

文章编号:1674-2869(2018)04-0371-06

红枫湖沉积物和消落带土壤磷形态分布的研究

邓河霞

武汉工程大学分析测试中心,湖北 武汉 430205

摘要:应用SMT法对红枫湖水库库区沉积物与消落带土壤中总磷(TP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、铁/铝磷(Fe/Al-P)、钙磷(Ca-P)等5种形态磷进行测定,并分析其分布特征。结果表明,消落带土壤中TP含量在330.3 mg/kg~933.6 mg/kg之间,平均含量为559.5 mg/kg,而沉积物中TP含量在630.2 mg/kg~2 074.5 mg/kg之间,平均含量为1 380.4 mg/kg,远高于消落带样品总磷含量,表明进入水库水体中的污染物大部分经过迁移沉积于水库沉积物中。在沉积物与消落带土壤中,各种形态P表现出不同的分布特点:沉积物中IP/TP(约82.6%)高于消落带土壤(约67.7%);沉积物中IP主要为Fe/Al-P(约59.0%),Ca-P占IP比例为40.1%;消落带土壤Fe/Al-P占IP约63.0%,Ca-P占IP约33.4%;沉积物中活性磷(OP+Fe/Al-P)平均含量约923.8 mg/kg,占TP约67.4%,而消落带土壤活性磷组分(OP+Fe/Al-P)平均含量约421.8 mg/kg,占TP平均比例为75.6%。

关键词:消落带;沉积物;磷形态;分布特征;红枫湖水库

中图分类号:X53 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.004

Distribution of Phosphorus Species in Sediment and Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of Hongfeng Reservoir

DENG Hexia

Analysis and Testing Center, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Total phosphorus (TP), inorganic-phosphorus (IP), organic-phosphorus (OP), Fe/Al-bound phosphorus (Fe/Al-P) and Ca-bound phosphorus (Ca-P) in sediments and soils of water-level-fluctuating zone of Hongfeng Reservoir were measured with the standard measurement and test procedure. Distribution of phosphorus species were analyzed. The results indicated that the TP content in soils of water-level-fluctuating zone varied 156.3 mg/kg–659.3 mg/kg with a average value of 559.5 mg/kg. In contrast, the TP content in sediments varied 630.2 mg/kg–2 074.5 mg/kg with a average value of 1 380.4 mg/kg, much higher that TP in the water-level-fluctuating zone. Therefore, it was demonstrated that the pollutants in the reservoir were transported and deposited in the reservoir sediments. Meanwhile, distribution characteristics of phosphorus species were different in the sediment and soil of water-level-fluctuating zones. The ratio of IP/TP in the sediments (average value of 82.6%) was higher than that in soils of water-level-fluctuating zone (average value of 67.7%); the ratio of Fe/Al-P/IP was 59.0%, and the ratio of Ca-P/IP was 40.1% in the sediments, whereas they are 63.0% and 33.4% respectively in the soils of water-level-fluctuating zone. The average content of active phosphorus (OP+Fe/Al-P) in sediment was 923.8 mg/kg, the average ratio of active phosphorus in TP was 67.4%, whereas they are 421.8 mg/kg and 75.6% respectively in soils of water-level-fluctuating zone.

Keywords: water-level-fluctuating zone; sediment; phosphorus forms; distribution character; Hongfeng Reservoir

收稿日期:2017-11-16

基金项目:武汉工程大学青年科学基金(Q201508)

作者简介:邓河霞,硕士,实验师。E-mail:denghexia@126.com

引文格式:邓河霞.红枫湖沉积物和消落带土壤磷形态分布的研究[J].武汉工程大学学报,2018,40(4):371–376.

磷是湖泊(水库)生态系统中所必需的营养元素,同时也是导致水体富营养化的主要物质之一,从而使湖泊(水库)生态平衡遭到破坏^[1]。研究沉积物中不同形态的磷及其含量,有助于了解沉积物中磷的循环及其迁移转化过程^[2],为水体富营养化防治提供参考和依据。

有学者对红枫湖水库沉积物磷形态进行过大量研究,但主要集中于水库沉积物营养盐含量和形态分布特征^[3-6],以及沉积物磷形态与吸附释放关系^[7-8],有关红枫湖磷在消落带-湖(库)区的磷形态分布特征研究还鲜见报道。本文以红枫湖库区沉积物及消落带土壤为研究对象,分析了样品的营养盐含量和磷形态分布特征,旨在为消落带生态环境治理及水库富营养化提供理论借鉴。

1 实验部分

1.1 样品采集

2015年5月正值红枫湖枯水期,水体受气候影响较小。库区沉积物的采样布点分别为五五沿北湖至南湖L1~L10。库区采样点点位描述如表1所示。每个点位取表层5 cm以下样品1个。在湖心一定范围内,选取3个点,对沉积物进行分层采样,用自制的柱状采样器采集,以5 cm分层现场分割放入聚乙烯塑料袋中密封保存。消落带采样布点分别五五以北湖至南湖沿岸S1~S10沿高程取样。消落带采样点点位描述如表2所示。消落带采样的3个高程区为1 236 m~1 238 m、1 238 m~1 240 m、1 240 m~1 242 m,共计采集表层土样 30

个。土壤及沉积物在实验室环境下自然风干、研磨,过孔径 100 mm 筛备用。所有采样点均使用GPS精确定位。如图 1。

1.2 样品分析方法

采用SMT协议法^[9]测定磷形态含量。将磷分为铁/铝磷(Fe/Al-P)、钙磷(Ca-P)、无机磷(IP即Fe/Al-P和Ca-P含量之和)、有机磷(OP)和总磷(TP)。总氮(TN):半微量凯氏定氮法;TP:硫酸-高氯酸溶-钼锑抗比色法;有机质(OM):重铬酸钾氧化-外加热法。

表 1 沉积物采样点名称及位置
Tab. 1 Sampling sites and their geographic characters in sediment

采样点	采样点名称	采样点描述
L1	腰洞	位于北湖桃花源河入口,两岸多为农业区
L2	1256 岛	岛上植被覆盖良好
L3	偏山寨	周边植被覆盖良好,多为林地
L4	大坝	北湖水上娱乐场,水深>35m,两岸多为裸露岩石
L5	白岩	位于南北湖分界处,两岸多为裸露岩石峭壁
L6	取水口	贵阳市供水取水水源地
L7	后午	后午电厂职工家属区
L8	南心	附近小型岛屿繁多,岛上多为杂草丛
L9	大岗	附近小型岛屿繁多,植被覆盖度低
L10	三岔河	南湖三条入湖河流交汇处

表 2 消落带土壤采样点名称及位置

Tab. 2 Sampling sites and their geographic characters in soils of water-level-fluctuating zone

主要特征及植被类型				
海拔 / m	1 236~1 238	1 238~1 240	1 240~1 242	1 242 以上
S1	黄土,以前为耕作地,现废弃	草坪覆盖度 30%,以前为耕作地,现废弃	草坪覆盖度 70%,杂草	人工树和杉树林
S2	无植被	草坪覆盖度 80%,有石头	草坪覆盖度 80%,有石头	人工杉树林
S3	有植被,覆盖度 10%	有植被,覆盖度 80%	有植被,覆盖度完好	桃树林
S4	有植被,覆盖度 20%	有植被,覆盖度 80%	有植被,覆盖度 80%	有植被,覆盖度完好
S5	淤泥	现耕用	现耕用	现耕用
S6	有植被,覆盖度 50%	有植被,有动物	黄土,有粘力,有植被	玉米地
S7	无植被,有石头	有植被,覆盖度 90%	靠近菜园地覆盖度 50%	杂草地,覆盖度 50%
S8	黄土	无植被	覆盖度 80%	山茶树
S9	黄土	草坪覆盖 80%	杂草茂盛	杂树林
S10	黄土	草坪覆盖 60%	杂草茂盛	杨树和松树

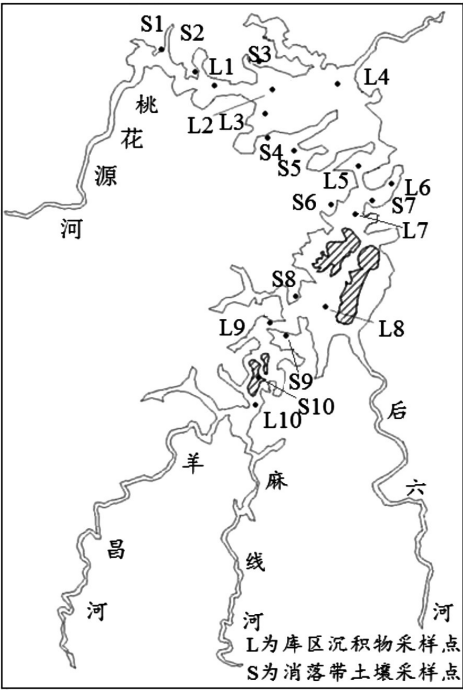


图1 红枫湖水库采样点示意图
Fig. 1 Sampling sites in Hongfeng Reservoir

2 结果与讨论

2.1 红枫湖沉积物、消落带营养盐含量特征

红枫湖水库消落带和沉积物营养盐含量如表3所示。

表3 沉积物和消落带营养盐含量				
Tab. 3 Nutrition salt content in sediment and soils of water-level-fluctuating zone				
统计量	消落带 / (mg/kg)			
	TN	TP	OM	
消落带	平均值	2 001.8	559.5	5.0
	最大值	3 840.2	933.6	9.1
	最小值	379.6	330.3	2.9
沉积带	平均值	3 165.5	1 380.4	9.5
	最大值	4 144.8	2 074.5	14.2
	最小值	1 159.8	630.2	5.2

由表3可见,红枫湖水库消落带和沉积物营养盐含量差异较大,TP在330.3 mg/kg~2 074.5 mg/kg之间,TN在379.6 mg/kg~4 144.8 mg/kg之间,OM在2.9%~14.2%之间,三者之间总体变化趋势相同。营养盐含量总体变化趋势为库区>消落带,说明库区沉积物是一个庞大的贮存库,进入水库水体中的污染物大部分经过迁移沉积于水库底泥中。

2.2 磷形态分布特征

库区沉积物和消落带土壤样品中磷形态的含

量及百分含量如图2(a)和图2(b)所示,不同海拔梯度样品中磷形态的平均含量见图3所示。

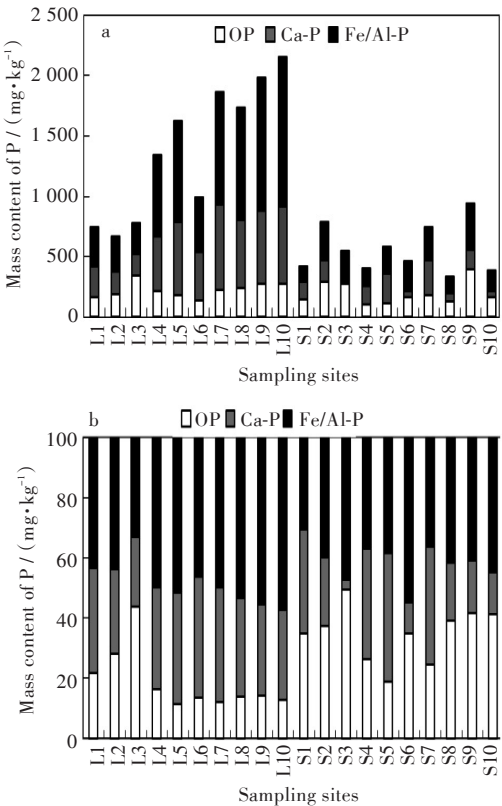


图2 沉积物及消落带土壤中磷的分布:
(a)绝对含量 (b)百分含量

Fig. 2 Distribution of phosphorus species in sediment and soils of water-level-fluctuating zone:
(a)absolute content, (b)percent content

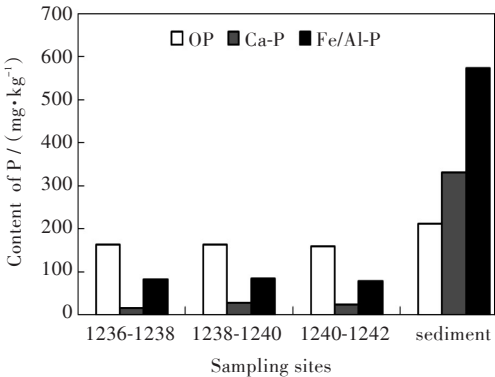


图3 不同海拔梯度沉积物及消落带各形态磷的平均含量分布

Fig. 3 Average content distribution of phosphorus species along elevation gradient in sediment and soils of water-level-fluctuating zone

分析研究结果,沉积物样品中,TP含量在630.2 mg/kg~2 074.5 mg/kg之间,南湖大于北湖,主要原因:L7点离镇较近,为电厂职工家属区,此点源于生活污水和农业耕地农化肥的排放;L8、L9、L10点为三条河流入湖口,三条河流汇集了平坝县

城所有生活污水及农业耕地农化肥排放,所以L8、L9、L10点总磷含量均较高,L9、L10点位于羊昌河和麻线河入湖口交汇处,羊昌河上游贵州天峰化工有限责任公司每年有高达188吨/年^[10]的工业废水排入河流中,所以导致L9、L10点总磷含量最高。大量污染物的排放,所以导致南湖受污染严重。消落带样品中,TP的含量在330.3 mg/kg~933.6 mg/kg之间,最大值在S5点,最小值在S8点。TP含量高的原因是:采样点附近为农业耕种区,农业耕种所施用的化肥影响土壤磷的含量^[11]。S5点为农业耕地,耕种过程中大量使用农药化肥,所以这是S5点土壤总磷含量较高的主要原因。S8点总磷含量相对较低,主要原因是此区域达到80%草坪覆盖度,且每年大约只有1~2月淹水时间。

刘鸿亮^[12]按照TP含量,将沉积物污染程度分为严重污染、中度污染和未污染,对应的TP含量分别为: $>1\ 000\text{ mg/kg}$ 、 $500\text{ mg/kg}\sim 1\ 000\text{ mg/kg}$ 、 $<500\text{ mg/kg}$ 。按照该分类方法,库区沉积物部分为中度污染,部分为严重污染。消落带土壤部分未受到污染,部分为中度污染。

2.2.1 OP 库区10个样点OP含量在132.1 mg/kg~338.1 mg/kg之间,最大值出现在L3,最小值出现在L6;消落带10个样点OP含量分别在103.5 mg/kg~387.3 mg/kg,最大值出现在S9,最小值出现在S4。从OP占TP的比重图看出,消落带OP占TP比重明显高于库区。OP含量高的点均为林地及草坪覆盖度较好的区域,这可能是由于林地及草坪自身的土壤特性导致OP含量较高。消落带区域由于受水浪的淘蚀以及长期的反季节淹水,土壤中的磷释放到水中,对库区水体富营养化有潜在的不容忽视的影响。

2.2.2 IP 库区沉积物样品IP含量在426.8 mg/kg~1 849.4 mg/kg之间,平均为1 178.5 mg/kg, $m(\text{IP})/m(\text{TP})$ 约57.7%~90.7%,均值约82.6%;消落带样品中,IP含量在203.8 mg/kg~571.5 mg/kg之间,平均为375.9 mg/kg, $m(\text{IP})/m(\text{TP})$ 约50.1%~81.4%,均值约67.7%。二者磷形态均以IP为主。

采用SMT法测得的IP包括Fe/Al-P和Ca-P,下面分别讨论样品中Fe/Al-P和Ca-P的分布情况。

1) Fe/Al-P

在库区沉积物样品Fe/Al-P含量在258.9 mg/kg~1 239.7 mg/kg之间,最大值出现在L10点处,最小值出现在L3点处,最大值与最小值相差约5倍,均值约703.1 mg/kg;在消落带样品中,Fe/Al-P含量128.1 mg/kg~384.3 mg/kg之间,最大值出现在S9点

处,最小值出现在S1点处,最大值与最小值相差3倍,平均为228.8 mg/kg,远远高于三峡入库河流的研究结果^[13]。沉积物样品中Fe/Al-P含量均大于消落带,主要原因是库区沉积物是一个庞大的贮存库,进入水库水体中的污染物大部分经过迁移沉积于水库底泥中,且沉积物样品中较高的粘土含量,粘土吸附能力强,导致Fe/Al-P含量较高^[14]。Fe/Al-P是一种污染指示物,与人类活动干扰有关^[15]。沉积物样品中,L10处Fe/Al-P含量最高,是由于此处汇集了平坝县城生活污水以及天峰化工公司的工业废水,所以导致此点Fe/Al-P含量最高。消落带样品中,S6处Fe/Al-P含量最高,其主要原因可能是此处为大片玉米地且有牲口活动,从而导致土壤中Fe/Al-P含量最高。沉积物样品中,Fe/Al-P占IP的比例平均为59%,在消落带样品中为63%。说明样品中,Fe/Al-P既是无机磷的优势组分,同时也是总磷的优势组分,样品中较高的Fe/Al-P含量对水体富营养化有较大影响。

2) Ca-P

Ca-P是沉积物中惰性的磷组分,很难被溶解,对水体磷含量的影响较小^[13]。在库区沉积物样品中,Ca-P占IP比重在34.5%~43.8%之间,平均为40.1%。在消落带样品中,Ca-P占IP比重在5.8%~52.8%之间,平均为33.4%。沉积物较高的Ca-P主要是由于红枫湖是基于石灰岩发育成形的典型喀斯特水库。而消落带样品中,Ca-P含量分布不均匀,这可能与土壤本身的钙含量背景有关。

样品中,OP和Fe/Al-P作为磷形态中的活性部分,再者消落带样品中占TP的平均含量均高于沉积物样品中,沉积物样品中OP和Fe/Al-P之和占TP平均比例为67.4%,红枫湖水库沉积物中不仅TP含量高,活性磷组分比例也很高,具有较大的内源释放风险,这与王敬富对贵阳阿哈水库的研究结果一致^[16]。在消落带样品中上升至75.6%,表明了人类活动对消落带土壤P含量的影响;消落带土壤中活性磷组分,在一定条件下会对水体造成二次污染,其潜在影响不容忽视。红枫湖水库受自身内源和消落带土壤外源的双重污染,因此,需要加强监测,有效治理,防范红枫湖水库水体富营养化。

2.3 库区沉积物磷形态垂向分布

从图4可以看出,各磷形态均随着采样深度的增加,其含量逐渐减少。OP含量基本保持不变,只是在25 cm开始稍微减少。Fe/Al-P总体呈递减趋势,且变化趋势较大,表层15 cm深度以上含量

较高,以下含量急剧下降且随后变化趋势较小,表明库区的污染随着年代在加重。Ca-P 含量变化趋势大致与 Fe/Al-P 相同。

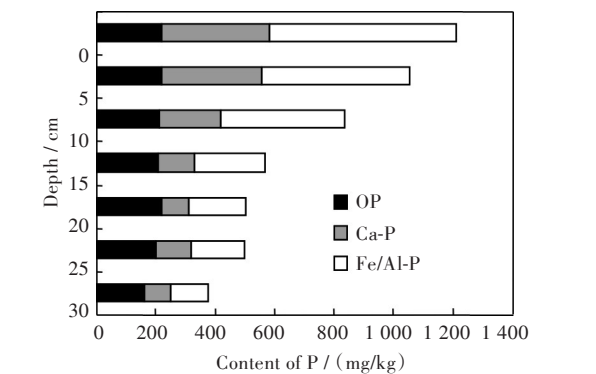


图4 沉积物中各形态磷的垂直分布

Fig. 4 Distribution of phosphorus species in column sediment

2.4 库区沉积物与消落带土壤磷形态相关性分析

表4、表5分别为库区、消落带磷形态之间的相关性分析,库区沉积物样品中TP与IP极显著正相关,与Fe/Al-P显著正相关,表明沉积物样品IP和Fe/Al-P均是TP增加的主要来源;IP与Fe/Al-P显著正相关,说明Fe/Al-P是IP的优势组分;OP与Ca-P极显著正相关,与Fe/Al-P显著正相关,说明三者可能有相同的来源;Fe/Al-P与Ca-P极显著正相关,表明两者可能有相同的来源。消落带样品中TP与IP极显著正相关,表明消落带样品IP是TP增加的主要来源;IP与Fe/Al-P极显著正相关,

与OP和Ca-P显著正相关,说明IP的增加来自三者;OP与Fe/Al-P、Ca-P均呈极显著正相关,说明三者可能有相同的来源;Fe/Al-P与Ca-P极显著正相关,表明两者可能有相同的来源。

3 结 语

综上所述,得出以下结论:

1) 消落带土壤中TP含量在330.3 mg/kg~933.6 mg/kg之间,平均为559.5 mg/kg,而沉积物中TP含量在630.2 mg/kg~2 074.5 mg/kg之间,平均为1 380.4 mg/kg,后者远大于前者,说明库区是一个庞大的贮存库,水库水体中的污染物大部分经过迁移沉积于水库底泥中。

2) 沉积物中*m*(IP)/*m*(TP)(平均值82.6%)高于消落带土壤(平均值67.7%),说明沉积物和消落带样品中磷形态均以IP为主;沉积物中Fe/Al-P占IP平均比例为59.0%,Ca-P占IP比例为40.1%;而消落带土壤Fe/Al-P占IP平均比例上升至63.0%,Ca-P占IP比例为33.4%,Fe/Al-P是IP的优势组分,同时也是TP的优势组分;沉积物中活性磷组分(OP+Fe/Al-P)平均含量为923.8 mg/kg,占TP平均比例为67.4%,而消落带土壤活性磷组分(OP+Fe/Al-P)含量约421.8 mg/kg,约占TP的75.6%,消落带土壤中活性磷组分在一定条件下会对水体造成二次污染,其对水体富营养化具有潜在影响。

参考文献:

[1] 向速林,周文斌,聂发辉. 鄱阳湖沉积物间隙水中磷的含量及其分布特征[J]. 湖泊科学, 2011, 23(6): 868-872.

[2] 汪艳雯,岳钦艳,刘庆,等. 山东省南四湖底泥中磷的形态分布特征[J]. 中国环境科学, 2009, 29(2): 125-129.

[3] 王雨春,万国江,王仕禄,等. 红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究[J]. 矿物学报, 2000, 20(3): 273-278.

[4] 王敬富,陈敬安,曾艳,等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态的空间变化特征[J]. 湖泊科学, 2012, 24(5): 789-796.

[5] 张润宇,王立英. 红枫湖后午沉积物磷形态与生物有效磷的垂向分布及疏浚深度推算[J]. 地球与环境, 2012, 40(4): 554-560.

[6] 杨秀珍,秦樊鑫,吴迪,等. pH对红枫湖表层沉积物吸附与释放磷的影响[J]. 贵州农业科学, 2013, 41(3): 146-148.

[7] 邓河震,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[J]. 武汉工程大学

表4 沉积物样品中各形态磷含量之间的相关性

Tab. 4 Correlation of various phosphorus species in sediment samples

相关系数	TP	IP	OP	Ca-P	Fe/Al-P
TP	1				
IP	0.998**	1			
OP	0.541	0.665	1		
Ca-P	0.691	0.795	0.982**	1	
Fe/Al-P	0.832*	0.908*	0.917*	0.976**	1

表5 消落带样品中各形态磷含量之间的相关性

Tab. 5 Correlation of various phosphorus species in soils of water-level-fluctuating zone samples

相关系数	TP	IP	OP	Ca-P	Fe/Al-P
TP	1				
IP	0.919**	1			
OP	0.634	0.888*	1		
Ca-P	0.523	0.817*	0.991**	1	
Fe/Al-P	0.702	0.926**	0.996**	0.974**	1

- 学报, 2014, 36(12):27-33.
- [8] 张红, 陈敬安, 王敬富, 等. 贵州红枫湖底泥磷释放的模拟实验研究[J]. 地球与环境, 2015, 43(2): 243-251.
- [9] RUBAN V, BRIGAULT S, DEMARE D. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France[J]. Journal of Environmental Monitoring Jem, 1999(1): 403-407.
- [10] 夏品华, 李秋华. 红枫湖·百花湖入库河流水环境状况及生态修复措施[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(12):7344-7346.
- [11] 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[J/OL]. 环境科学[2018-03-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1895.X.20180326.1315.022.html>. DOI: 10.13227/j.hjks.201711148.
- [12] 李强, 尹俊华, 席北斗, 等. 巢湖入湖河流沉积物中有
机磷的形态分级研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2):441-447.
- [13] 徐德星, 秦延文, 张雷, 等. 三峡入库河流大宁河回水区沉积物和消落带土壤磷形态及其分布特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(5):1337-1344.
- [14] 李北罡, 刘培怡. 黄河上游沉积物中磷的存在形态及生物可利用性[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1):185-191.
- [15] RUBAN V, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, 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 [J]. Fresenius Journal Anal Chemistry, 2001, 370:224-228.
- [16] 王敬富, 陈敬安, 孙清清, 等. 底泥疏浚对阿哈水库内源污染的影响[J]. 环境工程, 2018, 36(3):69-73, 147.

本文编辑:张 瑞



(上接第370页)

- (4): 1418-1426.
- [36] SONG Y Y, WANG G C. A DFT study and microkinetic simulation of propylene partial oxidation on CuO (111) and CuO (100) surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(48): 27430-27442.
- [37] WANAGURU P, AN J, ZHANG Q. DFT+U study of ultrathin α -Fe₂O₃ nanoribbons from (110) and (104) surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(8): 084302.
- [38] BENDAVID L I, CARTER E A. CO₂ adsorption on Cu₂O (111): a DFT+U and DFT-D study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(49): 26048-26059.
- [39] MELLAN T A, MAENETJA K P, NGOEPE P E, et al. Lithium and oxygen adsorption at the β -MnO₂ (110) surface [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 47(1): 14879.
- [40] CHEN Z, LI G, ZHENG H, et al. Mechanism of surface effect and selective catalytic performance of MnO₂ nanorod: DFT+U study [J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 205-213.
- [41] 刘华忠, 马为川. O₂分子在F掺杂锐钛矿型TiO₂ (001)面上吸附影响的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11110-11114.
- [42] LEI Y H, CHEN Z X. DFT+U study of properties of MoO₃ and hydrogen adsorption on MoO₃ (010) [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(49): 25757-25764.

本文编辑:张 瑞