

石臼湖沉积物磷形态特征及分布规律

黄睿¹, 段晓雪^{1,2}, 董阿忠¹, 胡晓东¹, 袁和忠³, 张涵¹

(1. 江苏省水利科学研究院, 江苏南京 210017; 2. 河海大学, 江苏南京 210098;
3. 南京信息工程大学, 江苏南京 210044)

摘要:为研究石臼湖沉积物中磷元素的形态及分布特征,联合Hedley、SMT提取法与多元统计分析,对石臼湖沉积物及流域内不同类型土壤的形态磷进行测定和对比分析。结果表明:不同类型的沉积物/土壤中,磷以无机磷形态为主,其中Ca-P占比最高,Fe-P和NaHCO₃-P次之,H₂O-P占比最低;形态磷的含量总体呈现出河口沉积物>湖泊沉积物>农业土壤的特征。研究结果揭示了石臼湖沉积物中形态磷与流域内不同类型土壤之间的潜在联系,表明了流域内面源污染是石臼湖沉积物磷负荷的主要贡献来源。

关键词:沉积物; 农业土壤; 磷形态; 生物有效磷; 分布特征; 石臼湖

中图分类号:X524 文献标识码:A 文章编号:1007-7839(2025)02-0001-0005

Morphological characteristics and distribution of phosphorus in sediments of Shijiu Lake

HUANG Rui¹, DUAN Xiaoxue^{1,2}, DONG Azhong¹, HU Xiaodong¹,
YUAN Hezhong³, ZHANG Han¹,

(1. Jiangsu Hydraulic Research Institute, Nanjing 210017, China; 2. HoHai University, Nanjing 210098, China;
3. Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In order to study the forms and distribution characteristics of phosphorus in the sediments of Shijiu Lake, the Hedley and SMT extraction methods were combined with multivariate statistical analysis to determine and conduct a comparative analysis of the forms of phosphorus in the sediments of Shijiu Lake and different types of soils within the watershed. The results showed that in different types of sediments/soils, phosphorus is mainly in the form of inorganic phosphorus, with Ca-P accounting for the highest proportion, followed by Fe-P and NaHCO₃-P, and H₂O-P accounting for the lowest proportion; The overall content of phosphorus forms shows the characteristics of estuarine sediments>lake sediments>agricultural soils. The research results reveal the potential relationship between the form of phosphorus in the sediment of Shijiu Lake and different types of soil in the watershed, indicating that non-point source pollution in the watershed is the main contributor to the phosphorus load of Shijiu Lake sediment.

Key words: sediment; agricultural soil; phosphorus forms; bioavailable phosphorus; distribution; Shijiu Lake

1 概述

磷(P)元素对湖泊生态系统的富营养化贡献相对重要,内源P的积累与释放会进一步促进水体富营养化。现有研究证实,我国湖泊沉积物P的内源

释放尤其突出^[1-2]。沉积物内源P的释放除了受溶解氧、pH值、温度、微生物作用以及水土界面P的浓度梯度和扰动影响之外,还与P的赋存形态有关,不同形态P释放机制不同,而沉积物P赋存形态及其分布又影响其生物活性及在水环境中的迁移转化

收稿日期: 2024-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(42207303); 江苏省基础研究计划自然科学基金(BK20220705); 江苏省水利科技项目(2021038)

作者简介: 黄睿(1989—),男,高级工程师,博士,研究方向为生态水文学。E-mail: 652658680@qq.com

状况。因此,研究沉积物中P的赋存特征是研究沉积物P释放机制的基础,对湖泊富营养化治理具有重要意义。

石臼湖地处江苏安徽两省交界,是长江下游唯一直接通长江的湖泊^[3]。受长江高、低水位的影响,石臼湖在冬春和汛期之间,年水位差变幅极大。长江高水位顶托或江水倒灌时,出水不畅,水位猛涨缓落;长江水位低落时,湖水水位随之大幅下降。悬殊的水位造就了石臼湖独特的水文地理特征,也塑造了石臼湖特殊的生态环境,孕育了丰富的生物资源。长期以来的,人类活动对石臼湖生态环境的影响巨大。流域内化工、纺织、服装、冶金、机械、电子、电器等行业的大量废水排放,导致石臼湖呈富营养化状态。王芳等^[4]研究发现,农业面源污染和水产养殖是石臼湖污染物的主要来源,总磷的外源贡献占比大。但目前尚未有对石臼湖沉积物中P,特别是不同形态P的分布特征及来源的系统研究报道,缺乏对石臼湖的总磷负荷及治理措施的全面认识。

因此,本研究采用分层提取技术,对石臼湖沉积物及流域内典型土壤中的P进行量化对比,揭示P的分布规律,为理解石臼湖中P元素的输入途径与迁移转化提供数据支撑。

2 材料与方法

2.1 样品采集

为分析研究石臼湖沉积物中P含量、形态特征及来源,于2021年7月中旬,分别在农田土壤、河口、池塘和湖体中设置了25个样点,采集了相关土壤与沉积物。样点位置如图1所示。样品先置于保温箱中,并尽快转移到实验室。样品经冻干,玛瑙研钵研磨后均质化,然后通过100目筛进行后续分析。



图1 研究区域和采样地点

2.2 实验方法

为了区分和量化不同P的形态,使用改良的Hedley提取法和SMT提取法对土壤和沉积物样品中的P进行了分步连续提取,分别用20 mL DDI水、0.5 M NaHCO₃ (pH=8.5)、0.1 M NaOH、1 M HCl溶液依次提取0.2 g样品。基于此,获取了极不稳定磷(H₂O-P)、不稳定及弱吸附磷(NaHCO₃-P)、强吸附磷(NaOH-P,即为铁颗粒结合态磷Fe-P)和闭蓄态磷(HCl-P,即为钙颗粒结合态磷Ca-P)等4个独立形态的P,各形态的P分别用上述试剂提取16 h后离心分离。

按照SMT提取法,用1 M HCl提取样品,得总无机磷(Pi)。残渣于450 °C煅烧4 h,再次用1 M HCl提取,用于总有机磷(Po)的测定。最后,另一份样品在450 °C焙烧4 h后,用3.5 M HCl提取,得总磷(TP)。提取时,干燥后的各步所得样品经摇匀,再分步用上述试剂提取16 h,接着在4 500×g离心15 min,将溶液从固体中分离。最后用钼蓝比色法测定上清液中的所有PO₄-P的质量浓度,最后转化为各形态P的质量比。

2.3 统计分析方法

使用基于R语言的vegan和Hmisc扩展包进行各样本组形态P数据的主成分分析、组间差异分析及相关性分析,基于ggpubr和corrplot扩展包进行每个采样区域形态P的小提琴图与相关性分析的热图绘制。其中,组间差异的显著性通过非参的Kruskal-Wallis H检测得出(显著性水平 $P \leq 0.05$),两两组间差异的显著性通过Mann-Whitney U检验得出(显著性水平 $P \leq 0.05$)。

3 结果

3.1 总磷含量特征

从比色法测定结果可以看出,河口沉积物中总磷(TP)质量比均值最高(703.36 mg/kg);湖泊沉积物中TP质量比均值较低,但组内样品的TP质量比差异较大;池塘沉积物中TP质量比均值最低,总体接近土壤中的TP质量比。总无机磷(Pi)质量比呈现出与TP类似的分布规律,即,河口沉积物 > 湖泊沉积物 > 池塘沉积物和农田土壤。但对于总有机磷(Po)来说,不同沉积物环境中的Po差异不大,总体上河口沉积物中Po质量比均值最高,池塘沉积物和农田土壤的较低。尽管如此,基于Kruskal-Wallis H检测(图2)的结果显示,不同沉积物环境之间TP、Pi和Po的差异不显著($P > 0.05$),两两组间的

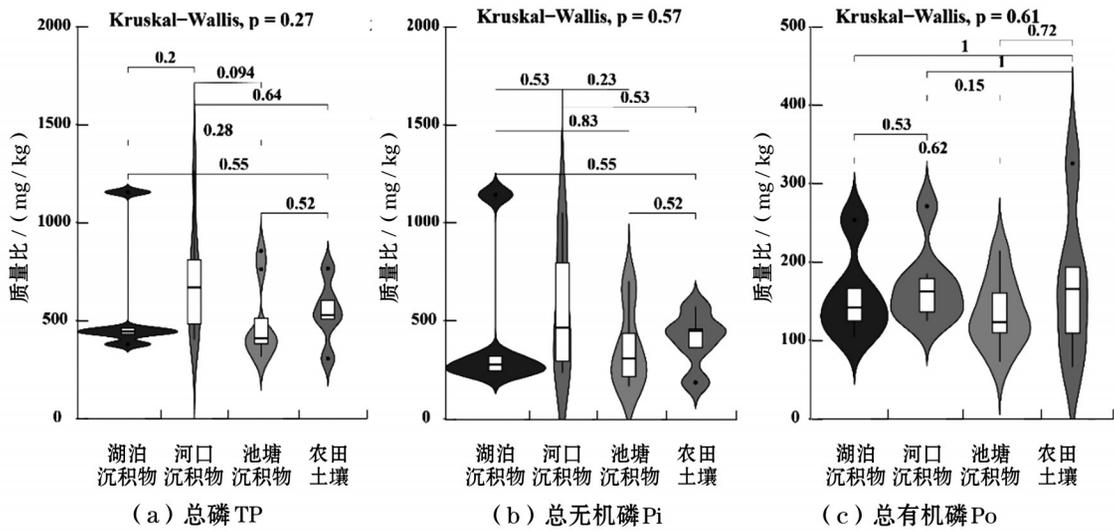


图2 不同沉积物环境中TP、Pi、Po质量比

差异也不显著($P > 0.05$)。

3.2 不同形态P质量比特征

对于不同形态P,其质量比分布特征不同(图3)。总体而言,湖泊和河口沉积物中的Fe-P质量比均值相对较高,变化幅度也较大,其Fe-P质量比显著高于池塘沉积物和农田土壤中的。在4种不同沉积物

之间,Ca-P的质量比普遍高于Fe-P的。其中,河口沉积物的Ca-P质量比均值最大,湖泊沉积物次之,池塘沉积物和土壤样品中的Ca-P质量比较低。而 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 $\text{H}_2\text{O-P}$ 的变化规律相似。湖泊沉积物中 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 $\text{H}_2\text{O-P}$ 的质量比平均值最高,且变化幅度较大;河口沉积物中的 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 $\text{H}_2\text{O-P}$ 质量比均值次之,池塘沉积物和土壤样品的最低。基于Kruskal-Wallis H检测(图2)的结果显示,不同沉积物环境之间各形态P的差异不显著($P > 0.05$),而湖泊沉积物与池塘沉积物之间检测出显著性的Fe-P质量比差异($P < 0.05$)。

进一步比较不同沉积物环境中Fe-P、Ca-P、 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 、 $\text{H}_2\text{O-P}$ 等形态P与TP的占比差异(图4)。不同土地利用类型中各形态P占TP比例表现出总体类似的趋势,即在所有研究土地类型中,Ca-P占TP的比例最大,最高可达50%。Fe-P占TP的比例第二大,在10%~30%之间,其次是 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 $\text{H}_2\text{O-P}$ 。在所有形态P中, $\text{H}_2\text{O-P}$ 所占TP比例最低,平均值小于5%。与TP、Pi相类似,各形态P在不同土地利用类型之间的差异不显著($P > 0.05$),仅观测到湖泊沉积物与池塘沉积物的Fe-P差异显著(Mann-Whitney U test, $P < 0.05$)。

3.2 各形态P主成分分析

为了进一步揭示石臼湖流域不同沉积物环境中各形态P质量比的变化特征,采用主成分分析(PCA)对各形态P及其占比进行了降维分析,结果如图5所示。第一主成分和第二主成分分别解释了各形态P组间总体方差的48.2%和26.5%,累积解释量为74.7%。其中,第一主成分轴上的主要投影向量是TP、Pi、

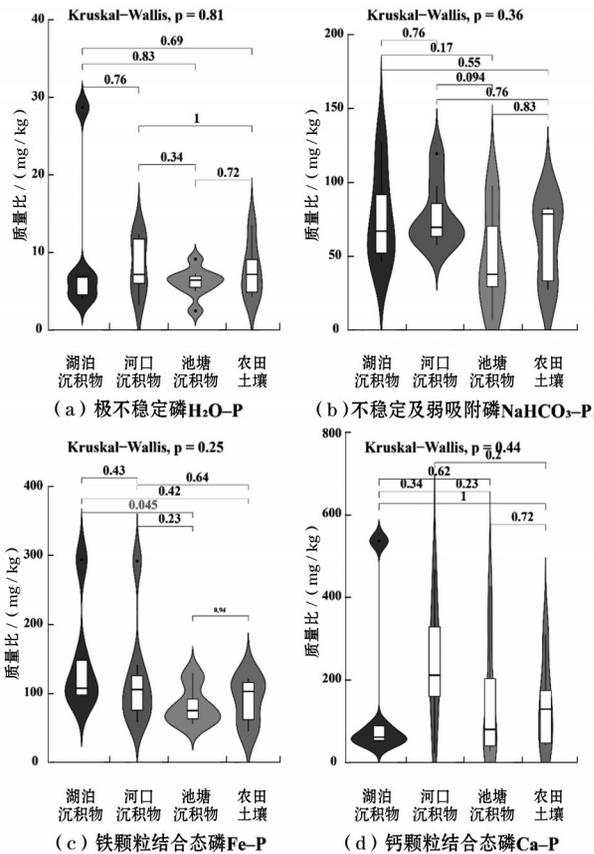


图3 不同沉积物环境中不同形态P的质量比

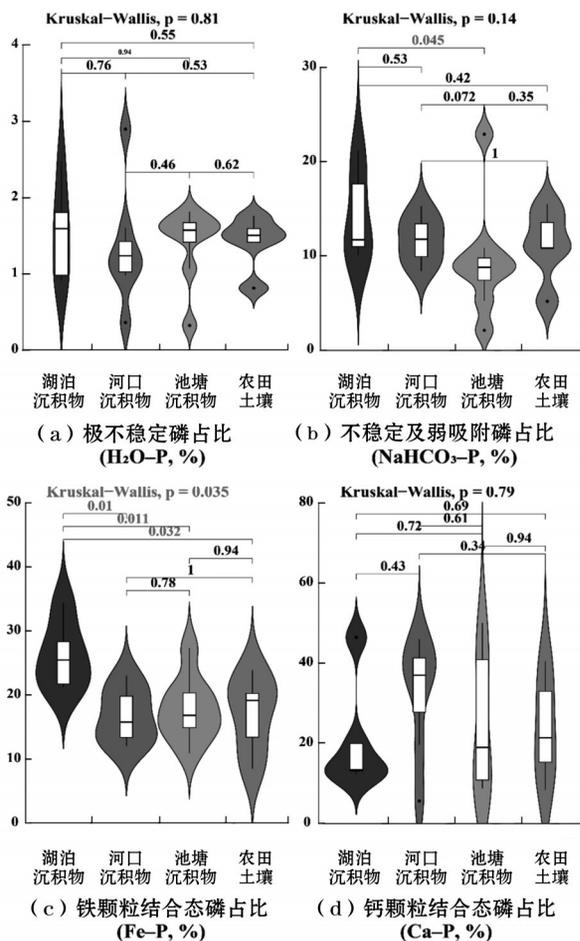


图4 不同沉积物环境中各形态P质量比占TP的比例

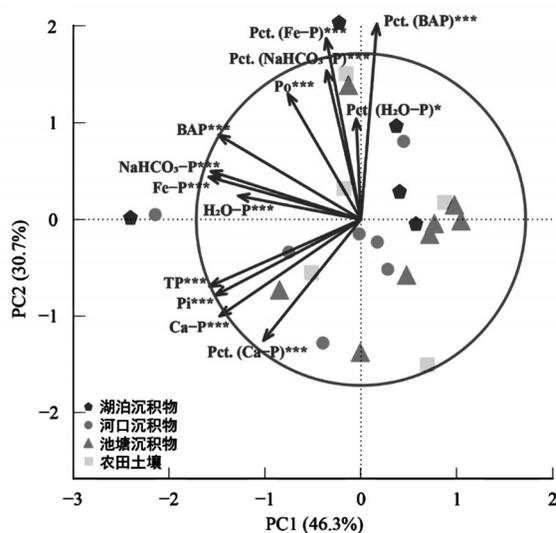


图5 各形态P质量比及其占比的主成分分析

Ca-P等,代表了TP、Pi、Ca-P等形态P的变异特征由第一主成分指征;同时,沿着第一主成分轴,河口沉积物与湖泊、池塘沉积物的样点呈现出分割区分的趋势,表明TP、Pi、Ca-P等形态P总体上在河口沉

积物中质量比更高。与之类似的,第二主成分轴主要综合了Po含量与Fe-P、 $NaHCO_3-P$ 、 H_2O-P 、BAP占比的变异信息,而沿着这一轴,农田土壤与沉积物的样品有区分的趋势,表明了上述形态P在农田土壤中质量比及占比更高的基本特征。

4 讨论

石臼湖流域不同土地利用类型中,不同组分的P形态质量比呈现出不同的值和跨度。本文对石臼湖土壤和不同类型沉积物中TP质量比进行测定,发现空间差异性较大,范围为306.69~1 267.57 mg/kg,以TP含量为评价标准,湖泊、池塘与农田土壤均处于安全水平($\omega(TP) < 600$ mg/kg),而河口区处于中度污染水平($600 < \omega(TP) < 2 000$ mg/kg)。流域内河口沉积物中TP质量比最高,表明石臼湖周边集水口污染排放的河流是外源对沉积物磷元素的重要贡献者。在河口沉积物中也检测到较高的形态P质量比,表明无机形态P在河口富集的特征。所有样品的Pi值和TP的分布规律相似,即在河口沉积物中质量比最高,这与重庆黔江小南海的研究结果相似^[5]。相比之下,Po在农田土壤样品中质量比高,可能是由于农田土壤是Po的集中沉积与富集区域。沉积物中Po来源与水生动植物残体和农业面源污染有关,并且易随沉积物中有机物的分解矿化转化成无机磷向上覆水释放,相关性分析显示石臼湖沉积物中TP与Po相关性较弱,可能与Po为不稳定磷源有关。

我国内源磷主要以无机态存在,无机磷是指吸附在沉积物上的可溶性磷酸盐,以及在沉积过程中与水中的铁、钙、铝等金属离子结合的磷,一般占TP的60%以上。在无机磷中,Ca-P主要指与钙结合的磷,是较稳态磷,主要有生磷灰石、湖泊沉积碳酸钙和生物成因的含磷矿物等有关的形态,因而Ca-P在一些湖泊研究中用来指示流域侵蚀。本研究中,Ca-P的高占比可能与周边高度开发的矿产资源相关。石臼湖流域内,马鞍山当涂县蕴藏了丰富的矿产资源,矿产资源的开发,使得富含Ca-P的土壤颗粒经降雨冲刷至河口中,造成Ca元素和含Ca矿物的富集,而高Ca-P含量又进一步促进了Pi的积累。

铁结合态磷(Fe-P)是指沉积物中以不同形式与铁锰化合的磷,主要来源于工业废水、生活污水、畜禽养殖废水,易受pH和溶解氧的影响而释放到水体中。有机物质的好氧分解导致沉积物间隙水

中溶解氧含量降低,沉积物中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,导致与铁等氧化物结合磷的释放。在流域内所有的土地利用类型中, Fe-P 的质量比和占TP的比例都只是略低于 Ca-P ,这与网湖、大冶湖的结果相似^[6-7]。 Fe-P 是缺氧环境中活性P的重要来源,在河口与湖泊两种沉积物环境中发现的 Fe-P 高质量比值表明入湖河道对湖泊沉积物的潜在贡献^[8]。此外, Fe-P 与 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 、 $\text{H}_2\text{O-P}$ 的显著正相关(Spearman秩相关, $r=0.85$ 、 0.86 , $P<0.01$),进一步说明 Fe-P 与活性磷之间的潜在转换特征。

5 结 论

从空间分布上来看,研究区域TP与 P_i 的分布规律相似,均是河口沉积物>湖泊沉积物>池塘沉积物、农田土壤, P_o 的分布规律为农田土壤>河口沉积物>湖泊沉积物>池塘沉积物,暗示入湖河道与农业开发对石臼湖沉积物磷源的贡献。

不同沉积物环境中 P_i 主要以 Ca-P 和 Fe-P 为主,表明流域内矿产资源开发带来的石臼湖 P_i 的高含量积累。 Fe-P 与 $\text{H}_2\text{O-P}$ 空间分布为:湖泊沉积物>河口沉积物>农田土壤>池塘沉积物, Ca-P 的空间分布为:河口沉积物>湖泊沉积物>池塘沉积物>农田土壤, $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 的空间分布为:河口沉积物>湖泊沉积物>农田土壤>池塘沉积物。总体上,各形态P在不同沉积物环境之间的差异,表明农业面源

污染向石臼湖输送磷的特征。

参考文献:

- [1] 刘哲哲,倪兆奎,刘思儒,等. 湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险[J]. 环境科学,2022,43(6):3058-3065.
- [2] 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.
- [3] 李志清,吴苏舒,诸晓华,等. 石臼湖表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价[J]. 水资源保护,2020,36(2):73-78.
- [4] 王芳,张琳,俞欣,等. 石臼湖流域(南京片)污染物的排放特征及控制对策[J]. 安徽农学通报,2016,22(24):83-85.
- [5] 杨巧,伍诗宇,何立平,等. 重庆小南海表层沉积物磷形态分布特征及影响因素[J]. 环境污染与防治,2023,45(10):1402-1408.
- [6] 邱子健,张瑞琦,刘倩,等. 网湖表层沉积物磷的赋存形态及污染评价[J]. 湖北理工学院学报,2022,38(6):24-29,67.
- [7] 刘欣月,李海波,刘胜山,等. 大冶湖沉积物氮磷形态分布特征及生态风险评价[J]. 环境科学学报,2024,44(6):161-173.
- [8] 李勇,单雅洁,程浩,等. 城市重污染河流沉积物营养盐和重金属分布及潜在生态风险[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(3):31-38.