

武汉东湖和南湖沉积物中磷形态分布特征与相关分析*

周帆琦^{1,2}, 沙 茜², 张维昊^{1**}, 詹颖菲¹, 何 君², 杨弯弯¹, 韩 峰¹

(1: 武汉大学资源与环境科学学院, 生物质资源化学与环境生物技术湖北省重点实验室, 武汉 430079)

(2: 武汉市环境保护科学研究院, 武汉 430015)

摘 要: 采用七步连续提取法, 探讨了东湖子湖(郭郑湖、庙湖)及南湖柱状沉积物中的水环境特征、不同赋存形态磷的垂向分布特征及所占的百分比, 并分析了各形态磷之间的相关性. 结果表明: 通过分析采样点水环境特征, 发现郭郑湖和南湖间隙水中总磷含量均高于上覆水体, 并有较强的释放趋势; 而庙湖间隙水中总磷含量小于上覆水, 有较大的沉积趋势. 通过分析不同赋存形态磷的垂向分布特征, 发现可交换态磷、铝结合态磷、铁结合态磷和有机磷这几种生物活性磷含量随着深度的增加逐渐减少, 并且 15 cm 以下含量变化不大; 而闭蓄态磷、碎屑磷和自生钙磷这几种相对惰性的磷含量随着深度的增加变化趋势不明显. 从不同形态磷的百分含量的变化幅度发现, 南湖的变化范围最大, 郭郑湖其次, 庙湖的变化范围最小. 各形态磷相关分析表明, 郭郑湖总磷的增加主要来自于无机磷, 其次来自于有机磷; 庙湖总磷的增加主要来自于无机磷中的生物有效磷, 有机磷对其贡献并不大; 南湖无机磷和有机磷与总磷的关系都非常密切.

关键词: 东湖; 南湖; 沉积物; 磷形态; 相关分析

Distribution and correlation analysis of phosphorus fractions in the sediments from the Lake Nanhu and Lake Donghu in Wuhan

ZHOU Fanqi^{1,2}, SHA Qian², ZHANG Weihao¹, ZHAN Yingfei¹, HE Jun², YANG Wanwan¹ & HAN Feng¹

(1: Hubei Key Laboratory of Biomass-Resource Chemical and Environment Biotechnology, School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P. R. China)

(2: Wuhan Environmental Protection Science Research Institute, Wuhan 430015, P. R. China)

Abstract: Water environmental characteristics, and distribution and the proportion of phosphorus fractions in the sediment cores from the Lake Guozhenghu and Lake Miaohu, sub-lakes of Lake Donghu, and Lake Nanhu, in Wuhan regions were analyzed using the seven steps of sequential extraction method. Correlation coefficients among sediment phosphorus forms were also analyzed. The results show that the total phosphorus content of the interstitial water is much higher than that of overlying water in both Lake Guozhenghu and Lake Nanhu, thus there is a strong releasing trend. However, in Lake Miaohu the content of total phosphorus of the interstitial water is lower than that of the overlying water indicating a trend of deposition. In terms of the characteristics of the vertical distribution of phosphorus forms in sediments, we found that these biological activity of phosphorus including Ex-P, Al-P, Fe-P, and Or-P were decreased gradually with the increases of depth. Below 15 cm, the content changed little, while the changes of several relatively inert phosphorus including Oc-P, De-P, Aca-P are not significant with the increase of the depths. The analyses of the percentage of different forms of phosphorus, the range of variation in Lake Guozhenghu was bigger than that in Lake Miaohu, and the change of Lake Nanhu was biggest among them. By the analysis of correlation coefficients, the increase of total phosphorus in Lake Guozhenghu mostly came from inorganic phosphorus, and then from the organic phosphorus. While bioavailable phosphorus in inorganic phosphorus was the major reason to the increase of total phosphorus in Lake Miaohu, the contribution of organic phosphorus was not obvious. In Lake Nanhu, both the inorganic phosphorus and organic phosphorus kept a close relationship with the total phosphorus.

* 武汉市科技局“城市湖泊底泥污染物释放对水体修复影响研究及示范”项目和武汉大学长江中游地区水环境研究与数据共享平台项目联合资助. 2013-02-25 收稿; 2013-09-02 收修修改稿. 周帆琦(1990~), 女, 硕士研究生; E-mail: 824573767@qq.com.

** 通信作者; E-mail: zhangwh@whu.edu.cn.

Keywords: Lake Donghu; Lake Nanhu; sediment; phosphorus forms; correlation analysis

磷是湖泊生态系统中影响初级生产力的主要因素之一,是导致水体浮游藻类异常增殖并造成湖泊水体富营养化的重要控制因子^[1]. 国内外的学者研究发现,在完成控源截污之后,湖泊水体的富营养化程度依然很严重,而产生这种现象的原因主要是由于内源磷的释放^[2-5]. 由此可见,沉积物中的磷是影响湖泊水质的二次污染源. 由于沉积物总磷浓度不能有效预测其潜在的供磷能力^[6],磷的生物有效性与其形态密切相关,所以研究沉积物中磷的赋存形态是理解磷在湖泊系统中生物地球化学循环的重要方面,对湖泊富营养化的防治具有重要意义.

国内对湖泊沉积物中营养物质的形态或组分分布进行过较多的研究^[7-10],但这些研究多集中于流域性的河流湖泊,如太湖、滇池、鄱阳湖、长江等,对于城市内湖泊研究相对较少. 由于城市湖泊具有水位较浅、淤泥较厚、相对较为封闭、生态脆弱性显著并受到人类活动高强度影响等特点,与流域性湖泊有显著的不同,因此对城市湖泊的研究具有重要的现实意义和研究价值. 目前有关武汉东湖和南湖的研究主要集中在各湖泊碳、氮、磷及金属含量的分布特征上^[11-13],而对这2个城市湖泊的对比研究则未见报道. 本文以武汉东湖和南湖最大的2个城市湖泊作为研究对象进行对比研究,主要是由于这2个城市湖泊的历史背景有着明显的不同,东湖是受政府保护的對象,对东湖的治理也一直是政府关注的重点,而南湖受城市化的影响显著,发展较为迅速,加上政府保护力度较小及渔业养殖的背景,导致东湖和南湖污染状况明显不同,通过对比研究探讨不同类型的城市湖泊沉积物的分布特征,以期为城市湖泊的水体富营养化的控制策略提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

东湖(30°23'N, 114°23'E)位于武汉市武昌区东北部,是长江中下游的一个中型浅水湖泊,它是武汉市内最大的城市湖泊,水域面积在水位 20.5 m 时为 27.9 km²,平均水深 2.21 m,最大水深 4.75 m^[14],由郭郑湖、庙湖、水果湖、汤菱湖、后湖等9个子湖组成,由于各湖区所处地理位置的不同、湖边开发程度的迥异、人口分布的不均衡等因素,这9个湖区水体富营养化程度有很大的不同. 本文选取郭郑湖和庙湖为研究对象,主要是由于郭郑湖为东湖的最大湖区,水域面积约占东湖总面积的50%,在东湖子湖中最具有代表性;而选择庙湖的原因是虽然进行了沿岸截污、清淤及修复工程,但是庙湖水水质仍然为劣V类,水质是所有子湖中相对最差的.

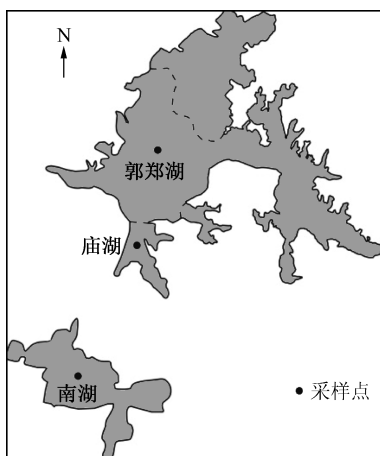


图1 郭郑湖、庙湖和南湖采样点分布
Fig. 1 Distribution of sampling sites in Lake Guozhenghu, Lake Miaohu and Lake Nanhu

南湖(30°30'N, 114°21'E)属长江中游城市内浅水型湖泊,位于武昌西南部,水域面积为 5.50 km²,水深为 1.85 ~ 2.50 m^[15],是武汉市仅次于东湖的第二大城中湖. 随着城市的迅速发展,填湖开发日益加剧,南湖水面逐渐萎缩,现仅存湖面积 4.0 km²,加之湖周边人口近几年急剧上升,已突破 30 万,目前仍呈快速增长趋势,大量的生活污水流入湖中,水体的富营养化加剧,湖内每年均发生水华和大量鱼类死亡现象. 在造成经济损失的同时,也严重影响湖泊周边居民的生活环境及加剧水环境的污染,为此,武汉市已将南湖列为重点整治湖泊.

1.2 样品采集及处理

2012年4月19日在郭郑湖、庙湖、南湖3个采样点湖心进行柱状沉积物的采集(图1). 在每个采样点采用“底泥采样、实验一体化装置(Φ115 mm)”采集两份沉积物柱状样品^[16],之后带回实验室按 5 cm 间隔分层,共分 6 层:0 ~ 5、5 ~ 10、10 ~ 15、15 ~ 20、20 ~ 25、25 ~ 30 cm,一份离心分离出间隙水,另一份置于托盘在自然条件下风干,采用四分法取样,使用玛瑙研钵研磨并过 100 目尼龙筛,处理后的样品保存于封口袋中备用.

1.3 样品分析

水样中总磷(TP)浓度采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定^[17]. 间隙水中的TP是将新鲜采集的柱状底泥样品分层后4000转/min,离心30min,分离出的间隙水按上覆水的测定方法测定. pH采用玻璃电极法进行测定(GB/T 6920—1986);COD_{Mn}采用高锰酸钾法进行测定(GB/T 11892—1989).

沉积物TP浓度采用高氯酸-硫酸酸溶-钼锑抗比色法^[18]测定,磷的分级提取采用李悦等^[19]根据Ruttenberg改进的七步提取法,该方法引入了土壤学中通用的铝结合磷、铁结合磷和闭蓄态磷的分级技术,使其提取结果具有更清晰的环境地球化学意义. 七步提取法将磷形态分为可交换态磷(Ex-P)、铝结合磷(Al-P)、铁结合磷(Fe-P)、闭蓄态磷(Oc-P)、自生钙磷(ACa-P)、碎屑磷(De-P)和有机磷(Or-P)7种形态,之后用钼锑抗分光光度法测定提取液中的磷含量.

1.4 数据处理

实验数据的统计计算均采用SPSS 13.0统计软件包进行,总磷与各种磷形态之间的相关性分析则采用Pearson相关分析的双尾检验.

2 结果与分析

2.1 采样点水环境特征

郭郑湖、庙湖和南湖3个采样点的测定结果表明(表1),上覆水和间隙水间的总磷浓度差异较大,沉积物-水界面存在较大的浓度梯度,并且对于不同类型的湖泊变化规律不一致. 对于未清淤的郭郑湖和南湖,总磷浓度表现为:间隙水 > 上覆水,且间隙水总磷浓度随深度增加而降低,表明其有很强的释放趋势. 而对于清淤后的庙湖,其规律却与郭郑湖和南湖相反,总磷浓度表现为:间隙水 < 上覆水,间隙水中总磷浓度随着深度的增加而上升,说明其有很强的沉积趋势.

这主要是由于南湖和郭郑湖治理力度较小,保留了底泥的原始状况,由于地球化学作用导致沉积物底层的总磷向表面迁移,所以随着深度的增加其间隙水中的总磷浓度逐渐降低;而庙湖总磷浓度变化的规律与其实施的清淤工程有关,工程清淤使底泥的原始状况被破坏,上层总磷浓度较高的淤泥被清除,剩余的下层淤泥总磷浓度较低,低于上覆水的浓度,导致上覆水中总磷向沉积物迁移.

表1 3个采样点水环境特征

Tab. 1 Water characteristics of the three sampling sites

采样点	上覆水			间隙水 TP/(mg/L)			
	水温/℃	pH	TP/(mg/L)	COD _{Mn} /(mg/L)	0~5 cm	5~10 cm	10~15 cm
郭郑湖	19.1	8.05	0.11	4.87	0.93	0.61	—
庙湖	19.5	7.94	0.46	6.73	0.26	0.35	0.40
南湖	19.9	7.55	0.80	11.19	1.83	1.38	0.88

2.2 沉积物中总磷及不同形态磷的垂向分布特征

2.2.1 总磷的垂向分布 3个采样点的柱状沉积物TP浓度及垂直分布上差别较大(图2),从平均浓度来看:南湖 > 郭郑湖 > 庙湖,平均浓度分别为1.184、0.995和0.877 g/kg,这主要是由于南湖周围有大量的生活污水排入湖中,大量的外源物质不能及时扩散到整个湖区,有的被悬浮物质吸附直接沉淀下来,还有一部分被浮游植物吸收后,在生长季节可能被循环利用几次后沉淀下来,所以导致底泥总磷浓度较高;而庙湖底泥中总磷浓度较低并且变化幅度很小,这主要是由于总磷浓度一般在表层或亚表层发生明显变化并且浓度较高,对于底层沉积物中的浓度一般变化不大,而实施清淤工程后,上层的沉积物被清走,留下下层的沉积物,所以不同深度总磷的浓度变化不大并且较低. 从垂直分布上来看,这3个采样点总磷浓度都是随着深度的增加而逐渐减小,并且15 cm以下浓度变化不大,这就是通常所说的“表层富集”现象. TP的这种表层富集现象是一种普遍存在的现象,一方面是由于外源污染严重而导致沉积物表层磷含量的剧增^[20];另一方面,这可能是由于沉积物中磷的地球生物化学作用而导致其向表层

迁移所致^[21].

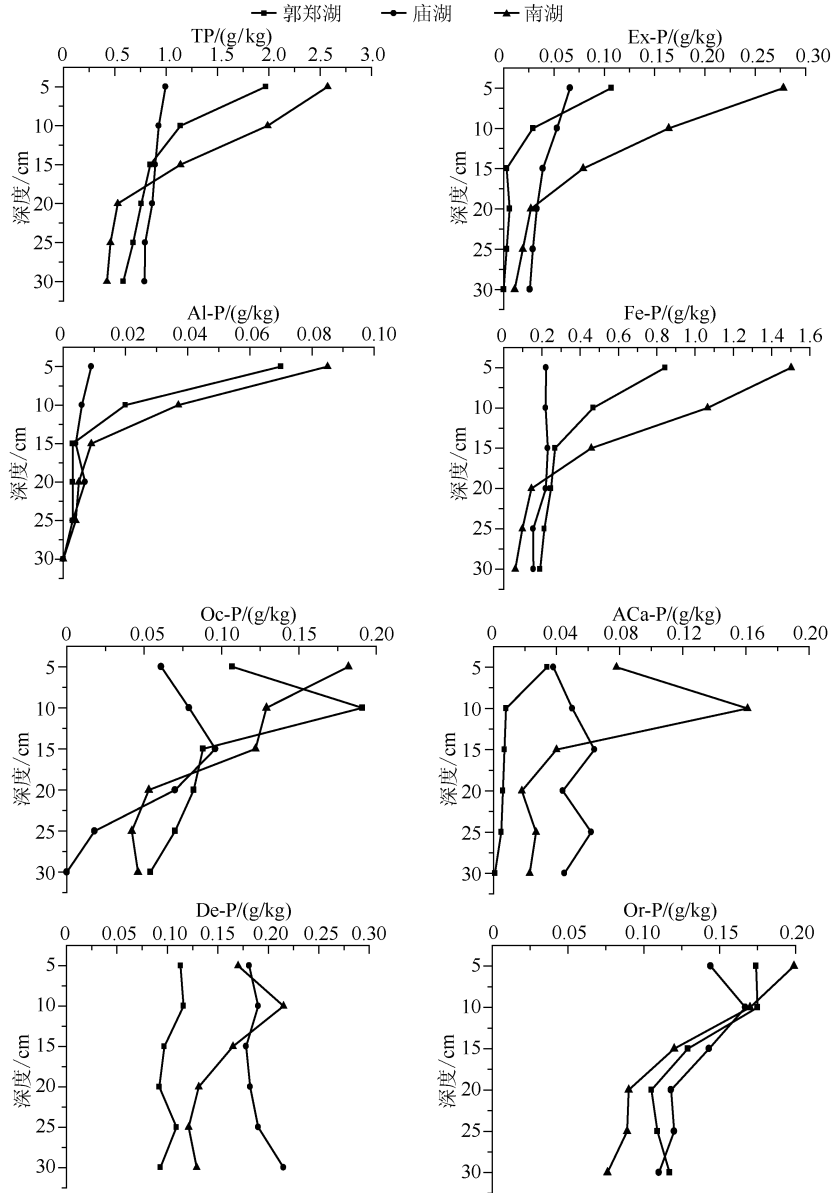


图 2 3 个采样点沉积物中总磷及不同形态磷的垂直分布

Fig. 2 Vertical profiles of TP and different forms of phosphorus in sediment of three sampling sites

2.2.2 沉积物中不同赋存形态磷的垂向分布 沉积物总磷浓度不能有效预测其潜在的供磷能力^[6], 因为不是所有的磷均能释放进入水体, 有一部分惰性磷长期埋藏在沉积物深层, 很难迁移、释放到上覆水体. 因此, 研究湖泊沉积物中磷的赋存形态, 鉴别、分离以及定量地描述沉积物中磷的不同地球化学“相”, 是理解湖泊系统中磷的生物地球化学循环的重要方面.

Ex-P 主要是指被沉积物中活性的 Fe/Mn 氧化物、氢氧化物以及黏土矿物等颗粒表面吸附或共沉淀的磷^[22]. Ex-P 浓度虽然不是很高, 但却是最容易被生物利用的部分. 温度、pH、水动力条件及生物扰动等因素都可能导致 Ex-P 向上覆水扩散, 从而影响水体的营养状况^[23]. Ex-P 的分布在不同的湖区呈现明显差异, 从整体

上来看,浓度由大到小的顺序为:南湖 > 庙湖 > 郭郑湖,平均值分别为 0.096、0.041 和 0.025 g/kg. 朱广伟等^[24]认为沉积物的 Ex-P 与水质密切相关,Ex-P 可作为湖泊污染的有效指示剂,因此推断 3 个采样点的水质状况是南湖污染最重,庙湖其次,郭郑湖的污染最轻. 从垂直分布上来看,庙湖、南湖、郭郑湖的 Ex-P 的分布呈现明显的、自上而下逐级递减规律. 这是因为在上部沉积物中,有机质矿化作用显著,向间隙水中提供了较多的正磷酸盐,与 Ex-P 之间存在一定的平衡关系,有较多的磷被沉积物颗粒吸附,因此接近沉积物-水界面处的 Ex-P 浓度相对较高;随着深度的增加,有机质的矿化作用降低,间隙水中正磷酸盐减少,同时由于环境条件变得更有利于还原,有利于磷的解吸,因此随着深度的增加 Ex-P 浓度逐渐降低,在沉积物底部又实现新的平衡,处于相对稳定状态.

Al-P 是指与铝结合的磷酸盐,它的含量分布受很多因素的影响,如沉积物的粒度、粘度,其形成时间和沉积物成因等. Al-P 被认为是被生物所利用的磷,主要来源于生活污水和工业废水^[25]. 据研究表明,在浅水湖泊沉积物中铝结合态磷的含量通常处于较低水平^[26]. 朱广伟等对长江中下游多个浅水湖泊的研究也发现类似现象^[10]. 由于铝磷的含量较低,可以认为其对富营养化的贡献不大,本文不予讨论.

Fe-P 是指与铁的氧化物或氢氧化物(如水铁矿、纤铁矿、针铁矿等)发生共沉淀的磷酸盐^[27]. 该部分磷被认为可以被生物所利用,在一定条件下易释放到上覆水中. Fe-P 的平均含量为:南湖 > 郭郑湖 > 庙湖. 郭郑湖和南湖的 Fe-P 在垂直方向表现为随着深度的增加而逐渐降低的趋势,这很大程度上反映了埋藏过程中成盐作用对 Fe-P 的改造,随着沉积物深度的增加,环境条件变得相对还原,铁磷矿物被还原溶解,释放出的溶解性正磷酸盐通过间隙水向上迁移,在氧化还原电位相对较高的表层沉积物中重新被 Fe^{3+} 捕获再次形成铁磷矿物而沉淀下来,表层氧化层的存在对正磷酸盐迁移形成屏蔽,造成 Fe-P 在沉积物表层的富集^[28];另一个原因是,表层沉积物中未定形的铁氧化物矿物对磷具有强烈的吸附作用,它可能从上覆水中吸附溶解性磷酸盐而使沉积物中铁结合磷含量增高,随着深度的增加,矿物晶型逐步有序化,吸附能力也相对减弱^[26]. 庙湖的 Fe-P 含量随着深度的增加变化不大,这主要是由于庙湖实行抽水清淤后留下的基本上是下层的淤泥,而下层底泥中由于矿物晶型的有序化及还原性的环境条件等原因导致 Fe-P 的含量较低并且随着深度的增加变化不大.

Oc-P 是指 Fe_2O_3 等铁铝矿物包被的还原性磷酸铁以及磷酸铝,还有一部分为硅酸盐晶格内的磷,它可能来源于风化作用的产物,或是早期成岩作用过程中而形成的含磷自生矿物^[29],在强还原条件下很难释放出来,属于典型的稳定态磷. Oc-P 的平均含量为:郭郑湖 > 南湖 > 庙湖. 3 个采样点的闭蓄态磷的变化范围都比较大,南湖闭蓄态磷的含量随着深度的增加逐渐减小,最大值出现在 0 ~ 5 cm (图 2),这说明南湖沉积物中氧化物的含量随着深度而递增;而郭郑湖和庙湖随着深度的增加闭蓄态磷的含量先增加后减小,最大值分别出现在 5 ~ 10 cm 和 10 ~ 15 cm,这说明深度不同,所含氧化物含量亦不同,呈现先减小后增加的趋势.

钙磷按其来源可分为碎屑磷(De-P)和自生钙磷(ACa-P). Aca-P 主要是包含在沉积物中的原生矿物颗粒中的一部分钙磷,主要来源于各种难溶性的磷酸钙矿物,如过磷酸钙等,这些矿物在沉积物中稳定性较高,较难被生物所利用^[30]. Aca-P 含量一般与沉积环境如水动力状况、水温、酸碱度等条件密切相关^[31]. 庙湖和南湖的 Aca-P 含量接近,平均值分别为 0.051 和 0.058 g/kg,而郭郑湖的 Aca-P 的含量最低,平均值为 0.010 g/kg (图 2). 从垂直分布来看,郭郑湖 Aca-P 的含量随着深度的增加逐渐降低,最大值在 0 ~ 5 cm,而庙湖和南湖的变化规律并不明显,最大值分别出现在 10 ~ 15 cm 和 5 ~ 10 cm,这主要是由微生物活性及酸碱性的不同所导致的^[32]. De-P 主要是沉积物中由于生物作用沉积、固结的颗粒磷,如羟基磷灰石等,难以被生物所利用,主要反映了沉积物中动植物残体引入的部分磷,比如鱼类、贝类、螺类等水生动物死亡残体引入的钙磷^[30],一般很难再生为生物所利用^[33]. De-P 的含量表现为:庙湖 > 南湖 > 郭郑湖,平均值分别为 0.189、0.155 和 0.103 g/kg. 这主要与南湖和庙湖长期养鱼的历史有关,且近些年随着水质恶化的加剧,死鱼事件频发,导致大量鱼的残骸留在湖中,所以庙湖和南湖的碎屑磷的含量较高,而郭郑湖由于面积较大,死鱼事件较少,所以碎屑磷的含量相对较少. 在垂直分布上来看,3 个采样点碎屑磷含量随着深度的增加变化规律不明显.

有机磷(Or-P)主要是沉积物中各种动、植物残体、腐殖质类有机物中含有的磷,通过微生物分解矿化转变成无机磷,再进入上覆水体参与生物地球化学循环^[34],有机磷是湖泊沉积物中重要的磷蓄积库,可通过有机质的矿化而释放到水中. Or-P 的含量大小表现为:郭郑湖 > 庙湖 > 南湖(图 2). 从垂直分布来说,南湖、郭

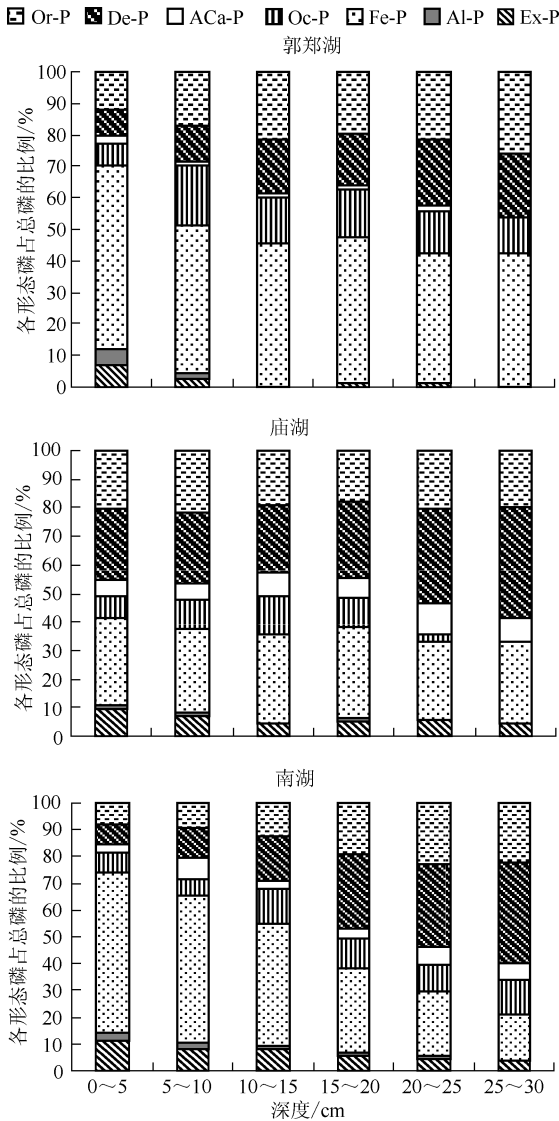


图 3 3 个采样点沉积物不同深度磷形态占总磷的比例
Fig. 3 Proportion of phosphorus forms to total phosphorus in different depths in sediment of three sampling sites

的增加所占比例先增大后减小,在 10~15 cm 达到最大;之后是 Aca-P,所占比例为 4%~8%,整体趋势是随着深度的增加所占比例先增大后减小,在 20~25 cm 达到最大;Ex-P 所占比例为 3%~7%,随着深度的增加所占比例逐渐减小;Al-P 所占比例最小,最大仅为 1%.

2.3.3 南湖不同形态磷占总磷的百分比 南湖不同形态磷占总磷的比例为:Fe-P > De-P > Or-P > Oc-P > Aca-P/Ex-P > Al-P,并且相比于郭郑湖和庙湖,不同深度下南湖所占比例变化最大(图 3).在所有形态磷中,Fe-P 的比例最高,所占比例为 14%~58%,且所占比例随着深度的增加逐渐减小;其次是 De-P,所占比例为 7%~31%,但 De-P 随着深度的增加所占比例逐渐增大;之后是 Or-P,所占比例为 8%~20%,随着深度的增加整体逐渐增加,但 15 cm 以下所占比例变化不大;然后是 Oc-P,所占比例为 6%~11%,随着深度的增加所占比例变化不是很明显,但是 0~5 cm 和 5~10 cm 的闭蓄态磷所占比例小于 10 cm 以下所占比例,并且 10 cm 以下闭蓄

郑湖、庙湖的 Or-P 含量一般在表层或亚表层最高,并且 15 cm 深度以下的变化范围不大,这主要是由于水体中的有机质在沉降过程中大多数在水体中已开始分解,未来得及分解的有机质沉降在沉积物表层或亚表层,部分在沉积物-水界面实现最终降解,造成表层或亚表层有机磷含量偏高.后 3 层 Or-P 的变化不大,主要是因为微生物的活性及沉积环境较为稳定,对 Or-P 矿化作用的差异不显著.

2.3 沉积物中不同赋存形态磷的百分比分布

2.3.1 郭郑湖不同形态磷占总磷的百分比 在郭郑湖中 7 种不同形态磷占总磷的比例为:Fe-P > Or-P > De-P/Oc-P > Ex-P > Aca-P > Al-P,并且不同深度下所占比例变化较大(图 3).Fe-P 所占比例为 31%~43%,随着深度的增加所占比例逐渐减小,在 10 cm 以下变化不大;比 Fe-P 略低的是 Or-P,所占比例为 9%~20%,随着深度的增加所占比例逐渐增加;De-P 和 Oc-P 所占比例相当,分别为 6%~16% 和 5%~17%,De-P 随着深度的增加所占比例逐渐增大,Oc-P 随着深度的增加所占比例先增大后减小,10 cm 以下所占比例较为稳定;Ex-P、Aca-P 和 Al-P 所占比例一般不超过 5%.

2.3.2 庙湖不同形态磷占总磷的百分比 通过分析庙湖采样点沉积物在不同深度下不同形态磷占总磷的百分比为:De-P/Fe-P > Or-P > Oc-P > Aca-P > Ex-P > Al-P,并且同一采样点不同深度层次内,各种形态磷的含量都保持着一个比较稳定的状态(图 3).其中 De-P 和 Fe-P 比例很接近,所占比例分别为 18%~27% 和 20%~26%,但 De-P 随着深度的增加所占比例逐渐增大,而 Fe-P 随着深度的增加,所占比例先增加后减小;比 De-P 和 Fe-P 略低的是 Or-P,所占比例为 14%~18%,且随着深度的增加变化不大;其次是 Oc-P,其所占比例为 0~11%,且随着深

态磷所占比例变化很小;ACa-P 和 Ex-P 所占比例很接近,分别为 3%~8% 和 3%~11%;Ex-P 随着深度的增加所占比例逐渐减小,但是 Aca-P 的变化趋势不是很明显;所占比例最小的是 Al-P,最大仅为 3%.

Ruban 等^[35]认为,可以根据沉积物中各形态磷所占比重粗略地判断其主要的污染源.铁磷含量比重较大的沉积物受其周边工业源和生活源影响较大;钙磷含量比重大的沉积物受外源影响较小,说明其外源输入较小或已得到治理;有机磷含量比重大的沉积物受周边农业面源的影响较大.根据这一判断原则,相比于郭郑湖和庙湖,南湖沉积物的铁磷所占比重最大,这说明南湖受周围的工业及生活污染源的影响较大,污染较为严重;对于庙湖来说,其钙磷的含量较高,铁磷的含量并不是特别高,但这并不是因为其污染较轻,而是由于庙湖清淤工程对其的影响,这些 Fe-P 含量较高的表层被清除,所以这个原则对庙湖来说并不适用,通过《环境质量公报》发现庙湖水质常年为劣 V 类,而郭郑湖主要为 IV 类,进一步证明了庙湖的污染比郭郑湖严重;对于郭郑湖来说,其有机磷的含量较高,说明其周围的面源污染较重,但是由于其面积较大,净化能力较强,所以相比于庙湖和南湖,它的污染较轻.总的来说,南湖的主要污染源是工业源和生活源,郭郑湖的主要污染源是面源沉积物;污染程度为:南湖>庙湖>郭郑湖;而变化范围为:南湖>郭郑湖>庙湖.

2.4 各种形态磷的相关性分析

沉积物中的磷形态与理化性质一样,并不是一成不变的,在环境条件适合的时候,各种形态之间也会发生转化^[30].不同形态磷对内源磷的释放贡献有显著的差异.探讨沉积物中各形态磷之间的可能转化过程,对深入认识湖泊系统内磷的生物地球循环与影响机制和揭示磷的生物有效性均具有重要的理论意义.

2.4.1 郭郑湖不同形态磷的相关分析 对于郭郑湖来说,总磷与可交换态磷、铝磷、铁磷、自生钙磷呈极显著正相关关系($P < 0.01$,表 2),这可能是由于这几种形态磷都呈弱稳定或不稳定,在一定的环境条件下可以释放出来,进而被生物所利用或者是转移到上覆水中,所以随着这些形态磷含量的增加,磷酸根的释放量增加,总磷的含量也会增加.除此之外,总磷与有机磷呈显著正相关($P < 0.05$),与其他形态磷的相关性并不显著($P > 0.05$).这说明郭郑湖总磷的增加主要来自于可交换态磷、铁磷、铝磷和自生钙磷,其次来自于有机磷.

通过不同形态磷之间的相关性可以看出,可交换态磷、铝磷、铁磷及自生钙磷之间的相关性极显著($P < 0.01$),除此之外,有机磷与铁磷呈显著的正相关($P < 0.05$,表 2).

表 2 郭郑湖沉积物中各种形态磷之间的相关性

Tab. 2 Correlation coefficients between different phosphorus fractions in sediment of Lake Guozhenghu

各形态磷	Ex-P	Al-P	Fe-P	Oc-P	ACa-P	De-P	Or-P	TP
Ex-P	1							
Al-P	1**	1						
Fe-P	0.987**	0.989**	1					
Oc-P	0.331	0.343	0.468	1				
ACa-P	0.980**	0.980**	0.958**	0.228	1			
De-P	0.603	0.621	0.661	0.701	0.531	1		
Or-P	0.766	0.778	0.850*	0.794	0.678	0.772	1	
TP	0.986**	0.987**	0.997**	0.437	0.973**	0.638	0.826*	1

** 表示极显著相关, $P < 0.01$; * 表示显著相关, $P < 0.05$.

2.4.2 庙湖不同形态磷的相关分析 庙湖地区总磷与可交换态磷呈极显著正相关关系($P < 0.01$),与铁磷、铝磷呈显著的正相关关系($P < 0.05$),与有机磷的相关性并不显著($P > 0.05$,表 3),这说明总磷浓度的增加主要来自于无机磷中的生物有效磷,有机磷对其贡献并不大,所以为了控制庙湖地区的富营养化,主要是控制无机磷中生物有效磷的含量.在 7 种不同形态磷之间,只有铁磷与闭蓄态磷呈极显著正相关关系($P < 0.01$);碎屑磷与闭蓄态磷呈显著负相关关系($P < 0.05$),其他形态磷之间并没有显著的相关性($P > 0.05$).

2.4.3 南湖不同形态磷的相关分析 总磷与可交换态磷、铝磷、铁磷、闭蓄态磷以及有机磷均呈极显著正相关($P < 0.01$,表 4),说明有机磷和无机磷对总磷的影响都很大,所以为了控制南湖的富营养化,对无机磷和有机磷的含量进行控制都非常重要.

表3 庙湖沉积物中各种形态磷之间的相关性

Tab.3 Correlation coefficients between different phosphorus fractions in sediment of Lake Miaohu

各形态磷	Ex-P	Al-P	Fe-P	Oc-P	ACa-P	De-P	Or-P	TP
Ex-P	1							
Al-P	0.796	1						
Fe-P	0.641	0.763	1					
Oc-P	0.521	0.650	0.958 **	1				
ACa-P	-0.431	-0.436	-0.151	0.127	1			
De-P	-0.488	-0.770	-0.769	-0.815 *	-0.192	1		
Or-P	0.771	0.526	0.663	0.707	0.049	-0.464	1	
TP	0.963 **	0.861 *	0.817 *	0.701	-0.402	-0.628	0.762	1

** 表示极显著相关, $P < 0.01$; * 表示显著相关, $P < 0.05$.

从7种不同形态磷之间的相关关系可以看出:可交换态磷、铝磷、铁磷之间呈极显著正相关关系($P < 0.01$);闭蓄态磷与可交换态磷、铁磷呈极显著正相关关系($P < 0.01$),与铝磷呈显著正相关关系($P < 0.05$);碎屑磷与自生钙磷呈极显著正相关关系($P < 0.01$);有机磷与可交换态磷、铝磷、铁磷、闭蓄态磷呈极显著正相关关系($P < 0.01$,表4).

表4 南湖沉积物中各种形态磷之间的相关性

Tab.4 Correlation coefficients between different phosphorus fractions in sediment of Lake Nanhu

各形态磷	Ex-P	Al-P	Fe-P	Oc-P	ACa-P	De-P	Or-P	TP
Ex-P	1							
Al-P	0.972 **	1						
Fe-P	0.998 **	0.957 **	1					
Oc-P	0.959 **	0.886 *	0.971 **	1				
ACa-P	0.682	0.556	0.691	0.622	1			
De-P	0.728	0.563	0.752	0.755	0.943 **	1		
Or-P	0.991 **	0.939 **	0.993 **	0.952 **	0.761	0.800	1	
TP	0.994 **	0.942 **	0.996 **	0.963 **	0.749	0.798	0.997 **	1

** 表示极显著相关, $P < 0.01$; * 表示显著相关, $P < 0.05$.

3 结论

1) 通过分析采样点的水环境特征,发现沉积物-水界面存在很大的浓度梯度.对于未清淤的郭郑湖和南湖间隙水和上覆水中的变化规律较一致,有很强的释放趋势;而对于清淤的庙湖的规律与它们相反,并且有较强的沉积趋势.

2) Ex-P、Al-P、Fe-P、Or-P 这几种生物活性磷含量随着深度的增加逐渐减少,并且15 cm以下含量变化不大;而Oc-P、De-P、ACa-P这几种相对惰性的磷含量随着深度的增加变化趋势不明显,总之,在垂向分布上,各形态磷都有一定的变化规律,不过在不同湖区,不同磷形态的变化趋势不同.从变化范围上来说,南湖的变化范围最大,郭郑湖其次,庙湖最小;从污染程度上来说,南湖的污染最为严重,庙湖其次,郭郑湖污染较轻.

3) 沉积物中的磷形态并不是一成不变的,在环境条件适宜的情况下存在着一定程度的转化关系,磷之间的转化主要是生物有效磷之间的转化,或者有机质磷与其他形态磷之间的转化,稳定形态磷向其他形态磷的转化能力较弱.

4) 庙湖是经历清淤之后的湖泊,与南湖、郭郑湖在各种磷形态含量及百分比分布上存在较大的差异,因此对于东湖的不同子湖及南湖更加深入及全面的研究,将促进整个华中地区城市湖泊富营养化的防治.

4 参考文献

- [1] 姚扬,金相灿,姜霞等.光照对湖泊沉积物磷释放及磷形态变化的影响研究.环境科学研究,2004,17(增刊):30-33.
- [2] Holdren GC, Armstrong DE. Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores. *Environmental Science and Technology*, 1980, 14(1):79-87.
- [3] Granéli W. Internal phosphorus loading in Lake Ringsjon. *Hydrobiologia*, 1999, 404:19-26.
- [4] 韩伟明.底泥释磷及其对杭州西湖富营养化的影响.湖泊科学,1993,5(1):71-77.
- [5] 吴根福,吴雪吕,金承涛.杭州西湖底泥释磷的初步研究.中国环境科学,1998,18(2):107-110.
- [6] Zhou Q, Gibson CE, Zhu Y. Evaluation phosphorus bioavailability in sediment of three contrasting lakes in China and the UK. *Chemosphere*, 2001, 42(2):221-225.
- [7] 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.湖泊科学,2006,18(2):120-126.
- [8] 向速林,周文斌.鄱阳湖沉积物中磷的赋存形态及分布特征.湖泊科学,2010,22(5):649-654.
- [9] 高丽,杨浩,周健民等.滇池沉积物磷内负荷及其对水体贡献的研究.环境科学学报,2004,24(5):776-781.
- [10] 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.环境科学学报,2004,24(3):381-388.
- [11] 杨明生,熊邦喜,杨学芬等.武汉南湖沉积物中水生植物残体及其氮磷分布.生态学报,2008,28(4):1508-1513.
- [12] 冯峰,王辉,方涛等.东湖沉积物中微生物量与碳、氮、磷的相关性.中国环境科学,2006,26(3):342-345.
- [13] 刘振东,刘庆生,杜耘等.武汉市东湖沉积物重金属与城市污染环境的关系.湖泊科学,2006,18(1):79-85.
- [14] 刘建康.东湖生态学研究(一).北京:科学出版社,1990:379-387.
- [15] 杨学芬,熊邦喜,杨明生.武汉南湖沉积物的重金属污染状况评价.应用与环境生物学报,2009,15(4):515-518.
- [16] 沙茜,蔡联浪,章牧等.底泥采样、实验一体化装置.中国发明专利,200920086643,2010-02-24.
- [17] 中国环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法:第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [18] 鲍士旦.土壤农化分析:第3版.北京:中国农业出版社,2000.
- [19] 李悦,乌大年,薛永先.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.海洋环境科学,1998,17(1):15-20.
- [20] 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.中国环境科学,2003,23(6):583-586.
- [21] 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.水科学进展,2003,14(6):714-719.
- [22] Ruttenberg KC. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7):1460-1482.
- [23] 许春雪,袁建,王亚平等.沉积物中磷的赋存形态及磷形态顺序提取分析.岩矿测试,2011,30(6):785-794.
- [24] Zhu GE, Qin BQ, Zhang L *et al.* Geochemical forms of phosphorus in sediments of three large, shallow lakes of China. *Pedosphere*, 2006, 16(6):726-734.
- [25] 夏黎莉.鄱阳湖沉积物中磷的形态及吸附释放特征研究[学位论文].南昌:南昌大学,2007.
- [26] 连国奇.百花湖富营养化调查及沉积物磷形态研究[学位论文].贵阳:贵州师范大学,2009.
- [27] 刘静静.巢湖内源氮磷的形态、释放规律及控制研究[学位论文].合肥:合肥工业大学,2006.
- [28] 王兆群,张书海,徐浙峰.洪泽湖沉积物中磷的形态研究.环境监测与预警,2011,3(6):38-41,45.
- [29] Søndergaard M, Jensen JP, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 2003, 506-509:135-145.
- [30] 邹丽敏.城市浅水湖泊沉积物中典型污染物形态分析及复合关系研究[学位论文].南京:河海大学,2008.
- [31] 傅庆红,蒋新.湖泊沉积物中磷的形态分析及其释放研究.四川环境,1994,13(4):21-24.
- [32] 徐康,刘付程,安宗胜等.巢湖表层沉积物中磷赋存形态的时空变化.环境科学,2011,32(11):3255-3263.
- [33] 朱广伟,秦伯强.沉积物中磷形态的化学连续提取法应用研究.农业环境科学学报,2003,22(3):349-352.
- [34] 杨学芬.武汉南湖营养盐动态及重金属污染的研究[学位论文].武汉:华中农业大学,2010.
- [35] Ruban V, Lopez-Sanchez JF, Pardo P *et al.* Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments—A synthesis of recent works. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, 370:224-228.