

南四湖消落带底泥磷形态分布特征、影响因素及释放风险*

张志斌¹, 徐国栋¹, 张晓蕊², 鞠 颂^{1,4}, 林建伟³, 张彦浩^{1**}, 孙 杰⁴, 王书义¹, 张向阳¹, 时延锋¹

(1: 山东建筑大学市政与环境工程学院, 济南 250101)

(2: 山东省环境保护科学研究设计院有限公司, 济南 250100)

(3: 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306)

(4: 山东金膜再生水资源有限公司, 济南 250100)

摘要: 南四湖是南水北调东线最大的调蓄湖泊, 周期性水位涨落会形成大面积消落带, 认知消落带底泥磷形态赋存特征、影响因素及释放潜能, 对于保障东线调水水质具有重要的科学意义。本研究分析了南四湖消落带底泥磷形态分布特征, 探讨了各形态磷与土地利用、母质类型及底泥理化因素之间的关系, 评价了南四湖消落带底泥磷的污染程度并分析了其释放风险。结果发现, 消落带底泥中总磷(TP)、无机磷(IP)、NaOH提取态磷(NaOH-P)、HCl提取态磷(HCl-P)和有机磷(OP)含量的平均值分别为745.37、510.51、50.42、460.09和234.86 mg/kg, 以HCl-P为主的IP占比较高。南四湖消落带底泥各形态磷含量具有较高的空间异质性, TP、IP、OP、HCl-P和NaOH-P含量的变异系数分别为30.7%、36.9%、29.6%、37.6%和51.2%。自然湿地、乔木林地和水浇地等土地利用方式下的底泥NaOH-P、HCl-P、IP、OP和TP含量差异不显著。土壤类型对消落带底泥OP含量影响明显, 但对TP、IP、NaOH-P和HCl-P含量则影响不大。NaOH-P含量与HCl-P含量具有显著正相关, 与OP含量则具有极显著正相关。南四湖周边30多km²消落带底泥磷污染程度相对较高, 轻度、中度和重度污染底泥分别占5.9%、76.5%和17.6%, 部分区域底泥磷释放潜能较高。研究结果可为南四湖消落带内源磷释放控制以及水质保障提供科技支撑。

关键词: 南四湖; 消落带; 底泥; 磷形态; 影响因素; 污染评价; 释放风险

Distribution characteristics, influencing factors and releasing risk evaluation of phosphorus in the sediment of water-level-fluctuating zone in Lake Nansi*

Zhang Zhibin¹, Xu Guodong¹, Zhang Xiaorui², Ju Song^{1,4}, Lin Jianwei³, Zhang Yanhao^{1**}, Sun Jie⁴, Wang Shuyi¹, Zhang Xiangyang¹ & Shi Yanfeng¹

(1: College of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, P.R.China)

(2: Shandong Academy of Environmental Sciences Co., LTD, Jinan 250100, P.R.China)

(3: College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, P.R.China)

(4: Shandong Jinmo Renewable Water Resources Co., LTD, Jinan 250100, P.R.China)

Abstract: As an important storage hub of the Eastern line of the South-to-North Water Transfer Project, the periodic fluctuation of water level in Lake Nansi leads to the formation of a large-area water-level-fluctuating zone (WLFZ), which affects the water quality of Lake Nansi. Understanding the distribution characteristics, influencing factors and release potential of phosphorus in the sediment of the WLFZ of Lake Nansi is of great scientific significance to ensure the water quality of the Eastern line of South-to-North Water Transfer Project. In this work, the distribution characteristics, influencing factors and releasing risk evaluation of phosphorus in the sediment in the WLFZ of Lake Nansi were investigated. The results showed that the average contents of total phosphorus

* 2022-01-22 收稿; 2022-03-17 收修改稿。

国家自然科学基金项目(52070122, 42007176)、山东省自然科学基金项目(ZR2020QD125, ZR2020ME222)和山东省重点研发计划项目(2020CXGC011404)联合资助。

** 通信作者; E-mail: sdzyh66@126.com.

(TP), inorganic phosphorus (IP), NaOH-extractable phosphorus (NaOH-P), HCl-extractable phosphorus (HCl-P) and organic phosphorus (OP) in the sediment of the WLFZ of Lake Nansi were 745.37, 510.51, 50.42, 460.09 and 234.86 mg/kg, respectively. The percentages of IP to TP in the sediments of the WLFZ of Lake Nansi were higher than those of OP to TP. The contents of different P species in the sediments of the WLFZ of Lake Nansi had great spatial heterogeneity, with TP, IP, OP, HCl-P and NaOH-P at 30.7%, 36.9%, 29.6%, 37.6% and 51.2% respectively. There was no significant difference in the contents of NaOH-P, HCl-P, IP, OP and TP in the sediments of natural wetland, arbor forest land and irrigated land. The type of sediment parent material could affect the content of OP in the sediment, but it had a negligible effect on the contents of TP, IP, NaOH-P and HCl-P in the sediment. There was a significant positive correlation between NaOH-P content and HCl-P content, and a very significant positive correlation between NaOH-P content and OP content. The pollution evaluation results showed that 5.9% of the sediment samples were slightly contaminated with phosphorus, 76.5% were moderately contaminated with phosphorus, and 17.6% were heavily contaminated with phosphorus. On the whole, the phosphorus pollution in the sediments of the 30 km² WLFZ of Lake Nansi was relatively serious. The results can provide scientific and technical support for the control of phosphorus release from sediments and the protection of water quality in the WLFZ of Lake Nansi.

Keywords: Lake Nansi; water-level-fluctuating zone; sediment; phosphorus speciation; influencing factor; pollution evaluation; releasing risk

湖泊富营养化是全世界共同面临的最为严重的水环境问题之一,磷是湖泊富营养化的重要限制因子^[1-2]. 水体中磷的来源可分为内源和外源两部分^[3],其中,底泥是湖泊水体内源磷的重要来源,当外源磷输入得到有效控制后,内源磷释放是影响湖泊富营养化水平的重要因素之一^[2-3].

消落带是水域与陆地之间的过渡区域,是指由于季节性涨水或者周期性蓄水导致的在水体周边形成的水生和陆生生态系统交替变化的过渡地带,是物质能量输送转移的活跃地带^[4-6]. 消落带水位季节性或周期性的涨落对于水体营养盐循环起着非常重要的作用^[4-6]. 南四湖是我国第六大淡水湖泊,也是南水北调东线工程最大的调蓄湖泊,对区域经济社会可持续发展起着十分重要的作用^[7-8]. 按照南水北调东线工程的设计要求,尽管调水期间下级湖区水位波动仅0.5~1.0 m,但是由于湖岸周边地势平坦,仍会形成大面积的消落带. 自南水北调东线工程投入运营以来,反季节调水期间不时会因消落带底泥内源污染释放而造成总磷升高现象. 因此,认知南四湖消落带底泥磷形态赋存特征、影响因素及释放潜能,对于保障东线调水工程的正常运行具有重要的意义.

消落带地区对环境变化较为敏感,土壤作为消落带系统中重要的“源”和“汇”,具有重要的地球化学循环意义. 目前,国内外对消落带底泥磷形态分布特征、影响因素及释放潜能已开展了一定的研究. 我国三峡库区消落带土壤(落干期)或底泥(淹没期)磷形态分布特征、影响因素及释放风险受到了国内外长期广泛的关注. 曹琳等研究了三峡库区消落带干湿交替表层底泥磷分布特征,发现所调查区域底泥中无机磷形态分布呈现一致性规律,即钙磷>闭蓄态磷>铝磷>铁磷>可交换态磷^[9]. 张志永等研究了三峡水库干流消落带土壤磷形态分布特征,结果发现,盐酸提取态磷(HCl-P)是该消落带土壤中磷的主要形态,并且各形态磷含量具有较高的空间异质性^[10]. 方博等研究了三峡库区澎溪河流域落干期不同高程消落带土壤磷形态分布特征,并分析了各形态磷与土壤理化性质之间的关系,发现该消落带土壤中总磷(TP)和无机磷(IP)含量沿着高程逐渐降低;TP、IP和钙结合态磷(Ca-P)均与pH值呈显著的负相关关系;有机磷(OP)与有机质(OM)呈现显著的正相关关系^[11]. Wang等研究了三峡水库支流澎溪河消落带土壤中磷形态空间分布及释放风险,发现TP含量沿着横断面上从高到低的排序为底泥>高地土壤>消落带土壤,消落带土壤磷空间分布受土壤粒径分布的影响,且长期淹水增加了土壤中磷释放的风险^[12]. 另外,邓河震等对贵州红枫湖流域消落带底泥总磷含量的分布特征进行了探讨^[13]. 赵双菊等模拟研究了水位变化对密云水库消落带土壤磷通量的影响^[14]. 与三峡库区等相比,东线工程调水期间南四湖水位波动仅0.5~1.0 m,每年9月至次年6月调水期间消落带淹没,非调水期间出露,有关南四湖消落带底泥磷形态分布特征、影响因素及释放潜能的认知尚知之甚少.

为此,本研究调查分析南四湖消落带底泥磷形态分布特征,探讨各形态磷与土地利用类型和底泥土壤等理化因素之间的关系,评价南四湖消落带底泥磷污染程度,分析其释放风险,以期构建南四湖消落带底泥磷迁移转化理论体系提供科学依据,同时为消落带内源磷释放控制以及水质保障提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

南四湖位于山东省西南部(34°37'~35°20'N, 116°34'~117°21'E), 湖区面积 1260 km², 由南阳湖、独山湖、昭阳湖和微山湖 4 个湖泊组成, 由二级坝分上级湖和下级湖. 调水期间, 上级湖水位维持不变, 下级湖水位增加 0.5~1.0 m, 产生消落带 30 多 km². 根据实地考察, 南四湖消落带主要为自然湿地, 其次为水浇地(主要作物为小麦和油菜)、设施农用地(主要为水产养殖)和乔木林地(以杨树等北方常见乔木为主)(土地利用类型根据《土地利用现状分类》进行分类)^[15]. 底泥土壤类型主要为褐土、潮土和砂姜黑土.

1.2 样品采集与处理

2019 年 5 月于下级湖(微山湖)设置 17 个采样点位(图 1), 各采样点的用地类型及土壤类型见表 1, 采集表层 20 cm 底泥样品. 为避免数据偶然性并增加样品的代表性, 根据实际情况, 每个点位设置 3~5 个子样点, 子样点间距 50~100 m, 现场充分混匀后装入清洁的聚乙烯密封袋中, 带回实验室内经风干、研磨、过 150 μm 筛后用于各指标检测.

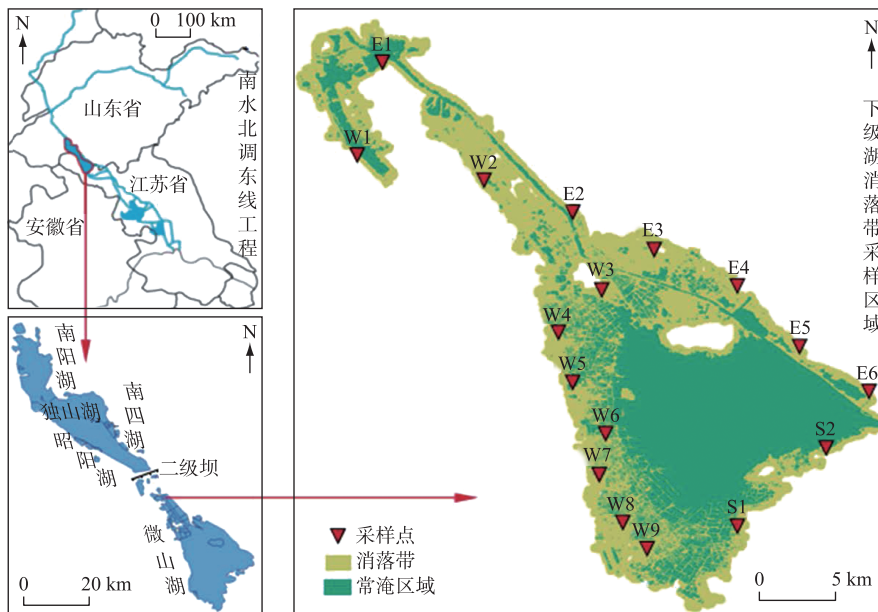


图 1 南四湖消落带底泥采样点位位置示意

Fig.1 Location of sediment sampling sites in water-level-fluctuating zone in Lake Nansi

1.3 样品分析

所采集底泥样品预处理参照《底泥分析技术规范》进行. 底泥中磷形态检测采用欧洲标准测试委员会制定的磷形态标准测试方法(Standard Measurements Testing Program of European Union, SMT)进行测定^[16]. 按照 SMT 方法, 底泥中的 TP 可分为 IP 和 OP, IP 又可分为 NaOH 提取态磷(NaOH-P, 主要为 Fe/Al/Mn 结合磷)和 HCl-P(主要为 Ca-P). 底泥 OP 的组成则相对复杂, 主要以肌醇磷酸盐、磷脂、核酸等形式存在^[10]. 每个提取步骤后都采用离心分离的方法获得上清液, 再采用钼锑抗分光光度法测定提取液中的磷浓度. 底泥有机质(OM)采用灼失量法进行测定, 以灼失量的质量分数 LOI 表示^[17]. 底泥 OM 的测定步骤为: 将底泥样品置于 550℃ 马弗炉中灼烧 4 h, 底泥损失量即为有机质含量. 底泥中无定形铁(Fe_{ox})含量采用 Tamm 氏法进行测定^[18]. 底泥中二价铁(Fe²⁺)含量采用邻菲罗啉比色法进行测定. 底泥 pH 值采用电极法进行测定, 水与底泥的质量比为 1:2.5. 各采样点样品均采集平行样品, 实验数据用平均值±标准差表示.

表 1 各底泥采样点的土地利用类型及土壤类型
Tab.1 Land-uses and soil types of the sediment sampling sites

采样点位	土地利用类型	土壤类型	采样点位	土地利用类型	土壤类型
E1	乔木林地	褐土	W1	水浇地	潮土
E2	乔木林地	褐土	W2	乔木林地	潮土
E3	水浇地	褐土	W3	自然湿地	潮土
E4	自然湿地	褐土	W4	自然湿地	潮土
E5	自然湿地	褐土	W5	设施农用地	潮土
E6	自然湿地	潮土	W6	自然湿地	潮土
S1	自然湿地	砂姜黑土	W7	自然湿地	潮土
S2	自然湿地	砂姜黑土	W8	自然湿地	褐土
			W9	自然湿地	褐土

1.4 污染评价

目前,国内外对底泥氮磷生态风险评价暂无统一的标准和方法,应用较为广泛的是加拿大安大略省环境和能源部提出的单因子污染指数评价法^[19-20]。因此,本研究采用污染指数法对南四湖消落带底泥磷污染程度进行了评价。底泥磷污染指数(S_{TP})的计算公式为^[19-20]:

$$S_{TP} = C_{TP}/C_s \quad (1)$$

式中, C_{TP} 为底泥中 TP 含量的实测值(mg/kg); C_s 为底泥中 TP 的评价标准值,本文采用南四湖流域底泥 TP 背景值 542.5 mg/kg^[21]。当 $S_{TP} < 0.5$,底泥的污染程度等级为清洁;当 S_{TP} 处于 0.5~1.0 之间时,底泥的污染程度等级为轻度污染;当 S_{TP} 处于 1.0~1.5 之间时,底泥的污染程度等级为中度污染;当 $S_{TP} > 1.5$ 时,表示底泥受到磷的重度污染^[19-20]。

1.5 数据处理

利用 ArcGIS 10.2 软件绘制采样点位置图,采用 Origin 2018 进行绘图,采用 IBM SPSS Statistics 22 软件对样品参数进行皮尔逊相关性分析和单因素方差分析。

2 结果与讨论

2.1 消落带底泥主要理化性质

南四湖消落带不同点位底泥理化性质见图 2。从图 2 中可见,底泥有机质含量 LOI 最低为 4.50%,最高为 12.7%,平均值为 9.04%。底泥 Feox 含量最小值为 1.729 g/kg,最大值为 34.142 g/kg,均值为 7.366 g/kg。消落带底泥中 Fe^{2+} 含量最小值为 44.5 mg/kg,最大值为 288 mg/kg,平均值为 130 mg/kg。底泥 pH 最大值为 8.55,最小值为 7.77,平均值 8.18。这表明,南四湖消落带底泥的 pH 呈偏碱性。刘娜等发现,三峡库区消落带沉积物有机质含量范围为 0.54%~4.11%,平均值为 2.33%;土壤有机质含量范围为 0.76%~4.65%,平均值为 2.29%^[4]。方博等发现,三峡库区澎溪河流域消落带土壤的 pH 值范围为 6.73~7.56;有机质含量为 2.74%~6.40%,平均值为 4.57%^[11]。Chen 等发现三峡库区澎溪河消落带土壤 pH 的平均值为 7.32,有机质平均含量为 1.856%^[22]。黄俊杰等发现,三峡水库澎溪河流域消落区土壤 pH 值为 7.22~7.41,有机质含量范围为 0.693%~2.260%,平均值为 1.328%^[23]。潘婵娟等发现,三峡水库干流底泥有机质含量范围为 0.779%~5.563%,平均值为 3.995%^[24]。秦丽欢等发现,密云水库消落带底泥有机质平均含量为 2.315%^[25]。由此可见,南四湖消落带底泥 pH 值高于 Chen 等^[22] 和黄俊杰等^[23] 报道的三峡库区澎溪河流域消落带土壤 pH 值;底泥有机质平均含量普遍高于三峡库区和密云水库消落带底泥或土壤^[4,11,22-25]。三峡水位落差大,植物不易生长,三峡消落带研究多集中于植被恢复方面;南四湖消落带的水位落差小、植被覆盖度高,植物残体在消落带淤积严重,消落带发育土壤理化性状良好,偏碱性,质地适中,结构良好,OM 和 TP 含量高。

2.2 消落带底泥磷形态分布特征

南四湖消落带底泥磷形态空间分布特征见图 3,南四湖底泥 TP 含量范围为 441.03~1496.10 mg/kg,均值为 745.37 mg/kg;IP 含量的范围为 215.39~1057.26 mg/kg,平均值为 510.51 mg/kg;HCl-P 含量范围为

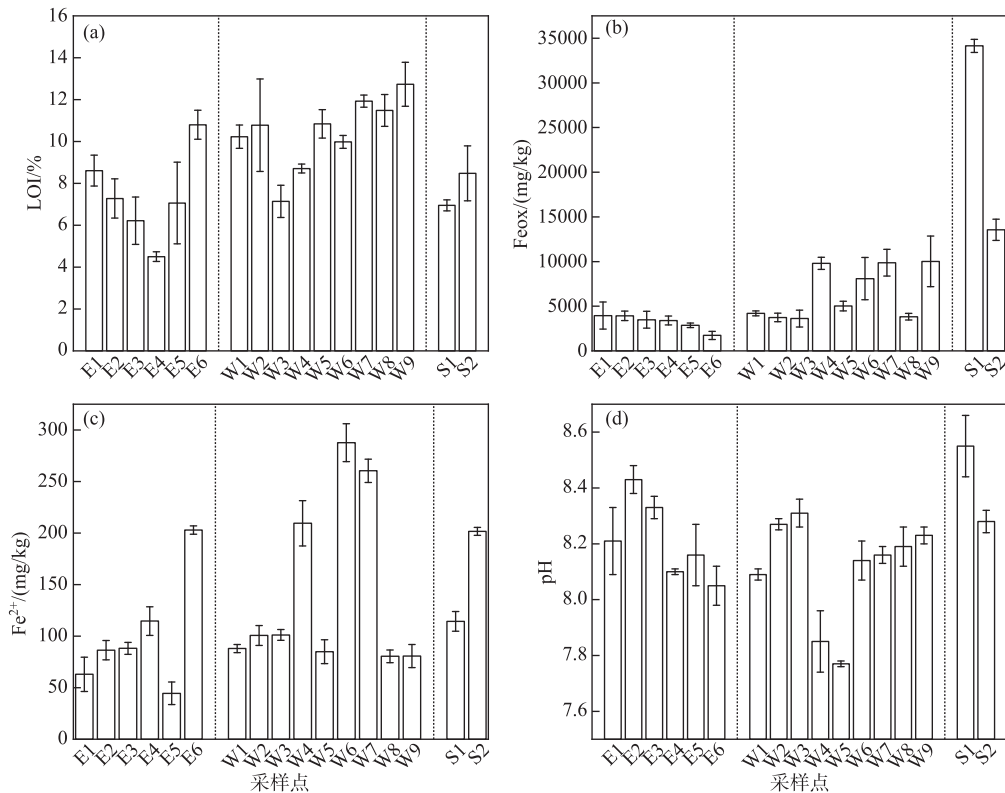


图2 南四湖消落带底泥主要理化性质

Fig.2 Physico-chemical properties of sediment in water-level-fluctuating zone of Lake Nansi

191.30~935.58 mg/kg, 平均值为 460.09 mg/kg; NaOH-P 含量范围为 20.41~121.68 mg/kg, 平均值为 50.42 mg/kg; OP 含量范围为 136.11~438.84 mg/kg, 平均值为 234.86 mg/kg.

刘娜等发现, 三峡库区典型消落区表层新生底泥 TP 含量范围为 435.1~970.0 mg/kg, 平均值为 713.6 mg/kg^[4]. 曹琳和吉芳英发现, 三峡库区消落带土壤 TP 含量范围为 481.81~1592.64 mg/kg, 平均值为 1006.26 mg/kg^[9]. 张志永等发现, 三峡库区干流沉积物 TP 含量平均值为 859.6 mg/kg^[10]. 方博等发现三峡库区澎溪河流域消落带土壤 TP 含量平均值为 599.00 mg/kg^[11]. 邓河霞发现, 红枫湖水库消落带土壤中 TP 含量范围为 330.3~933.6 mg/kg, 平均值为 559.5 mg/kg^[13]. 黄俊杰等发现, 三峡库区澎溪河流域消落区土壤 TP 含量范围为 434.13~785.66 mg/kg, 平均值为 575.29 mg/kg^[23]. 潘婵娟等发现, 三峡水库干流底泥 TP 含量范围为 557.06~837.92 mg/kg, 平均值为 744.88 mg/kg^[24]. 秦丽欢等发现, 北京密云水库内湖消落带底泥 TP 含量平均值为 170 mg/kg^[25]. Qu 等发现, 三峡水库澎溪河消落带土壤 TP 含量范围为 404.24~753.80 mg/kg^[26]. 李楚娴等发现, 三峡库区干流段忠县石宝寨点与支流段汝溪河涂井点土壤中 TP 平均值分别为 540 和 650 mg/kg^[27]. 吴起鑫和韩贵琳发现, 三峡库区兰陵溪小流域消落带土壤 TP 含量平均值为 508.48 mg/kg^[28]. 陶佳丽等发现, 三峡库区香溪河消落带土壤 TP 平均值为 749.43 mg/kg^[29]. Gao 等发现, 三峡库区消落区土壤 TP 含量范围为 434.13~785.66 mg/kg^[30]. 由此可见, 南四湖消落区底泥 TP 含量平均值(745.37 mg/kg)与部分三峡库区类似^[4,24,29], 但高于其他三峡库区^[11,13,23,27-28]和密云水库, 这也说明, 影响消落带底泥 TP 含量的因素众多.

与国内其它消落带研究成果相比, 南四湖消落带底泥 OP 含量(234.86 mg/kg)相对较高(图3). 刘娜等发现, 三峡库区典型消落区表层新生沉积物和土壤中 OP 含量的平均值分别为 147.4 和 125.4 mg/kg^[4]. 张志永等发现, 三峡水库干流消落带土壤 OP 含量的平均值为 129.1 mg/kg^[10]. 方博等发现, 三峡库区澎溪河岸

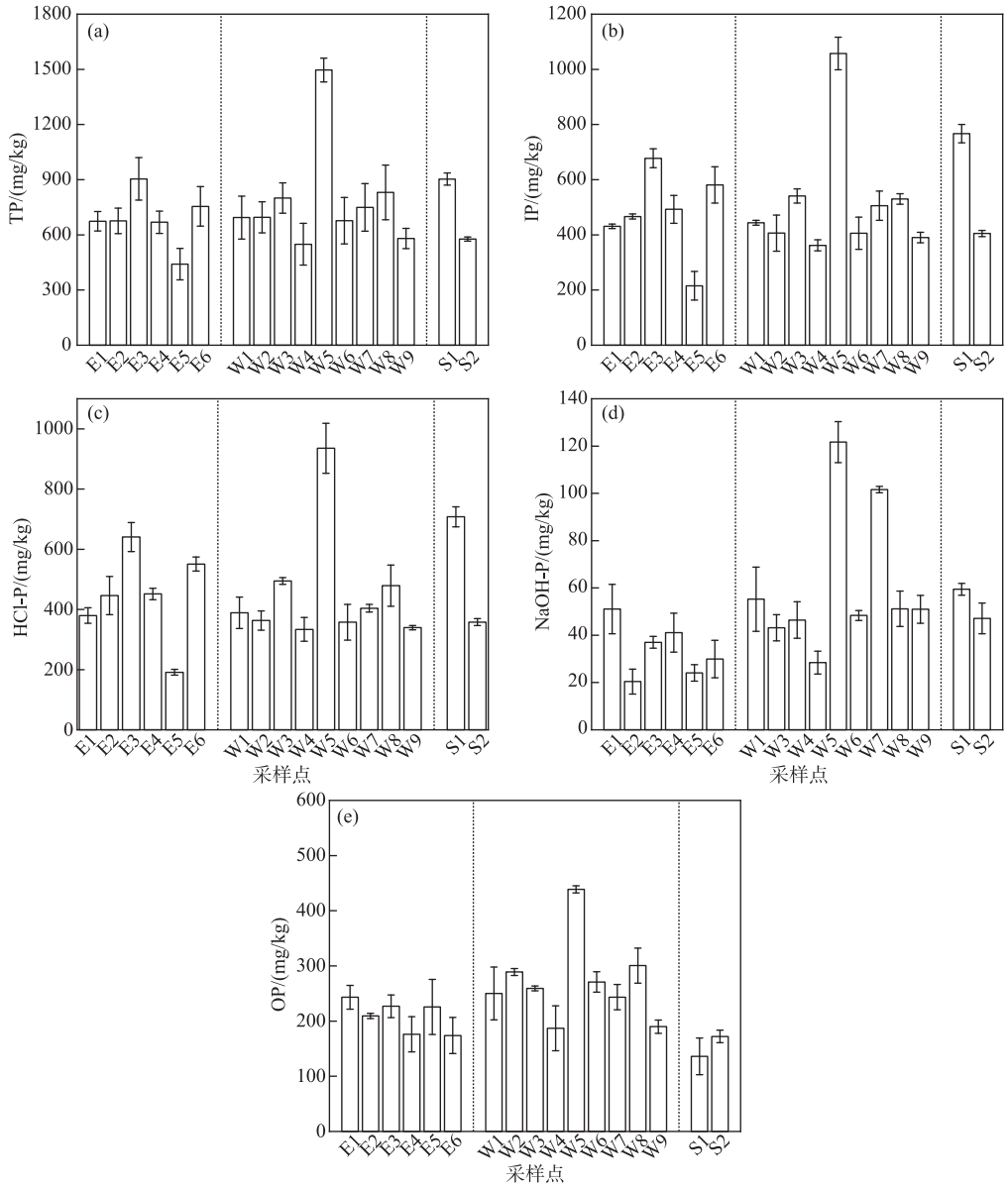


图3 南四湖消落带不同采样点底泥 TP 和各形态磷含量

Fig.3 Contents of TP and phosphorus species in sediments of water-level-fluctuating zone in Lake Nansi

边土壤 OP 含量范围为 44.41~135.68 mg/kg,平均值为 96.21 mg/kg;不同高程消落带土壤 OP 含量范围 74.01~199.82 mg/kg,平均值为 126.01 mg/kg^[11]. 黄俊杰等发现,三峡澎溪河流域消落区土壤 OP 含量平均值为 91.23 mg/kg^[23]. 吴起鑫等发现,三峡库区兰陵溪消落带土壤 OP 平均含量为 44.44 mg/kg^[28]. Gao 等发现,三峡水库消落带土壤中 OP 含量范围为 285.00~609.79 mg/kg,平均值为 404.39 mg/kg^[30].

从图3中还可以看出,南四湖消落带底泥各形态磷含量具有较高的空间异质性. 所采集底泥样品 TP、IP、OP、HCl-P 和 NaOH-P 含量的变异系数分别为 30.7%、36.9%、29.6%、37.6%和 51.2%. 南四湖消落带底泥 TP 含量的变异系数高于三峡库区干流沉积物和消落带土壤 TP 的变异系数(分别为 12.4%和 26.6%)^[10]. 各形态磷含量均最大的南四湖消落带底泥样品编号为 W5,位于西岸,而 TP、IP 和 HCl-P 含量最低的底泥样品

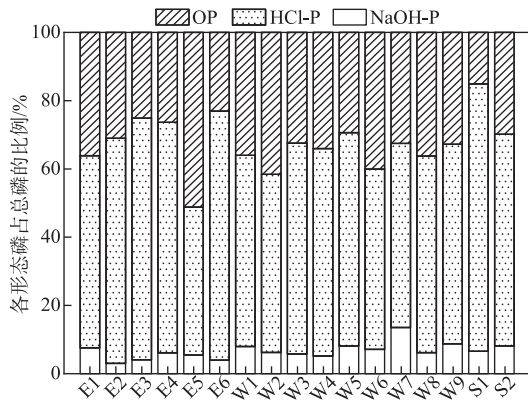


图4 南四湖消落带不同形态磷占比

Fig.4 Percentages of phosphorus species to TP in sediment of water-level-fluctuating zone in Lake Nansi

编号为 E5, 位于东岸; OP 含量最低的底泥样品编号为 S1, 位于南岸; NaOH-P 含量最低的底泥样品编号为 E2, 位于东岸.

南四湖消落带底泥中 IP 含量占 TP 含量的 49%~85%. 南四湖消落带底泥中 OP 占 TP 的 15%~51%. 总体上, 南四湖消落带底泥 IP 含量明显超过 OP (图 4). 南四湖消落带底泥 IP 以 HCl-P 为主, HCl-P 含量占 TP 含量的 43%~78%. 显然, 南四湖消落带底泥 HCl-P 占 TP 的比例通常高于 OP 占 TP 的比例. 另外, 与 HCl-P 相比, 南四湖消落带底泥 NaOH-P 含量普遍较低, NaOH-P 占 TP 的比例明显较小. 南四湖消落带底泥 NaOH-P 占 TP 的比例明显低于 OP 占 TP 的比例. 总而言之, 南四湖消落带底泥中各形态磷占 TP 的比例从大到小的排序总体上表现为 HCl-P>OP>NaOH-P.

2.3 消落带底泥磷形态影响因素

2.3.1 土地利用类型 针对南四湖消落带底泥中不同形态磷含量以及各主要理化性质在不同土地利用类型 (自然湿地、乔木林地和水浇地) 中是否具有显著性差异, 对其进行单因素方差分析, 结果如表 2 所示. 从表 2 可见, 自然湿地、乔木林地和水浇地中底泥 NaOH-P、HCl-P、IP、OP、TP、pH 值、Fe²⁺、LOI 和 Fe_{ox} 均不具有显著差异性 ($P>0.05$). 设施农用地中底泥 NaOH-P、HCl-P、IP、OP 和 TP 含量明显高于自然湿地、乔木林地和水浇地, 设施农用地的 TP、OP 和 IP 含量分别为 1496.10、438.84、1057.26 mg/kg, 分别是自然湿地的 2.18、2.06、2.24 倍, 自然湿地、乔木林地和水浇地的 TP、OP 及 IP 含量基本相当, 这暗示了土地利用类型的改变有可能对底泥中总磷及不同形态磷含量产生影响.

表 2 不同土地利用类型和土壤类型底泥理化指标单因素方差分析*

Tab.2 One-way analysis of variance for physico-chemical indexes of sediments in different land-uses and different soil types

指标	土地利用类型				土壤类型		
	自然湿地	乔木林地	水浇地	设施农用地	褐土	潮土	砂姜黑土
NaOH-P/(mg/kg)	48.05±20.86 ^a	38.23±15.93 ^a	46.13±12.90 ^a	121.68	39.40±12.99 ^a	59.35±33.92 ^a	53.27±8.74 ^a
HCl-P/(mg/kg)	424.32±135.68 ^a	396.31±43.87 ^a	514.71±178.00 ^a	935.58	418.22±137.97 ^a	478.55±198.90 ^a	532.80±247.48 ^a
IP/(mg/kg)	472.38±142.20 ^a	434.53±30.23 ^a	560.84±165.10 ^a	1057.26	457.62±140.76 ^a	537.90±222.67 ^a	586.07±256.22 ^a
OP/(mg/kg)	212.27±50.93 ^a	247.24±39.93 ^a	238.50±16.40 ^a	438.84	224.56±40.65 ^{ab}	264.04±81.03 ^a	154.17±25.53 ^b
TP/(mg/kg)	684.65±138.63 ^a	681.78±11.84 ^a	799.37±148.78 ^a	1496.10	682.19±152.96 ^a	801.95±290.20 ^a	740.23±230.69 ^a
pH	8.18±0.17 ^a	8.30±0.11 ^a	8.21±0.17 ^a	7.77	8.24±0.11 ^{ab}	8.08±0.19 ^b	8.42±0.19 ^a
Fe ²⁺ /(mg/kg)	154.34±81.00 ^a	83.33±19.02 ^a	88.09±0.13 ^a	84.91	79.67±21.81 ^b	166.89±82.88 ^a	158.00±61.70 ^{ab}
LOI/%	9.07±2.55 ^a	8.89±1.77 ^a	8.23±2.84 ^a	10.84	8.27±2.92 ^a	10.05±1.49 ^a	7.72±1.08 ^a
Fe _{ox} /(mg/kg)	9172.57±9128.19 ^a	3873.33±114.32 ^a	3841.15±506.64 ^a	5021.30	4496.84±2464.99 ^b	5757.18±3080.99 ^b	23843.30±14564.56 ^a

* 不同小写字母上标表示在 $P<0.05$ 的水平上具有显著差异.

2.3.2 底泥土壤类型 针对不同磷形态以及各主要理化性质在不同底泥土壤类型中是否具有显著性差异, 对其进行单因素方差分析, 结果表明在 $P<0.05$ 水平上, NaOH-P、HCl-P、IP、TP 和 LOI 在不同底泥土壤中不具有显著性差异 (表 2). 但是, 底泥土壤类型可对 pH、OP、Fe²⁺ 和 Fe_{ox} 含量产生影响. 褐土中 OP 含量与潮土差异不明显, 也与砂姜黑土差异不显著, 但是砂姜黑土中 OP 含量明显低于潮土中的 OP 含量. 砂姜黑土 pH 值平均水平最高, 为 8.42, 与褐土 pH 值差异不显著, 但与潮土 pH 值差异显著. 潮土的 Fe²⁺ 含量与砂姜黑土差

异不显著,褐土的 Fe^{2+} 含量与砂姜黑土差异也不显著,但是潮土的 Fe^{2+} 含量却明显高于褐土. 砂姜黑土中 Fe_{ox} 含量与潮土和褐土差异显著,但是潮土的 Fe_{ox} 含量与褐土之间的差异不显著. 由以上分析可见,底泥土壤类型可对 OP 含量产生影响,但对 TP、IP、NaOH-P 和 HCl-P 含量影响不大.

2.3.3 相关性分析 南四湖消落带底泥各理化指标之间的相关性分析结果见表 3 所示. 从中可见,消落带底泥中,NaOH-P 和 HCl-P 含量与 IP 含量呈极显著正相关($P<0.01$). 南四湖消落带底泥 NaOH-P 含量与 HCl-P 含量具有显著正相关($P<0.05$),南四湖消落带底泥 OP 含量与 NaOH-P 含量具有极显著正相关($P<0.01$). 南四湖消落带底泥 TP 含量与 IP、NaOH-P、HCl-P 和 OP 含量均呈极显著正相关($P<0.01$),这是因为 TP 由 IP 和 OP 构成,而 IP 又由 NaOH-P 和 HCl-P 所构成.

表 3 南四湖消落带底泥各理化指标之间的相关性
Tab.3 The relationship among physico-chemical indexes of sediment
in water-level-fluctuating zone of Lake Nansi

指标	NaOH-P	HCl-P	IP	OP	TP	LOI	Fe_{ox}	Fe^{2+}	pH
NaOH-P	1								
HCl-P	0.561 *	1							
IP	0.651 **	0.994 **	1						
OP	0.621 **	0.405	0.456	1					
TP	0.725 **	0.942 **	0.963 **	0.680 **	1				
LOI	0.442	-0.041	0.023	0.388	0.137	1			
Fe_{ox}	0.182	0.226	0.232	-0.419	0.064	-0.082	1		
Fe^{2+}	0.126	-0.140	-0.111	-0.185	-0.148	0.244	0.194	1	
pH	-0.347	-0.105	-0.144	-0.484 *	-0.265	-0.325	0.422	-0.212	1

** 表示 $P<0.01$; * 表示 $P<0.05$; Pearson 相关; $n=17$.

从表 3 还可见,消落带底泥中 Fe^{2+} 、LOI 和 Fe_{ox} 与 TP 及各形态磷含量之间的相关性均不显著. 另外,pH 值与 TP、IP、NaOH-P 和 HCl-P 含量之间的相关性不显著,但是 pH 值与 OP 含量之间存在显著相关. 底泥中 NaOH-P 主要与铁和铝等金属元素结合^[31]. 底泥中 HCl-P 主要与钙和镁等元素结合^[32]. pH 值是影响底泥中 IP 释放的重要因素^[32]. 通常,低 pH 值有利于 HCl-P 的释放,而高 pH 值则有利于 NaOH-P 释放^[32]. 酸性条件下, H^+ 会溶解 Ca-P,使底泥中 Ca-P 含量下降^[32]. 碱性条件下,水中存在的大量 OH^- 会与底泥中的磷酸根发生交换,促进底泥中与铁/铝结合磷的释放^[32]. 氧化还原电位则会对 NaOH-P 中与铁结合磷的释放产生影响^[32]. 当底泥处于厌氧条件时, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,导致与铁结合的磷被释放出来^[31]. 南四湖消落带底泥中 NaOH-P 和 HCl-P 含量与 pH 值、 Fe^{2+} 含量和 Fe_{ox} 含量之间的相关性不显著. 这说明,仅从 pH、 Fe^{2+} 和 Fe_{ox} 这 3 个指标不能解释南四湖消落带底泥中 NaOH-P 和 HCl-P 含量的变化,南四湖消落带底泥中 NaOH-P 和 HCl-P 可能经历了复杂的变化过程. OM 是底泥有机磷的重要载体. 南四湖消落带底泥中 OP 含量与 OM 含量之间的相关性不显著. 这说明,南四湖消落带底泥中的 OP 与 OM 存在复杂的关系. 孙静等研究发现,洱海表层底泥中 OM 含量与 OP 含量之间的相关性不显著^[33]. 本研究的结果与孙静等的研究结果相一致,而与方博等的研究结果^[11](OM 与 OP 呈现显著的正相关)不一致. pH 值与 OP 呈显著的负相关,这说明碱性条件有利于底泥中有机磷的释放.

2.4 底泥磷释放风险分析

图 5 为南四湖消落带底泥磷污染评价结果. 从中可见,仅 E5 底泥磷污染指数大于 0.5 但小于 1.0,说明该点位的底泥受到了磷的轻度污染;E1、E2、E4、E5、E6、W1、W2、W3、W4、W6、W7、W9、S2 底泥磷污染指数大于 1 但小于 1.5,说明这 13 个点位底泥受到了磷的中度污染;E3、W5 和 S1 这 3 个点位底泥磷污染指数大于 1.5,说明其底泥受到磷的重度污染. 本次调查所采集的底泥样品中有 5.9% 的点位底泥受到磷的轻度污染,76.5% 的点位底泥受到磷的中度污染,17.6% 的点位底泥受到磷的重度污染. 因此,从总体上看,南四湖消落带底泥的磷污染程度较高. 所以,需要密切关注南四湖消落带底泥磷的释放风险.

钙结合磷(Ca-P)是 HCl-P 的主要组成,主要来源于自生磷灰石、碎屑岩和难溶磷酸钙矿物等^[10,32]. 自然

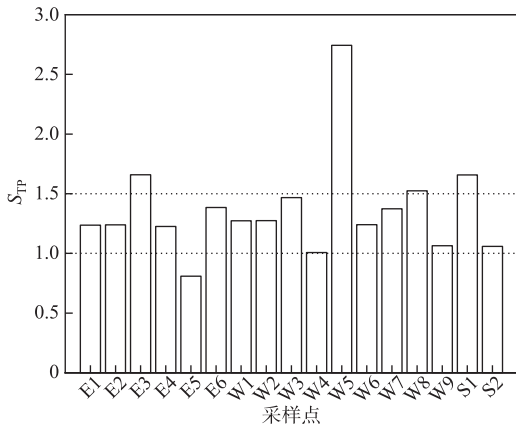


图5 南四湖消落带底泥磷污染评价结果
Fig.5 Results of evaluation of phosphorus pollution in sediments from water-level-fluctuating zone of Lake Nansi

在的生物有效性^[34-35]. NLOP 是比较稳定的有机磷,但部分 NLOP 仍可被转化为生物可利用性磷^[34]. 南四湖消落带底泥中 OP 占 TP 的 15%~51% (图 4),这说明部分区域底泥磷存在较高的释放风险.

3 结论

1) 南四湖消落带底泥中 TP、IP、NaOH-P、HCl-P 和 OP 含量均值分别为 745.37、510.51、50.42、460.09 和 234.86 mg/kg. 底泥中 IP 含量占 TP 含量的 49%~85%, OP 占 TP 的 15%~51%,总体上底泥 IP 含量明显超过 OP. 南四湖消落带底泥各形态磷含量在空间分布上差异较大,TP、IP、OP、HCl-P 和 NaOH-P 含量的变异系数分别为 30.7%、36.9%、29.6%、37.6%和 51.2%.

2) 自然湿地、乔木林地和水浇地中底泥 NaOH-P、HCl-P、IP、OP 和 TP 含量差异不显著,底泥土壤类型可对 OP 含量产生影响,但对 TP、IP、NaOH-P 和 HCl-P 含量则影响不大.

3) 底泥样品中有 5.9%底泥样品受到磷的轻度污染,76.5%底泥样品受到磷的中度污染,17.6%底泥样品受到磷的重度污染. 从总体上看,南四湖消落带底泥磷污染程度较高,部分区域底泥磷存在较高的释放风险.

4 参考文献

- [1] Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC *et al.* Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 8923-8929. DOI: 10.1021/acs.est.6b02204.
- [2] Chen MS, Ding SM, Chen X *et al.* Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments. *Water Research*, 2018, **133**: 153-164. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.040.
- [3] Chen J, Xu H, Zhan X *et al.* Mechanisms and research methods of phosphorus migration and transformation across sediment-water interface. *J Lake Sci*, 2019, **31**(4): 907-918. DOI: 10.18307/2019.0416. [陈洁, 许海, 詹旭等. 湖泊沉积物——水界面磷的迁移转化机制与定量研究方法. 湖泊科学, 2019, **31**(4): 907-918.]
- [4] Liu N, Li LL, Wei SQ. Phosphorus forms and distribution characteristics in sediments and soils of water-level-fluctuating zones of Three Gorges reservoir area. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, **30**(4): 261-267, 287. [刘娜, 李璐璐, 魏世强. 三峡库区消落带沉积物与土壤磷形态及分配特征研究. 水土保持学报, 2016, **30**(4): 261-267, 287.]
- [5] Wang C, Fang F, Wang C *et al.* Phosphorus adsorption characteristics of the soils at different altitudes in water-level-fluctuating zone of Pengxi River. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 2019, **42**(12): 89-98. [王翀, 方芳, 王超等. 澎溪河不同高程消落带土壤磷的吸附特性. 重庆大学学报, 2019, **42**(12): 89-98.]

水体中 Ca-P 的溶解度低,只有当 pH 值降低至很低时才可被大量释放出来^[32],而天然水体通常呈弱碱性. NaOH-P 主要指被 Al、Fe 和 Mn 等金属氧化物/氢氧化物所固定的磷,当氧化还原条件或 pH 值发生变化时,这部分磷可被转换为溶解性磷,通过间隙水可被释放进入上覆水中,影响水质,被认为是潜在生物有效磷^[32]. 南四湖消落带底泥 IP 中大部分以 HCl-P 形式存在,HCl-P 在 IP 中平均占比达 89.91%. 所以,南四湖消落带底泥中 IP 的释放风险较低.

底泥中 OP 的组分通常较为复杂,存在多种形式. 根据 Ivanoff 所提出的方法,可将底泥中 OP 分为活性有机磷(labile organic phosphorus, LOP)、中活性有机磷(moderately labile phosphorus, MLOP)和非活性有机磷(nonlabile organic phosphorus, NLOP)^[34-35]. LOP 主要由核酸、磷酸类和磷脂类等物质组成,容易分解为小分子化合物^[34-35]. MOP 包括富里酸和腐殖酸有机磷,这部分有机磷稳定性差,易受环境条件影响发生水解或矿化而产生溶解性小分子有机磷或磷酸根,具有潜

- [6] Li SZ, Deng Y, Shi FN *et al.* Research progress on water-level-fluctuation zones of reservoirs: A review. *Wetland Science*, 2019, **17**(6): 689-696. [李姗泽, 邓玥, 施凤宁等. 水库消落带研究进展. 湿地科学, 2019, **17**(6): 689-696.]
- [7] Yang AN, Yu QZ, Tang QX *et al.* Analysis of variation characteristics and reasons of water area of Nansi Lake from 1984 to 2019. *Water Resources and Power*, 2021, **39**(7): 49-52. [杨安南, 于泉洲, 汤庆新等. 1984—2019年南四湖水域变化特征及原因分析. 水电能源科学, 2021, **39**(7): 49-52.]
- [8] Wang YQ, Cao FF, Gu CM *et al.* Researches about water environment of Nansi Lake. *Journal of Jiangsu Normal University: Natural Science Edition*, 2014, **32**(2): 7-11. [王云倩, 曹霏霏, 顾聪敏等. 南四湖的水环境问题研究. 江苏师范大学学报: 自然科学版, 2014, **32**(2): 7-11.]
- [9] Cao L, Ji FY. Phosphorus distribution characteristics in dry-wet alteration sediment of fluctuation zone in Three Gorges reservoir area. *Earth and Environment*, 2013, **41**(2): 126-131. [曹琳, 吉芳英. 三峡库区消落带干湿交替表层沉积物磷分布特征. 地球与环境, 2013, **41**(2): 126-131.]
- [10] Zhang ZY, Wan CY, Hu HQ *et al.* Phosphorus forms and distribution characteristics in the sediment and soil of the water-level-fluctuating zone in the main stream of the Three Gorges reservoir. *Environmental Science*, 2018, **39**(9): 4161-4168. DOI: 10.13227/j.hjxx.201711148. [张志永, 万成炎, 胡红青等. 三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征. 环境科学, 2018, **39**(9): 4161-4168.]
- [11] Fang B, Wang C, Wang C *et al.* Characterizations of phosphorus fractions in the soil at different altitudes of water-level-fluctuation zone, Three Gorges Reservoir. *Journal of Chongqing University: Natural Science Edition*, 2018, **41**(12): 20-29. [方博, 王超, 王翀等. 三峡库区澎溪河流域不同高程消落带土壤磷形态特征. 重庆大学学报, 2018, **41**(12): 20-29.]
- [12] Wang C, Fang F, Yuan ZY *et al.* Spatial variations of soil phosphorus forms and the risks of phosphorus release in the water-level fluctuation zone in a tributary of the Three Gorges Reservoir. *Science of the Total Environment*, 2020, **699**: 134124. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134124.
- [13] Deng HX, Xia PH, Chen WS *et al.* Distribution characteristics of nutrient concentration in water-level-fluctuating zone and sediment of Hongfeng Reservoir Basin. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2014, **36**(12): 27-33. [邓河霞, 夏品华, 陈文生等. 红枫湖流域消落带及其沉积物营养盐含量的分布特征. 武汉工程大学学报, 2014, **36**(12): 27-33.]
- [14] Zhao SJ, Qi WX, Li J *et al.* Impact of water level on phosphorus flux in water level fluctuating zone at Miyun Reservoir. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(6): 2400-2408. DOI: 10.13671/j.hjxxb.2017.0468. [赵双菊, 齐维晓, 李静等. 水位对密云水库消落区土壤磷通量影响的模拟研究. 环境科学学报, 2018, **38**(6): 2400-2408.]
- [15] Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China, Department of Cadastre Management ed. Classification of land use status: GB/T 21020-2017. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of China, 2017: 2-6. [中国土地勘测规划院, 国土资源部地籍管理司. 土地利用现状分类: GB/T 21020-2017. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2017: 2-6.]
- [16] Zhu MY, Zhu GW, Qian JL *et al.* SMT method for geochemical phosphorus fraction analysis in sediment by reference material inserting. *China Environmental Science*, 2012, **32**(8): 1502-1507. [朱梦圆, 朱广伟, 钱君龙等. SMT法插标分析沉积物中磷的地球化学形态. 中国环境科学, 2012, **32**(8): 1502-1507.]
- [17] Qian B, Liu L, Xiao X. Comparative tests on different methods for content of soil organic matter. *Journal of Hohai University: Natural Sciences*, 2011, **39**(1): 34-38. [钱宝, 刘凌, 肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析. 河海大学学报: 自然科学版, 2011, **39**(1): 34-38.]
- [18] Du S, Gao XZ, Li K eds. Technical specification for soil analysis. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2006: 13-237. [杜森, 高祥照, 李昆等. 土壤分析技术规范. 北京: 中国农业出版社, 2006: 13-237.]
- [19] Ren JW, Wang JJ, Zhou L *et al.* Distribution of carbon, nitrogen and phosphorus in sediments of Lhalu wetland in dry and wet seasons and its pollution risk assessment. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, **37**(2): 172-181. [任静雯, 王佳俊, 周磊等. 拉鲁湿地沉积物碳氮磷分布及污染风险评价. 生态与农村环境学报, 2021, **37**(2): 172-181.]
- [20] Wang YP, Xu WW, Han C *et al.* Distribution of nitrogen and phosphorus in Lake Chaohu sediments and pollution evaluation. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 699-711. DOI: 10.13227/j.hjxx.202006216. [王艳平, 徐伟伟, 韩超等. 巢湖沉积物氮磷分布及污染评价. 环境科学, 2021, **42**(2): 699-711.]
- [21] Yang LY, Shen J, Liu EF *et al.* Characteristics of nutrients distribution from recent sediment in Lake Nansihu. *J Lake Sci*,

- 2007, **19**(4): 390-396. DOI: 10.18307/2007.0406. [杨丽原, 沈吉, 刘恩峰等. 南四湖现代沉积物中营养元素分布特征. 湖泊科学, 2007, **19**(4): 390-396.]
- [22] Chen ZL, Fang F, Shao Y *et al.* The biotransformation of soil phosphorus in the water level fluctuation zone could increase eutrophication in reservoirs. *Science of the Total Environment*, 2021, **763**: 142976. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142976.
- [23] Huang JJ, Wang C, Fang B *et al.* Characterization of phosphorus fractions in the soil of water-level-fluctuation zone and unflooded bankside in Pengxi River, Three Gorges reservoir. *Environmental Science*, 2017, **38**(9): 3673-3681. DOI: 10.13227/j.hjlx.201702204. [黄俊杰, 王超, 方博等. 三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征. 环境科学, 2017, **38**(9): 3673-3681.]
- [24] Pan CJ, Li R, Tang XQ *et al.* Assessment of physico-chemical properties and phosphorus fraction distribution characteristics in sediments after impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2615-2623. DOI: 10.13227/j.hjlx.201708175. [潘婵娟, 黎睿, 汤显强等. 三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征. 环境科学, 2018, **39**(6): 2615-2623.]
- [25] Qin LH, Zeng QH, Li XY *et al.* Distribution of organic matter and nutrient content in water-level-fluctuating zone of Miyun Reservoir inner lake, Beijing. *J Lake Sci*, 2016, **28**(4): 794-801. DOI: 10.18307/2016.0412. [秦丽欢, 曾庆慧, 李叙勇等. 北京密云水库内湖消落带有机质、营养盐(氮/磷)含量分布特征. 湖泊科学, 2016, **28**(4): 794-801.]
- [26] Qu Y, Wang C, Guo JS *et al.* Characteristics of organic phosphorus fractions in soil from water-level fluctuation zone by solution ³¹P-nuclear magnetic resonance and enzymatic hydrolysis. *Environmental Pollution*, 2019, **255**: 113209. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113209.
- [27] Li CX, Zhang JY, Wang DY *et al.* Dynamic variations of nitrogen and phosphorous of the soil in hydro-fluctuation of Three Gorges Reservoir. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(12): 2169-2175. [李楚娴, 张金洋, 王定勇等. 三峡库区典型消落区土壤氮磷的动态变化特征. 环境化学, 2014, **33**(12): 2169-2175.]
- [28] Wu QX, Han GL. Distribution and bio-availability of soil phosphorus at the riparian zone of Lanlingxi watershed in the Three Gorges. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, **37**(3): 779-785. DOI: 10.13292/j.1000-4890.201803.032. [吴起鑫, 韩贵琳. 三峡库区兰陵溪消落带土壤磷分布特征及生物可利用性评价. 生态学杂志, 2018, **37**(3): 779-785.]
- [29] Tao JL, Xu M, Huang SP *et al.* Time dynamic analysis of soil phosphorus in water-level-fluctuation zone of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir Area. *Yangtze River*, 2017, **48**(15): 10-16. [陶佳丽, 徐萌, 黄生平. 三峡库区香溪河消落带土壤磷时间动态研究. 人民长江, 2017, **48**(15): 10-16.]
- [30] Gao JM, Chen ZM, Wang C *et al.* Bioavailability of organic phosphorus in the water level fluctuation zone soil and the effects of ultraviolet irradiation on it in the Three Gorges Reservoir, China. *Science of the Total Environment*, 2020, **738**: 139912. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139912.
- [31] Zheng PR, Li CH, Ye C *et al.* Distribution characteristics and release contribution of different phosphorus forms in sediments of Jingpo Lake. *China Environmental Science*, 2021, **41**(2): 883-890. [郑培儒, 李春华, 叶春等. 镜泊湖沉积物各形态磷分布特征及释放贡献. 中国环境科学, 2021, **41**(2): 883-890.]
- [32] Nie LJ, Tian WL, Guan XD *et al.* The characteristics of the composition of various phosphorus forms in lake surface sediments in Wuhan City. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2020, **36**(12): 1540-1548. DOI: 10.19741/j.issn.1673-4831.2020.0253. [聂丽娟, 田文龙, 管锡东等. 武汉市湖泊表层沉积物磷形态组成特征. 生态与农村环境学报, 2020, **36**(12): 1540-1548.]
- [33] Sun J, Wang SR, Zeng QR *et al.* Distribution characteristics of organic phosphorus fractions and influencing factors in surface sediments of Lake Erhai. *Research of Environmental Sciences*, 2011, **24**(11): 1226-1232. DOI: 10.13198/j.res.2011.11.27.sunj.014. [孙静, 王圣瑞, 曾清如等. 洱海表层沉积物有机磷形态分布特征及其影响因素. 环境科学研究, 2011, **24**(11): 1226-1232.]
- [34] Han N, Yuan XY, Zhou HH *et al.* Distribution characteristics of organic phosphorus in the sediments of rivers entering the Lake Hongze and the effects of exogenous substances on their fraction transformation. *J Lake Sci*, 2020, **32**(3): 665-675. DOI: 10.18307/2020.0307. [韩年, 袁旭音, 周慧华等. 洪泽湖入湖河流沉积物有机磷分布特征及外源输入对其形态转化的影响. 湖泊科学, 2020, **32**(3): 665-675.]
- [35] Ma SL, Ni ZK, Wang SR *et al.* Organic phosphorus forms in sediments and their relationship with the change of water level in Poyang Lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(10): 3607-3614. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0073. [马双丽, 倪兆奎, 王圣瑞等. 鄱阳湖沉积物有机磷形态及对水位变化响应. 环境科学学报, 2016, **36**(10): 3607-3614.]