

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.1049

刘凯,倪兆奎,王圣瑞,等.2015.鄱阳湖沉积物有机磷累积特征及其与流域发展间的响应关系[J].环境科学学报,35(5):1292-1301

Liu K, Ni Z K, Wang S R, et al. 2015. Accumulation characteristics of organic phosphorus in sediments of Poyang Lake and its relationship with watershed development[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(5):1292-1301

鄱阳湖沉积物有机磷累积特征及其与流域发展间的响应关系

刘凯^{1,2,3}, 倪兆奎^{2,3}, 王圣瑞^{2,3,*}, 倪才英¹

1. 江西师范大学地理与环境学院, 鄱阳湖流域与湿地教育部重点实验室, 南昌 330022

2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

3. 中国环境科学研究院 湖泊生态创新基地, 国家环境保护湖泊污染控制实验室, 北京 100012

收稿日期: 2014-05-05

修回日期: 2014-09-19

录用日期: 2014-12-17

摘要:选取了鄱阳湖 4 个柱状沉积物, 应用改进的 Hedley 磷形态连续提取法和有机磷(OP)酶水解技术, 研究了其 OP 累积特征、生物有效性变化及其与流域发展间的响应关系。结果表明: ①自 1972 年以来, 鄱阳湖沉积物 OP 含量呈持续增长趋势, 其中南部湖区和“五河”尾闾区较北部和中部湖区增长趋势明显; 不同阶段沉积物 OP 中 H₂O-P_o 和 HCl-P_o 含量呈先下降, 而近十年又有所增加趋势; NaOH-EDTA-P_o 含量则呈持续增长趋势, 即鄱阳湖沉积物 OP 增加主要是由于 NaOH-EDTA-P_o 的增加所致。②鄱阳湖沉积物各形态 OP 组成各异, 其中 H₂O-P_o 含量较低, 以类植酸磷为主, 生物有效性较低; NaOH-EDTA-P_o 含量较高, 以活性单酯磷为主, 生物有效性较高。鄱阳湖沉积物 OP 增加主要来源于活性单酯磷, 其生物有效性也呈增长趋势, 二酯磷和类植酸磷则在 1972—2002 年间为下降趋势, 2002 年以来有所增加。③鄱阳湖沉积物 OP, 特别是 NaOH-EDTA-P_o 的累积主要受流域农业面源污染影响, 其中沉积物 OP 和 NaOH-EDTA-P_o 含量与流域单位面积磷肥施用量显著正相关, 表明流域农业面源污染是导致鄱阳湖沉积物 OP 含量增加的重要原因之一。

关键词:鄱阳湖; 面源污染; 沉积物; 有机磷; 生物有效性

文章编号: 0253-2468(2015)05-1292-10

中图分类号: X524

文献标识码: A

Accumulation characteristics of organic phosphorus in sediments of Poyang Lake and its relationship with watershed development

LIU Kai^{1, 2, 3}, NI Zhaokui^{2, 3}, WANG Shengrui^{2, 3,*}, NI Caiying¹

1. College of Geography and Environment, Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

3. State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control, Research Center of Lake Environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

Received 5 May 2014;

received in revised form 19 September 2014;

accepted 17 December 2014

Abstract: To study the relationship among the organic phosphorus (OP) accumulation, bioavailability of OP and watershed development, four representative columnar sediment in Poyang Lake were investigated with the modified Hedley sequential extraction methods and enzymatic hydrolysis technique. Results show that: ① in the sediment of Poyang lake, the OP content has been increasing continuously since 1972, and increased faster in the south and estuary of ‘five rivers’ than in the north and central area; H₂O-P_o and HCl-P_o content decreased first, but then increased in the last decade; the NaOH-EDTA-P_o content kept increasing with time, indicating that NaOH-EDTA-P_o was the main source of the OP. ② The contents of different from of OP varied greatly, among which H₂O-P_o mainly consisted of phytate-like P, and its concentration and bioavailability were both in low level; the concentration and bioavailability of NaOH-EDTA-P_o, mainly consists of labile monoester P, are higher than H₂O-P_o. The increase of OP, together with its bioavailability in Poyang Lake sediment mainly caused by labile monoester P. the diester P and phytate-like P decreased from 1972 to 2002, but they have

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (No.2012CB417004); 国家自然科学基金 (No.41173118, 41061037); 鄱阳湖湿地与流域研究教育部重点实验室 (江西师范大学) 主任开放基金资助项目 (No.ZK2013007)

Supported by the National Basic Research Program of China (No.2012CB417004), the National Natural Science Foundation of China (No.41173118, 41061037) and the Opening Fund of Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research (Jiangxi Normal University), Ministry of Education (No.ZK2013007)

作者简介: 刘凯 (1988—), 男, E-mail: liukai0791@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wangsr@caes.org.cn

Biography: LIU Kai (1988—), male, E-mail: liukai0791@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: wangsr@caes.org.cn

been increasing since 2002. ③ The accumulation of OP, especially NaOH-EDTA-P_o was influenced by agricultural non-Point source pollution. OP and NaOH-EDTA-P_o contents were positively correlated with phosphate fertilizer consumption per hectare in watershed of Poyang Lake, indicating that agricultural non-Point source pollution was an important cause for the increase of OP content in Poyang Lake sediment.

Keywords: Poyang Lake; non-Point source pollution; sediments; organic phosphorus; bioavailability

1 引言 (Introduction)

富营养化是我国湖泊目前面临的主要环境问题之一,其中沉积物磷释放被认为是引起浅水湖泊富营养化的重要因素(赵永宏等,2010;尹大强等,1994).有机磷(OP)是沉积物磷的重要组成部分,含量可占到总磷(TP)的20%~80%(扈传昱和潘建明,2001;夏学惠等,2002),其对湖泊富营养化的潜在影响不可忽视;同时,沉积物OP在水解酶作用下可发生形态转化和再迁移,释放出正磷酸盐供藻类生长而成为生物有效性磷(宋炜等,2007;Worsfold *et al.*,2008;蒋增杰等,2008).沉积物是磷的重要储存库,记录了湖泊气候与环境等的变迁信息(Song *et al.*,2006),通过湖泊沉积物OP累积特征的研究,可以获得流域自然环境变化和人类活动等的综合信息,有助于判断流域发展对湖泊富营养化的影响(Qin,2009).因此,研究沉积物OP累积特征对理解湖泊系统磷生物地球化学循环和控制湖泊富营养化具有重要意义.

鄱阳湖是中国第一大淡水湖,属于过水性通江湖泊,其对长江下游地区有重要影响,并且是重要的候鸟保护区,其富营养化状况备受关注.王毛兰等(2008)通过测定鄱阳湖区水体总磷浓度发现其平均含量为 $(0.067 \pm 0.042) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,已具备富营养化条件;向速林和周文斌(2010)对鄱阳湖沉积物进行了磷形态测定,发现鄱阳湖各监测点沉积物OP含量占TP含量的10.01%~18.32%,并且呈逐年递增的趋势.鄱阳湖流域是我国重要的农业产区,随着人口的稳步增长及可利用土地的减少,流域内的农业生产活动得到了加强,过量化肥农药的使用,致使大量磷未被作物充分利用而随径流汇入鄱阳湖,造成鄱阳湖农业面源污染日趋严重(向速林等,2011).

本文通过改进的Hedley(1982)连续提取法和酶水解技术,分析了鄱阳湖不同深度柱状沉积物OP形态及生物有效性特征,结合沉积物放射性同位素¹³⁷Cs和²¹⁰Pb测年数据,研究了鄱阳湖沉积物现代沉积过程中各形态OP及其生物有效性的历史变化趋势,探讨了鄱阳湖沉积物OP累积特征与流域发展间的关系,以为鄱阳湖保护提供数据支撑.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 样品采集

鄱阳湖是我国最大的淡水湖泊,位于江西省北部、长江中下游南岸,赣江、抚河、信江、饶河和修河等“五河”从南、东、西三面汇入鄱阳湖,北与长江连通,属过水性、吞吐型湖泊(葛刚等,2010).湖体以松门山为界,北部狭长,南部宽广.受流域内农业面源、工业污染源和城镇生活污染负荷增加等影响,近年来鄱阳湖水质总体呈下降趋势,呈现出南部污染较重北部较轻的格局(王圣瑞等,2013).根据其水污染特征,于2012年5月现场用柱状采样器,分别采集北部湖区(S1)、中部湖区(S2)、南部湖区(S3)和“五河”尾闾区(S4)4个沉积物柱状样品,采集沉积物深度30cm,以5cm间隔分层,每一层样品混合均匀后放入密封袋中,用冰盒存放带回实验室,经过冷冻干燥,过100目筛,备用.具体采样点位置见图1.

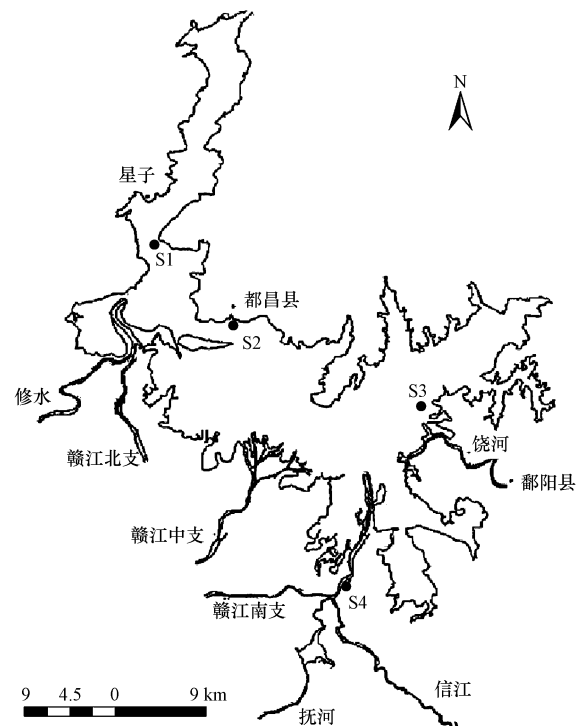


图1 鄱阳湖采样位点示意

Fig.1 Map of the sampling sites of Poyang Lake

2.2 实验分析方法

2.2.1 有机磷形态分析 为了更好地配合 OP 酶水解方法,鄱阳湖沉积物 OP 形态分级采用 Hedley 连续提取法并进行了改进,将沉积物 OP 分为 H_2O 提取有机磷 (H_2O-P_o)、HCl 提取有机磷 ($HCl-P_o$) 和 NaOH-EDTA 提取有机磷 ($NaOH-EDTA-P_o$)。其中 H_2O-P_o 占 TP 比例虽小,但其是最易迁移转化的有机磷形态,是湖泊内源磷的重要来源,因此实验中增加了水提取沉积物 OP 的步骤。HCl- P_o 主要是为了除去沉积物中大量存在的铁 (Fe)、锰 (Mn)、钙 (Ca) 等金属离子,避免对后续 OP 提取及酶水解过程的影响 (Turner *et al.*, 2005)。NaOH-EDTA- P_o 主要为铁铝磷,是受人类活动影响最为活跃的磷形态,能够很好地反映流域内人类的活动状况,因此对沉积物 OP 进行 NaOH-EDTA 提取。

具体分级提取步骤为:首先是 H_2O-P_o ,取 6 g 沉积物置于 100 mL 离心管中,加入 60 mL 超纯水,振荡 16 h ($255 r \cdot \min^{-1}$), $8000 r \cdot \min^{-1}$ 下离心 10 min, 获取提取液,用 $0.45 \mu m$ 混纤膜过滤后用钼锑抗比色法测定上清液 TP 与无机磷 (IP) 含量,差值即为 H_2O-P_o 。

第二步是 HCl- P_o , H_2O 提取后残渣在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干后,加入 60 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液,振荡 16 h ($255 r \cdot \min^{-1}$) 后离心 10 min ($8000 r \cdot \min^{-1}$), 获取提取液,过滤后用磷钼蓝比色法 (Murphy and Riley, 1962) 测定上清液 TP 与 IP 含量,差值即为 HCl- P_o 。

第三步是 NaOH-EDTA- P_o , HCl 提取后的残渣 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后加入 60 mL $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH- $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA (Zhang *et al.*, 2009), 振荡 16 h ($255 r \cdot \min^{-1}$)、离心 10 min ($8000 r \cdot \min^{-1}$), 获取提取液,过滤后用磷钼蓝比色法测定上清液 TP 与 IP 含量,差值即为 NaOH-EDTA- P_o 。

2.2.2 有机磷酶水解分析 鄱阳湖沉积物 OP 酶水解分别在 H_2O-P_o 和 NaOH-EDTA- P_o 上清液中加入碱性磷酸酶 (APase)、磷酸二酯酶 (PDEase) 和植酸酶 (phytase) 组合成的不同类型酶溶液。不同类型酶溶液水解 OP 条件和可水解 OP 类型存在差异, APase 溶液和 APase+PDEase 溶液用 Tris-HCl 9.0 做缓冲液,在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水解 OP, 水解 OP 类型分别为单酯有机磷和单酯有机磷+二酯有机磷; APase + PDEase+phytase 溶液则用 Tris-HCl 7.0 做缓冲液,水解温度同样为 $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 目标水解有机磷为单酯有机磷+二酯有机磷+类植酸有机磷。

取 5 mL 提取液,分别加入 0.44 mL 的不同类型酶溶液,加入 0.5 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $MgCl_2$ 溶液 (Feuillade and Dorioz, 1992), 0.05 mL $0.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸钠溶液 (NaOH-EDTA- P_o 不需加), 于 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ (加 phytase 溶液培养的为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下培养 16h (Turner *et al.*, 2002), 取出后加入 1 mL 20% 的 SDS 溶液定容至 10 mL, 用磷钼蓝比色法测定正磷酸盐量。

2.2.3 金属元素测定 沉积物样品采用硝酸微波消解前处理, 然后采用美国 Agilent 公司生产的电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定其 Fe、铝 (Al)、Ca 元素含量。

2.2.4 有机质 (OM) 测定 采用重铬酸钾-硫酸外加热法测定 (王圣瑞等, 2012)。

3 结果与分析 (Results and analysis)

3.1 鄱阳湖沉积物各形态 OP 累积特征

沉积物记录了湖泊历史演变信息, 基于湖泊沉积记录的连续性, 可提取流域环境变化信息。叶崇开等 (1991) 应用放射性同位素 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 测年法, 得出鄱阳湖沉积物平均沉积速率为 $0.21 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。不同湖区沉积速率受水文、地理及地貌影响而呈现较大差异, 其中北部湖区 (S1) 沉积速率为 $0.7 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$, 中部湖区 (S2) 沉积速率为 $0.32 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$, 南部湖区 (S3) 沉积速率为 $0.19 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$, “五河”尾间区 (S4) 沉积速率为 $0.41 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。根据各湖区沉积物的沉积速率及其 OP 形态和生物有效性的垂向分布状况, 可获取鄱阳湖沉积物 OP 形态及生物有效性历史变化特征。

鄱阳湖沉积物不同形态 OP 累积特征如图 2 所示。整体分析可见, 鄱阳湖沉积物各形态 OP 含量差异明显, 其含量大小次序为 NaOH-EDTA- P_o > HCl- P_o > H_2O-P_o 。其中 NaOH-EDTA- P_o 是鄱阳湖沉积物 OP 的主要组成部分, 占总有机磷 (TOP) 的 $77.7\% \sim 85.0\%$; HCl- P_o 次之, 占到了 $14.3\% \sim 21.2\%$; H_2O-P_o 含量最小, 仅占 TOP 的 $0.7\% \sim 1.1\%$ 。

鄱阳湖沉积物各形态 OP 垂向分布特征规律明显。从 20 世纪 70 年代以来, 鄱阳湖沉积物总有机磷 (TOP) 平均含量呈现增加趋势, 其含量由 20 世纪 70 年代的 $24.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加为 2012 年的 $33.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。沉积物 NaOH-EDTA- P_o 的含量同样表现出增长趋势, 由 20 世纪 70 年代的 $19.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增长为目前的 $28.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 H_2O-P_o 和 HCl- P_o 含量较小,

平均含量分别为 $0.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 2002 年后的含量较 1972—2002 年显著降低, 主要是由于 2002 年以来长江流域气候条件的改变及水利工程修建等导致鄱阳湖与长江间江湖关系发生了变化,

致使沉积物中较易迁移的 OP 释放, 使得 2002 年以来鄱阳湖沉积物 $\text{H}_2\text{O-P}_o$ 和 HCl-P_o 较 1972—2002 年显著降低.

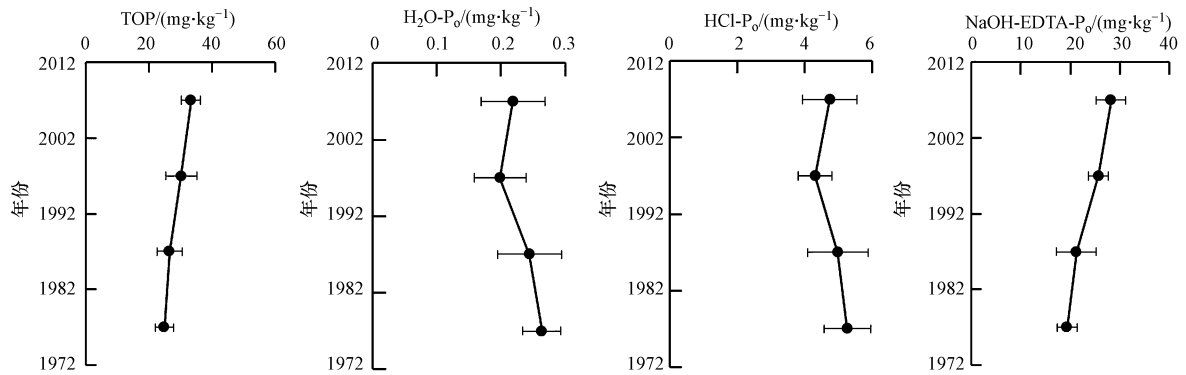


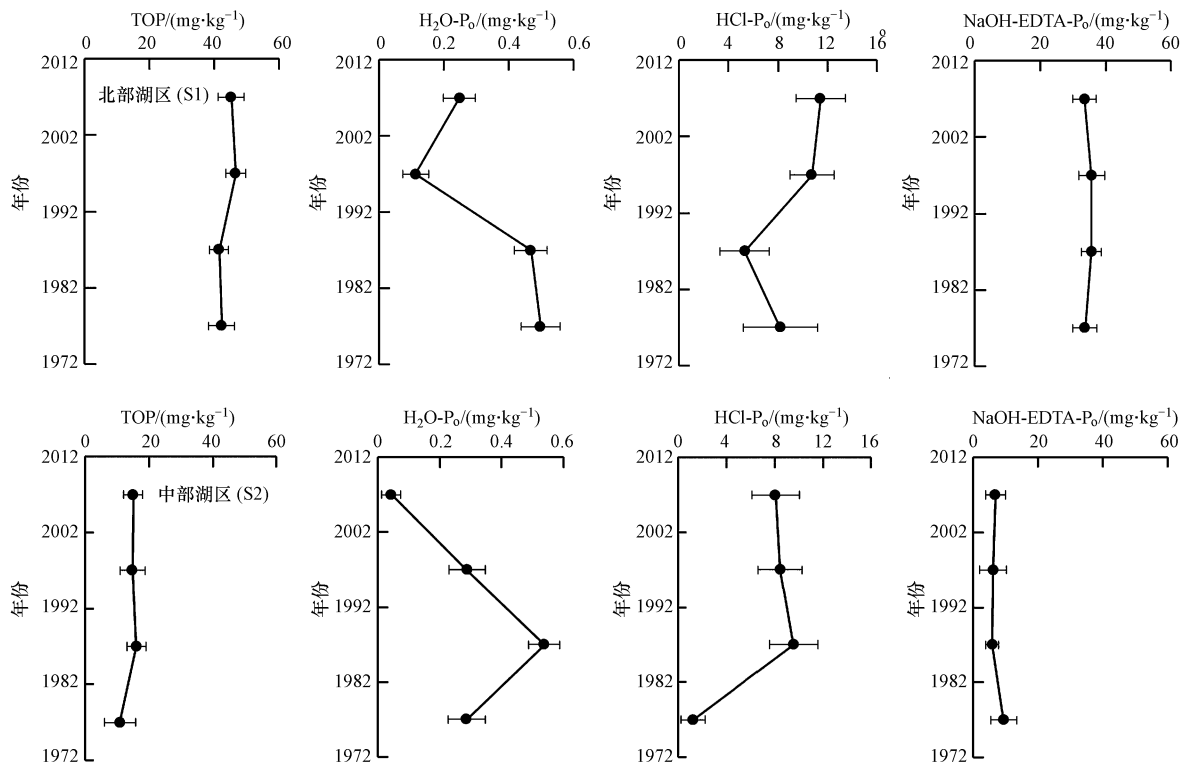
图 2 鄱阳湖沉积物 OP 形态历史分布特征

Fig.2 Historical distribution characteristics of OP in sediments of Poyang Lake

不同湖区沉积物 TOP 的累积特征具有明显差异(图 3), 其中中部湖区沉积物 TOP 平均含量最低, 为 $14.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; “五河”尾闾区最高, 平均为 $82.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 各湖区不同形态 OP 含量次序均表现为 $\text{NaOH-EDTA-P}_o > \text{HCl-P}_o > \text{H}_2\text{O-P}_o$.

北部湖区和中部湖区沉积物 TOP 含量的历史变化较小, 从 1972 年到 2012 年, 北部湖区沉积物

OP 含量为 $41.4 \sim 46.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 中部湖区为 $10.9 \sim 16.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 南部湖区和“五河”尾闾区沉积物 OP 含量则在时间序列上呈明显的增长趋势, 南部湖区沉积物 OP 含量从 20 世纪 70 年代的 $29.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加为 2012 年的 $40.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 增长了 37%; “五河”尾闾区沉积物 OP 含量由 $38.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增加为 2012 年的 $124.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 增长了 223%.



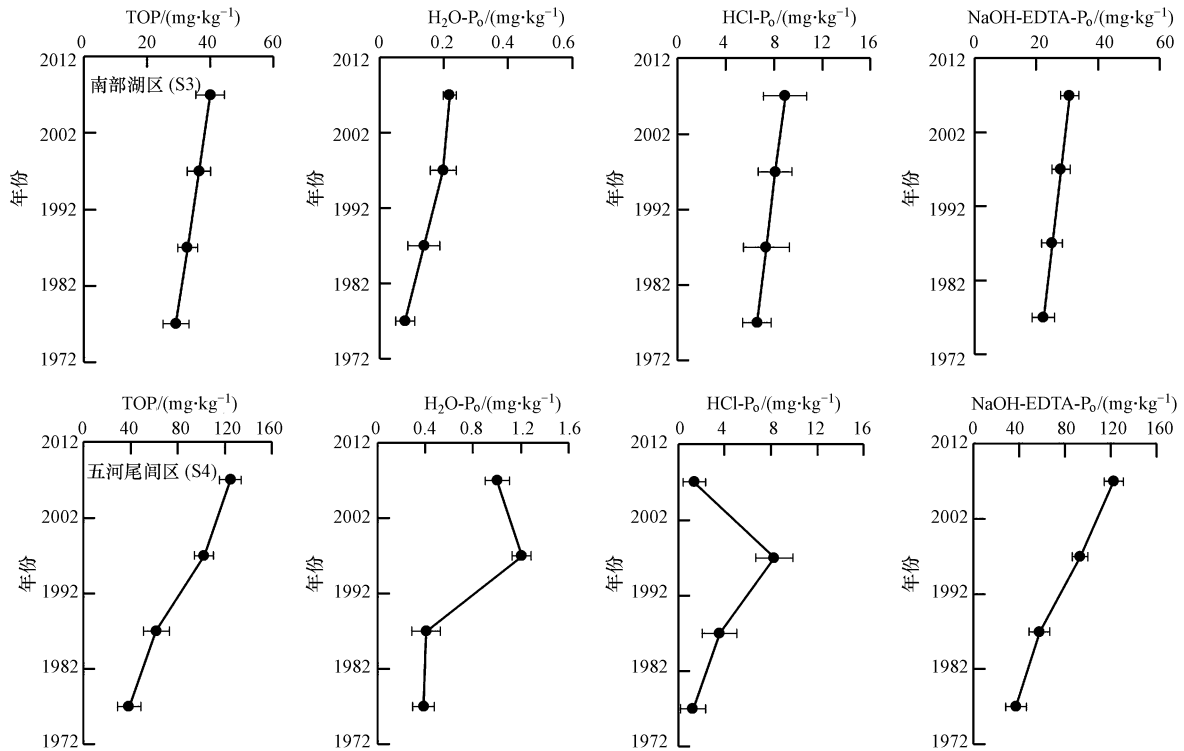


图3 鄱阳湖不同湖区沉积物 OP 形态历史分布特征

Fig.3 Historical distribution characteristics of OP in sediments of different parts of Poyang Lake

3.2 鄱阳湖沉积物 OP 生物有效性历史变化特征

3.2.1 H₂O-P_o 生物有效性历史变化 鄱阳湖柱状沉积物 H₂O-P_o 在不同磷酸酯酶及其组合作用下释放出的正磷酸盐含量历史变化如图 4 所示.在碱性磷酸酶 (APase) 作用下,鄱阳湖沉积物水提取液被水解出的正磷酸盐平均含量为 0.046 mg·kg⁻¹;当碱性磷酸酶与磷酸二酯酶 (PDEase) 共同作用时,OP 释放量均有所增高,其释放的平均含量为 0.115 mg·kg⁻¹;当碱性磷酸酶、磷酸二酯酶和植酸酶

(Phytase) 联合作用时,沉积物 H₂O-P_o 被水解出了 0.282 mg·kg⁻¹ 的正磷酸盐.

由于沉积物 H₂O-P_o 含量较少,Apase 与 Apase+PDEase 作用下释放的正磷酸盐历史变化特征不明确.Apase+PDEase+Phytase 作用下的释放量相对较多,其历史变化特征较明显,具体表现为 1972—2002 时间段沉积物 OP 释放量不断降低,而近十年来有所上升.

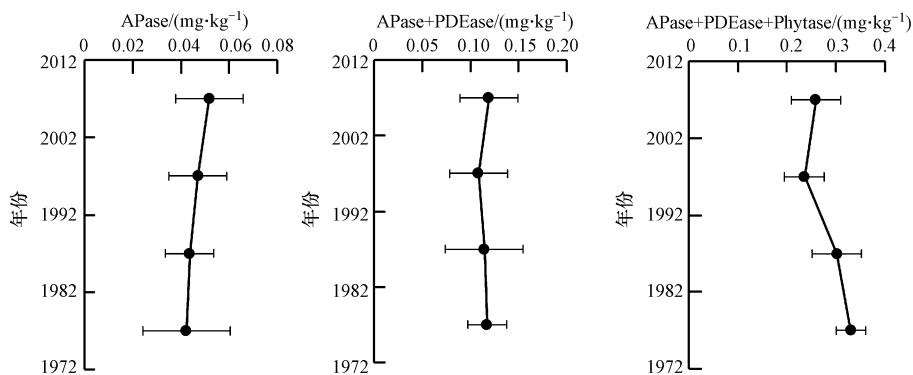


图4 鄱阳湖沉积物 H₂O-P_o 在磷酸酯酶作用下水解特征

Fig.4 Enzymatic hydrolysis characteristics of H₂O-P_o in sediments of Poyang Lake

根据磷酸酯酶水解 OP 的特异性,可将 H_2O-P_o 分为活性单酯磷、二酯磷和类植酸磷,而将未被实验中所用的酶水解释放的 OP 称为“未知 OP”(Feuillade and Dorioz, 1992; He *et al.*, 2004). 鄱阳湖沉积物 H_2O-P_o 中活性单酯磷平均含量为 $0.046 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 二酯磷平均含量为 $0.068 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 类植酸

磷平均含量为 $0.167 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 未知 OP 平均含量为 $0.181 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 5). 除活性单酯磷的历史变化特征呈上升趋势外,二酯磷、类植酸磷和未知 OP 含量的历史变化特征俱为从 1972 年至 2002 年不断下降,2002 年后有所增加的趋势。

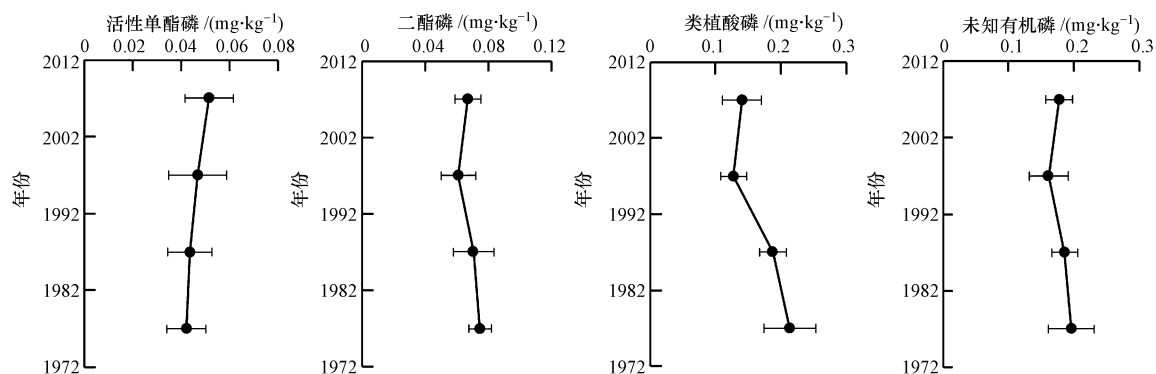


图 5 鄱阳湖沉积物 H_2O-P_o 组分历史分布特征

Fig.5 Historical distribution characteristics of H_2O-P_o constituent in sediments of Poyang Lake

3.2.2 NaOH-EDTA- P_o 生物有效性历史变化 鄱阳湖不同历史阶段沉积物的 NaOH-EDTA- P_o 酶水解释放特征如图 6 所示. 与 H_2O-P_o 酶水解释放量相比, NaOH-EDTA- P_o 酶水解释放的正磷酸盐量较大, 并且历史变化规律更为明显. 其中 APase 单独使用时水解释放了 NaOH-EDTA- P_o 中 35.1% ~ 73.4% 的 OP, 含量范围为 $6.0 \sim 21.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; APase+PDEase 组合时可水解 $12.6 \sim 27.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 OP, 占 NaOH-EDTA- P_o 含量的 69.9% ~ 92.5%; 当 APase、PDEase 和 Phytase 3 种酶共同作用时, 可水解 $28.6 \sim 39.5$

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 OP, 占 NaOH-EDTA- P_o 含量的 64.3% ~ 97.3%.

从 1972 年到 2012 年, 鄱阳湖沉积物 NaOH-EDTA- P_o 各酶水解释放的正磷酸盐均不断增加, 但增加速率有所差异. APase 与 APase+PDEase 水解 OP 在 1972~1992 年间, 沉积物 OP 释放量呈缓慢递增趋势, 总体差异较小. 在 1992~2002 年, 沉积物 OP 释放量快速增加. 2002 年至 2012 年, 沉积物 OP 释放量增长趋势变缓. APase+PDEase+Phytase 水解 OP 释放量则较匀速增长。

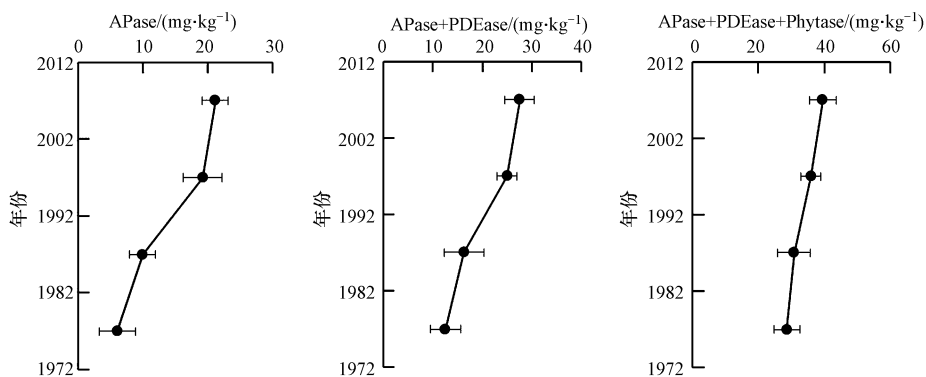


图 6 鄱阳湖沉积物 NaOH-EDTA- P_o 在磷酸酯酶作用下水解特征

Fig.6 Enzymatic hydrolysis characteristics of NaOH-EDTA- P_o in sediments of Poyang Lake

NaOH-EDTA- P_o 中活性单酯磷平均含量为 $14.06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 二酯磷平均含量为 $6.27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 类

植酸磷平均含量为 $13.36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 未知 OP 平均含量为 $13.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 7). 活性单酯磷和未知 OP 在

时间序列上呈持续增长趋势,1972—1992年间增长较缓,1992—2002年间迅速增长,2002年以后增长趋势又有所减缓.二酯磷和类植酸磷则在1972—

2002年间呈持续下降趋势,2002年至2012年则有所增加.

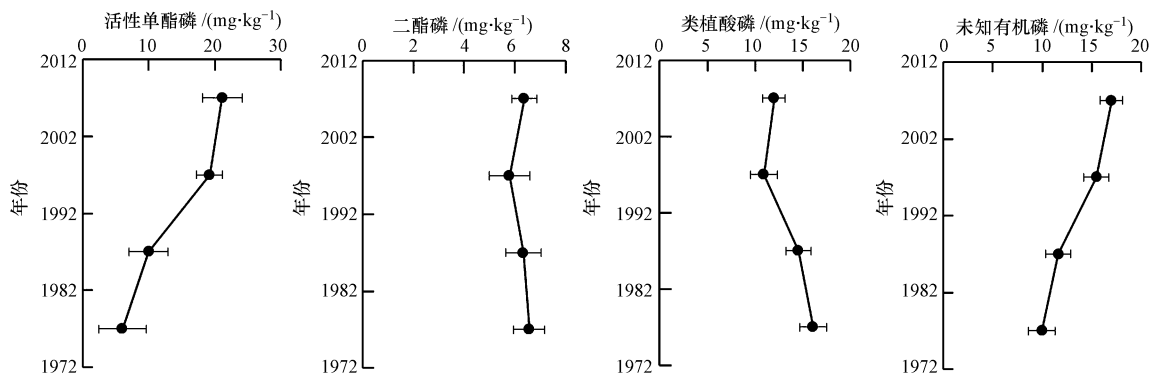


图7 鄱阳湖沉积物 NaOH-EDTA-P_o 组分历史分布特征

Fig.7 Historical distribution characteristics of NaOH-EDTA-P_o constituent in sediments of Poyang Lake

4 讨论 (Discussion)

4.1 鄱阳湖沉积物 OP 累积特征及其影响因素

鄱阳湖“五河”尾间区沉积物 OP 平均含量较高,达 $82.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而其北、中、南湖区平均含量依次为 43.9 、 14.2 、 $34.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.鄱阳湖约 80% 的入湖污染负荷来源于“五河”,源于“五河”的工农业污染是鄱阳湖沉积物 OP 南北分布差异的主因(王圣瑞等,2013).鄱阳湖南部宽广,北部狭长,泥沙在北部湖区汇集,使其沉积物 OP 平均含量仅次于“五河”尾间区.

20 世纪 70 年代以来,鄱阳湖沉积物 OP 平均含量持续增加.从 1972 年到 2012 年,如果以每 10 年为一阶段,则各阶段平均 OP 含量依次为 24.8 、 26.4 、 30.2 、 $33.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各阶段 NaOH-EDTA-P_o 平均含量分别为 19.3 、 21.2 、 25.7 、 $28.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,即 NaOH-EDTA-P_o 是各阶段鄱阳湖沉积物 OP 的主要赋存形态,鄱阳湖沉积物 OP 的增加主要是由于 NaOH-EDTA-P_o 的持续增加所致. NaOH-EDTA-P_o 在各种酶组合水解释放的生物有效磷同样呈现持续增加趋势(图 6),该趋势是受流域发展影响所致,流域水土流失导致 OP 在沉积物中不断累积,流域人口增长也给鄱阳湖生态系统带来较大压力(甘乐平,2010).鄱阳湖流域水土流失较严重,2000—2005 年江西省水土流失面积为 $2.98 \times 10^5 \text{ hm}^2$ (张茨林等,2008).水土流失使土壤中大量磷元素进入鄱阳湖,使其沉积物 OP 含量增加.同时,工矿企业发展也加速了鄱阳湖沉积物 OP 增长,矿产开采造成了植被破坏也加重了水

土流失导致入湖磷负荷增加.如信江上游的朝阳磷矿是华东地区第一大磷矿(胡振鹏,2009),磷矿生产废水直接排放是信江下游及其尾间区沉积物中磷浓度较高的主要原因.农业面源污染逐年加重是鄱阳湖沉积物 OP 增加的另一重要因素,特别是近 10 年来,其影响更为明显.吴罗发(2012)对鄱阳湖区 25 个县市农业面源污染进行了分析,发现其单位耕地面积 TP 负荷由 2000 年的 $11.2 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 增加到 2010 年的 $13.2 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$.在农业活动中约有 70% 化肥会残留在土壤、水体和大气中(向速林等,2011),磷肥的当季利用率一般只有 10%~20%(尹飞虎等,2005),部分未被利用的磷随径流进入地表水,最终汇入鄱阳湖,导致鄱阳湖沉积物 OP 含量增加.

鄱阳湖沉积物 H₂O-P_o 和 HCl-P_o, H₂O-P_o 中的二酯磷和类植酸磷,以及 NaOH-EDTA-P_o 中的二酯磷和类植酸磷含量都表现为在 1972—2002 年阶段呈下降趋势,而 2002 年至 2012 年有所上升,引起这种变化的原因主要是由于近 10 年来鄱阳湖水文条件发生了较大变化,鄱阳湖丰水期高水位持续时间缩短,枯水时间提前且出现频率增加(闵骞等,2011).尤其是 2003 年以来,鄱阳湖水位较 2002 年以前有较大幅度降低(林玉茹,2010).水位的下降使鄱阳湖蓄水量减少,加上近年来,鄱阳湖入湖污染负荷持续增加,这些原因综合作用使鄱阳湖水体氮磷等污染物浓度升高,水质总体呈下降趋势,局部水域“水华”发生有加重趋势(王圣瑞等,2013);同时也使得近十年来鄱阳湖沉积物各形态 OP 含量有所增加.

4.2 鄱阳湖沉积物 OP 形态及生物有效性与流域发展间的响应关系

将鄱阳湖沉积物各形态 OP 与其 TP、OM、Fe、Al) 和 Ca 含量间进行相关分析,结果如表 1 所示.从表 1 可以看出, H_2O-P_o 、 $HCl-P_o$ 和 $NaOH-EDTA-P_o$ 与 OM 呈显著正相关,相关系数分别为 0.79、0.68 和 0.98;与 TP 呈显著正相关,相关系数分别为 0.75、0.63 和 0.94. $NaOH-EDTA-P_o$ 与 Fe($r=0.92$)、Al($r=0.80$)和 Ca ($r=0.92$)呈显著正相关.ZHANG 等(2008)在对长江中下游湖泊和云贵高原湖泊的研究中发现,各形态 OP 含量均与 OM 呈显著正相关,表明在营养水平较高的湖泊,其沉积物 OM 含量是

影响其 OP 含量及分布的重要因素.鄱阳湖水位季节性变化大,干湿交替下的洲滩湿地面积达 2698 km^2 ,约占全湖正常水位总面积(3283.4 km^2)的 82% (鄱阳湖研究,1988).枯水期洲滩湿地植被生长旺盛,丰水期植被在水淹条件下分解 OM 汇集于沉积物中.沉积物 TP 与 OM 浓度呈显著正相关($r=0.97$),表明沉积物 OM 对磷的吸附作用是导致沉积物 OP 含量不断增加的重要因素之一(Fang, 2000). $NaOH-EDTA$ 提取沉积物 OP 含量随溶液 pH 值的增加而增加,EDTA 的螯合作用使溶液中金属离子含量明显增加(白秀玲等,2011),沉积物中 Fe、Al 和 Ca 等金属离子影响着 $NaOH-EDTA-P_o$ 含量的变化.

表 1 鄱阳湖沉积物 OP 和环境因子之间的相关系数

Table 1 Correlations between OP and environmental factors in Poyang Lake

	H_2O-P_o	$HCl-P_o$	$NaOH-EDTA-P_o$	TP	OM	Fe	Al	Ca
H_2O-P_o	1.00							
$HCl-P_o$	0.93 *	1.00						
$NaOH-EDTA-P_o$	-0.85	-0.75	1.00					
TP	0.75 *	0.63 *	0.94 *	1.00				
OM	0.79 **	0.68 **	0.98 **	0.97 **	1.00			
Fe	-0.57	-0.42	0.92 *	0.93 *	0.95 *	1.00		
Al	-0.36	-0.19	0.80 *	0.88	0.85	0.97 *	1.00	
Ca	-0.75	-0.63	0.92 *	0.98 **	0.97 **	0.97 *	0.88	1.00

注: * 表示显著相关性水平 $p<0.05$; ** 表示显著相关性水平 $p<0.01$.

沉积物 OP 含量的变化受到湖泊生态系统磷生物地球化学循环规律影响,廖剑宇等(2010)对东部平原湖泊沉积物 OP 进行了研究,揭示了不同类型湖泊沉积物各形态 OP 特征,从湖泊理化特性和生物作用等方面探讨了其影响因素.流域人类活动对湖泊沉积物 OP 含量的变化同样具有显著的影响,径流输入是湖泊各营养元素的主要来源,流域人类活动影响湖泊 OP 的外源输入,生活污水和工业废水中含有大量的磷元素,如未经处理直接排放,大部分磷将随径流汇入湖泊并累积在沉积物中,使湖泊富营养化风险加大;农业面源污染是湖泊磷的另一重要来源,由于农业面源污染具有随机性大、分布范围广和防治难度大等特点,导致农业面源污染在全球范围内成为水体污染的主要原因(张维理等,2004).本研究分析了鄱阳湖沉积物 OP 形态和生物有效性的历史变化特征,其对流域人类活动有

很好的响应.

农业面源污染主要是由农业生产过程中不合理使用而流失的农药、化肥,残留在农田中的农用薄膜和处置不当的畜禽粪便以及不科学的水产养殖等引起的对土壤、水体产生的污染.鄱阳湖受农业面源污染影响显著,沉积物 OP 累积量与流域单位面积磷肥施用量呈显著正相关(图 8),单位面积磷肥施用量在不断增长,每公顷耕地的磷肥使用量由 1985 年的 21.8kg 增长为 2012 年的 41.1 kg,几乎增加了一倍,然而农作物单产的提升速度远小于磷肥的增加速度.以谷物为例,1985 年江西省的产量为 4200 $kg \cdot hm^{-2}$,2012 年为 5898 $kg \cdot hm^{-2}$,增产了 40% 左右(中华人民共和国国家统计局,2013).说明肥料利用率在降低,大量磷肥没有被有效利用而流失进入环境中,造成农业面源污染,继而对鄱阳湖富营养化产生影响.

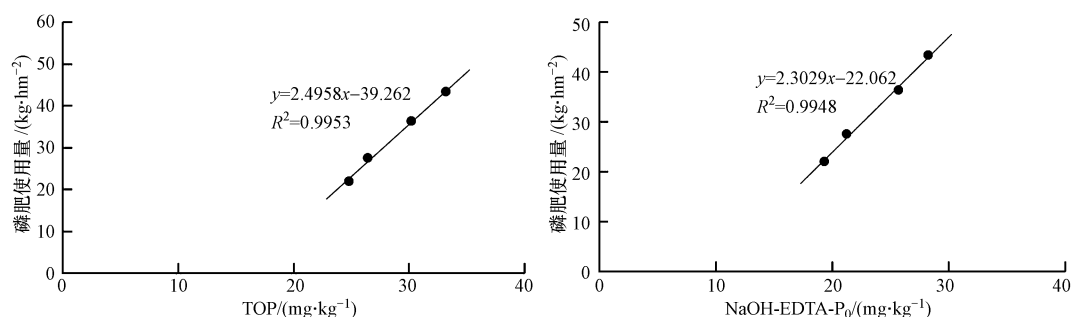


图8 鄱阳湖沉积物 OP 与流域磷肥使用量的相互关系(中华人民共和国国家统计局, 2013)

Fig.8 Relationship between OP in Poyang Lake sediments and phosphate fertilizer consumption in watershed of Poyang Lake (Data of phosphate fertilizer was provided by statistical yearbook of China in 2013)

流域农业面源污染已经成为鄱阳湖水体污染的主要原因,农业面源污染使鄱阳湖沉积物 OP 含量增加及生物有效性增强,水体富营养化加剧,在 20 世纪 80 年代,鄱阳湖以 I、II 类水质为主,而 2004 年以来,鄱阳湖 I、II 类水质仅占 50%(王圣瑞等,2013),水质下降趋势明显.控制农业面源污染已经成为影响鄱阳湖流域社会经济可持续发展的重大课题.依靠农业科技,研究和发环境友好型农业生产新技术替代原有技术,减少农田排放、畜禽养殖业和农村径流等带来的氮磷污染将是保护鄱阳湖“一湖清水”的重要措施.

5 结论(Conclusions)

1) 鄱阳湖沉积物 OP 平均含量从 20 世纪 70 年代以来呈现增加趋势,南部湖区和“五河”尾闾区沉积物 OP 含量较北部和中部湖区高,且增加趋势明显.这与鄱阳湖沉积物 OP 主要来源于“五河”输入有关.不同沉积深度沉积物 H_2O-P_o 和 $HCl-P_o$ 含量呈下降趋势,而近十年又有所增加,鄱阳湖沉积物 OP 的增加主要是由于 $NaOH-EDTA-P_o$ 的增加所致.

2) 鄱阳湖沉积物 OP 提取液被不同组合水解酶对应的沉积物 OP 提取液中的正磷酸盐释放量表现为 $APase + PDEase + Phytase > APase + PDEase > APase$;沉积物不同形态 OP 组成各异,其中 H_2O-P_o 以类植酸磷为主,其含量较低,生物有效性较低; $NaOH-EDTA-P_o$ 以活性单酯磷为主,含量较高,生物有效性较高.鄱阳湖沉积物 OP 的增加主要来源于活性单酯磷,其生物有效性呈增长趋势,二酯磷和类植酸磷则在 1972—2002 年间为下降趋势,2002 年以来有所增加.

3) 鄱阳湖沉积物 OP 形态及其生物有效性受流域发展影响,尤其是受流域农业面源污染影响显著.

各历史阶段沉积物 OP 和 $NaOH-EDTA-P_o$ 含量与单位面积磷肥施用量呈明显正相关,即农业面源污染的加剧引起了鄱阳湖沉积物 OP 和其形态组成 $NaOH-EDTA-P_o$ 含量的不断增加和生物有效性的提高,增加了鄱阳湖富营养化风险.

责任作者简介:王圣瑞(1972—),男,研究员,主要从事湖泊生态系统演变和退化机理研究,近年来发表 SCI 论文 40 余篇,核心期刊文章百余篇. E-mail: wangsr@craes.org.cn.

参考文献(References):

- 白秀玲,周云凯,李斌,等. 2011. 利用 ^{31}P 核磁共振技术优化太湖沉积物有机磷的化学提取方法[J]. 环境科学学报, 31(5): 996-1003
- Fang T H. 2000. Partitioning and behavior of different forms of phosphorus in the Tanshui estuary and one of its tributaries, Northern Taiwan [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 50(5): 689-701
- Feuillade M, Dorioz J M. 1992. Enzymatic release of phosphate in sediments of various origins [J]. Water Research, 26(9): 1195-1201
- 甘乐平. 2010. 鄱阳湖环湖区工业化、城镇化与人口经济协调发展[J]. 中国电子商务, (8): 291-294
- 葛刚,纪伟涛,刘成林,等. 2010. 鄱阳湖水利枢纽工程与湿地生态保护[J]. 长江流域资源与环境, (6): 606-613
- He Z Q, Griffin T S, Honeycutt C W. 2004. Enzymatic hydrolysis of organic phosphorus in swine manure and soil [J]. Journal of Environmental Quality, 33(1): 367-372
- Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fraction induced by cultivation practices and by laboratory incubations [J]. Soil Science Society America Journal, 46(5): 970-976
- 胡振鹏. 2009. 调节鄱阳湖枯水位 维护江湖健康[J]. 江西水利科技, 35(2): 82-86
- 扈传昱,潘建明. 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

- 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
- 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[J]. 环境科学研究, 23(9): 1142-1150
- 林玉茹. 2010. 鄱阳湖枯水现象的水文分析及湿地生态系统响应研究[D]. 南昌: 南昌大学
- 闵骞, 时建国, 闵聃. 2011. 1956~2005年鄱阳湖入出湖悬移质泥沙特征及其变化初析[J]. 水文, 31(1): 54-58
- Murphy J, Riley J P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36
- 《鄱阳湖研究》编委会. 1988. 鄱阳湖研究[M]. 上海: 上海科学技术出版社
- Qin B Q. 2009. Lake eutrophication: Control countermeasures sand recycling exploitation [J]. *Ecological Engineering*, 35 (11): 1569-1573
- Song J M, Li X G, Shao J B. 2006. Biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in the South Yellow Sea sediments [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 37 (4): 370-376
- 宋炜, 袁丽娜, 肖琳, 等. 2007. 太湖沉积物中解磷细菌分布及其与碱性磷酸酶活性的关系[J]. 环境科学, 28(10): 2355-2360
- Turner B L, McKelvie I D, Haygarth P M. 2002. Characterisation of water-extractable soil organic phosphorus by phosphatase hydrolysis [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(1): 27-35
- Turner B L, Cade-Menun B J, Condron L M, *et al.* 2005. Extraction of soil organic phosphorus [J]. *Talanta*, 66(2): 294-306
- 王毛兰, 周文斌, 胡春华. 2008. 鄱阳湖区水体氮、磷污染状况分析[J]. 湖泊科学, 20(3): 334-338
- 王圣瑞, 赵海超, 王娟, 等. 2012. 有机质对湖泊沉积物不同形态氮释放动力学影响研究[J]. 环境科学学报, 32(2): 332-340
- 王圣瑞, 舒俭民, 倪兆奎, 等. 2013. 鄱阳湖水污染现状调查及防治对策[J]. 环境工程技术学报, 3(4): 342-349
- Worsfold P J, Monbet P, Tappin A D, *et al.* 2008. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 624 (1): 37-58
- 吴罗发. 2011. 鄱阳湖区农业面源污染形成机制研究[J]. 江西农业大学学报(社会科学版), 10(4): 86-89
- 夏学惠, 东野脉兴, 周建民, 等. 2002. 滇池现代沉积物中磷的地球化学及其对环境影响[J]. 沉积学报, 20(3): 416-420
- 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
- 向速林, 王全金, 徐刘凯. 2011. 鄱阳湖区域农业面源污染源分析与控制探讨[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 30(3): 357-360
- 叶崇开, 张怀真, 王秀玉, 等. 1991. 鄱阳湖近期沉积速率的研究[J]. 海洋与湖沼, 22(3): 272-278
- 尹大强, 覃秋荣, 阎航. 1994. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. 湖泊科学, 6(3): 240-244
- 尹飞虎, 康金花, 黄子蔚, 等. 2005. 棉花滴灌随水施滴灌专用肥中磷素的移动和利用率的³²P研究[J]. 西北农业学报, 14(6): 199-204
- 张茨林, 谢颂华, 曾建玲. 2008. 江西省人为水土流失现状调查与防治研究[J]. 农业工程学报, 24(8): 54-57
- Zhang R Y, Wu F C, Liu C Q, *et al.* 2008. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China [J]. *Environmental Pollution*, 152(2): 366-372
- Zhang R Y, Wu F C, He Z Q, *et al.* 2009. Phosphorus composition in sediments from seven different Trophic Lakes, China: A phosphorus-31 NMR study [J]. *Journal of Environmental Quality*, 38(1): 353-359
- 张维理, 冀宏杰, Kolbe H, 等. 2004. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 II. 欧美国家农业面源污染状况及控制[J]. 中国农业科学, 37(7): 1018-1025
- 赵永宏, 邓祥征, 战金艳, 等. 2010. 我国湖泊富营养化防治与控制策略研究进展[J]. 环境科学与技术, 33(3): 92-98
- 中华人民共和国国家统计局. 2013. 中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社