

贵州红枫湖沉积物磷的生物有效性研究

王敬富¹, 陈敬安¹, 杨海全^{1,2}, 李 键³, 戴智慧⁴

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 山东省济南市环境监测中心站, 济南 250014; 4. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 选取贵州红枫湖这一典型的高原深水湖泊为研究对象, 对其沉积物磷的生物有效性开展系统地分析研究。结果表明, 红枫湖沉积物生物有效磷(BAP)含量从高到低依次为藻类可利用磷(AAP) > NaHCO₃可提取态磷(Olsen-P) > 水溶性磷(WSP), 平均值分别为323、61.2和3.1 mg/kg。红枫湖沉积物BAP含量呈现随深度增加而降低的垂向分布特征, 在表层沉积物中含量较高, 存在较大的磷释放风险。相关性分析表明, 弱吸附态磷(NH₄Cl-P)和可还原态磷(BD-P)可能是沉积物生物活性磷最主要的来源。红枫湖沉积物磷生物有效性的科学评价, 将为科学制定湖泊沉积物内源磷污染治理方案提供理论依据。

关键词: 沉积物; 磷; 生物有效性; 红枫湖

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)04-0437-04 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.04.007

湖泊富营养化是当前我国面临的最重要水环境问题之一。磷是湖泊生态系统主要的限制性因子^[1-3]。水体中磷的来源主要包括外源输入和内源释放。外源磷可分为两大类: ①点源, 来自流域城镇生活污水和工业废水的排放, 这种排放通常是湖泊水体中磷负荷的重要来源; ②面源, 来自流域的农田径流、大气沉降、畜禽和水产养殖等。内源磷则特指沉积物中的磷。随着国家环保政策的不断完善和各项外源治理工程的相继实施, 湖泊外源磷的输入已逐步得到有效控制, 而湖泊底泥内源磷释放对水环境的影响日益凸显。研究表明, 当外源磷得到有效控制后, 孔隙水扩散和沉积物再悬浮作用导致沉积物内源磷的释放可能成为水体磷的重要来源^[4-11]。影响湖泊沉积物内源磷释放的因素主要包括磷在沉积物中的赋存形态、环境条件(温度、溶解氧、pH值、水动力条件以及微生物活性等)和沉积物本身的性质。其中, 沉积物磷的生物有效性是决定沉积物内源磷释放强度的重要因素。科学评价沉积物中磷的生物有效性, 对于正确认识湖泊沉积物内源磷释放对富营养化的潜在影响具有重要意义。

红枫湖是中国西南地区最大的人工深水湖泊之一, 同时也是贵阳市及周边地区最重要的饮用水源地。由于长期以来工业废水、生活污水的排放以及网箱养

鱼等人为活动导致湖泊水质富营养化、湖底沉积物磷负荷严重^[12-13]。本文在红枫湖代表性点位采集沉积物柱芯, 系统分析了红枫湖沉积物不同形态生物有效性磷含量与分布, 探讨了不同湖区沉积物生物有效性磷的差异和可能的来源, 为科学制定红枫湖沉积物内源磷污染的治理方案提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

2010年7月, 在桃花源河(THY)、北湖中部(NM)、大坝(DAM)、后五(HW)、南湖中部(SM)和羊昌河(YCH)等6个采样点(图1), 利用无扰动沉积物柱芯重力采样器^[14]采集沉积物柱芯, 按照2 cm间隔分样后将样品置于封口袋中密封, 带回实验室利用真空冷冻干燥仪(Techcomp FD-3-85-MP)进行干燥处理, 干燥后的样品研磨至100目以下以备化学分析。

1.2 沉积物生物有效性分析

沉积物生物有效性磷(Bioavailable Phosphorus, BAP)包括水溶性磷(Water Soluble Phosphorus, WSP)、藻类可利用磷(Algal Available Phosphorus, AAP)及NaHCO₃可提取磷(Olsen-P)等3种形态,

收稿日期: 2015-10-27; 改回日期: 2015-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403113); 贵州省社会发展科技支撑计划项目(黔科合SY字[2015]3014); 贵州省环境保护厅环境科技项目。

第一作者简介: 王敬富(1983-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为湖泊环境。E-mail: wangjingfu@vip.skleg.cn.

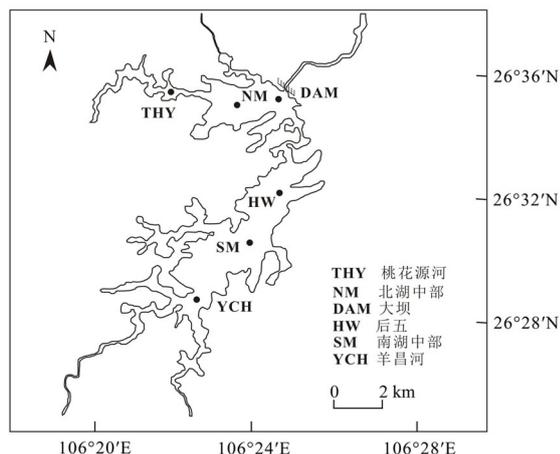


图1 采样点分布图

Fig.1 Map for sampling sites

各形态分析方法^[15-16]见表1。沉积物磷赋存形态分析采用 Hupffer 等^[11]建立的化学连续提取法完成,各形态分析方法见表2,沉积物磷赋存形态数据已发表^[17],在此不再赘述。

表1 沉积物中生物有效性磷的提取方法^[15-16]Table 1 Extraction method for biological available phosphorus in sediment^[15-16]

磷形态	提取方法
水溶性磷 (WSP)	0.25 g 沉积物/30 mL 去离子水,振荡 2 h,4000 r/min 离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量
藻类可利用磷 (AAP)	0.10 g 沉积物/30 mL 0.1 mol/L NaOH,振荡 4 h,4000 r/min 离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,测定提取液中磷含量
NaHCO ₃ 可提取磷 (Olsen-P)	1.20 g 沉积物/30 mL 0.5 mol/L NaHCO ₃ (pH = 8.5),振荡 0.5 h,4000 r/min 离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,测定提取液中磷含量

2 结果与讨论

2.1 红枫湖沉积物 BAP 的分布特征

从图2可见,红枫湖沉积物生物有效磷的三种形态含量从高到低依次为藻类可利用磷(AAP) > NaHCO₃可提取态磷(Olsen-P) > 水溶性磷(WSP),平均值分别为323、61.2和3.1 mg/kg。WSP是化学活性最强的磷形态,在表层沉积物中的含量为8.2~22.5 mg/kg,均值为16.4 mg/kg。从剖面分布来看,WSP在沉积物表层的含量要略高于底部,随深度增加而降低,20 cm以下其含量保持稳定。Olsen-P是在弱碱性条件下容易被释放的磷形态,化学活性也比较强,在表层沉积物中的含量为19.8~159 mg/kg,均值为94.1 mg/kg。从剖面分布来看,

表2 沉积物磷赋存形态的化学连续提取方法^[11]Table 2 Sequence chemistry extraction method for phosphorus forms in sediment^[11]

磷形态	提取方法
弱吸附态磷 (NH ₄ Cl-P)	0.20 g 沉积物置于1 mol/L NH ₄ Cl 溶液,pH=7,振荡 0.5 h,4000 r/min离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量。
可还原态磷 (BD-P)	残渣置于0.11 mol/L NaHCO ₃ /0.11 mol/L Na ₂ S ₂ O ₄ 溶液,即BD溶液,振荡1 h,4000 r/min离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量。
铝/铁结合态磷 (NaOH-srP)	残渣置于1 mol/L NaOH 溶液,振荡16 h,4000 r/min离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量。
聚磷/有机磷 (NaOH-nrP)	用于测定NaOH-srP的提取液,利用K ₂ S ₂ O ₈ 溶液消解后测定其总磷含量,此值与NaOH-srP的差值即为NaOH-nrP。
钙结合态磷 (HCl-P)	残渣置于0.5 mol/L HCl 溶液,振荡16 h,4000 r/min离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量。
残渣态磷 (rest-P)	残渣在500 °C条件下灰化2 h,置于3.5 mol/L HCl 溶液,振荡16 h,4000 r/min离心10 min,获取上清液,0.45 μm 滤膜过滤,钼锑抗分光光度法测定提取液中磷含量。

Olsen-P在表层0~20 cm深度范围内呈现随深度增加而逐渐降低的趋势,在深度20 cm以下保持稳定。AAP在分解作用和微生物作用下亦可释放到上覆水体,在表层沉积物中的含量为68.6~525 mg/kg,平均为394 mg/kg,在垂向上的分布也表现为随深度增加而逐渐降低的趋势。红枫湖沉积物生物有效磷含量较高,尤其表层沉积物存在较大的磷释放风险。从水平分布来看,红枫湖沉积物生物有效磷的含量在不同湖区存在较大的差异。

红枫湖沉积物生物有效磷含量与沉积物总磷(TP)含量分布比较一致,全湖污染最严重的后五、大坝湖区的生物有效磷含量也最高^[13]。以Olsen-P为例,其含量分布由高到低为后五>大坝>羊昌河>北湖中部>南湖中部>桃花源河。研究表明,桃花源河沉积物生物有效磷在剖面上没有显著变化,尤其是AAP和Olsen-P,这一点与其他湖区沉积物显著不同。桃花源河沉积物磷污染较轻,污染水平没有显著变化。总体而言,在后五、大坝等重污染湖区沉积物中生物有效磷含量较高,当环境条件改变时(如水温升高、水体季节性缺氧等),这些湖区的沉积物生物有效磷可能发生解吸释放,进而成为水体磷的重要来源。

2.2 红枫湖沉积物 BAP 与磷形态的相关性分析

对红枫湖沉积物生物有效磷与沉积物不同赋

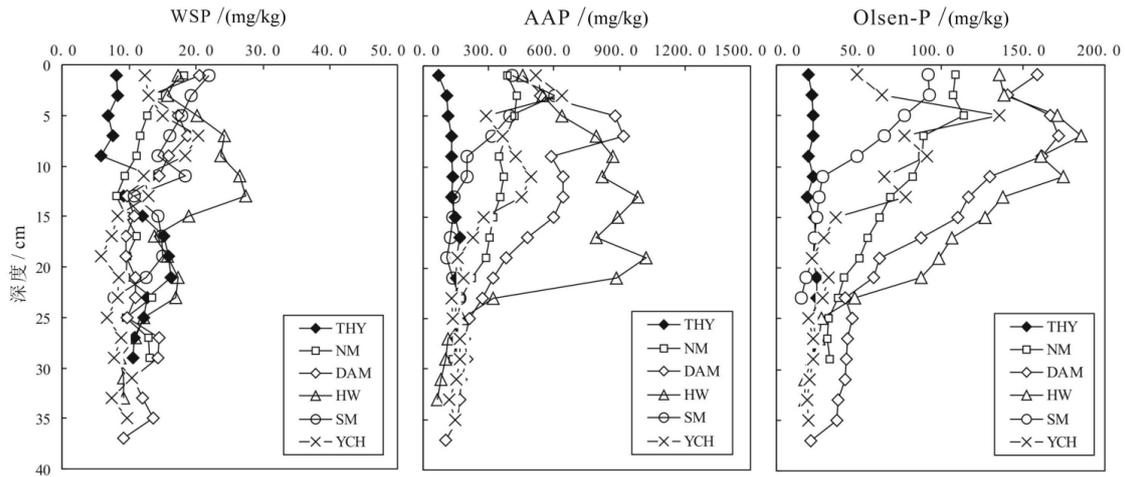


图 2 红枫湖沉积物生物有效磷的剖面分布特征

Fig.2 Profiles of BAP in sediment from Lake Hongfeng

表 3 后五湖区沉积物生物有效磷与磷形态的相关性分析

Table 3 Correlation between bioavailable phosphorus and phosphorus forms in sediment of the HW site

项目	WSP	AAP	Olsen-P	NH ₄ CL-P	BD-P	NaOH-srP	NaOH-nrP	HCl-P	rest-P	TP
WSP	1									
AAP	10.775**	1								
Olsen-P	0.867**	0.786**	1							
NH ₄ CL-P	0.928**	0.720**	0.911**	1						
BD-P	0.900**	0.865**	0.935**	0.956**	1					
NaOH-srP	0.772**	0.986**	0.807**	0.751**	0.894**	1				
NaOH-nrP	0.599*	0.847**	0.678**	0.555*	0.684**	0.813**	1			
HCl-P	0.831**	0.673**	0.724**	0.829**	0.806**	0.702**	0.491*	1		
rest-P	0.897**	0.897**	0.914**	0.859**	0.922**	0.891**	0.841**	0.716**	1	
TP	0.826**	0.982**	0.856**	0.806**	0.927**	0.991**	0.845**	0.743**	0.939**	1

注: ** 在 0.01 水平(双侧) 上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧) 上显著相关。

表 4 桃花源河湖区沉积物生物有效磷与磷形态的相关性分析

Table 4 Correlation between bioavailable phosphorus and phosphorus forms in sediment of the THY site

项目	WSP	AAP	Olsen-P	NH ₄ CL-P	BD-P	NaOH-srP	NaOH-nrP	HCl-P	rest-P	TP
WSP	1									
AAP	0.680**	1								
Olsen-P	0.632*	0.637**	1							
NH ₄ CL-P	-0.485	-0.521*	-0.232	1						
BD-P	0.451	0.090	0.360	0.039	1					
NaOH-srP	0.545*	0.726**	0.335	-0.413	-0.055	1				
NaOH-nrP	-0.240	-0.344	-0.321	0.188	0.138	-0.168	1			
HCl-P	-0.385	-0.649**	-0.043	0.495	0.124	-0.667**	-0.263	1		
rest-P	-0.031	-0.047	0.160	-0.176	0.193	-0.366	-0.092	0.082	1	
TP	0.163	0.115	0.103	-0.125	0.286	0.385	0.704**	-0.512	0.129	1

注: ** 在 0.01 水平(双侧) 上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧) 上显著相关。

存形态磷^[17]进行相关性分析,结果表明,无论后五沉积物还是桃花源河沉积物,其 AAP、Olsen-P 以及 WSP 之间均存在 0.01 或者 0.05 水平上的显著相关(表 2 和表 3)。然而,沉积物生物活性磷与不同磷形态之间的相关性存在差异。以后五湖区为例,其沉积物 AAP 与 NaOH-srP 相关性最显著; Olsen-P

以及 WSP 均与 NH₄Cl-P 相关性最好,其次是 BD-P,表明 NH₄Cl-P 和 BD-P 是沉积物生物活性磷最主要的来源^[16]。但对桃花源河湖区而言,其沉积物生物活性磷与不同磷形态之间,除 AAP 与 NaOH-srP、HCl-P, WSP 与 NaOH-srP 之间存在正相关外,基本不存在相关性。这说明,在桃花源河湖区沉积物中

生物有效磷与沉积物不同赋存形态磷之间并没有显著的对应关系或转化关系,其沉积物磷的生物有效性并不能通过化学连续提取法分级形态获得。

3 结 论

1) 红枫湖沉积物生物有效磷含量从高到低依次为藻类可利用磷(AAP) > NaHCO₃可提取态磷(Olsen-P) > 水溶性磷(WSP),平均值分别为323、61.2和

3.1 mg/kg。红枫湖沉积物,尤其是表层沉积物生物有效磷的含量较高,存在较大的磷释放风险。

2) 红枫湖沉积物生物有效磷与磷形态的相关性分析表明,沉积物生物有效磷的三种形态(AAP、Olsen-P和WSP)之间均存在0.01或者0.05水平上的显著相关,而沉积物生物活性磷与磷形态之间的相关性存在差异。NH₄Cl-P和BD-P可能是沉积物生物活性磷最主要的来源。

参 考 文 献

- [1] Eggleton J, Thomas K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 973-980.
- [2] Madgwick F J. Restoring nutrient-enriched shallow lakes: Integration of theory and practice in the Norfolk Broads, UK[J]. *Hydrobiologia*, 1999, 408-409: 1-12.
- [3] Zhang S Y, Liu A F, Ma J M, *et al.* Changes in Physicochemical and biological factors during regime shifts in a restoration demonstration of macrophytes in small hypereutrophic Chinese lake[J]. *Ecological Engineering*, 2010, 36(12): 1611-1619.
- [4] 黄清辉,王东红,王春霞,等. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J]. *中国环境科学*, 2003, 23(6): 583-586.
- [5] 秦伯强,胡维平,高光,等. 太湖沉积物悬浮的动力机制及内源释放的概念性模型[J]. *科学通报*, 2003, 48(17): 1822-1831.
- [6] 范成新,张路,王建军,等. 湖泊底泥疏浚对内源释放影响的过程与机理[J]. *科学通报*, 2004, 49(15): 1523-1528.
- [7] 范成新,张路,包先明,等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化: 2. 磷释放的热力学机制及源-汇转换[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(3): 207-217.
- [8] Zhang Y, Wu R S S, Hong H S, *et al.* Field study on the desorption rates of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated marine sediment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(10): 2431-2435.
- [9] 濮培民,王国祥,胡维平,等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗? [J]. *湖泊科学*, 2000, 12(3): 269-279.
- [10] 金相灿,荆一凤,刘文生,等. 湖泊污染底泥疏浚工程技术-滇池草海海底泥疏浚及处置[J]. *环境科学研究*, 1999, 12(5): 9-12.
- [11] 王宁,张刚,王媛. 湖泊内源污染的环保疏浚及其效果-以长春南湖清淤工程为例[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(2): 34-37.
- [12] 万国江,万恩源,陈敬安,等. 深水人工湖环境生物地球化学过程研究: 以贵州红枫湖-百花湖为例[J]. *地球与环境*, 2010, 38(3): 262-270.
- [13] 陈敬安,张维,张润宇,等. 红枫湖底泥污染物空间分布特征[C]. 第十三届世界湖泊大会论文集[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2010: 1070-1076.
- [14] 李键,张维,陈敬安,等. 一种可实现不同水深条件下采样的湖泊沉积物柱芯采样装置[J]. *地球与环境*, 2011, 39(1): 121-124.
- [15] Zhou Q X, Gibson C E, Zhu Y M. Evaluation of P bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(2): 221-225.
- [16] 朱元荣,张润宇,吴丰昌. 滇池沉积物生物有效性氮和磷的分布及相互关系[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(8): 993-998.
- [17] 王敬富,陈敬安,曾艳,等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态的空间变化特征[J]. *湖泊科学*, 2012, 24(5): 789-796.

Bioavailable Phosphorus in Sediments from Lake Hongfeng , Southwestern China

WANG Jingfu¹, CHEN Jingan¹, YANG haiquan^{1,2}, LI Jian³, DAI Zhihui⁴

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Jinan Environmental Monitoring Center Station, Jinan 250014, China; 4. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Guiyang 550081, China)

Abstract: Bioavailability of phosphorus in sediments from Lake Hongfeng, an artificial deep-water lake in Southwestern China was investigated. Results show that the concentrations of bioavailable phosphorus in sediments are in the order of AAP(Algal Available Phosphorus) > Olsen-P(NaHCO₃-P) > WSP(Water Soluble Phosphorus), with mean values of 323, 61.2, and 3.1 mg/kg, respectively. Concentration of BAP is the highest in surface sediments, implying a great risk of the release of internal phosphorus. Correlation analysis shows that NH₄Cl-P and BD-P may be important source of bioavailable phosphorus in sediments. The results can provide critical information on release control of internal phosphorus in Lake Hongfeng.

Key words: sediment; phosphorus; bioavailability; Lake Hongfeng