

滇池沉积物磷的释放以及不同形态磷的贡献

高 丽，杨 浩，周健民，陈 捷

(中国科学院南京土壤研究所，江苏 南京 210008)

摘 要:在实验室控制条件下,以滇池表层新鲜沉积物为材料,研究了水体溶解氧、pH 值对沉积物磷释放的影响以及沉积物不同形态磷对释放的贡献。结果表明,随着水体 pH 值的升高,沉积物的释磷量明显增加,湖水碱性条件下的释放量是中性条件的几百倍。与好氧条件相比,厌氧状态促进沉积物中磷的释放。可还原态磷是厌氧条件下磷释放的主要形态,碱性条件下金属氧化物结合态磷对沉积物磷释放的贡献很大。滇池北部沉积物磷以金属氧化物结合态磷、有机磷形式为主,钙结合态磷次之,可还原态和弱吸附态磷含量很少。不同形态磷在沉积物剖面总的变化规律为表层含量大于底层。

关键词:滇池;磷;释放;环境因子;形态

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)04 – 0731 – 04

Release of Phosphorus from Sediments and Contributions of Different P Forms in Dianchi Lake

GAO Li, YANG Hao, ZHOU Jian-min, CHEN Jie

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Eutrophication became more and more serious in the last 20 years, and alga blooms occurred frequently from April to November every year in Dianchi Lake. It has been recognized that external P load is important for water quality, but internal load also should be taken into account, especially for high eutrophication. In the present study, fresh surface sediments were used in laboratory to study the effects of dissolved oxygen and pH value in lake water on phosphorus (P) release from sediments and the contribution of different P forms in sediment to release in Dianchi Lake. The results showed that P released amount enhanced with the increasing pH value in lake water, and the amount was several hundred times higher in alkaline condition than that in neutral condition. Compared with aerobic condition, P release amount was much higher under anoxic condition. In this paper, sediment P was divided into loosely adsorbed P ($\text{NH}_4\text{Cl} - \text{P}$), redox – sensitive P ($\text{BD} - \text{P}$), metal oxides bound P ($\text{NaOH} - \text{P}$), calcium bound P ($\text{HCl} - \text{P}$) and organic P ($\text{Org} - \text{P}$). $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{P}$ represents the loosely adsorbed P, this fraction may contain porewater P, released from CaCO_3 – associated phosphorus or leached P from decaying cells of bacterial biomass in deposited phytodetrital aggregates. $\text{BD} - \text{P}$ represents the redox – sensitive P forms, mainly bound to Fe – hydroxides and Mn compounds. The $\text{NaOH} - \text{P}$ represents P bound to metal oxide, mainly of Al and Fe, which is exchangeable again with OH^- and inorganic P compound soluble in bases. The $\text{HCl} - \text{P}$ represents P forms sensitive to low pH, assumed to consist mainly of apatite P, P bound to carbonates and traces of hydrolysable organic P. The results of release showed that $\text{BD} - \text{P}$ was the main release forms under anoxic condition and the contribution of $\text{NaOH} - \text{P}$ to release was significant in alkaline condition. $\text{NaOH} - \text{P}$ and $\text{Org} - \text{P}$ were the main P forms in sediments from the northern Dianchi Lake, $\text{HCl} - \text{P}$ followed, and the concentrations of $\text{BD} - \text{P}$ and $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{P}$ were low. Vertical profile of sediment showed an increasing total P concentrations towards the sediment surface.

Keywords: Dianchi Lake; phosphorus; release; environmental factors; fractions

沉积物是湖泊营养的内负荷,沉积物磷的释放是湖泊水体磷的重要来源之一,尤其在外源减少的情况

下,营养丰富的沉积物内负荷仍在一定时间内控制着水体的营养化水平^[1]。滇池是我国著名的高原淡水湖泊,近年来富营养化程度日趋严重,已被列为十五计划“三河、三湖”重点治理对象之一。目前为止,滇池的生活和工业点源污染已经得到了有效的控制,但水

收稿日期: 2003 – 10 – 26

基金项目: 中国科学院土壤研究所创新基金项目(005301)

作者简介: 高 丽(1976—),女,博士研究生。E – mail: ligao@issas.ac.cn

质并没有得到明显改善,“水华”仍大面积、长时间出现^[2,3]。磷是滇池富营养化的主要限制因子,有关滇池沉积物内源污染以及不同环境条件下磷释放能力的研究,对于水质的治理和恢复具有非常重要的意义,目前这方面的报道很少^[4]。

沉积物总磷含量不能有效预测磷内负荷的大小,有一部分惰性磷长期埋葬在沉积物深层,很难迁移、释放到上覆水体。可还原态和金属氧化物结合态磷在沉积物中的溶解、迁移是沉积物释磷的重要机制^[5,6]。磷的释放除了受沉积物组成、活性磷含量等因素影响外,环境因子的改变(如氧化还原电位、pH 值、水体扰动等)也可促进沉积物磷的释放作用。有关沉积物磷的释放国内外已有很多研究^[7,8],但对不同类型的湖泊而言,由于沉积物组成以及磷的赋存形态等因素不同,影响释放的因子也有所差异。本试验以滇池表层新鲜沉积物为材料,研究了氧化还原状况、湖

水 pH 值对沉积物释磷作用的影响以及沉积物不同形态磷对释放的贡献,从而为滇池富营养化的治理和控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

试验材料为滇池表层新鲜沉积物,理化性质见表 1。沉积物样品柱用重力采样器(Uwitec 公司)采取,采样位置在海埂附近, GPS 系统定位。一部分沉积物柱取表层 0~10 cm,混匀,释放试验用。另一部分切分为 0~2,2~4,4~6,6~8,8~10,10~15,15~20,20~25,25~30,30~35,35~40 cm 不同深度,分析不同形态磷的剖面含量。试验上覆水取自昆明市松花坝水库,0.45 μm 滤膜过滤,溶解性总磷含量(TDP)为 0.015 mg·L⁻¹,可溶性磷(SRP)含量 0.009 mg·L⁻¹, pH 值 8.5。

表 1 表层沉积物的理化性质(0~10 cm)

Table 1 General characteristics of the surface sediment

参数	总磷 /g·kg ⁻¹	Org-P /mg·kg ⁻¹	NH ₄ Cl-P /mg·kg ⁻¹	BD-P /mg·kg ⁻¹	NaOH-P /mg·kg ⁻¹	HCl-P /mg·kg ⁻¹	全氮 /g·kg ⁻¹	有机质 /%	含水量 /%	pH 值
含量	2.154	592.85	0.22	101.20	1050.32	260.60	6.768	5.07	85.42	6.96

1.2 释放试验设计

释放试验所用容器为高 25 cm,直径 18 cm 的塑料桶,外面覆黑纸以避光。每桶加入沉积物 0.70 kg(FW),过滤湖水 3.5 L。分别在第 1,5,10,18 和 28 d,距水土界面 3 cm 处抽取水样,分析可溶性总磷含量,每次取样后补充相同体积的试验湖水;同时采底泥样进行磷形态测定。

厌氧和好氧处理:将先后通过稀硫酸、蒸馏水的空气通入上覆水体,使水-土界面处于好氧状态(DO>7.5 mg·L⁻¹);通入氮气提供厌氧状态,DO<1.0 mg·L⁻¹,3 次重复。

pH 处理:用稀 NaOH 或稀 H₂SO₄ 溶液调节湖水 pH 值。pH 值处理为 4.5,7.5,10.5,水库水 pH 值为 8.5,作为对照,3 次重复。每天对上覆水的 pH 值进行检验和校正。

1.3 分析测定方法

水样溶解性总磷:过滤后,硫酸、硝酸消化-钼锑抗比色法;可溶性磷:过滤后,钼锑抗比色测定;溶解氧:碘量法。

沉积物:风干后过 100 目筛,待测。全氮:硒粉、硫酸铜、硫酸消化-蒸馏法;全磷:高氯酸-氢氟酸消化法;有机磷(Org-P):灼烧法(550℃,1 h);有机质:重

铬酸钾-硫酸消化法。磷形态分级:连续浸提法^[9],称取新鲜沉积物(DW 为 2.50 g),按土:水为 1:20 的比例加入 50 mL 浸提剂,振荡、离心、过滤,钼锑抗比色法测定浸提液中 SRP 含量。弱吸附态磷(NH₄Cl-P):1 mol·L⁻¹NH₄Cl(0.5 h);可还原态磷(BD-P):0.11 mol·L⁻¹NaHCO₃-Na₂S₂O₃(40℃,1 h);金属氧化物结合态磷(NaOH-P):1 mol·L⁻¹NaOH(16 h);钙结合态磷(HCl-P):0.5 mol·L⁻¹HCl(16 h)。

2 结果与分析

2.1 湖水 pH 值对沉积物磷释放量的影响

图 1 反映了不同 pH 处理下沉积物释磷量随时间的变化。可以看出,随着湖水 pH 值的升高,底泥的释磷量明显增加。湖水 pH7.0 或 8.5 处理磷释放量较低,变动在 0~0.16 mg。pH 值为 9.5 时,释放量明显增加,且随时间延长呈上升趋势,最大释放量为 5.92 mg。当 pH 增至 10.5 时,释放量随时间变化迅速上升,峰值为 27.74 mg(第 18 d),之后释放量有所下降,可能是方解石吸收或共沉淀的结果。pH10.5 时磷的释放量远远高于中性条件,前者是后者的几百倍。在高 pH 值时,体系中 OH⁻可与无定形铁铝胶合体中的磷酸根发生交换,沉积物中磷释放量的增加是水合氧

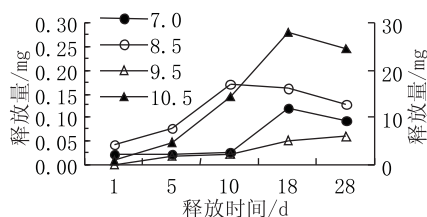


图 1 湖水 pH 值对底泥磷释放的影响

Figure 1 The effect of pH value of the lake water on P release in sediment

化物负电荷数量的增加以及 OH^- 和 H_2PO_4^- 竞争吸附点位两者综合作用的结果^[10]。

2.2 氧化还原状况对沉积物磷释放量的影响

图 2 可以看出,水体溶解氧含量对磷的释放有着非常重要的影响。与好氧条件相比,厌氧状态加速沉积物磷的释放。厌氧条件下 ($\text{DO} < 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),沉积物的释磷量随着时间的延长呈上升趋势,在第 18 d 时释放量最大 (1.80 mg),之后随时间的变化略有下降。好氧条件下 ($\text{DO} > 7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),磷的释放量很低,最大值仅为 0.22 mg ,且随时间的变化不大。对照处理的释放量大约为 0.17 mg ,与好氧条件相比,试验初期两者的释放量相差不大,在 18~28 d 期间对照略低于好氧条件,这是由于模拟释放过程中充气对水体产生了轻微的扰动造成的。水体溶解氧含量的变化改变了水土界面的氧化还原电位 (Eh),从而影响到底泥磷的释放。当 Eh 较高时, Fe^{3+} 与磷酸盐结合成不溶的磷酸铁,可溶性磷也被氢氧化铁吸附而逐渐沉降;而当 Eh 较低时,有助于 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化,使铁及被吸附的磷酸盐转变成溶解态而析出,且不溶的氢氧化铁转化成可溶的氢氧化亚铁,沉积物磷的释放量增加^[8]。

2.3 滇池沉积物磷形态的剖面分布

图 3 反映了沉积物不同形态磷的剖面分布。沉积物中 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 含量很低,在图中未表示出来, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 与全磷的比例为 $0.001\% \sim 0.027\%$,剖面分布为表层含量相对较高,深层已检测不到。沉积物剖面中不同形态磷的含量顺序为 $\text{NaOH}-\text{P}$, $\text{Org}-$

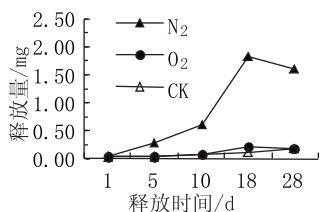


图 2 氧化还原状况对底泥磷释放的影响

Figure 2 The effect of redox potential on P release

$\text{P} > \text{HCl}-\text{P} > \text{BD}-\text{P} > \text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 。BD-P 含量在沉积物表层 0~10 cm 随深度增加迅速降低,表层 0~2 cm 含量为 $134.65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,在 10~15 cm 减至 $77.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,之后随深度变化不大。 $\text{NaOH}-\text{P}$ 含量很高,与总磷的比例变动在 $32.46\% \sim 45.37\%$,在表层 0~10 cm 含量随深度增加迅速降低,之后含量基本稳定。 $\text{HCl}-\text{P}$ 含量随沉积物深度的增加呈减少趋势。沉积物中有机磷含量剖面呈“S”状。不同形态磷在沉积物剖面总的变化趋势为表层含量大于底层,这为沉积物磷向水体的释放提供了条件。

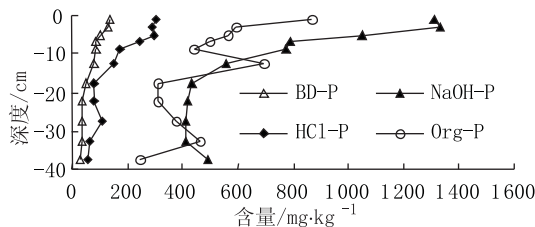


图 3 沉积物不同形态磷的含量剖面

Figure 3 Concentration profiles of different P forms in sediment

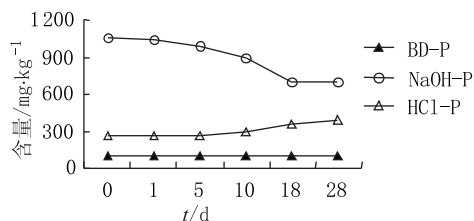


图 4 释放过程中不同形态磷含量的变化 (pH10.5)

Figure 4 Concentrations variation of different P forms during the release

2.4 不同形态磷在释放过程中的贡献

表 2 可以看出,厌氧状态下沉积物 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 很快释放到水体。BD-P 含量随着时间的延长逐渐降低,18 d 后基本稳定,此含量和沉积物剖面 6~8 cm (还原层) 的含量相差不大。 $\text{NaOH}-\text{P}$ 含量也有减少的趋势,但幅度小于 BD-P, $\text{HCl}-\text{P}$ 含量略有增加。可还原态磷是厌氧状态下磷释放的主要形式。

碱性条件下沉积物磷的释放结果表明(表 1 和图 4), $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 很快释放到水体中, $\text{NaOH}-\text{P}$ 含量明显减少, BD-P 含量变化不大, $\text{HCl}-\text{P}$ 含量有所增加(钙磷化合物沉淀的结果)。 $\text{NaOH}-\text{P}$ 对磷的释放贡献最大,在 pH9.5 时, $\text{NaOH}-\text{P}$ 含量从初始的 $1049.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 减少到 $940.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (28 d), $\text{HCl}-\text{P}$ 含量增加了 $34.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上覆水体 pH 增至 10.5 时,沉积物中很大一部分 $\text{NaOH}-\text{P}$ 释放到上覆水体(含量降低了 $359.94 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), $\text{HCl}-\text{P}$ 含量从开始

表 2 释放过程中不同形态磷的含量变化($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 2 Concentrations of different P forms in sediment during the release($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

磷形态	厌氧状态					pH9.5				
	1 d	5 d	10 d	18 d	28 d	1 d	5 d	10 d	18 d	28 d
$\text{NH}_4 - \text{P}$	0.18	0.05	0.02	—	—	0.09	0.06	0.04	0.01	—
$\text{BD} - \text{P}$	100.90	98.98	96.35	90.85	98.17	101.00	100.18	99.37	100.17	98.34
$\text{NaOH} - \text{P}$	1 050.27	1 048.15	1 047.18	1 047.34	1 039.12	1 049.90	1 036.71	1 030.52	987.15	940.38
$\text{HCl} - \text{P}$	260.59	261.78	261.39	263.17	265.25	260.61	262.71	262.17	270.17	195.18

注:—表示含量未检测到。

的 $260.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增至 $382.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。资料表明,在 pH 高于 9.0 时,当湖水中可溶性磷达到一定浓度时,即可发生钙—磷沉淀^[10]。磷在水—土界面循环的过程中,释放和吸附(沉淀)作用往往同时发生,强碱性条件下磷的释放以及湖水磷达到一定浓度时的沉淀作用均非常强烈。

3 讨论

滇池北部沉积物磷以金属结合态和有机磷形式为主,钙结合态磷次之,可还原态磷和弱吸附态磷含量较少。剖面从下至上不同形态磷的含量均明显增加,表明沉积物磷有向表层迁移的趋势。沉积物中磷的活性取决于 pH、氧化还原电位、生物活性以及磷负荷,不同形态磷的活性取决于其特定的参数^[8]。不同环境条件下,沉积物磷的释放机制不同。本研究表明,厌氧释放过程中沉积物可还原态和金属氧化物结合态磷含量减少,其中可还原态磷是主要释放形态,释磷量与剖面氧化层、还原层(6~8 cm)间的 BD—P 含量差相吻合。在沉积物碱性释放过程中,金属氧化物结合态磷的贡献最大,释放量与 NaOH—P 在表层、8~10 cm 两层的含量差相差不大,说明沉积物表层中含量较高的可还原态和金属氧化物结合态磷在适宜条件下可释放到上覆水体。厌氧条件促进磷在沉积物中的迁移和释放,夏季由于藻类大面积出现在湖水表面,以及藻类死亡后在沉积物表层的分解耗氧,使得水—土界面的氧化还原电位迅速降低,在此条件下沉积物可还原态磷则还原、溶解而释放到上覆水体中。滇池湖水偏碱性,藻类暴发期间光合作用加强,湖水 pH 值进一步升高,个别时间 pH 值可达 10 以上,

从而加速了沉积物中金属氧化物结合态磷的释放。不同环境因子相比,滇池沉积物在湖水 pH 碱性条件下具有更大的释磷潜力。有关不同 pH 条件下滇池沉积物的厌氧释放规律,以及其他释放影响因子的研究有待于进一步加强。

参考文献:

[1] Boström B, Ahlgren I, Bell R. Internal nutrient loading in a eutrophic lake, reflected in seasonal variations of some sediment parameters[J]. *Vreh Int Ver Limnol*, 1985, 22: 3335—3339.

[2] 柘元蒙. 滇池富营养化现状、趋势及其防治对策[J]. 云南环境科学, 2002, 21(1): 35—38.

[3] Chen J N, Zhang T Z, Du R F. Assessment of water pollution control strategies: a case study for the Dianchi lake[J]. *Journal of Environ Qual*, 2002, 14: 76—78.

[4] 刘玉生, 皱 兰, 郑丙辉. 光照、温度和藻类对底泥释放磷的影响[J]. 环境科学研究, 1992, 5(2): 41—44.

[5] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment[J]. *Water Research*, 2000, 34: 2037—2042.

[6] Zhou Q, Gibson C E, Zhu Y. Evaluation phosphorus bioavailability in sediment of three contrasting lakes in China and the UK[J]. *Chemosphere*, 2001, 42: 221—225.

[7] Henning S J, Frede O A. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphorus release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes[J]. *Limnology Oceanography*, 1992, 37: 557—589.

[8] Gomez E, Durillon C, Rofes G, et al. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂, and loading influence[J]. *Water Research*, 1999, 33: 2437—2447.

[9] Hupfer H, Gächter R, Giovanoli R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis[J]. *Aquatic Sciences*, 1995, 57: 305—324.

[10] Olila O G, Reddy K R. Influence of pH on phosphorus retention in oxidized lake sediments[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1995, 59: 946—959.