

杭州西湖底泥磷分级分布^{*}

徐 骏

(杭州市西湖水域管理处, 杭州 310002)

提 要 采用磷分级分离法对在杭州西湖采集的柱状泥样进行了磷分级提取. 结果发现: HCl-rP 即钙矿磷占据了西湖底泥总磷含量的 30% - 70%, 其余依次为 NaOH-rP (16% - 40%) 和 NH₄Cl-rP (0.6% - 10%); 活性磷由 NaOH-rP 和 NH₄Cl-rP 构成, 占总沉积磷的 20% - 40%. 各磷分级组分和活性磷的垂直分布与总磷基本一致, 含量随泥层深度的降低逐级增加, 在 10 - 30cm 处形成峰值, 但表层的蓄积量又出现逐层下降的趋势.

关键词 杭州西湖 底泥 磷分级

分类号 P343.3

磷在内陆水体的营养元素循环中地位极其重要, 对绝大多数地处亚热带、温带的湖泊而言, 磷是影响湖泊初级生产力的最主要因素. 在浅水湖泊的磷总量平衡中, 底泥磷占据了相当大的比例, 可构成整个内负荷的 60% - 80%^[1]. 底泥通过滞留水体中的磷或自身释磷的不同趋向, 来影响湖泊的营养程度和生产力^[2]. 当长期受制于巨大负荷的富营养湖泊在外源营养物质被突然削减后, 底泥需要同样长的时间来做出响应, 从而延滞了湖泊水质的恢复过程^[3].

底泥释磷形成内负荷须包含几乎同时发生的两个过程: 磷溶解进入间隙水; 通过扩散、风力和船只搅动、底栖动物扰动及气体对流等物理作用形成泥水的界面交换, 溶解态的磷被迁移进入水体. 磷的溶解受到一系列环境条件的制约, 其中氧化还原电位、pH、温度是最重要的影响因素. 在相同的外部条件下, 不同性状底泥的释磷机制存在着显著的差别, 这种差异性归因于底泥不同的磷饱和度和磷组分的构成^[3].

Chang & Jackson 首次采用磷分级提取法 (Phosphorus Fractionation) 来区分磷的不同组分后, 近几十年来, 该方法不断被修正和改进^[4-9]. 其中, Hietjes & Lijklema 提出的分级提取法^[6] (下简称 H-L 法) 强调了底泥的物理化学特性对泥-水界面磷交换过程的重要意义, 以及环境因素如 pH、温度、氧化还原电位和离子强度对磷转换过程的影响.

本文采用 H-L 法对西湖底泥的磷进行分级提取, 通过了解底泥磷各组分分层积累情况; 探讨西湖底泥的富营养性状、饱和度和释磷潜力; 并初步解释底泥的沉积与沉积环境即流域外负荷和水体生态系统变迁的相关性.

1 研究对象与方法

1.1 研究对象

杭州西湖 (120°10'E, 30°15'N) 是典型的城市化浅水湖泊 (图 1). 水域面积 5.64km², 流域面积 26.86km², 平均水深约 1.65m, 最大水深 4.80m. 据 1997 年实测资料, 西湖水体透明度仅

* 杭州市园林文物局资助. 收稿日期: 2000-05-15; 收到修改稿日期: 2001-03-26. 徐 骏, 男, 1965 年生, 工程师.

51cm,总氮含量为 0.50mg/L,总磷含量为 0.06mg/L,其中可溶性磷 0.01mg/L.

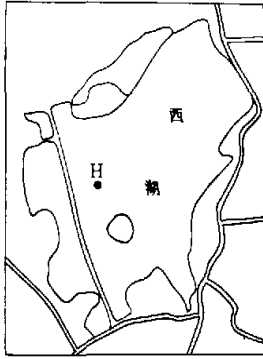


图 1 西湖及采样点位置(H)
Fig.1 West Lake and Sampling
Station(H) 1:80000

1.2 材料与方法

1.2.1 方案设计 H-L 法分别用 $2 \times 1\text{mol/L}$ NH_4Cl , 0.1mol/L NaOH 和 0.5mol/L HCl 对泥样进行化学提取,将底泥磷区分为松散吸附磷($\text{NH}_4\text{Cl-rP}$)、铁磷和铝磷(NaOH-rP)、钙矿磷(HCl-rP)及残留磷(Residual-P)四部分^[6].其中 H-L 法中的残留磷通过泥样的总磷减去其它 3 种组分的磷含量间接测得,本课题则修正为采用灼烧法^[10]直接分析 4 次提取后剩余泥样的含磷量.

1.2.2 泥样采集、分离与储藏 1998 年 10 月 19 日,用柱状泥样采集器(长 100cm、内径 6cm)在西湖取点(点 H,图 1)采样,密封后运至实验室,在 15°C 下储存.次日,移去上覆水后将泥样分割为 24 层.其中,表层(0-5cm 层)每 1cm 分层,中层(5-25cm 层)每 2cm 分层,底层(25-70cm 层)每 5cm 分层.分离时用活塞自下而上将泥柱推出,用金属固定圈和插片将泥

柱按所要求的厚度准确分层和分割.

1.3 泥样的理化分析

每层约称取 10g 左右泥样于坩埚内, $102-104^\circ\text{C}$ 下在烘箱内恒温加热 24h,测定含固率;将上述烘干称重后的泥样置于电阻炉内,在 550°C 下恒温加热 2h,冷却后称重,测定泥样的有机质含量.

1.4 磷分级组成测定

泥样每层各称取 1g 左右于 50mL 离心管中,加入 20mL 的 1mol/L NH_4Cl 提取液,充氮密封;放置 2h(提取过程中须不断震荡,使泥样与提取液充分混合);然后离心分离 30min(3000 转/min).用移液管吸取上清液后,剩余泥样继续按操作步骤分别用 NH_4Cl 、 NaOH 、 HCl 提取液提取.上清液经 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜过滤,其中在 NaOH 和 HCl 提取后,滤液须分别用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH 值至中性.滤液适度稀释后用钼锑抗比色法^[11]测定正磷酸盐含量.在完成上述 4 次提取步骤后,剩余泥样用灼烧法测定总磷含量.所有操作均在 20°C 恒温下进行.

泥样残留磷的测定(灼烧法):将四次提取后的剩余泥样洗入坩埚,烘干后在 550°C 下恒温加热 1h;冷却后用 25mL 1mol/L HCl 洗入 100mL 锥形瓶中,煮沸 15min;然后用去离子水稀释并定容至 50mL 于比色管中,按钼锑抗比色法测定正磷酸盐含量.

泥样的总磷含量为四次化学提取含磷量的总和再加上残留泥样的总磷含量而得.以上所测数据除含固率外,均以干物质为基准表达.

2 结果与讨论

2.1 底泥的理化性状

上层(0-25cm)泥样呈灰至灰褐色,泥质松软、均匀,不含植物根、叶残骸;中层(25-50cm)呈灰褐色,泥质粘度增加,出现少量植物根、茎、叶残体;底层(50-70cm)淤泥呈黑褐色,为粉砂质粘土,植物根、叶残体含量明显增加,其中 50-55cm 层出现大量大型水生植物残骸.

泥样物理性状的逐层变化反映了近代西湖的生态系统从大型水生植物优势种过渡到以浮游藻类占主导地位的富营养水体的转变过程。

泥样的含固率随泥层深度而增加,由表层的7.88%升至底层的55.00%,其中在45cm至55cm的区间内产生大幅跃升(图2)。试验阶段在北里湖和外湖采集的泥样,在该层也有同样的现象,这可能与1952-1958年的大规模疏浚和疏浚后沉积环境及沉积物组成的改变有关。

泥样有机物含量的垂直分布也有类似的不连续性,0-40cm层有机物含量基本在26.36%-35.72%的范围内平缓波动,平均为29.53%;在40-45cm和45-50cm两层却出现明显的突变,分别增加至49.08%和55.12%,而后在50-70cm层又降低为17.34%-7.42%(图2)。绝大部分有机沉积物源于非维管束植物如藻类(不含木质和纤维素)和维管束植物如水草和树叶等。从检测情况来看,40-50cm层仅检出少量的植物根、茎残体,含量明显低于50-70cm层。因此,综合有机质的垂直分布情况和近代的湖泊水环境变迁史,浮游藻类群落在短期内的大量沉积可能是形成该沉积层(40-50cm)高有机质含量的主要原因。1953-1958年的大规模的疏浚破坏了原有的湖底植被,加上其间大量工业废水、生活污水未经处理直排入湖,加速了湖泊的营养化进程,促成了1958年的蓝、绿藻全湖范围内的爆发性繁殖并在短期内的大量沉降(当时采取了投放大量硫酸铜和螺蛳的方法除藻)。同时,有机污染和耗氧增加而形成的水体下层及泥-水界面的缺氧环境也阻碍了该层有机物的矿化。由于本实验无法提供充分的依据,因此,该沉积层的成因还需通过进一步的试验来进行验证确认。

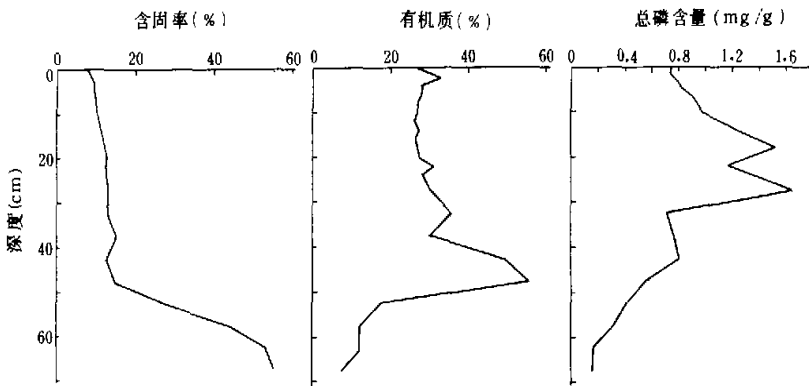


图2 杭州西湖底泥含固率,有机质,总磷含量垂直分布

Fig. 2 The dry matter content, organic matter and total phosphorus in the sediment profile of West Lake, Hangzhou

底泥中总磷的垂直分布与沉积环境和流域外负荷的变迁也密切相关(图2)。在早期沉积中,磷总量很低,在0.15-0.16mg/g之间;而在60-25cm层间,磷积累量呈明显的上升趋势,并在30-25cm层达到峰值的1.65mg/g,在沉积后期又逐步递减至表层的0.74mg/g。20世纪70年代末开始的环湖截污和钱塘江引水工程的实施,使外部负荷得以初步遏制,底泥已作出了积极的响应,表层沉积物中磷的积累程度相应出现逐步下降的趋势。

2.2 泥样中磷分级组分的垂直分布

泥样中磷各分级组分垂直的分布趋势与总磷相似(图3). $\text{CaCO}_3 - \text{P}(\text{NH}_4\text{Cl} - \text{rP})$ 的含量在 $2 - 100 \mu\text{g/g}$ 之间, 占总磷的 0.6% 到 10%. 西湖的水化学类型为 $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{II}$ 型水, 湖水的含钙量较高, 夏季平均为 19.97mg/L , 主要源于流域的灰岩地层^①. 在夏季较高的 pH (> 9) 背景值下, 湖水的 CO_3^{2-} 含量增加, 水体中的正磷酸盐易被 CaCO_3 吸附而形成共沉淀. 其中底泥表层(0-30cm)的 $\text{CaCO}_3 - \text{P}(3\% - 10\%)$ 已接近钙质湖泊(表1), 高含量的 $\text{CaCO}_3 - \text{P}$ 表明西湖底泥已达到较高的饱和程度^[10].

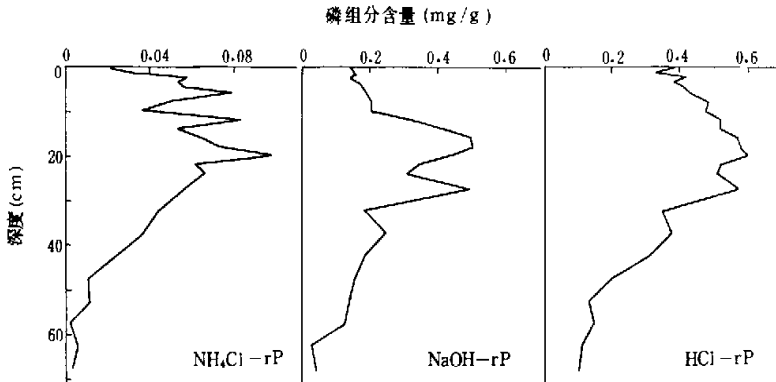


图3 西湖底泥中各种磷组分含量的垂直分布
Fig. 3 Profiles of sediment phosphorus fractions

表1 湖泊中 $\text{CaCO}_3 - \text{P}(\text{NH}_4\text{Cl} - \text{rP})$ 的含量占总磷的百分比

Tab. 1 Percentages of $\text{CaCO}_3 - \text{P}(\text{NH}_4\text{Cl} - \text{rP})$ to TP in calcareous sediment

湖泊名称	占总磷的百分比(%)	资料来源
瑞典 Blakaren 湖	10	文献[12]
匈牙利 Balaton 湖	5-10	文献[13]
荷兰 Brielle 湖	7-20	文献[6]
美国 Wingra 湖	1-12	文献[4]
杭州西湖(0-30cm)	3-10	本文

钙矿磷(HCl-rP)和残留磷(Residual-P)构成了底泥磷的主要成份, 占整个柱状泥样的 60% - 80%. 其中钙矿磷含量在 $100 - 600 \mu\text{g/g}$ 之间, 占总磷的 30% - 70%. 钙矿磷(如 Apatite 等)的成因可能与有机体的输入有关^[14], 国外大量文献都曾报道了湖泊表层泥中的高 HCl-rP 蓄积量往往伴随着近期富营养程度的增加^[3]. 对于浅水湖泊而言, 水体中大部分的溶解性

① 吴静波、焦荔、章永昌, 杭州西湖湖底的表层沉积物-内负荷的积累和反馈. 西湖环境研究论文集, 1990.

磷会被浮游植物和浮游细菌迅速吸收并以有机残骸的形式沉降在底泥表层。在微生物的矿化作用下,一部分释放出的磷会与底泥中的钙生成钙矿磷,而另一部分则被铁盐或粘土、胶体微粒等吸附^[15]。残留磷由于其构成主要为非活性有机磷和惰性矿物磷,在自然条件下相当稳定,不具有湖泊学的意义,故本文不作讨论。

NaOH-rP 在底泥总磷中所占的比例为 16% - 40%,含量在 26 - 600 $\mu\text{g/g}$ 之间。NaOH-rP 的组成为铁磷、铝磷、活性有机态磷和多磷酸盐。西湖底泥的 pH 值近中性^[16],正磷酸盐易被 FeO(OH) 吸附而形成难溶的铁磷沉淀。

4.3 底泥中活性磷的结构

底泥磷按其可转换性分为活性部分(Labile),即可转换和释放部分及非活性部分(Refractory),即不参与内循环交换部分^[1]。

Hietjes 和 Lijklema 将 CaCO₃-P 即 NH₄Cl 提取磷确定为无机态活性磷^[6];Williams 等在生物检试中发现 NaOH-rP 与底泥中可被藻类吸收的磷具有良好的相关性^[5],认为底泥的活性磷营养库由 CaCO₃-P、Fe & Al-P 和可提取生物磷构成,这与 Boström 的活性磷的概念和 Psenner & Puckso^[7] 的钙矿磷和残留磷在自然条件下呈现惰性性状的观点基本一致。

将两活性组分相加,西湖底泥活性磷即可转换和参与内循环的磷含量为 30 - 600 $\mu\text{g/g}$,约占底泥磷总蓄积量的 20% - 40% (图 4)。由图所示,活性磷组分的垂直分布趋势与总磷相同,主要分布在 10 - 30cm 层。

4.4 西湖底泥的富营养性探讨

Boström & Petterson^[3] 通过实验室模拟分析了底泥释磷与磷组分的相关性后,提出了三种不同类型的底泥释磷机制。第一种类型如 Fysingen 湖、Skärsjön 湖(表 2),测试的底泥几乎在任何环境条件下均无明显的释磷现象(除 pH \geq 10),这类湖泊底泥的 NH₄Cl-rP 比例很低,NaOH-rP,即铁磷和铝磷的含量也相对偏低。第二类如 Finjasjön 湖,底泥具有较高的 NaOH-rP 含量,释磷也明显受制于环境因素,增高 pH 和温度可显著提升其释磷的量级。Vallentmasjön 湖有别于上述两种类型,在各种实验条件下的释磷量基本相同,且不受氧化还原电位和 pH 等的影响。由表 2 可见,其 NH₄Cl-rP 的含量数倍于上述其它湖泊。

从磷组分的分布情况来看,西湖与上述三种类型底泥的释磷机制都存在一定差异。其上、中层底泥的 NH₄Cl-rP 含量已接近钙质湖泊,该组分具有很高的可

转换性和迁移性,吸附/解析机制也不受 pH 和温度等的制约,反映了西湖底泥较高的“饱和度”(Saturation Level)。表层(0 - 20cm)底泥的 NaOH-rP 组分构成了总磷的 19% - 36%,pH 的增加会使铁磷和铝磷的 PO₄³⁻ 因被 OH⁻ 取代而溶出;升高温度一方面会加剧细菌的活动和耗氧,形成微域还原区(Microanaerobic Zone),在氧化还原电位低于 200mV 时,Fe³⁺ 被还原成

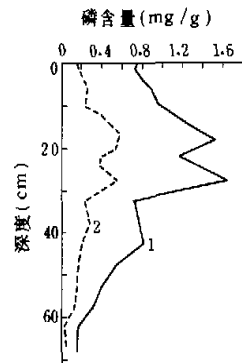


图 4 西湖底泥磷活性组分垂直分布
(1:总磷;2:NaOH-rP+NaOH-rP)

Fig. 4 Profiles of labile phosphorus
in the sediment of West Lake

Fe^{2+} , 导致铁磷的解析; 另一方面, 细菌的代谢产物中含有磷活化酶和螯合基, 磷活化酶的水解及螯合基的配体交换作用都会促使包括活性有机态磷在内的 NaOH-rP 的解体. 因此, 在夏季的高 pH 和温度下, NaOH-rP 的稳定性会显著降低, 其沉淀/溶解平衡也趋向溶解. 这与韩伟明等^[17]提出的西湖底泥释磷主要来自铁磷的结论基本相符, 说明西湖底泥释磷仍然受 pH、温度及氧化还原电位的影响, 但这种相关性即释磷潜力已随着表层(0-10cm) NaOH-rP 含量及比例的降低而明显趋弱(表 2、图 3).

表 2 不同类型湖泊磷分级组分的比较

Tab. 2 Comparison of phosphorus fractions of different lake types

湖泊与释磷类型	营养程度	$\text{NH}_4\text{Cl-rP}$ (%)	NaOH-rP (%)	HCl-rP (%)	总磷 (mg/g)
瑞典 Skärsjön 湖/I ^[3]	贫营养	0.4	20.6	23.5	1.30
丹麦 Fysingen 湖/I ^[3]	富营养	0.6	22.0	26.9	1.43
瑞典 Finjasjön 湖/II ^[3]	富营养	1.6	49.0	26.7	2.40
匈牙利 Balaton 湖/III ^[15]	钙质湖泊	9.6	7.2	41.0	0.53
瑞典 Vallentmasjön 湖/III ^[3]	多营养	7.6	14.2	17.4	1.81
杭州西湖(0-10cm)	富营养	6.11	21.02	49.97	0.85
杭州西湖(10-20cm)	富营养	5.31	31.37	42.90	1.28
杭州西湖(20-30cm)	富营养	4.45	28.86	38.26	1.46

5 结论

西湖底泥的物理性状的逐层变化和沉积物的含固率、有机质和总磷的垂直分布状况与西湖生态环境及流域外负荷的变迁密切相关, 基本反映了西湖水环境的演变史.

西湖底泥的总磷含量在 $155-1647\mu\text{g/g}$ 之间, 变动幅度较大, 总体为中、下层(25-70cm) 随泥层深度降低而逐步增加, 表层又逐层回落的趋势. 其中, 10-30cm 层聚集量最大. 活性磷组分即可转换和参与内循环的磷由 $\text{NH}_4\text{Cl-rP}$ 和 NaOH-rP 构成, 约占各沉积层总磷的 20%-40%, 含量在 $30-600\mu\text{g/g}$ 之间, 变化趋势与总磷类似. 与总磷一样, 活性磷组分也主要分布在 10-30cm 层. 总磷和磷活性组分在表层的逐层下降反映了西湖各项综合整治工程已取得明显成效, 水体的总磷含量也作出了同步响应. 说明内负荷的反馈作用即底泥释磷对湖泊富营养化的贡献程度已有下降的趋势, 但这种良性的发展趋势还需要流域外负荷的进一步降低和水体生态环境的良好管理来稳定和确认.

目前西湖仍然是重富营养化湖泊, 内负荷的降低并未使西湖的水质特征如初级生产力和透明度出现明显的改观, 造成这种现象的原因主要有以下几个方面:

(1) 流域外负荷较高. 西湖表层底泥中 $\text{NH}_4\text{Cl-rP}$ 即 $\text{CaCO}_3\text{-P}$ 的下降趋势并不明显, 反映了近期外负荷的输入量依然较大. 由于 $\text{CaCO}_3\text{-P}$ 的吸附力较弱, 稳定性差, 在一定程度上也阻碍了内负荷的进一步下降和水质的改善;

(2) 食物链结构欠合理. 西湖每年放养大量的经济鱼类, 如滤食性的鲢、鳙和鲫、鲤、鳊等底栖鱼类, 湖泊形成了以营养负荷—浮游植物—浮游动物(以原生动物、轮虫为主)—滤食性鱼类

和底栖鱼类为主体的食物链,这种较单一的结构会造成营养物质循环转化速率较快。

(3) 西湖开发利用强度偏大。西湖底泥的总磷和活性磷组分均集中分布在 10-30cm 层,在静态条件下,该沉积层基本上不参与内循环^[3],但风浪、船只和底栖鱼类的搅动会造成该沉积层向上扩散迁移,这不但会直接使透明度下降,而且也内负荷提供了巨大的来源。研究证实,浅水湖泊 50% 的浊度是由底栖鱼类造成底泥再悬浮的结果;在无浮游藻类存在的情况下,600kg/hm² 的底栖鱼类密度可使透明度降低至 40cm。

要彻底改善水质和建立水体生态系统的良性循环,在完善流域截污的同时,还需要合理地安排湖泊的功能开发,如调整营业船只的规模、数量及放养经济鱼类的数量和种类,充分协调和平衡经济收益及环境效益两者之间的关系。

本课题中的数据及根据这些数据作出的推断和观点是基于随机采样分析的结果。由于西湖分为五个湖区,各湖区的流域环境、沉积物的成因、性状和水质特征都存在着相当大的差异。要全面、深入地了解西湖沉积物的性状,设定更多的站位进行采样、分析和比较是相当必要的。

致谢 在采样器材制作过程中,得到西湖水域管理处黄华民、朱永清、蒋建华等大力协助。课题参加人员还有吴芝瑛、毛益民、马玫兰、盛国进、严如龙等,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Michael R P, Martin T A, Eric L V, *et al.* Phosphorus diagenesis in lake sediments; investigation using fractionation techniques. *Mar Freshwater Res.*, 1995, 46:89-99
- 2 濮培民,王国祥,胡春华等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗? 湖泊科学,2000,12(3):269-279
- 3 Boström B, Jansson M, Forsberg C. Phosphorus release from lake sediments. *Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnol.*, 1982, 18:5-59
- 4 Williams J D H, Syers J K, Harris R F, *et al.* Fractionation of inorganic phosphorus in calcareous lake sediment. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1971, 35:250-255
- 5 Williams J D H, Jaquet J-M, Thomas R L. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 1976, 33:413-429
- 6 Hietjes A H M, Lijklema L. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J Environ Qual.*, 1980, 9:405-407
- 7 Psenner K, Puckso R. Phosphorus Fraction: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Archiv fur Hydrobiologie, Beihefte*, 1988, 30:43-59
- 8 Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7):1460-1482
- 9 付永清,周易勇. 沉积物磷形态的分组分离及其生态学意义. 湖泊科学,1999,11(4):376-381
- 10 Andersen J M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Wat Res*, 1976, 10:329-331
- 11 魏复盛主编. 水和废水监测分析方法. 第3版. 北京:中国环境科学出版社,1989
- 12 Pettersson K. The fractional composition of phosphorus in lake sediments of different characteristics. In: Sly P G, ed. *Sediment and Water Interactions*. New York: Springer-Verlag, 1986. 149-155
- 13 Pettersson K, Bostrom B, Jacobson O-S. Phosphorus in sediments specification and analysis. *Hydrobiologia*, 1988, 170:91-101
- 14 Sjøndergaard M, Windolf J, Jeppesen E. Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry. *Wat Res*, 1996, 30:992-1002
- 15 Herodek S, Istvnovics V. Mobility of phosphorus fractions in the sediments of Lake Balaton. *Hydrobiologia*, 1986, 135:149

- 154

- 16 李震宇,朱荫媚,王 进. 杭州西湖沉积物的若干物理和化学性状. 湖泊科学, 1998, 10(1): 79-84
17 韩伟明. 底泥释磷对杭州西湖富营养化的影响. 湖泊科学, 1993, 5(1): 71-77

Profiles of Phosphorus Fractions in the Sediments of West Lake, Hangzhou

XU Jun

(*West Lake Authority, Hangzhou 310000, P. R. China*)

Abstract

A 70cm-sediment core was collected from West Lake, an eupertrophic lake, Hangzhou, P. R. China. Samples were studied by the fraction procedure of Hieltyjes & Lijklema (1980) to obtain the phosphorus fractional profiles.

In the sediment, the largest part of phosphorus (30% - 70%) was bound to calcium, while Fe&Al bound P (NaOH-rP) and loosely absorbed P (NH₄Cl-rP) holding about 16% - 40% and 0.6% - 10% separately; labile phosphorus comprised of 20% - 40% of the particulate phosphorus at the time of deposition. The vertical distribution of P fractions and labile phosphorus were similar with that of total phosphorus. In the deep part of sediment the contents increased with the decrease of depth; the peaks all appeared in the layers of between 10 - 30cm; while in the upper layers a decline with depth was presented.

Key Words West Lake (Hangzhou), sediment, phosphorus fraction