

南方内陆富营养化湖泊沉积物磷形态特征研究

苏玉萍^{1,2}, 郑达贤², 庄一廷³, 李耕³, 林婉珍¹, 薛丽群¹

(1.福建师范大学化学与材料学院环境科学系, 福建 福州 350007; 福建师范大学地理科学学院, 福建 福州 350007;
3.福州市环境监测站, 福建 福州 350011)

摘要:采用连续提取法和欧洲 SMT 法对福建省山仔水库和西湖表层沉积物的磷形态进行分级提取测定。分析结果表明, 两者的总磷含量分别与国内发生富营养化的深水库、浅层湖泊表层沉积物总磷含量相当, 说明沉积物可能是上覆水中溶解性磷的重要来源。2 个湖泊沉积物无机磷都占大多数, 无机磷中铁磷含量远远高于铝磷和钙磷的含量, 山仔水库铁磷占总磷量的 35%~45%, 西湖铁磷占总磷量的 60%以上, 2 个湖泊表层沉积物中低百分含量的钙磷和闭蓄态磷表明沉积物中磷主要来自人为输入。

关键词:富营养化; 沉积物; 磷形态; 福建省

中图分类号:X131.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)02-0362-04

Phosphorus Fractionations in Sediments from Eutrophicated Lakes in Fujian Province

Su Yu-ping^{1,2}, ZHENG Da-xian², ZHUANG Yi-ting³, LI Geng³, LIN Wan-zhen¹, XUE Li-qun¹

(1.Environmental Science Department of Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2.College of Geography Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 3.Fuzhou Environmental Monitoring Center, Fuzhou 350011, China)

Abstract: The role of sediment in balancing nutrient of eutrophicated lake has been documented in many literatures from many parts of the world. In many cases, the physical-chemical and biological processes of uptake, sedimentation and reactivation have been found to determine phosphorus concentrations in water column, as well as primary productivity. There have been bloom algae in most lakes of Fujian Province in the past decade, especially during warmer seasons. After controlling the input phosphorus from the total catchment, there is still little improvement in these lakes. Since there is few investigation concerning sediment nutrients in terrestrial lakes in Fujian Province, this paper uses the sequential extraction and SMT methods for extraction of various phosphorus forms in surface sediments of the Shanzi Reservoir and of the West Lake. The results showed that the contents of total phosphorus in these two lakes surface sediments were found to be 475.97 to 728.85 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for Shanzi Reservoir and 736.48 to 873.85 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for West Lake, equal to the amounts of phosphorus in the sediments of eutrophicated deep reservoirs and shallow lakes in other parts of China, suggesting that the sediment might exceed the water as a major source of dissolved phosphorus. Additionally, inorganic phosphorus was higher than organic phosphorus forms in each sediment and Fe-P was the major phosphorus form in the inorganic phosphorus, respectively. Fe-P consisted of 35%~45% in Shanzi Reservoir surface sediment and of 60% in West Lake surface sediment, respectively. The low proportion of Ca-P fraction in each sediment may suggest that most proportion of the phosphorus be from anthropogenic source.

Keywords: eutrophicated lakes; surface sediment; phosphorus; Fujian Province

磷是水体生态系统中初级生产力的重要因子之一, 过剩的磷会导致水域的富营养化。富营养化水体水质的改善及恢复措施往往集中于减少外源磷的负荷, 而沉积物磷的释放(即内源磷负荷)可能极大地延

缓或抵消这些措施的实际效应^[1]。沉积物对上覆水体中磷的含量起缓冲作用, 随着沉积物环境条件的改变, 沉积物—水界面发生磷的吸附与解吸作用, 沉积物中能参与界面交换及生物可利用磷的量, 取决于沉积物中磷的形态^[2]。通过测定沉积物中磷的不同化学形态及其含量, 有助于认识沉积物磷的行为特征及沉积物—水界面磷的交换机制。沉积物中各种形态磷的化学提取测定在过去几十年得到许多发展, 但至今仍

收稿日期: 2004-09-15

基金项目: 福建省自然科学基金项目(D0310015); 福建省教育厅 A 类(JA03029)

作者简介: 苏玉萍(1972—), 女, 讲师, 主要从事水环境生态、元素生物地球化学循环方面的研究。E-mail: ypsu@fjnu.edu.cn

然没有一个通用标准的分离分析方法^[3]。福建省近几年内陆大部分水域富营养化趋势明显,但还未开展沉积物中磷特征的研究。因而本文采用改进的化学连续提取法^[4]和欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT 法^[5]以及总磷经典提取法对福建省发生富营养化的山仔水库和福州市西湖表层沉积物中的磷形态进行分级提取测定,同时分析沉积物中磷形态特征及主要的来源,以期对南方水体富营养化的防治提供参考。

1 研究区域概况

山仔水库位于福建省敖江中游,1994 年开始蓄水,1996 年被定为福州市民的第二饮用水源。敖江流域年平均气温 14.7℃~19.4℃,年降水量在 1 000~1 800 mm,山仔水库呈长条不规则状分布,平均水深 30 m,调节库容 1.06 亿 m³^[6]。山仔水库的富营养化问题引起了福建省政府的高度重视,通过搬迁各类污染源、加强流域治理和管理等综合措施,水质得到了一定的改善。但自 2001 年开始蓝藻持续增殖,说明水质并没有得到根本性改善,由于外源性污染物输入量减少了,说明内源性污染物释放造成的影响不容忽视。

西湖是福州市主要的风景区和旅游胜地之一,有近千年的历史。它呈长条环状分布,水深 1.5~2 m,湖面面积约 30.7 hm²,库容量约 80 万 m³,年平均气温 28.7℃,极端最高气温可达 41.1℃,年平均降水量 1 200~1 700 mm,年平均蒸发量 1 451 mm^[7]。西湖水体富营养化问题也由来已久,虽几经整治,但未能得到彻底解决。从污染源结构上分析,西湖上游和周围大量居民生活污水排入西湖是造成湖水污染的主要原因。随着西湖整治工程的完工,经过截污,加大引水量后,水体中氮、磷营养物质含量有明显的下降,但污染依然存在,已有研究表明,在削减外源污染负荷后,内源释放成为水体的主要污染源^[9]。

2 试验部分

2.1 样品的采集与处理

2004 年 1 月在山仔水库日溪进口 (119°16.4'E, 26°20.8'N)、七里进口 (119°17.4'E, 26°23.7'N)、库心 (119°18.3'E, 26°22.0'N)、大坝出口 (119°19.8'E, 26°20.4'N) 采集上覆水样,并用抓斗式采样器采集表层沉积物,泥样以保鲜膜保存,排去袋中空气,样品-20℃冷冻保存,经真空干燥箱烘干后的底泥样品研磨直至全部过 100 目筛。2004 年 4 月同样方法在福州西湖采集湖心 1#(119°17.08'E, 26°54.05'N) 和 2#(E 119°

17.07', 26°54.13'N) 2 个点。

2.2 沉积物主要元素分析

通过扫描电镜观察表层沉积物粒径,用 X 射线荧光分析 2 个湖泊表层沉积物的主要元素组成。

2.3 沉积物磷的化学分级提取与分析

本文采用的分析方法如下:为了保证各步骤的提取效率,每 1 步用饱和 NaCl 溶液洗涤 2~3 次,使最后 1 次提取量低于提取总量的 10% 以下。每次提取后,4 000 r·min⁻¹ 离心 20 min,分离固液相,钼-锑-抗比色法测定磷含量^[8],残渣进入下一步提取。每个样品做 3 个平行样,数据用均值和标准差表示,其中闭蓄态磷主要是指水合铁氧化物结合态磷和自然岩石状态磷。

2.3.1 总磷

称取 0.25 g 样品加 3 mL 浓硫酸,10 mL 高氯酸,测定总磷含量

2.3.2 连续提取分离法

称取 0.5 g 样品,50 mL 1 mol·L⁻¹NH₄Cl 提取交换态磷;残渣中加 50 mL 中性 0.5 mol·L⁻¹NH₄F 提取铝结合态磷;残渣用饱和 NaCl 溶液清洗后加 50 mL 0.1 mol·L⁻¹NaOH 提取铁结合态磷;残渣用饱和 NaCl 溶液清洗后加 50 mL 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄ 提取钙结合态磷;残渣用 40 mL 0.3 mol·L⁻¹柠檬酸钠,5 mL 1.0 mol·L⁻¹碳酸氢钠,1.0 g 连二硫酸钠提取闭蓄态磷;将残渣转至坩锅中烘干,于 550℃马弗炉中灰化 2 h,加 20 mL 1 mol·L⁻¹HCl 提取有机磷。

2.3.3 SMT 分级分离法

0.2 g 样品加 20 mL 1 mol·L⁻¹HCl 振荡 16 h 提取无机磷Ⅱ,残渣于 450℃马弗炉中灰化 3 h,加 20 mL 1 mol·L⁻¹HCl 振荡 16 h 提取有机磷Ⅱ;称取 0.2 g 样品加 20 mL 3.5 mol·L⁻¹HCl 振荡 16 h 提取总磷Ⅱ。

3 结果与讨论

3.1 沉积物主要组成元素

山仔水库 4 个采样点表层沉积物以粘粒为主,含水率高;西湖底泥沙粒较多,1# 较硬,含水量少,2# 底泥相对较软。X 射线荧光分析的结果表明,山仔水库 4 个点和西湖 2 个点表层沉积物中均以 Si、Al、Fe 元素为主,Ca 含量很低,S 元素占一定比例,见表 1。

3.2 沉积物中各形态磷含量

由于 X 射线荧光要求样品中元素含量大于 1%,化学试剂提取法可以测至 0.005%,而山仔水库与西湖的底泥的总磷元素含量分别在 475.97~728.85 μg·g⁻¹

表 1 山仔水库和西湖各采样点表层沉积物主要元素组成

Table 1 The major elements in surface sediments from Shanzi Reservoir and West Lake

采样点	Si/%	Al/%	Ca/%	Fe/%	Mn/%	P/%	S/%	C/%
日溪	64.19	17.41	0.26	9.35	0.15	0.03	0.24	2.40
七里	58.28	18.81	1.38	11.36	0.47	0.02	0.09	1.91
库心	58.06	19.18	0.76	11.71	0.34	0.02	0.14	2.68
大坝	57.92	18.86	0.49	12.14	0.37	0.02	0.08	1.69
西湖 1#	55.17	21.18	1.10	13.14	0.21	0.02	0.23	1.91
西湖 2#	53.79	20.69	1.04	13.69	0.24	0.02	0.67	2.61

注: C%含量是指质量百分含量,其余是相对百分含量。

表 2 山仔水库和西湖表层沉积物中各形态磷含量比较($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 2 Comparison of various forms and concentrations of phosphorus in the surface sediments from Shanzi Reservoir and West Lake

项目	山仔水库				西湖	
	日溪	七里	库心	出口	1#	2#
总磷	475.97±20. 6	659.28±25. 0	690.88±34. 0	728.85±24. 2	873.85±34. 2	736.48±26. 0
易溶性磷	6.53±0. 4	5.36±0. 8	6.70±1. 3	12.34±1. 2	3.75±0. 4	4.23±0. 6
铝磷	33.63±2. 1	51.60±3. 6	74.21±6. 3	52.77±4. 7	115.54±6. 0	86.70±4. 6
铁磷	208.93±9. 2	220.10±10. 4	267.96±12. 8	291.34±8. 8	551.92±30. 0	454.67±34. 6
钙磷	23.19±2. 6	139.30±6. 0	99.99±10. 8	89.80±4. 2	81.98±8. 2	74.86±6. 1
有机磷 I	186.20±5. 0	187.40±7. 0	225.70±18. 2	241.90±10. 2	75.05±4. 0	80.01±6. 6
闭蓄态磷 I	12.00±1. 2	25.02±2. 6	10.0 2±1. 0	22.10±2. 0	25.62±4. 8	16. 02±2. 4
总磷 I 提取率/%	97.9	95.4	98.6	97.2	97.6	97. 3
无机磷 II	237.90±20. 2	425.69±10. 4	411.82±30. 0	437.21±11. 2	721.20±24. 0	600.40±24. 0
有机磷 II	200.47±9. 0	221.51±10. 0	254.17±14. 0	281.12±8. 2	105.36±8. 6	102.3±7. 4
总磷 II	434.17±20. 2	617.04±23. 0	650.22±32. 6	698.25±22. 2	813.56±24. 0	690.0±16. 0
总磷 II 提取率/%	91.2	93.6	94.1	95.8	93.1	93.9

注:总磷 I 提取率是指用化学连续提取得到不同形态磷的总量与直接消解得到总磷的百分比;总磷 II 提取率指用 SMT 法提取得到不同形态磷的总量与直接消解得到总磷的百分比。

和 736.48~873.85 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,都小于 1%。表 1 中磷元素含量在 0.02%~0.03%之间的分析结果误差大。

表 2 是山仔水库和西湖沉积物中各形态磷含量测定结果,图 2 是各形态磷百分含量的比较。从表 2 中可以看出,化学连续提取法和 SMT 法的结果有很好的-一致性,其中化学连续提取法提取的各级磷的提取率在 95%以上,略高于 SMT 法的提取率。建库 20 a 的山仔水库表层沉积物总磷含量已接近建库 42 a 的密云水库表层沉积物总磷含量 (760~910 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[9],除了进口日溪处,其他各点总磷含量均超过 650 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,而上覆水体总磷含量仅有 0.04~0.08 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明沉积物可能是上覆水中溶解性磷的潜在来源。从进口(日溪、七里)到库心再到出口(大坝),总磷的含量逐渐增加,反映了水库上游对库区水体环境的影响。作为一个建造时间较短的水库,从进口日溪排入的生活

污水和沿七里排入的工农业污水是湖底沉积物主要堆积来源。西湖作为一个老的浅湖泊,其目前表层沉积物总磷含量在 750~900 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,比国内发生富营养化的江苏太湖表层沉积物总磷含量(360.9~513.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、安徽巢湖表层沉积物总磷含量(453.6~559.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)都高^[10],而上覆水体总磷含量仅 0.5~0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明沉积物是上覆水中溶解性磷的重要潜在来源,也说明经过近几年的清淤、引水冲污工程,西湖底泥营养盐的含量仍很高,这也是西湖水体富营养化问题未能彻底根除的原因之一。

图 1 中可以看出山仔水库和西湖表层沉积物中均以无机磷为主,其中山仔水库无机磷占总磷量的 60%~70%,有机磷含量占 30%~40%;西湖无机磷占总磷量达到 90%左右,有机磷很低,说明经过近几年清淤后西湖底泥有机质层几乎消失,磷元素主要以无

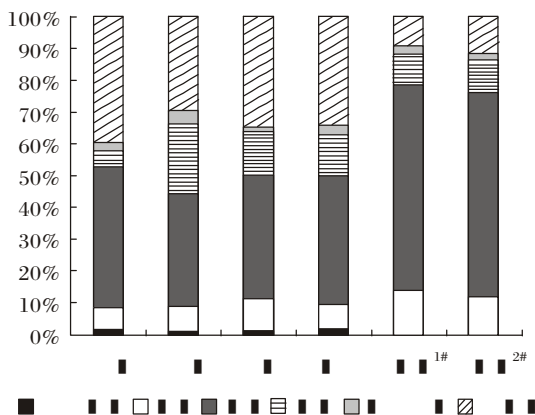


图1 山仔水库和西湖表层沉积物中各形态磷百分含量比较

Figure 1 Comparison the forms of phosphorus in the surface sediments from Shanzi Reservoir and West Lake

机相沉积,底泥与水体形成新的平衡。

山仔水库和西湖表层沉积物中溶解性磷和闭蓄态磷很低,甚至可以忽略不计;山仔水库各点的铝磷占总磷的7%~11%,西湖2点的铝磷占总磷的12%~14%,这与2个水体环境地质—地球背景及水体的酸碱度有关;钙磷含量很低,这与它们表层沉积物中钙元素含量很低的结果一致,其中山仔水库钙磷占总磷量的5%~22%,西湖钙磷含量占总磷量的10%左右。钙磷主要来自矿物,一般情况下不容易被溶解和吸附,闭蓄态磷主要来自表面被水合铁氧化物膜覆盖结合态磷和自然岩石状态磷,钙磷和闭蓄态磷含量低说明两个水体沉积物中自然来源磷含量少,主要以人为输入为主。

山仔水库和西湖表层沉积物无机磷中铁磷均占绝对优势,这与它们表层沉积物中铁元素含量高的结果一致。其中山仔水库铁磷占无机磷含量的50%以上,占总磷量的35%~45%;而西湖铁磷占无机磷含量的70%左右,占总磷量的64%,这与输入水体含有丰富的磷酸盐以及高的活性铁离子有关。与国内湖泊表层沉积物无机磷中铝磷、铁磷、钙磷含量较接近或钙磷含量较高相比,南方淡水环境沉积物中的高的铁磷含量对水体的影响更大。 Fe-P 被认为是沉积物中易被解析的部分,它会随着氧化还原环境、温度等的变化而变化,即氧化还原电位(Eh)降低时, Fe^{3+} 被还原溶解,或导致闭蓄态磷酸盐所包被的 $\text{Fe}(\text{OOH})$ 胶膜由 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,溶解度提高,膜内的磷酸盐释放出来,进入孔隙水;而 Eh 较高时, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 并沉淀, Fe-P 也随之沉淀。活泼的铁氧化物对P的快速吸

附和释放控制着孔隙水中 PO_4^{3-} 的浓度,从而直接影响沉积物—水界面磷的交换^[2]。因而进一步研究福建省水环境沉积物中铁对磷释放的影响,对于揭示南方内源磷的行为特征具有重要意义。

4 结论

福建省内陆淡水山仔水库(深)、西湖(浅)表层沉积物不同形态磷分级测定的结果表明,2个湖泊的总磷含量分别与国内发生富营养化的深水库、浅湖泊沉积物表层沉积物总磷含量相当,分别达到 $600\sim 700\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $700\sim 900\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。2个湖泊表层沉积物中都是无机磷占大多数,而无机磷中铁磷含量远远高于铝磷和钙磷的量,其中山仔水库铁磷占总磷的35%~45%,平均铝磷:铁磷:钙磷为31:123:44;而西湖铁磷占总磷的60%以上,平均铝磷:铁磷:钙磷为17:84:13,都为铁质型富营养湖泊。山仔水库、西湖表层沉积物中钙磷和闭蓄态磷含量很低,说明2个湖泊沉积物中自然来源的磷很少,沉积的磷主要以人为输入为主,不同点位沉积物中磷形态和含量的不同,反映了不同来源和程度的人为输入磷的污染。

参考文献:

- [1] 金相灿,等.中国湖泊富营养化[M].北京:中国环境科学出版社,1990. 31-50.
- [2] 秦伯强,等.大型潜水湖泊内源营养盐释放的概念性模式探讨[J].中国环境科学.2002,22(2):150-153.
- [3] 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):376-381.
- [4] 李悦,乌大年,薛永先.沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J].海洋环境科学,1998,17(1):15-20.
- [5] Patricia Pardo, Gemma Rauret. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol[J].*Analytica Chmica Acta*,2004,(508):201-206.
- [6] 刘用凯.山仔水库水质富营养化防治对策[J].福建环境,2001,18(1):14-16.
- [7] 傅启宗.福州西湖水体污染探讨及对策建议[J].福建环境,1998,15(1):11-13.
- [8] 于天仁,王振权.土壤分析化学[M].北京:科学出版社,95-124,217-218.
- [9] 刘浏,刘晓端,徐清,等.密云水库沉积物中磷的形态和分布特征[J].岩矿测试,2003,22(2):81-85.
- [10] 黄清辉,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.