

瓦埠湖沉积物中氮与磷赋存形态分析

潘成荣^{1,2}, 李 凌¹, 叶琳琳³, 张之源⁴

(1. 河海大学水生态环境模拟中心, 江苏 南京 210098; 2. 安徽省环境科学研究院, 安徽 合肥 230061;
3. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 4. 安徽省环境保护局, 安徽 合肥 230061)

摘要 利用连续提取法研究了瓦埠湖沉积物中磷的赋存形态和氮的组成特征。结果显示:瓦埠湖沉积物中总磷含量为 293~874 mg/kg, 平均为 470 mg/kg, 总磷主要由无机磷组成;在沉积物的提取磷中铁结合态磷为主要赋存形态, 铁磷、钙磷、铝磷的相对百分含量指示出该湖泊的磷源自污染较少的区域。瓦埠湖沉积物中总氮的含量为 208~464 mg/kg, 平均为 265 mg/kg, 氮的主要组成为有机氮, 有机氮、有机指数等显示该湖泊属于清洁类型, 未遭受污染。瓦埠湖流域的社会与自然状况的调查结果、湖泊底泥的有机碳氮比等均表明湖泊营养物质来自面源, 各指标含量在空间分布的特点与相关性的差异, 说明了物质沉积存在重力分离与水动力作用的过程。

关键词 瓦埠湖; 沉积物; 氮; 磷; 赋存形态

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)04-0010-05

Existing forms of phosphorus and nitrogen in sediments of Wabuhu Lake

PAN Cheng-rong^{1,2}, LI Ling¹, YE Lin-lin³, ZHANG Zhi-yuan⁴

(1. Center for Eco-environmental Modeling, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Anhui Institute of Environmental Science, Hefei 230061, China; 3. School of Resources and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 4. Environmental Protection Bureau in Anhui Province, Hefei 230061, China)

Abstract The existing forms of phosphorus and nitrogen in sediments of Wabuhu Lake were investigated by sequential extraction method. The concentrations of total phosphorus (TP) in sediment ranged from 293 to 874 mg/kg, with the average value of 470 mg/kg, composed mainly of inorganic phosphorus, and the Fe-bound P was the main existing form of inorganic phosphorus. The relative percentage of Fe-P, Ca-P, Al-P indicates that the phosphorus originated from less polluted region. The concentrations of total nitrogen (TN) in sediment ranged from 208 to 464 mg/kg, with the average value of 265 mg/kg, and TN was composed mainly of organic nitrogen. The organic nitrogen and organic index show that the Wabuhu Lake is healthy and has not been polluted. The social and natural condition of Wabuhu Basin and the mean TOC/TN ratio of the sediment showed that the nutrients come from non-point sources. The differences of spatial distribution of the indexes and correlation difference show that the function of gravitational separation and hydrodynamics is available in the sedimentation of nutrients.

Key words Wabuhu Lake; sediment; phosphorus; nitrogen; existing form

湖泊富营养化与蓝藻暴发为我国目前湖泊面临的主要环境问题之一^{〔1〕}。有关湖泊富营养化的发生机理、防治措施等开展的研究较多, 而近年来营养物质如磷等在湖泊沉积物中的赋存形态及其地球化学行为, 正逐渐成为研究的重点之一^{〔1-3〕}。研究认为湖

泊沉积物作为流域营养物质的归宿, 在湖泊的生态过程、地球化学循环中, 其不同的赋存形态与含量对湖泊发生富营养化所起的作用也不同。研究湖泊沉积物中营养物质的赋存形态, 利于深入地了解营养物质的循环和埋藏、研究富营养化机理和实际控制等^{〔4-6〕}。

基金项目: 安徽省自然科学基金(01045201), 安徽省优秀青年基金(200137)

作者简介: 潘成荣(1966—), 男, 安徽合肥人, 博士, 高级工程师, 主要从事水环境与水资源利用方向的研究。E-mail: ccrp@sina.com

瓦埠湖是皖境内淮河流域的中型湖泊,湖面狭长,湖泊面积约 160 km²,平均深度 2.3 m,与巢湖构成了拟议中的“引江济淮”(即调长江水入淮河)输水干线的两个重要水体。有关瓦埠湖水体质量、富营养化状态、湖泊底质对富营养化影响等的研究文献较少,仅有文献 [7] 对瓦埠湖浮游藻类的群落结构以及湖泊的富营养化状态有过初步的研究,认为瓦埠湖为中营养型湖泊,而该湖泊沉积物中营养物质氮、磷等赋存形态的研究尚未见报道,且根据安徽省生态环境现状调查项目 [8] 与安徽省地表水环境容量核定项目 [9] 的污染源调查结果,认为瓦埠湖的营养物质应主要由地表径流携带入湖,其沉积物也应为较典型的面源物质在湖泊中沉淀。因此,本文研究该湖泊的沉积物中氮、磷等营养物质的含量与赋存状态,对于了解营养源为非点源的湖泊沉积物地球化学特征,以及研究淮河流域的湖泊内源营养物质的动力学作用特征等均具有重要的意义。

1 材料与方法

2005 年 1 月,根据湖泊形态和水系组成,分别在瓦埠湖南、北半湖布设 2 条采样线、6 个采样点(图 1)利用蚌式采样器采集了湖区 6 个采样点底泥样品。采回的底泥样品的风干、杂质的去除、磨碎过筛以及保存,按照文献 [10] 中方法逐步实施。风干样品含水量与 pH 值测定的方法参照文献 [10] 中方法进行;用凯氏法测定样品中总氮的含量 [10] 中方法;用硫酸-高氯酸消化法消解、钼锑抗比色法测定样品中总磷的含量 [10] 中方法;用重铬酸钾-硫酸氧化有机碳并用硫酸亚铁标准溶液滴定的方法测定样品的有机质含量 [11];所有测试工作均由安徽省污水处理重点实验室完成,测定的结果示见表 1。

表 1 采样点沉积物的基本理化指标

样品序号	$u(\text{TP}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$u(\text{TN}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	pH 值	$u(\text{有机质}) / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	303	221	6.3	12310
2	526	268	6.6	14730
3	409	216	6.2	15650
4	412	208	6.4	13480
5	874	464	6.4	14450
6	293	215	6.5	8610

沉积物中磷赋存形态的分布采用文献 [12] 的连续提取方法进行研究,实验样品量取风干制备好的样品 0.3 g。为确保每个步骤的提取效率与效果,每次的提取均多次重复,并用去离子水漂洗。在每次提取后,分离固、液相,测定上清液中的磷含量,残渣再次提取或进入连续提取的下个提取步骤。用钼锑抗分光光度法测定提取液中磷的浓度。各形态磷含

量及百分率的测定结果见表 2、图 2。

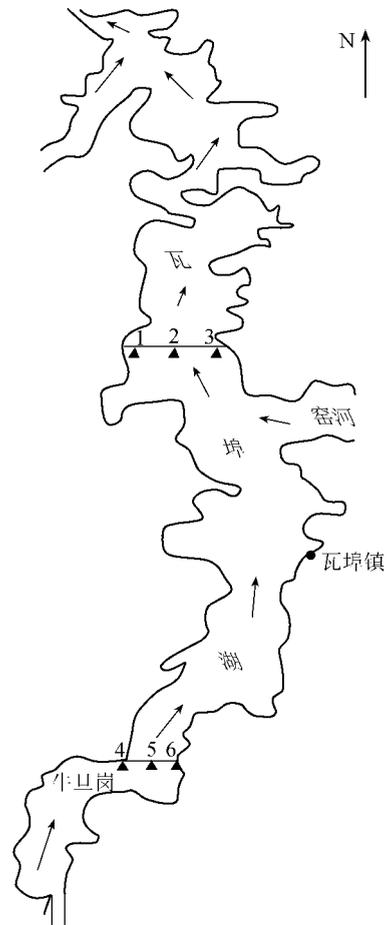


图 1 瓦埠湖湖区沉积物取样点示意图

表 2 瓦埠湖沉积物中各形态磷的含量比较 mg/kg

样品序号	易溶性磷*	铝磷	铁磷	闭蓄态磷	自生钙磷	原生磷	有机磷	总提取磷
1	3.83	15.17	83.00	6.66	56.33	34.33	55.33	254.65
2	6.50	26.33	144.00	11.16	98.83	57.11	101.55	445.48
3	5.16	20.50	111.67	8.83	76.00	46.13	77.70	345.99
4	5.00	20.51	111.67	8.83	76.66	46.67	77.50	346.83
5	11.00	44.37	241.18	19.00	163.66	100.33	163.33	742.87
6	3.67	14.67	80.16	6.33	54.50	33.07	53.33	245.73

* 易交换态和弱吸附态磷以及磷酸二钙、磷酸八钙这里简称为易溶性磷。

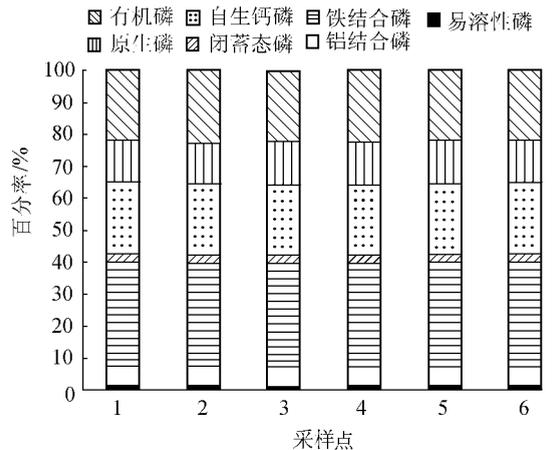


图 2 沉积物磷形态的百分率

样品中的氨氮测定参照文献 [10] 中方法进行, 提取出吸附在样品上的 NH_4^+ 及水溶性 NH_4^+ , 有机氮含量取总氮与氨氮含量的差值。测定结果列于表 3 中。

表 3 瓦埠湖沉积物中各形态氮的含量比较 mg/kg

样品序号	氨氮	有机氮	样品序号	氨氮	有机氮
1	12.68	208.84	4	12.54	195.61
2	17.02	251.28	5	32.25	432.53
3	12.94	201.24	6	11.77	202.82

为了减少实验的系统误差, 保证实验数据的可靠性和可比性, 对每个样品做 2 个平行提取, 数据用均值表示, 并尽可能对同一种样品同时测定。

2 结果与讨论

2.1 总磷、总氮、有机质

瓦埠湖沉积物中总磷、总氮与有机质的含量区间分别为 293 ~ 874 mg/kg、208 ~ 464 mg/kg、8 610 ~ 15 650 mg/kg, 平均含量分别为 470 mg/kg、265 mg/kg、13 205 mg/kg, 各指标均低于太湖表层沉积物中的含量^[13]。比较瓦埠湖南、北半湖营养元素含量, 可以看出南半湖的总磷、总氮平均含量分别为 526 mg/kg、296 mg/kg, 比北半湖磷、氮总量高出 27%、26%, 但南半湖有机质的平均含量比北半湖约低 22%。计算瓦埠湖沉积物中总磷、总氮与有机质三者间的相互关系, 得到三者之间的相关系数分别为: $R_{\text{OM-TP}} = 0.51$ 、 $R_{\text{OM-TN}} = 0.31$ 、 $R_{\text{TP-TN}} = 0.96$, 说明总磷与总氮间显著相关, 而有机质与总磷、总氮两指标间仅具有一定的正相关关系。沉积物中有机碳与总氮的比值对物质来源具有指示意义, 通常高的比值(如大于 20)常表示有机质来源于地表径流携带的陆源植物残体^[14-16], 瓦埠湖南、北半湖的有机碳氮比分别在 31.9 ~ 42.0、18.1 ~ 37.6 之间, 平均值分别为 35.4、26.3, 表明了瓦埠湖的有机质主要源自流域的地表径流所携带的有机质, 这与瓦埠湖流域的土地利用主要为农业用地、入湖污染物主要源自农村的生产与生活等活动是一致的, 即入湖的污染物以面源为主要组成。可见总磷、总氮、有机质含量在南、北半湖分布的特点, 以及各指标间相关性的差异等, 应与湖泊的水动力、物质沉降的重力分离等作用有关。

2.2 沉积物中各形态磷

沉积物中的磷以无机磷及有机磷两大类形式存在, 其中无机磷存在的形式可进一步分为易溶性和弱吸附性磷(易溶性磷)、铝结合磷(铝磷)、铁结合磷(铁磷)、闭蓄态磷、自生和生物磷灰石碳酸钙结合磷(自生钙磷)、碎屑磷灰石(原生磷)及其他无机磷。由表 2 可知瓦埠湖沉积物各赋存形态磷的总提取量在

245.73 ~ 742.87 mg/kg 之间, 平均为 396.93 mg/kg, 其中北半湖沉积物总提取磷平均含量为 348.71 mg/kg, 南半湖平均含量为 445.1 mg/kg。在提取的各形态磷中, 无机磷所占的比例在 78% 左右。由图 2 可以看出, 瓦埠湖沉积物中各形态磷分布南、北半湖基本相同, 仅自生钙磷与有机磷所占的百分比在各样点中仅稍有差别, 因此各形态磷含量分布由高至低为: 铁磷—有机磷—自生钙磷—原生磷—铝磷—闭蓄态磷—易溶性磷。

2.2.1 有机磷

由表 2 可知瓦埠湖沉积物中有机磷含量在 53.33 ~ 163.33 mg/kg 之间, 其中最高含量出现在南半湖, 北半湖的有机磷平均含量略低于南半湖。湖泊沉积物中有机磷占总磷的百分比约为 18.75%, 不为磷的主要赋存形态。分析沉积物中有机磷与有机质、总磷之间的相关性, 得到的相关系数分别为: $R_{\text{OP-OM}} = 0.54$ 、 $R_{\text{OP-TP}} = 0.999$, 表明有机磷与有机质之间呈较好的正相关性, 而与总磷表现出极显著相关。一般而言, 湖泊沉积物中的有机磷主要来自流域土壤有机质、水生生物的代谢产物和死亡残体、未及矿化降解的有机污染物等, 瓦埠湖沉积物中有机磷与有机质、总磷的相关性表明了有机磷与总磷相同来源完全, 且在沉积过程中与有机质有一定程度的分离。

2.2.2 无机磷

无机磷主要指沉积过程中吸附在沉积物上的溶解态磷酸盐和与水体中的铁、钙、铝等金属离子结合而以不同形态存在的磷, 有机磷也可在微生物和矿化作用下转化为无机磷。瓦埠湖沉积物中无机磷的主要赋存形态由表 2 列出, 无机磷的含量占沉积物中总磷含量的 65% 以上, 相关性分析无机磷与总磷的相关系数约为 1, 两者极显著相关。

2.2.2.1 易溶性磷

易溶性磷主要指吸附在沉积物中的氧化物、氢氧化物以及黏土矿物颗粒表面的磷, 瓦埠湖沉积物中易溶性磷的含量在 3.67 ~ 11 mg/kg 之间, 平均含量为总磷含量的 1.25%。易溶性磷含量虽然占总磷的很小比例, 但这部分磷容易释放到水体中而直接被水生生物利用, 对水体的营养状况有一定的影响。

2.2.2.2 铁磷、钙磷、铝磷

由表 2、图 2 可知, 铁结合态磷的含量变化在 80 ~ 240 mg/kg 之间, 最高含量出现在南半湖, 铁磷平均含量约为总磷的 27.39%, 约为磷总提取量的 32.40%, 钙磷与铝磷的平均含量分别为 87.66 mg/kg、23.59 mg/kg, 分别占总磷含量的 18.65%、5.02%, 约为磷总提取量的 22.09%、5.94%, 铁磷、钙磷与铝磷

含量之和约占总磷的 51.08%。

沉积物中不同赋存形态磷的分布取决于金属离子如 Fe^{2+} (Fe^{3+})、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 在水体中的含量。有资料显示^[17],在对现代河流沉积物的研究中,铁磷、钙磷和铝磷约占总磷的 50%,含量由大至小的顺序为铁磷、钙磷、铝磷。瓦埠湖为河流型湖泊,其沉积物中磷的形态分布以及含量特征与此完全相符合。

沉积物中铁磷、钙磷与铝磷的含量对磷的来源有指示作用,磷的来源不同,则三者间的相对百分含量也不同。图 3^[17]给出了不同来源的磷在河流沉积物中三者含量分布,其中 I 区为河流遭受来自工业和民用磷污染而所处的区域,II 区、III 区为河流纳污较少所处的区域。计算瓦埠湖沉积物提取磷中三者的相对百分比例为 $Fe-P:Ca-P:Al-P = 53.61:36.55:9.83$,投点于图 3 中,该点落入 II 区,表明了该湖泊沉积物中磷的来源不为工业或者其他点污染源,而应为正常的地表径流携带入湖的农村面源。另外瓦埠湖的钙磷与铁磷含量之和的平均值与沉积物总磷平均值的比值约为 0.46,也可为磷来源于农村面源的指标之一。

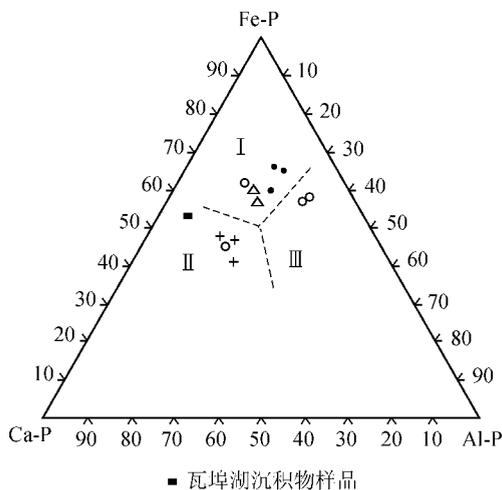


图 3 河流沉积物中 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 平均相对百分浓度三角相图

2.2.2.3 其他形态的磷

瓦埠湖沉积物提取磷中的原生磷与闭蓄态磷的平均含量分别为 52.94 mg/kg、10.14 mg/kg,约占总磷含量的 11.28%、2.16%。闭蓄态磷是指 Fe_2O_3 胶膜所包蔽的还原性磷酸铁以及磷酸铝,原生磷是指原生碎屑磷灰石和其他无机磷,其中碎屑磷灰石为主要组成,这两种形式的磷能长时间存在而很难释放进入自然水体中。瓦埠湖沉积物中闭蓄态磷与原生磷约占总磷含量的 13.44%,对无机磷的整体地球化学行为应不产生影响。

2.3 沉积物中的各形态的氮

湖泊底泥中总氮与各形态氮的含量受控于进入

湖泊的总量、湖泊内部的物理化学条件、水文特征等,有机氮通常为湖泊底泥中氮的主要存在形态。在沉积物—水界面上氮的地球化学行为表现为 $NO_3^- -N$ 由上层水体向底泥扩散,而底泥向上层水体扩散的主要是有机氮与 $NH_4^+ -N$ ^[18]。底泥中的氮氮主要来自有机氮的矿化作用,或者在厌氧环境下有机氮在细菌的参与下转化为氨态氮^[19]。氨氮可为水生生物的直接氮源。由表 3 可知,瓦埠湖沉积物中有机氮、氨氮的平均含量分别为 248.72 mg/kg、16.53 mg/kg,其中有机氮的含量约为总氮的 94%。为对比巢湖底泥中氮的赋存特征,本文在同一实验条件下,测得巢湖东、西半湖湖心底泥总氮与氨氮的平均含量为 563 mg/kg、27.2 mg/kg,则有机氮含量为 535.8 mg/kg。与其相比,瓦埠湖有机氮与氨氮约为巢湖平均含量的 0.46、0.61,可见瓦埠湖为水体水生生物提供可吸收氮的能力要远低于巢湖。

分析瓦埠湖沉积物中有机氮与有机磷的相关性,其相关系数约为 0.95,极显著相关,表明了有机氮与有机磷的来源同一性。

有机氮含量、有机指数通常用来指示湖泊表层沉积物是否遭受氮污染,文献^[13]给出了相关的计算公式与判别依据。根据瓦埠湖沉积物中有机质、有机氮的含量,参照文献^[13]的计算公式与划分标准,得到该湖泊的有机指数为 0.019,为清洁类型,属于 I 级标准,湖泊有机氮的平均含量为 0.025%,亦为清洁类型,属于 I 级标准。由此可见,瓦埠湖属于未遭受污染的湖泊,与瓦埠湖多年水质监测结果相一致。按照 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[20]瓦埠湖常年满足 II 类标准。

3 结论

a. 瓦埠湖底泥总磷平均含量为 470 mg/kg,沉积物中总提取磷的平均含量为 396.93 mg/kg,约为总磷含量的 84%;瓦埠湖底泥中内源磷主要为无机磷,其中铁结合态磷为无机磷的主要赋存形态,提取磷的赋存形态分布为:铁磷—有机磷—自生钙磷—原生磷—铝磷—闭蓄态磷—易溶性磷。

b. 瓦埠湖底泥中总氮的平均含量为 265 mg/kg,有机氮含量约为总氮的 94%。有机氮的含量与有机指数等指标表明瓦埠湖基本没有遭受污染,湖泊为清洁类型,属于 I 级标准。

c. 瓦埠湖沉积物中铁磷、钙磷、铝磷的相对含量以及占有总磷的比例指示出瓦埠湖沉积物中磷应为正常的地表径流携带入湖,计算的沉积物有机碳氮比值也表明了有机质的陆源特征;总磷、总氮、有机质含量在瓦埠湖南、北半湖分布的特点,以及各指

标间相关性的差异,说明物质的沉积经历了重力分离、水动力作用等过程。

参考文献:

- [1] 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,2004,24(3):381-388.
- [2] 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.
- [3] 李军,刘丛强,王仕禄,等.太湖五里湖表层沉积物中不同形态磷的分布特征[J].矿物学报,2004,24(4):405-410.
- [4] 吴丰昌,白占国,万国江,等.贵州百花湖沉积物中磷的再迁移作用[J].环境科学进展,1996,8(3):58-61.
- [5] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J].Limnol Oceanograph,1992,37(7):1460-1482.
- [6] RUTTENBERG K C. Proxy paradox for P-Prediction [J]. Nature,1994,372:224-225
- [7] 潘成荣,姚凤云,汪新民.“引江济淮”输水干线浮游藻类与水体质量研究[J].合肥工业大学学报,2003,26(4):520-524.
- [8] 安徽省生态环境现状调查项目组.安徽省生态环境现状调查[R].合肥:安徽省环境保护局,2002.
- [9] 安徽省地表水环境容量核定项目组.安徽省地表水环境

容量核定[R].合肥:安徽省环境保护局,2005.

- [10] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范[M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [11] GB9834-88 土壤有机质测定法[S].
- [12] 李悦,乌大年,薛永顺.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.
- [13] 隋桂荣.太湖表层沉积物中OM、TN、TP的现状与评价[J].湖泊科学,1996,8(4):319-324.
- [14] 陈敬安,万国江.云南程海现代沉积物物理环境纪录研究[J].矿物学报,2000,20(2):112-116
- [15] 姚书春,李世杰.巢湖富营养化过程的沉积纪录[J].沉积学报,2004,22(2):343-347
- [16] 孙惠民,何江,吕昌伟,等.乌梁素海沉积物中有机质和全氮含量分布特征[J].应用生态学报,2006,17(4):620-624
- [17] 翁焕新.河流和海陆交汇带现代沉积磷的环境地球化学[J].地球化学,1995,24(S):119-125.
- [18] 黄丽娟,常学秀,刘洁,等.滇池水-沉积物界面氮分布特点及其对控制蓝藻水华的意义[J].云南大学学报,2005,27(3):256-260.
- [19] 李宁波,李原.洱海表层沉积物营养盐的含量分布和环境意义[J].云南环境科学,2001,20(1):26-27.
- [20] GB3838-2002 地表水环境质量标准[S].

(收稿日期:2006-06-28 编辑:徐娟)

(上接第9页)

- [21] 周维博.人工神经网络理论在井渠结合灌区地下水动态预报中的应用[J].西北水资源与水工程,2003,14(2):5-9.
- [22] LELKOFF L J, GORELICK S M. Simulating physical processes and economic behavior in saline, irrigated agriculture: model development [J]. Water Resour Res, 1990, 26(7):1359-1369.
- [23] HALLAJI K, YAZICIGIL H. Optimal management of a coastal aquifer in southern Turkey [J]. J Water Resour Plng and Mgmt, 1996, 122(4):233-244.
- [24] NOBI N, GUPTA A D. Simulation of Regional Flow and Salinity Intrusion in an Integrated Stream-Aquifer System in Coastal Region: Southwest Region of Bangladesh [J]. Ground Water, 1997, 35(5):786-796.
- [25] PAMELA G E. Management Model for Conjunctive Use of Coastal Surface Water and Ground Water [J]. J Water Resour Plng and Mgmt, 1998, 124(3):129-139.
- [26] HAKAN B, MIGUEL A M. Joint management of surface and ground water supplies [J]. Ground Water, 1999, 37(2):214-221.

(收稿日期:2006-09-08 编辑:傅伟群)

·简讯·

以大型海藻为填充的 养殖污水净化装置研制成功

由中国科学院海洋研究所研究员李大鹏完成的以大型海藻为填充的养殖污水净化装置于2007年6月13日获国家发明专利授权。

根据大型海藻的生物学特性,该装置以实用化和半自动化连续运转为目标,具有光、温、营养盐、气体交换等培养条件的调节控制系统,能进行半连续或连续培养并具有较高的光能利用率。

该发明有如下优点:①筛选了适合作为填充的大型藻类(龙须菜、孔石莼、裙带菜),并设计制造了适合于养殖污水净化和大型藻高密度培养的光生物反应器。②管路上安装有制冷泵、水泵,制冷泵用于制冷海水,调节水温。可以在总出水管处取样分析水质,不达标污水随即流入进水管。动力水泵把水从底部提升到顶部,重复循环。③设有空气泵,可以给海水充气。

(本刊编辑部供稿)