

典型城市浅水湖泊沉积物磷形态的分布及与富营养化的关系

王超^{1,2}, 邹丽敏^{2*}, 王沛芳¹, 林志评²

(1. 河海大学环境科学与工程学院浅水湖泊资源开发与综合治理教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098)

摘要:应用乙二胺四乙酸法对典型城市浅水湖泊: 玄武湖、莫愁湖和大明湖的表层沉积物中磷的形态进行连续提取和测定。研究表明, 表层沉积物中铁磷和钙磷是磷的主要存在形态, 占总磷的 80% 左右, 玄武湖和莫愁湖的铁磷明显高于大明湖, 可达 30% ~ 40%。3 个湖泊表层沉积物中有机磷形态以碱可提取有机磷为主, 酸可提取有机磷含量较低, 但其与总磷的比值可以较好地反映湖泊富营养化程度。

关键词: 磷形态; 城市浅水湖泊; 沉积物; 湖泊富营养化; 乙二胺四乙酸(EDTA)

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1303-05

Relation Between Distribution of Phosphorus Form in the Sediment of Typical Urban Shallow Lakes and Eutrophication

WANG Chao^{1,2}, ZOU Li-min², WANG Pei-fang², LIN Zhi-ping²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Department on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The forms of phosphorus in the surface sediments were extracted and determined sequentially with ethylene dinitrilo tetracetic acid (EDTA) technique in three urban shallow lakes: Lake Xuanwu, Lake Mochou and Lake Daming. The results showed that the iron and calcium-bound phosphate, about accounting for 80%, were the main forms of total phosphorus. The contents of iron bound phosphate in Lake Xuanwu and Lake Mochou were higher than that of Lake Daming, reaching 30%-40%. The organic phosphorus existed mainly in the form of alkali extractable phosphorus, while the contents of acid extractable organic phosphorus were low. However, the proportion of acid extractable organic phosphorus to the total phosphorus can indicate the degree of lake eutrophication.

Key words: phosphorus forms; urban shallow lake; sediment; lake eutrophication; ethylene dinitrilo tetracetic acid(EDTA)

随着经济的迅速发展, 湖泊水环境日益恶化, 不少湖泊富营养化形式严峻, 水质性缺水在很多地区已经严重制约了地方经济的可持续发展^[1]。而城市浅水湖泊由于其独特的地理位置及多功能的特性, 富营养化程度更为严重, 给城市带来了诸多的危害, 如影响供水、游览、水产养殖等正常功能, 并威胁到周围居民的身体健康^[2]。而磷是湖泊生态系统中初级生产力的主要影响因子之一^[3], 且沉积物中不同结合态的磷具有不同的生物有效性, 对上覆水体富营养化发生具有潜在的、不可忽视的影响^[4,5]。目前研究沉积物磷形态连续分级提取方法很多^[3,6~10], 这些方法大部分以强酸或强碱作为提取剂, 有可能破坏粘土结合态磷或有机磷^[3], 而利用螯合剂法^[8,10], 可以很好地解决这类问题。为此, 本研究采用乙二胺四乙酸(EDTA)提取了 3 个典型城市湖泊表层沉积物中的磷形态, 分析了磷形态分布及与湖泊富营养化之间的内在联系, 以期更好地为湖泊治

理及管理服务。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

本研究选取了位于我国 2 个经济大省(江苏省和山东省)省会的 3 个典型城市浅水湖泊——南京玄武湖、莫愁湖和济南大明湖为对象。三者均位于城市市区, 受纳流域内雨水径流、工业废水及生活污水, 具有游览、供水、水产养殖等多种功能, 与当地居民的健康具有密切关系。已有的研究表明, 大明湖的水体已处于轻度富营养化状态^[11], 莫愁湖和玄武湖

收稿日期: 2007-09-03; 修订日期: 2007-10-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412303); 教育部科技重点项目(106088); 江苏省基础研究计划项目(BK2007526)

作者简介: 王超(1958~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水资源保护与污染控制工程, E-mail: rltang@hhu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zou.limin@163.com

处于重度富营养化状况^[12,13],尤其是玄武湖自 20 世纪 80 年代以来,水华和菹草连暴发,生态状况令人堪忧.

于 2006 年 6 月对玄武湖、莫愁湖和大明湖进行现场观测和采样.表层沉积物用 04.23. SA 沉积物-水界面采样器(Beeker, 荷兰 Eijkekamp 公司)采集,采样点位置布设如图 1 所示.每个采样点随机采集 3 个样品,测定相应指标后混匀装入密封袋,排出空气存放在有冰袋的保温箱内当天运回实验室,于 -20℃ 冷冻,经真空冷冻干燥后研磨,并过 100 μm 筛,密封后置于 4℃ 备用.所研究湖泊的特征以及现场观测的指标见表 1.

1.2 磷的形态

为了深入考察沉积物中有机磷(Org-P)形态的

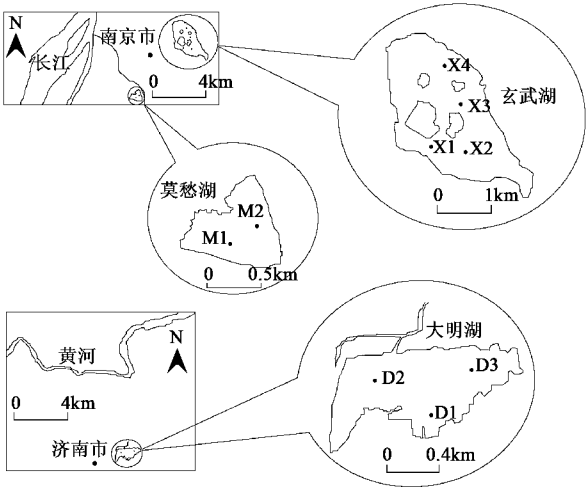


图 1 采样点布设
Fig.1 Map of sampling sites

表 1 玄武湖、大明湖、莫愁湖的基本特征¹⁾
Table 1 Characteristics of Lake Xuanwu, Lake Daming and Lake Mochou

项目	玄武湖	大明湖	莫愁湖
所在城市	南京	济南	南京
湖水面积/km ²	3.68	0.46	0.33
平均水深/m	1.65	2.75	1.45
水生生物状况	蓝藻、菹草、荷花	蓝藻	蓝藻
上覆水 DO/mg•L ⁻¹	4.63 ± 1.13	5.27 ± 1.16	3.52 ± 0.48
上覆水 pH 值	8.85 ± 0.67	7.66 ± 0.24	8.86 ± 0.20
上覆水 Eh/mV	131 ± 19	142 ± 12	70 ± 24
上覆水电导率/μS•cm ⁻¹	227 ± 27	569 ± 18	415 ± 4
水温/℃	25.1 ± 1.0	24.7 ± 0.9	30.9 ± 0.2
上覆水 TDP/mg•L ⁻¹	< 0.02	< 0.02	0.17 ± 0.08
上覆水 TDN/mg•L ⁻¹	0.51 ± 0.26	4.63 ± 0.69	1.95 ± 0.34
沉积物表观状况	流塑,黑黄色,少量植物残体	流塑,黑色,臭味,植物和很多贝螺类残体	流塑,黑色,植物残体

1) DO 表示溶解氧, Eh 表示氧化还原电位, TDP 表示总溶解态磷, TDN 表示总溶解态氮

意义,用 EDTA 连续提取法^[10,14-17]对城市湖泊表层沉积物进行分级提取.为了保证提取各步骤的提取效率,每一步均重复多次,直到该步骤最后一次的提取量低于提取总量的 10% 以下.每次提取分离固液相后,测定上清液中的可溶性活性磷酸盐(SRP)含量,残渣进入再次提取或连续提取的下一步骤.其中弱吸附态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)和钙结合态磷(Ca-P)、酸可提取有机磷(Org-P_{AC})中的磷以 SRP 形式存在^[15,17],直接用抗坏血酸法^[18]测定.碱可提取有机磷(Org-P_{Alk})中含有的胡敏酸-磷(HA-P)和富里酸-磷(FA-P),以及残渣磷(L-P)需首先采用过硫酸钾高压消解^[18],再分离固液相后测定清液中 SRP 含量.EDTA 连续提取法中每一步骤提取液中磷的测定采用调溶液 pH 值至中性后直接用孔雀绿分光

光度法测定^[19].
实验所用药品均为分析纯,实验用水为去离子水(>18MΩ),所有器皿均用 0.3% HCl 溶液浸泡过夜,再用去离子水清洗.提取与测量过程中采用标样(GBW07423,湖积物成分分析标准物质)进行质控.运用 Excel 2003 和 SPSS13.0 for Windows 程序进行数据处理.

2 结果与讨论

2.1 无机磷形态分布

如表 2 所示,EDTA 提取法提取的各部分形态的总和(TTP)达到了直接消化后测定的沉积物总磷(ZTP)含量的 84% 以上,说明该分级提取法具有较好的回收率,可以定量回收沉积物中不同形态的磷.

残渣磷(L-P)的含量在同一湖泊中相差不大.目前,残渣磷的具体性质、形态以及生物地球化学作用还不是很清楚,唯一可以确定的是:依据其难以提取的性质以及相对较低的含量,残渣磷应属于难于释放,且难以被生物利用的磷^[8,20].

城市浅水湖泊表层沉积物中 Ex-P 的含量较低(见图 2 和表 2),玄武湖和莫愁湖的 Ex-P 只占到 TTP 的 0.25% ~ 0.44%,均值分别为 2.47、5.42

mg•kg⁻¹;大明湖含量相对较高,为 1.04% ~ 1.41%,均值为 20.05 mg•kg⁻¹,绝对含量是其它 2 个湖泊的 3 倍以上.Ex-P 是最易释放进入上覆水体从而影响水体磷酸盐含量的形态^[21],但玄武湖、莫愁湖和大明湖沉积物中 Ex-P 含量较低,因此可以判断 Ex-P 对湖泊富营养化程度影响不大.比较 Ex-P 和 TTP 的含量,发现二者之间存在显著相关性: $TTP = 41.32 Ex-P + 871.64$ ($R^2 = 0.87, p < 0.01$).

表 2 3 个湖泊表层沉积物磷形态与回收率¹⁾/mg•kg⁻¹
Table 2 Phosphorus forms in the surface sediments of three lakes and Recovery Rate/mg•kg⁻¹

点号	Ex-P	Fe-P	Ca-P	Org-P _{AC}	Org-P _{ALK}	L-P	TTP	ZTP	回收率/%
M1	4.28	473.48	720.14	66.41	100.33	3.77	1 368.40	1 372.02	99.74
M2	6.56	613.54	721.13	65.64	90.25	3.50	1 500.62	1 598.58	93.87
D1	17.21	220.19	1 196.96	70.70	141.91	3.35	1 650.32	1 915.15	86.17
D2	26.08	278.26	1 300.91	70.86	168.10	5.62	1 849.83	2 181.29	84.80
D3	16.86	207.02	1 080.60	81.01	127.89	4.63	1 518.02	1 798.10	84.42
X1	2.07	259.65	352.89	71.24	128.50	5.07	819.43	835.47	98.08
X2	3.63	329.22	369.71	71.54	110.76	2.91	887.76	887.79	100.00
X3	2.14	237.00	372.32	70.99	99.26	4.45	786.16	800.61	98.19
X4	2.02	293.76	339.63	65.08	99.13	4.66	804.28	788.42	102.01

1) TTP 表示总提取磷,ZTP 表示直接消解总磷

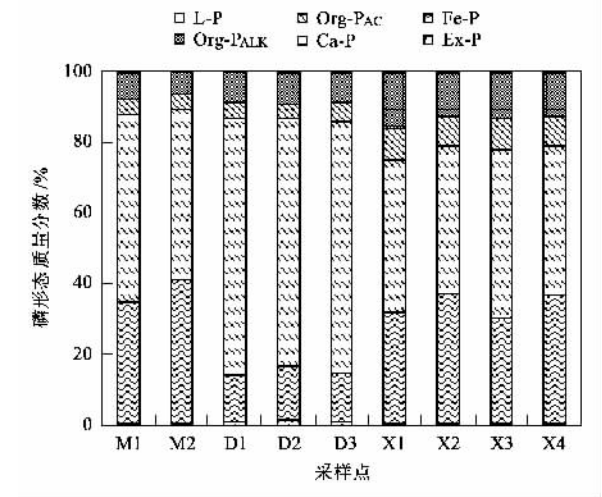


图 2 湖泊表层沉积物中磷形态的百分含量

Fig.2 Percentage content of phosphorus form in the surface sediments of three lakes

Fe-P 具有很高的活性,是较易释放而为生物所利用的潜在磷源之一^[22],与水体富营养化程度具有非常密切的关系^[23].大明湖 Fe-P 的含量占 TTP 的 13% ~ 15%,均值为 235.16 mg•kg⁻¹;玄武湖和莫愁湖 Fe-P 的含量较高,为 30% ~ 40%,均值分别为 279.91、543.51 mg•kg⁻¹.当沉积物的氧化还原等环境改变的时候,沉积物中 Fe-P 可分解转化成可溶性磷酸盐进入间隙水^[24,25],并进而释放到上覆水体,对

湖泊富营养化产生重要影响.Fe-P 在 3 个城市湖泊沉积物中的分布也表明,沉积物中 Fe-P 的百分含量与湖泊的水质污染程度相一致^[26],富营养化越严重的区域 Fe-P 的含量越高.这与 Hisashi 等^[27]的研究结果(表层沉积物中 Fe-P 的含量是指示环境污染程度的指标之一)相符.Ca-P 是相对比较稳定的磷^[28],玄武湖和莫愁湖表层沉积物中的 Ca-P 占 TTP 的百分含量为 40% ~ 50%,均值分别为 358.64、720.64 mg•kg⁻¹,大明湖表层沉积物中 Ca-P 占 TTP 的 70% ~ 72%,均值为 1 192.83 mg•kg⁻¹.大明湖含量最高,这与大明湖沉积物中有很多贝螺类生物残体有直接关系(见表 1).已有研究表明^[26,29],Ca-P 很难被分解或转化为磷酸盐,基本上对间隙水和上覆水中磷酸盐的富集没有贡献.所以,虽然 3 个城市湖泊沉积物中 Ca-P 含量较高,但对湖泊的富营养化影响很小.玄武湖、大明湖和莫愁湖表层沉积物中的 Fe-P 和 Ca-P 百分含量二者之和约为总磷含量的 77% ~ 88%,Fe-P 和 Ca-P 是 3 个城市浅水湖泊中磷的主要存在形态.

2.2 有机磷形态分布

Rydin^[22]、Hantke 等^[23]发现,在其研究的湖泊沉积物磷形态中的 Org-P 具有部分的活性,大约 50% ~ 60% 的 Org-P 可被降解或水解为生物可利用磷形态,是沉积物中重要的“磷蓄积库”.莫愁湖和大明湖

中 Org-P 占 TTP 的百分含量比较接近,为 10% ~ 14%,均值分别为 161.31、220.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;玄武湖的 Org-P 含量相对较高,为 TTP 含量的 20% ~ 25%,均值为 179.13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.Org-P 在玄武湖表层沉积物中的含量显著高于其他 2 个湖泊,这种潜在的巨大内磷负荷可能与该湖水体的高营养级和藻类暴发关系密切.

Org-P 主要由不同活性的有机磷形态组成(图 3).城市浅水湖泊的 Org-P_{ALK}在表层沉积物中的相对含量较 Org-P_{AC}要高,为 90.05 ~ 168.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占 TTP 的 6.01% ~ 15.68%;Org-P_{AC}在湖泊沉积物表层的含量为 65.08 ~ 81.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占 TTP 的 3.83% ~ 9.03%.沉积物中的 Org-P_{ALK}主要以腐殖质结合态的形式存在(如 FA-P 和 HA-P),生物可利用性低,比较稳定.3 个城市湖泊的 FA-P 与沉积物的含水率和 pH 值相关显著,相关系数分别为 0.84($p < 0.01$)和 -0.77($p < 0.01$),含水率和 pH 值的变化对 FA-P 的具有很强的影响,所以,可溶性的 FA-P 可能具有相对较弱的生物可利用性.在有机磷分解矿化的过程中,可能会有少量释放进入水体,对湖泊的富营养化产生影响.而 Org-P_{AC}主要以磷酸酯、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类为主^[30],多为易分解的生物大分子,稳定性差,在一定条件下可水解或矿化^[31]分解为溶解性的小分子有机磷或溶解性磷酸根,通过孔隙水迁移扩散,具有潜在的生物有效性^[32].因此,Org-P_{AC}在城市湖泊表层沉积物中含量虽然很低,但易于释放进入沉积物的间隙水中,进而扩散进入水体,对湖泊的富营养化产生影响.研究发现,Org-P_{AC}与 Org-P_{ALK}之间存在着显著的相关关系: $\text{Org-P}_{\text{ALK}} = 1.31 \text{ Org-P}_{\text{AC}} + 2.09$ ($R^2 = 0.79$, $p < 0.01$),二者之间是否存在相互转化的现象,是一个值得深入研究的问题.

另外研究还表明,大明湖、莫愁湖和玄武湖表层沉积物中 Org-P_{AC}与 TTP 的比值(RI)可以大致反映出湖泊的营养水平的差异,如大明湖处于轻度富营养化状态,RI 为 0.20,玄武湖和莫愁湖均处于重度富营养化状况,RI 值为 0.24 与 0.27.孙晓航等^[33]对太湖沉积物磷形态的研究也发现类似结果.对湖泊沉积物中 Org-P_{AC}与湖泊的基本理化性质进行回归分析发现,Org-P_{AC}与上覆水体 pH 值、阳离子交换容量(CEC)之间有着较强的相关性,相关系数分别达到 0.72($p < 0.05$)和 0.84($p < 0.01$),pH 值和 CEC 的变化对 Org-P_{AC}的影响很大.可见 Org-P_{AC}受湖泊理

化指标影响较大,且与富营养化之间具有密切的关系,Org-P_{AC}的迁移转化可能是湖泊富营养化的一个重要过程.

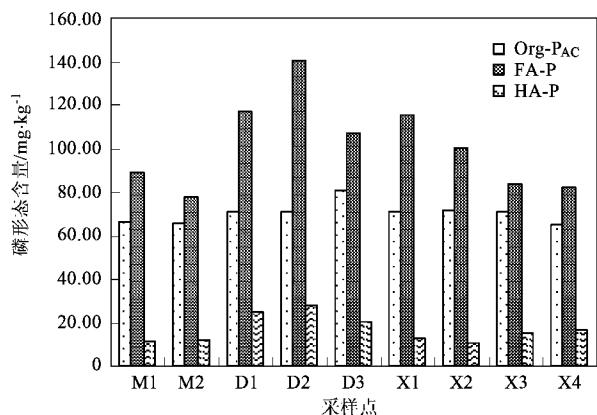


图 3 湖泊表层沉积物有机磷形态分布

Fig.3 Distribution of organic phosphorus form in the surface sediments of three lakes

3 结论

3 个典型城市浅水湖泊沉积物磷形态的分布表现为活性组分的差异性大于活性较差的组分.从整个磷形态的分布来看,Ex-P 和 L-P 的含量较低,Ca-P 和 Fe-P 的含量占总磷的 80% 左右,是表层沉积物磷的主要赋存形态.表层沉积物中 Fe-P 的百分含量与湖泊的水质污染程度相一致,是指示环境污染程度的指标之一.有机磷是沉积物中重要的“磷蓄积库”,其中 FA-P 受湖泊沉积物的含水率和 pH 值影响较大,可能具有相对较弱的生物可利用性.Org-P_{AC}在城市湖泊表层沉积物中含较低,仅占总磷含量的 3.83% ~ 9.03%,但活性较高,Org-P_{AC}与上覆水 pH 值和 CEC 具有很好的相关性,它的迁移转化可能是湖泊富营养化的一个重要过程,其含量与湖泊的营养水平有密切的关系,Org-P_{AC}与总提取磷的比值可能是湖泊富营养化状况的另一种表征方式.

参考文献:

- [1] 秦伯强. 长江中下游浅水湖泊富营养化发生机制与控制途径初探[J]. 湖泊科学, 2002, 4(3): 193-202.
- [2] 王庭健, 苏睿, 金相灿, 等. 城市富营养化湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. 环境科学研究, 1994, 7(4): 12-20.
- [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): 376-382.
- [4] 韩伟明. 杭州西湖底泥释磷及其对富营养化的影响[J]. 环境科学, 1992, 13(3): 25-29.

- [5] 华兆哲,朱晓青,王晓蓉.太湖沉积物磷释放对羊角月芽藻的生物可利用性研究[J].环境科学学报,2000,20(1):100-105.
- [6] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范[M].(第二版).北京:中国环境科学出版社,1990.226-229.
- [7] 黄清辉,王东红,王春霞,等.太湖梅梁湾和五里湖沉积物磷形态的垂向变化[J].中国环境科学,2004,24(2):147-150.
- [8] 黄清辉,王东红,王春霞,等.沉积物中磷形态与富营养化的关系[J].中国环境科学,2003,23(6):583-586.
- [9] 朱广伟,高光,秦伯强,等.浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J].水科学进展,2003,14(6):714-719.
- [10] Golterman H L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods[J]. Hydrobiologia, 1996, 335: 87-95.
- [11] 李华.大明湖湖水“水华”发生条件的模拟实验研究[D].济南:山东大学,2006.9-10.
- [12] 成小英,李世杰,濮培民.城市富营养化湖泊生态恢复——南京莫愁湖物理生态工程试验[J].湖泊科学,2006,18(3):218-224.
- [13] 张哲海.玄武湖蓝藻水华应急治理成效分析[J].污染防治技术,2006,19(5):56-60.
- [14] Golterman H L. Differential extraction of sediment phosphorus with NTA solution[J]. Hydrobiologia, 1982, 92: 683-687.
- [15] Golterman H L. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater[J]. Verh Int Ver Limnol, 1984, 22: 23-59.
- [16] Golterman H L, Booman A. The sequential extraction of Ca- and Fe-bound phosphates[J]. Verh Int Ver Limnol, 1988, 23: 904-909.
- [17] Golterman H L, Paing J, Serrano L, et al. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments[J]. Hydrobiologia, 1998, 364(1):99-104.
- [18] APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater[M]. Washington, D C: American Public Health Association, 1998.
- [19] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.368-370.
- [20] 王琦,姜霞,金相灿,等.太湖不同营养水平湖区沉积物磷形态与生物可利用磷的分布及相互关系[J].湖泊科学,2006,18(2):120-126.
- [21] 乐毅全.污染河道底泥中磷的形态和变化研究[D].上海:同济大学,2003.33-39.
- [22] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. Wat Res, 2000, 34(7):2037-2042.
- [23] Hantke B, Fleischer P, Domany L, et al. P release from DOP by phosphatase activity in comparison to P excretion by zooplankton. Studies in hardwater lakes of different trophic level [J]. Hydrobiologia, 1996, 317: 151-162.
- [24] House W A, Deniso F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentration in river sediments[J]. Water Research, 2000, 34(4):1187-1200.
- [25] Zhou Q X, Gibson C E, Zhu Y M. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK[J]. Chemosphere, 2001, 42: 221-225.
- [26] 张路,范成新,池俏俏,等.太湖及其主要入湖河流沉积物磷形态分布研究[J].地球化学,2004,33(4):423-432.
- [27] Hisashi J. Fractionation of phosphorus and releasable fraction in sediment mud of Osaka Bay[J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1983, 49(3):447-454.
- [28] 朱广伟,秦伯强,高光,等.长江中下游浅水湖泊沉积物中磷的形态及其与水相磷的关系[J].环境科学学报,2004,3(24):381-388.
- [29] 侯立军,陆健健,刘敏,等.长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J].环境科学学报,2006,26(3):488-494.
- [30] Ingall E D, Schroeder P A, Berner R A. The nature of organic phosphorus in marine sediment: new insights from ^{31}P -NMR[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 2617-2620.
- [31] Kruusement K, Punning J M. Distribution of phosphorus in the sediment core of hypertrophic Lake Ruusmae and some palaeoecological conclusions [J]. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Biology Ecology, 2000, 49(2): 163-176.
- [32] 王春雨,马梅,万国江,等.贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史[J].湖泊科学,2004,16(1):21-28.
- [33] 孙晓航,张昱,杨敏,等.太湖悬浮物磷的形态分布特征[J].安全与环境学报,2005,5(4):19-23.