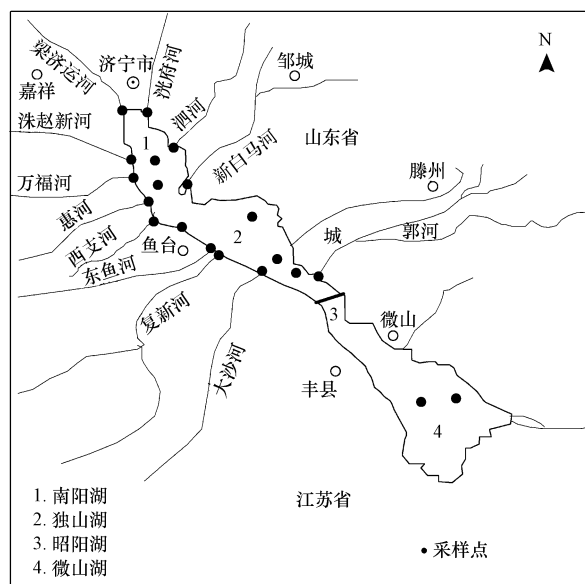


图 1 采样点位置图

Fig. 1 Sketch map of sampling sites

表 1 采样点位置及其特征

Table 1 Locations and characteristics of sampling sites

采样点	编号	纬度	经度	采样点状况	沉积物描述
西支河	XZ	35°3'13"N	116°40'8"E	入湖口,靠河中心	黄色,沉积好,无贝
惠河	HH	35°3'59"N	116°37'59"E	入湖口	灰黑色,无贝
万福河	WF	35°5'16"N	116°37'50"E	入湖口,大量植被	灰黑色,无贝
南阳湖	NY	35°5'17"N	116°39'18"E	水面开阔,养殖业发达	乌黑,沉积差
新白马河	XBM	35°6'1"N	116°42'6"E	水面开阔,入湖口	乌黑,无臭无贝
独山湖	DS	35°5'9"N	116°43'58"E	湖面开阔,养殖业发达	乌黑,粒粗,少量贝类
航道	HD	35°2'30"N	116°41'13"E	靠近湖堤的航道	乌黑,无臭无贝
复新河	FX	34°59'40"N	116°44'58"E	入湖口,少量沉水植物	土黄,大量贝类
东鱼河	DY	35°0'11"N	116°44'20"E	入湖口	乌黑,无贝
珠赵新河	ZZX	35°12'22"N	116°34'46"E	入湖口,河面开阔	乌黑,粒粗
沈府河	GF	35°17'22"N	116°37'29"E	入湖口,河水恶臭	深黑
泗河	SH	35°15'8"N	116°40'39"E	入湖口,无植被	砂质沉积物
梁济运河	LJ	35°22'48"N	116°32'58"E	河面开阔,航运发达	灰黑,粘性大,细腻
大沙河	DSH	34°56'52"N	116°50'46"E	入湖口	黄色,有粘性
昭阳湖	ZY	34°58'13"N	116°52'23"E	湖面开阔,有沉水植被	砂质,无贝
微山湖	WS	34°38'23"N	117°15'22"E	养殖业发达	灰黑

采集的样品在阴凉通风处初步晾干后,进行适当研磨.将研磨后的沉积物充分混合均匀,需进行全量分析项目的样品,磨细至全部样品通过 100 目筛.按照《湖泊富营养化调查规范(第 2 版)》(金相灿,1990)中的分级提取步骤对沉积物进行各形态磷的提取,磷形态包括弱吸附态磷(Ads-P)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)、闭蓄态磷(Obs-P)、钙磷(Ca-P)、无机磷(IP)和有机磷(OP).但一方面由于闭蓄态磷其实质是被铁的氧化物或氢氧化物胶膜所包蔽的还原溶性磷酸铁及磷酸铝,沉积物中的闭蓄态磷在非强烈的还原条件下很难被生物吸收利用,几

乎不存在生物有效性;另一方面由于在闭蓄态磷的提取过程中将出现大量的胶体,导致稳定、有效的闭蓄态磷很难获得.因此,本文中不对闭蓄态磷含量进行探讨.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 磷的形态浓度特征

本研究中南四湖湖区及主要入湖河流表层沉积物样品的总磷(TP)、各形态磷(包括弱吸附态磷(Ads-P)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)、钙磷(Ca-P)、无机磷(IP)和有机磷(OP))含量见表 2.

表 2 沉积物中各形态磷含量

Table 2 The concentrations of different phosphorus of the sediments

样点 编号	TP /($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)						百分比					
		IP	Ca-P	OP	Ads-P	Fe-P	Al-P	IP	Ca-P	OP	Ads-P	Fe-P	Al-P
XZ	958.73	607.69	592.23	217.72	11.81	3.21	0.44	63.38%	61.77%	22.71%	1.23%	0.33%	0.05%
HH	941.80	581.56	560.78	286.67	13.50	5.63	1.65	61.75%	59.54%	30.44%	1.43%	0.60%	0.18%
WF	993.81	636.84	615.22	276.99	17.61	3.21	0.80	64.08%	61.90%	27.87%	1.77%	0.32%	0.08%
NY	866.80	568.25	552.32	218.93	11.08	4.17	0.68	65.56%	63.72%	25.26%	1.28%	0.48%	0.08%
XBM	571.67	458.18	442.25	100.39	10.72	4.66	0.56	80.15%	77.36%	17.56%	1.88%	0.81%	0.10%
DS	790.60	492.05	465.23	303.60	11.93	13.37	1.53	62.24%	58.84%	38.40%	1.51%	1.69%	0.19%
HD	1055.50	717.15	682.95	252.80	27.05	3.69	3.46	67.94%	64.70%	23.95%	2.56%	0.35%	0.33%
FX	741.01	607.08	593.44	83.46	10.60	2.24	0.80	81.93%	80.09%	11.26%	1.43%	0.30%	0.11%
DY	791.81	611.07	593.44	127.00	11.32	4.66	1.65	77.17%	74.95%	16.04%	1.43%	0.59%	0.21%
ZZX	970.83	713.16	691.42	204.42	14.11	4.66	2.98	73.46%	71.22%	21.06%	1.45%	0.48%	0.31%
GF	627.31	408.71	248.72	116.12	5.88	153.19	0.92	65.15%	39.65%	18.51%	0.94%	24.42%	0.15%
SH	591.02	473.30	454.34	21.77	4.43	13.85	0.68	80.08%	76.87%	3.68%	0.75%	2.34%	0.12%
LJ	1113.55	695.26	668.44	330.21	22.09	4.66	0.08	62.44%	60.03%	29.65%	1.98%	0.42%	0.01%
DSH	656.34	483.34	472.49	120.96	7.09	2.24	1.53	73.64%	71.99%	18.43%	1.08%	0.34%	0.23%
ZY	592.23	338.32	311.61	273.36	8.06	17.72	0.92	57.13%	52.62%	46.16%	1.36%	2.99%	0.16%
WS	609.17	377.39	357.58	223.77	7.33	10.95	1.53	61.95%	58.70%	36.73%	1.20%	1.80%	0.25%

注:百分比为各形态磷占总磷含量的质量百分比.

从表 2 可以看出,沉积物中总磷含量变化范围很大.南四湖沉积物中 TP 含量变化范围为 571.67 ~ 1113.55 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量占沉积物总质量的 0.08%.相对于其它湖区而言,南阳湖、独山湖和位于湖西的入湖河流沉积物中具有较高的磷含量.

不同形态的磷基本属于 3 个含量区间;第 1 类包括 Ca-P 和 OP,除个别采样点外,这两种形态的磷含量都在 100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上;Ads-P 和 Fe-P 属于第 2 类,两者含量基本都在 2.0 ~ 30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间;Al-P 属于第 3 类,含量是所有形态磷中最小的,基本都在 3.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以下,16 个采样点的 Al-P 的平均含量也仅为 1.26 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

沉积物中无机磷含量要远远大于有机磷含量,IP 含量为 338.32 ~ 717.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而 OP 含量仅为 21.77 ~ 330.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.IP 当中 Ca-P 是最主要的组成部分,除洸府河这一点外,其余各点的 Ca-P 占 IP 含量的百分比都在 94.5% 以上,这主要由于我国北方的石灰性土壤及黄河沉积物有碎屑磷灰石存在,决定了水体沉积物中钙结合态磷含量占绝对优势(林荣根等,1992).沉积物中 Al-P 含量非常小,在有的沉积物样品中几乎不能检出,这可能一方面是由于沉积物自身的化学组成所决定,另一方面则可能是因为沉积物形成时间较短,样品粘度不是很高.Fe-P 的含量范围为 2.24 ~ 253.29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,Al-P 为 0.08 ~ 3.46 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,除洸府河这

一点外, (Fe-P + Al-P) 在 IP 中仅占 0.50% ~ 3.07%。南四湖各形态的磷含量排序为: IP > Ca-P > OP > Ads-P > Fe-P > Al-P。

早在 1989 年中国科学院的林荣根等(1992)就对黄河地区沉积物中无机磷酸盐的存在形态进行了相关研究, 由于他们所采用的磷形态提取步骤与本研究中所采用的基本相同, 因此, 两个研究的结论具有可比性。对比研究结果发现: ①黄河沉积物与南四湖沉积物具有较类似的无机磷形态浓度分布特征, Ca-P 都是两种沉积物中无机磷的主要组成部分; ②Ads-P、Fe-P、Al-P 在黄河沉积物当中的含量极少, 占 TP 百分比与南四湖类似, 但不同的是在黄河沉积物中三者含量排序为: Ads-P > Al-P > Fe-P, Fe-P 含量甚微, 在有的采样点甚至不可检出。需要注意的是, 沉积物中磷的形态比较复杂, 对于无机磷的分级研究很大程度上仅仅是操作上的定义。

3.2 磷的形态空间分布

分析发现, IP 和 TP 具有较一致的变化规律, IP 含量随着沉积物中 TP 含量的增加而增加。IP 和 Ca-P 的最大值都出现在航道, 昭阳湖的 IP 含量是所有采样点中最小的, 而 Ca-P 的最小值出现在洸府河。Ads-P 的最大值出现在受人为影响严重的航道和梁济运河, 最小值同样出现在泗河沉积物中。Al-P 在南四湖中的分布具有一致的规律, 都处于近似不可检出的范围内。除了洸府河以外, Fe-P 在南四湖中的含量都在 $17.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下, 而洸府河 Fe-P 的含量高达 $153.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是其它点位的十倍甚至近百倍。

有机磷被认为部分可以被生物所利用, 主要来自于农业面源 (Abrams *et al.*, 1995)。南阳湖、独山湖、昭阳湖和微山湖 4 个湖区的有机磷含量都较高, 分别为 218.93、303.60、273.36 和 $223.77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 含量均高于所有采样点的有机磷含量均值。有机磷最大含量出现在梁济运河, 该采样点位于南四湖与

梁济运河交界处, 区内人类活动频繁, 梁济运河不仅是京杭运河的重要组成部分, 也是济宁市污水排放的主通道。同时西支河、惠河、万福河、航道附近的有机磷含量也较高, 通常情况下流域河道沉积物中的有机磷含量应比湖区沉积物高, 这是因为河道沉积物的有机物和磷负荷较高, 在经过河道向湖体输入中有沉积和降解过程发生。本研究中湖区沉积物较高含量的有机磷可能是由于大量水生植物残骸长期遗留在湖底, 发生降解, 导致沉积物有机质含量较高引起的。有机磷的最小值出现在泗河, 这主要是因为泗河沉积物粒径较粗, 有机质含量较低。

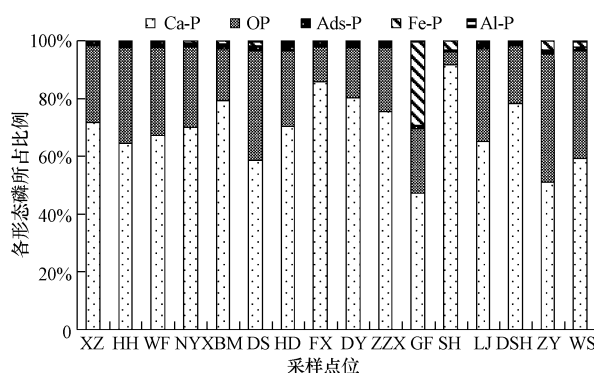


图2 沉积物中各形态磷分布情况

Fig. 2 Distribution of phosphorus fractions of sediments in Nansi Lake

3.3 各形态磷之间的相关性分析

了解沉积物中磷形态的分布对于治理湖泊富营养问题有着重要的意义, 而弄清沉积物中各个形态磷之间的关系及它们与沉积物理化性质之间的相关关系, 有利于认识磷形态分布特征规律, 从而更好地为湖泊治理及管理服务。

各形态磷之间相关性如表3所示, 其中, TP 与 Ca-P、Ads-P 之间的相关性最显著, Ca-P 与 IP 之间存显著正相关, 这是因为 Ca-P 是沉积物中磷的最主要组成成分, TP 的空间分布在很大程度上要受 Ca-P 的影响和控制。

表3 沉积物不同形态磷之间的相关性

Table 3 Pearson correlation coefficients between various phosphorus fractions in the sediments

	TP	Ads-P	IP	Ca-P	OP	Fe-P	Al-P
TP	1	0.85 **	0.89 **	0.85 **	0.63 **	-0.32	0.25
Ads-P		1	0.78 **	0.74 **	0.60 *	-0.33	0.37
IP			1	0.97 **	0.26	-0.40	0.33
Ca-P				1	0.29	-0.62 *	0.31
OP					1	-0.22	0.13
Fe-P						1	-0.11
Al-P							1

注: ** $p < 0.01$, * $p < 0.05$ ($n = 16$)。

沉积物中 Ca-P 与 Ads-P 之间也存在正相关关系,与 Fe-P 负相关,这可能是因为 Ads-P 的含量一般与沉积环境有关,在相对还原的环境中 Ads-P 的含量相对偏高,同时在还原条件下有助于 Fe-P 向 Ca-P 的转化(李北罡等,2006)。

无机磷中只有 Ads-P 与 OP 之间存在相关性,有机磷的成分非常复杂,但多数是以磷酸酯(包括肌醇六磷酸)、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类及一些未知的化合物形态存在,其中,肌醇六磷酸是沉积物中有机磷的重要形态(Abrams *et al.*, 1995),含量相当可观。本研究中未对有机磷的形态进行分析,但南四湖底泥呈弱还原性,在厌氧降解过程中细菌的积极参与可使肌醇六磷酸被有效地矿化成无机磷(Ingall *et al.*, 1990),这可能是造成南四湖沉积物中 Ads-P 与 OP 存在相关性的原因。Ads-P 是沉积物-水循环系统中最易于被微生物所利用的磷形态,但因为与沉积物颗粒物结合力较弱,使得 Ads-P 在自然环境中含量较小,对生态环境的危害作用有限。如果在磷的释放过程中,酸可提取有机磷在微生物的作用下转换为易于被生物所利用的无机磷的话,这就很可能是导致湖泊富营养的重要过程之一。

3.4 生物有效磷分析

沉积物中的磷具有不同的化学赋存形态,但并不是所有形态磷都可以被生物体所利用,因此,对生物有效磷进行评估对预测潜在生态环境风险具有重要意义。一般认为,沉积物中除残渣态磷外的其他形态磷在一定条件下都可以相互转化从而被生物体所利用(刘绿叶等,2005)。《湖泊富营养化调查规范》把 Ads-P、(Al + Fe)-P 和 Ca-P 作为生物有效磷,但 Emil Rydin 等(2000)认为 Ca-P 和残渣态磷原则上是被束缚的,可提取的 OP 部分约有 60% 是可以活动的。在本研究中,生物有效磷(BAP)采用公式: $[BAP] = [Ads-P] + [(Al + Fe) - P] + 0.6 \times [OP]$ 计算,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,洸府河(GF)的生物有效磷含量和质量百分比在所有沉积物样品中都是最高的,分别为 $229.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 36.61%。惠河(HH)、万福河(WF)、航道(HD)和梁济运河(LJ)的沉积物样品也具有较高的生物有效磷,这些点位都受到城市污水排放、过度施肥和航运污水的严重影响。4 个湖区沉积物中 TP 含量排序为:南阳湖 > 独山湖 > 微山湖 > 昭阳湖,但 BAP 含量在湖区的排序为:独山

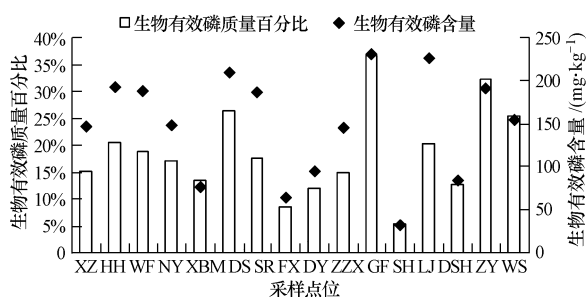


图 3 南四湖沉积物中生物有效磷(BAP)的分布图

Fig. 3 Distribution of BAP in surface sediments of Nansi Lake

湖 > 昭阳湖 > 微山湖 > 南阳湖。4 个湖区沉积物的生物有效磷含量和总磷的含量分布并不完全一致,南阳湖和微山湖生物有效磷含量相近,但总磷含量却相差很大。以往的研究认为南阳湖是四个湖区中受污染最重的(杨丽原等,2003),但独山湖、昭阳湖和微山湖高浓度的 BAP 值应引起更多的关注。

用化学连续提取法进行生物有效磷的评估时,由于 BAP 是由不同的磷形态组成的,所以必须先测定 Ads-P、Al-P、Fe-P 和 OP 之后才能够得到有效的 BAP 量,这个过程是比较繁琐的。将 BAP 和 TP 及各个形态磷之间进行相关性分析,结果发现,BAP 只与 OP 之间显著正相关($r = 0.82, p < 0.01$)。由于沉积物中的 Ads-P、Al-P 和 Fe-P 含量很低,比 OP 低一个数量级,因此,由 OP 可以粗略地估算出南四湖沉积物中潜在的可释放磷,即有效的内源磷负荷。从这一点可以看出,南四湖沉积物组成复杂,不同采样点沉积物基本理化性质存在很大差异,生物可利用磷的含量变化趋势与人为活动造成的沉积物中 TP 含量的变化趋势并不一致,TP 不能够反映生物可利用磷的大小,因此在沉积物磷风险评估时,必须对磷形态进行分析。

3.5 沉积物磷的空间异质性及形成机制

南四湖沉积物中 TP 的含量在空间上呈现出西高东低、北高南低的变化特征。杨丽原等(2003)的研究表明,南阳湖是受 TP 污染严重的湖区,洸府河、泗河、梁济运河等河流的污染是造成沉积物中 TP 含量呈现北高南低的关键。沉积物 TP 含量一方面是水体多年来所受污染的综合表现,另一方面也与沉积物的主要物理化学性质有关。Jugsujinda 等(1995)的研究发现,磷的含量与沉积物中自由铁氧化物的量呈正相关;Sundareshwar 等(1999)在对潮间带沼泽沉积物磷的吸附特征进行研究时发现,沉积物中总磷含量与沉积物中 Al 和 Fe 的含量均呈显

著正相关关系. 因此, 本研究对南四湖沉积物中 TP 和沉积物主要理化性质之间进行了相关性分析, 结果发现, TP 仅与 Al、Mn 的含量之间存在正相关关系, 与其它沉积物理化性质参数之间相关性均不显著. 这可能主要是由于本研究中的沉积物样品主要采集于河流入湖口, 沉积物受人类活动影响明显 (Madeyski *et al.*, 2000). 磷的含量水平虽然可以反映沉积物的营养状况, 但其含量不仅仅决定于磷的来源和数量, 磷含量的空间异质性是人类活动、泥沙沉积、地质背景及矿物含量差异等因素综合作用的结果.

本研究的结果显示, 南四湖沉积物中无机形态的磷主要以 Ca-P 为主, 相对于 Ca-P, Fe-P 的含量很小, 但 Fe-P 与 Ca-P 表现出相异的空间分布特征, 同时 Fe-P 与水体中的 TP 含量呈显著正相关关系 ($r = 0.98, p < 0.01$), 而与沉积物中 TP 含量无显著相关性. 虽然南四湖沉积物中 Fe-P 含量比长江中下游湖泊沉积物的 Fe-P 含量低近一个数量级, 但在这方面的研究却得到了相似的结论: Fe-P 含量与水体 TP 含量关系密切, Fe-P 对湖泊水体富营养状况存在着重要的影响 (张路等, 2004), 在南四湖中可以作为指导湖泊水体富营养化程度的一项指标.

Fe-P 是沉积物中磷活性较高的一种形态, 由于浅水湖泊表层的氧化还原电位经常改变, 当 E_h 较低时, 促使 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化, 使铁及被吸附的磷酸盐转变为溶解态而析出, 且不溶的氢氧化铁转化为可溶的氢氧化亚铁, 使沉积物中 Fe-P 的释放量增加 (Ingall *et al.*, 1994). 本研究中南四湖 16 个采样点沉积物中总铁与总磷的质量比变化范围为 33.1 ~ 59.3, 这一结果与已报道的 Seine 湾 (54.0) (Andrieux *et al.*, 2001)、Wadden 海 (21.6 ~ 27.0) (Salomons *et al.*, 1981)、Eric 湖 (54.0) (Williams *et al.*, 1976) 及巢湖 (42.3 ~ 46.4) (张敏, 2005) 表层沉积物的值比较接近, 这表明沉积物中大多数的铁因与硅结合而不具反应活性, 即沉积物中的活性铁极少, 以致不能与磷发生相互作用 (Raiswell *et al.*, 1998). 同时, 根据 Golterman 在 1995 年提出的理论 (Golterman, 1995) 及 Lijklema 在 1980 年的实验结果 (Lijklema, 1980) 可知, 两个 $Fe(OOH)$ 可吸附一个 PO_4^{3-} -P, 因此, 可以推算出南四湖沉积物中铁结合态磷中的铁仅占到沉积物总铁含量的 0.01% ~ 0.93%, 这表明南四湖沉积物中仅有少部分具有反应活性的铁参与了磷的吸附.

在洸府河河口采集的沉积物中 Fe-P 含量远远高于其他采样点, 这可能主要是因为邻近城市污水的排放导致上覆水中 TP 含量极高, 洸府河 Fe-P 含量的增加势必会带来更高的磷释放风险.

已有大量研究表明, 磷形态的分布在很大程度上受沉积物化学性质 (pH 值、氧化还原电位、粒度、有机质含量等) 的影响. 本研究中将各形态磷含量与沉积物主要理化性质之间进行了相关性分析, 结果发现: 有机磷仅与有机质、CaO 含量之间存在着正相关关系, 其中与有机质含量相关性显著 ($r = 0.63, p < 0.01$), 南四湖沉积物中有机磷的含量在很大程度上取决于有机质含量的多少.

4 结论 (Conclusions)

1) 南四湖沉积物中 TP 平均含量占沉积物总质量的 0.08%. 不同形态磷的含量存在很大差异, Ca-P 和 OP 两种形态的磷含量都在 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, Ads-P 和 Fe-P 的含量基本都在 $2.0 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, Al-P 含量是所有形态磷中最小的, 平均含量仅为 $1.26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 沉积物中无机磷含量要远远大于有机磷含量, IP 当中 Ca-P 是最主要的组成部分, 这主要由于我国北方的石灰性土壤及黄河沉积物中有碎屑磷灰石存在.

2) 在空间分布上, Ca-P 的最大值都出现在航道; Ads-P 的最大值出现在受人为影响严重的航道和梁济运河; Al-P 在南四湖中的分布具有一致的规律, 都处于近于不可检出的范围内; 除了洸府河之外, Fe-P 的含量都在 $17.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下; 有机磷最大含量出现在梁济运河, 该地区人类活动频繁, 不仅是京杭运河的重要组成部分, 也是济宁市污水排放的主通道.

3) 沉积物中的 BAP 可以作为一个评价南四湖沉积物污染状况的主要指标, BAP 与磷形态的相关性分析显示, BAP 只与 OP 之间存在显著正相关关系, 由 OP 可以粗略地估算出沉积物中潜在的可释放磷, 即有效的内源磷负荷.

4) 沉积物各磷形态与主要理化性质之间进行相关性分析, 结果发现, TP 仅与 Al、Mn 含量之间存在正相关关系, 与其它沉积物理化性质参数之间相关性均不显著; 南四湖沉积物中有机磷的含量很大程度上取决于有机质含量的多少; Fe-P 含量与水体磷酸盐含量之间关系密切.

责任作者简介:安文超(1980—),女,博士,工程师,主要从事生态与海洋环境监测方面的研究工作。E-mail: anwenchao@ yahoo. cn.

参考文献 (References):

- Abrams M M, Jarrell W M. 1995. Soil-phosphorus as a potential non-point source for elevated stream phosphorus levels [J]. *Journal of Environmental Quality*, 24: 132-138
- Andrieux F, Aminot A. 2001. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52: 617-629
- Emil R. 2000. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 34(7): 2037-2042
- Golterman H L. 1995. Theoretical aspects of the adsorption of orthophosphate onto iron-hydroxide [J]. *Hydrobiologia*, 315: 59-68
- Ingall E, Jaknke R. 1994. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (11): 2571-2575
- Ingall E D, Schroeder P A, Berner R A. 1990. The nature of organic phosphorus in marine sediments: new insights from ^{31}P -NMR [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 2617-2620
- 金相灿,屠清瑛. 1990. 湖泊富营养化调查规范 [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 211-235
- Jin X C, Tu Q Y. 1990. The Standard of Lake Eutrophication Survey [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 211-235 (in Chinese)
- Jugsujinda A, Krairapanond A, Patrick Jr W H. 1995. Influence of extractable iron, aluminum, and manganese on P-sorption in flooded acid sulfate soils [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 20: 118-124
- Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. 2002. Phosphorus fractionation in lake sediments-Lake Volvi and Koronia, N. Greece [J]. *Chemosphere*, 46: 1147-1155
- 李北罡,郭博书. 2006. 黄河中游表层沉积物中无机磷的化学形态研究 [J]. *农业环境科学学报*, 25(6): 1607-1610
- Li B G, Guo B S. 2006. Chemical forms of inorganic phosphorus in sediments in the middle of the Yellow River [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 25(6): 1607-1610 (in Chinese)
- Lijklema L. 1980. Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminium hydroxides [J]. *Environmental Science and Technology*, 14: 537-541
- 林荣根,吴景阳. 1992. 黄河口沉积物中无机磷酸盐的存在形态 [J]. *海洋与湖沼*, 23(4): 387-395
- Lin R G, Wu J Y. 1992. Forms of inorganic phosphorus in the sediments near the Huanghe River estuary [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 23(4): 387-395 (in Chinese)
- 刘绿叶,高效江,陈卓敏,等. 2005. 长江口滩涂沉积物中磷的分布和形态特征 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 44(6): 1033-1036
- Liu L Y, Gao X J, Chen Z M, *et al.* 2005. Distribution and forms of phosphorus in intertidal sediments of the Yangtze estuary [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 44(6): 1033-1036 (in Chinese)
- Madeyski M, Bednarczyk T. 2000. Physical, chemical and rheological characteristics of bottom sediments in reservoirs and fish ponds, Poland [J]. IAHS Publication, 263: 237-241
- Raiswell R, Canfield D E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments [J]. *American Journal of Science*, 298: 219-245
- Salomons W, Gerritse R G. 1981. Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from Western Europe [J]. *Science of the Total Environment*, 17: 37-49
- Sundareshwar P V, Morris J T. 1999. Phosphorus sorption characteristics of intertidal marsh sediments along an estuarine salinity gradient [J]. *Limnology and Oceanography*, 44 (7): 1693-1701
- 汪艳雯,岳钦艳,刘庆,等. 2009. 山东省南四湖底泥中磷的形态分布特征 [J]. *中国环境科学*, 29(2): 125-129
- Wang Y W, Yue Q Y, Liu Q, *et al.* 2009. Phosphorus species and distribution characteristics in sediments of Nansi Lake [J]. *China Environmental Science*, 29(2): 125-129 (in Chinese)
- Williams J D H, Jaquet J M, Thoman R L. 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie [J]. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 33: 413-429
- 杨丽原,沈吉,张祖陆,等. 2003. 南四湖表层底泥重金属和营养元素的多元分析 [J]. *中国环境科学*, 23(2): 206-209
- Yang L Y, Shen J, Zhang Z L, *et al.* 2003. Multivariate analysis of heavy metal and nutrient in surface sediments of Nansihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 23(2): 206-209 (in Chinese)
- 张路,范成新,池俏俏,等. 2004. 太湖及其主要入湖河流沉积磷形态分布研究 [J]. *地球化学*, 33(4): 423-432
- Zhang L, Fan C X, Chi Q Q, *et al.* 2004. Phosphorus species distribution of sediments in Lake Taihu and its main inflow rivers [J]. *Geochimica*, 33(4): 423-432 (in Chinese)
- 张敏. 2005. 长江中下游浅水湖泊富营养化机制与重金属污染研究 [D]. 武汉:中国科学院水生生物研究所
- Zhang M. 2005. The mechanisms of eutrophication and heavy metal pollution in shallow lakes along the Yangtze River [D]. Wuhan: Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences (in Chinese)
- 张祖陆,牛振国,孙庆义,等. 1999. 南四湖底泥污染及其变化过程 [J]. *中国环境科学*, 19(1): 29-32
- Zhang Z L, Niu Z G, Sun Q Y, *et al.* 1999. Pollution of sediment and its changing process of Nansihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 19(1): 29-32 (in Chinese)
- Zhou Q, Gibson C E, Zhu Y. 2001. Evaluation phosphorus bioavailability in sediment of three contrasting lakes in China and the UK [J]. *Chemosphere*, 42(2): 221-225