

天津于桥水库沉积物理化特征及磷赋存形态研究

朱兴旺, 刘光逊, 梁丽君, 马丽丽, 王玉秋

(南开大学环境科学与工程学院环境污染控制过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要:以天津于桥水库作为我国北方湖泊的代表,应用淡水沉积物磷形态的标准测试程序(SMT)对于桥水库6个表层沉积物样品的理化特征及磷赋存形态进行分析,并在此基础上探讨了各形态磷之间及各形态磷与沉积物理化特征,如阳离子交换量、有机质总量、颗粒组成、主要金属含量之间的相关性。结果表明,研究区域内总磷含量为354~581 mg·kg⁻¹,其中以无机磷(IP)为主;占总磷含量的57.3%~74.7%;3种主要磷形态含量的大小依次为Ca-P>OP>Al/Fe-P,其中Ca-P是沉积物中磷的主要赋存形态;随着沉积物中有机磷含量的增加,有机质总量与阳离子交换量也逐渐提高,细粉粒(0.01~0.005 mm)的含量也有所增加。此外,还对水库调水前后沉积物磷赋存形态的变化进行了研究,发现沉积物在调水期间主要扮演“汇”的角色,其中Fe/Al-P为调水期内变化最为活跃的磷形态。

关键词:沉积物;磷赋存形态;理化特征;水库调水

中图分类号:X524 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)01-0168-06

Physical-Chemical Characteristics and Phosphorus Speciation in the Sediments of the Tianjin Yuqiao Reservoir

ZHU Xing-wang, LIU Guang-xun, LIANG Li-jun, MA Li-li, WANG Yu-qiu

(Key Laboratory of Environmental Pollution Control Process and Benchmark(Nankai University), Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The standard measurement and test(SMT) procedure for freshwater sediments was applied to the investigation of phosphorous forms in the surface sediments(0~10 cm) which obtained from six various regions in Yuqiao Reservoir. The relationship between different phosphorous forms, as well as physical-chemical properties including cation exchange capacity, organic matter content, particle composition and content of the main metal, were analyzed and discussed. The results suggested that the total phosphorous content, in which inorganic-P takes 57.3%~74.7%, ranged from 354 to 581 mg·kg⁻¹. The size order of the three main forms of phosphorus speciation was Ca-P>OP>Al/Fe-P, and the Ca-P was the majority of TP. As the concentrations of organophosphorus increase, organic matter, cation exchange capacity and clay(0.01~0.005 mm) were also on the increase. The comparative study on phosphorus forms in sediment before and after water transfer of the Yuqiao Reservoir showed that the sediment sinks phosphorus, and the Fe/Al-P was the most active phosphorus forms in the transfer period.

Keywords: sediment; phosphorous forms; physical-chemical characteristics; water transfer

于桥水库是引滦入津工程重要的调蓄水库,也是天津市人民生活饮用水和工农业生产用水的水源地。近10多年来,于桥水库流域和湖周的社会经济发展迅速,入库污染负荷急剧增加,水库水质也随之恶化。李玉英、侯任合^[1]通过对于桥水库水质现状的评价及10多年来水体中营养盐浓度和富营养化响应特征的

对比,得出于桥水库水质已处于富营养化向重度营养化过渡、接近重度营养化边缘的结论,并指出,于桥水库底质中的营养盐是引起富营养化的原因之一。

许多研究已证实沉积物作为内陆水域磷循环的一个重要环节,在湖泊富营养化方面扮演着重要的角色^[2],尤其是在外源逐步得到控制的情况下,沉积物作为内源对上覆水体释放氮和磷的作用会渐显重要,成为维持上覆水营养状态的重要来源^[3~4]。沉积物中磷的赋存形态对控制沉积物磷的迁移及其生物可利用性具有重要的作用^[5~7],而沉积物的理化特征又是影响沉积物中磷赋存形态的重要因素。因此,加强对湖泊沉

收稿日期:2009-06-17

基金项目:环境保护部“全国饮用水水源地基础环境调查及评估”项目
(2008AW01)

作者简介:朱兴旺(1984—),男,辽宁沈阳人,在读硕士,主要从事水污染防治方面的研究。E-mail:0312705@mail.nankai.edu.cn

通讯作者:王玉秋 E-mail:yqwang.nankai@gmail.com

积物理化特征及磷赋存形态的研究,对揭示湖泊富营养化机制,控制湖泊富营养化具有重要的意义。

目前,国内湖泊水域沉积物磷赋存形态的研究,多集中于长江中下游的浅水湖泊,而对我国西部、北方湖泊的研究较少^[8~10],本研究以天津于桥水库作为我国北方湖泊的代表,采用 SMT^[11~13]程序对于桥水库沉积物中磷的赋存形态进行分析,同时结合沉积物的理化特征,探讨于桥水库沉积物磷赋存形态特征及其主要影响因素,此外,还对水库调水对沉积物磷赋存形态的影响进行了研究。

1 材料方法

1.1 研究区域概况

于桥水库位于燕山山脉南麓,处天津市蓟县城东4 km,距离天津市区115 km。于桥水库北部与河北省兴隆县、北京市平谷县相邻,南部与宝坻县隔蓟运河相望,东与河北省遵化县、玉田县毗邻,西以河北省三河市为界。于桥水库流域东西长66 km,南北宽50 km,总面积为2 060 km²,总库容15.6亿m³,平均水深4.6 m,最大水深12 m。沙河、黎河和淋河为流域内的三大主要汇水河流。于桥水库目前是天津市人民生活饮用水和工农业用水重要的水源地。自20世纪90年代后期以来,于桥水库内藻类大量繁殖,富营养化问题严重,增加了城市水处理难度和成本,影响了出水水质。

1.2 采样点的设置

依据于桥水库的水力特征,沿其主要的水体流动方向,设置3个采样点位:三岔口S(进水区)、库中心K(库中区)、坝下BX(出水区),此外,为了研究水库沿岸不同生产活动对沉积物磷赋存形态的影响,分别于水库南北两岸3个水湾设置采样点位:马伸桥M(北岸岸边,附近设有多处鱼塘,鱼塘废水主要通过与水库连通的沟渠进入水库)、白庄子B(北岸岸边,沿岸为畜禽养殖场,养殖场废水可通过地表漫流进入水库)、青池一村Q(南岸岸边,沿岸主要为传统的耕作农业)。6个采样点位,见图1所示。

1.3 沉积物样品的采集

2009年5月下旬分别在于桥水库的6个点位采集沉积物样品。用自制的柱状采泥器采集表层10 cm的沉积物样品。采集后的样品装入封口塑料袋中,放入装有冰袋的保温箱暂存。样品运回实验室后,放入FD-1A-50型冷冻干燥机中真空干燥,分别过18、60、100目筛后,于4℃下保存备用。所有采样点位均使

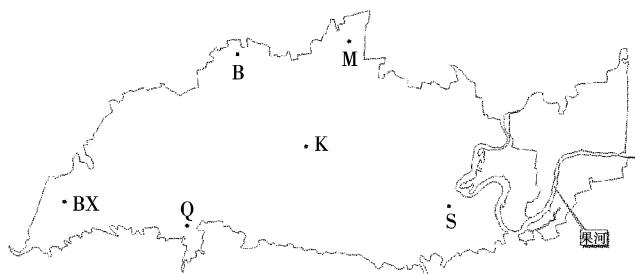


图1 于桥水库采样点位示意图

Figure 1 Sketch of sampling sites of Yuqiao Reservoir

用全球卫星定位系统(GPS)进行定位采集,同时结合1:50 000地形图进行校正。

1.4 样品分析方法

沉积物有机质总量的测定采用经典的重铬酸钾法^[14];阳离子交换量采用EDTA-铵盐快速法^[14];沉积物主要金属含量的测定采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES);沉积物粒径分布参考《土壤理化分析》^[14]中的粒径分析方法进行分析测定,并依据卡琴斯基土壤质地分类标准来确定其质地。

沉积物中总磷及其形态的测定采用欧盟推荐的SMT方法,该法具有操作简单,各形态磷的测定相对独立,准确性好的特点,而且测定值之间可以相互检验。该法将磷分为5种形态,即铝铁结合态的磷(Al/Fe-P)、钙结合态的磷(Ca-P)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、总磷(TP)。为保证数据质量,对每个样品做3个平行。

试验所用玻璃和塑料容器均用0.3%的盐酸浸泡过夜,再用电导率为18.2 MΩ·cm的超纯水清洗干净备用,所用药品均为分析纯,试验用水均采用电导率为18.2 MΩ·cm的超纯水。使用SPSS 13.0软件对试验数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中磷赋存形态分析

磷赋存形态分析结果(表1)表明:在整个研究区域内,总磷含量分布是不均匀的,其变化范围为354~581 mg·kg⁻¹;磷的形态方面,无机磷占总磷含量的比例为57.3%~74.7%,且与总磷之间存在着较好的相关性(相关系数r=0.967,P<0.01,n=18),说明沉积物中总磷含量主要是由无机磷控制的,3种主要形态磷(Ca-P、OP、Al/Fe-P)含量的大小依次为Ca-P>OP>Al/Fe-P,其中Ca-P为沉积物中磷的主要存在形态,占总磷含量的比例为39.8%~63.6%;对于库中心的

K点位,其Al/Fe-P与OP含量相差不大,分别为140、156 mg·kg⁻¹,表现出介于相对清洁的草型库区(典型的OP>Al/Fe-P)与污染严重的藻型库区(典型的OP<Al/Fe-P)之间的分布特点^[9],表明于桥可能正由轻度富营养化向富营养化过渡。

在空间上,3种主要形态磷在不同点位显示出不同的分布特征:除B点位可能受临近畜禽养殖场废水地表漫流的影响造成其OP含量较高外,Al/Fe-P与OP均表现出库中点位(K,S,BX)明显高于库边点位(M,B,Q)的规律,Ca-P则表现出沿主要水体流动方向递减的规律,即S>K>BX;通过对库边3个点位(M,B,Q)各形态磷含量的比较分析,可见北岸M、B两个点位OP含量约为南岸Q点位的2倍,由于OP一般被认为主要来自农业面源,表明于桥水库北岸的畜禽养殖、鱼塘养鱼活动对沉积物中OP的贡献要大于南岸的传统的耕作活动。

2.2 沉积物主要理化特征分析

沉积物主要理化特征分析结果(表2)表明:依据卡斯基土壤质地分类标准,6个点位沉积物的质地类型依次为:Q为中壤土,S为重壤土,M为轻粘土,B,K,BX为中粘土。其中,位于水库进水区的S点位,主要以>0.01 mm粒级的颗粒为主(占63%),而含有较少的<0.005 mm粒级的颗粒(占20%),而位于库中

的K点位和位于水库出水区的BX点位,>0.01 mm粒级的颗粒所占比例有所下降(分别占46%、48%),而<0.005 mm粒级的颗粒显著增加(分别占40%、36%),这可能是因为上游来水进入水库后,由于水流流速降低,绝大多数粒径较大的悬浮物在水库进水区处沉降下来形成扇形沉积区,造成水库进水区处沉积物粒径较大。

沉积物有机质总量是沉积物理化特征中的重要指标,对水-沉积物界面磷迁移转化具有很大影响。本研究中于桥水库沉积物有机质总量的变化范围为1.45%~2.36%,其最大值出现在B点位,最小值出现在Q点位,二者相差1.6倍,并表现出与OP含量基本一致的分布规律。

阳离子交换量是沉积物重要的特征之一,它由沉积物胶体表面性质所决定,由有机的交换基与无机的交换基所构成,前者主要是腐殖质酸,后者主要是粘土矿物,它们在沉积物中互相结合,形成了复杂的有机无机复合体,所能代换的阳离子总量包括交换性盐基(K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)和水解性酸,对水-沉积物界面磷的交换过程起到极为重要的作用。经测试,于桥水库沉积物阳离子交换量的变化范围为9.72~26.74 cmol·kg⁻¹,且与有机质总量表现出显著的正相关性(相关系数r=0.931,P<0.01,n=6),可见随着沉积物有

表1 沉积物中各形态磷的含量

Table 1 Concentration of phosphorus forms in sediment samples

样品号	TP/		Fe/Al-P /		Ca-P/		IP/		OP/	
	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%	mg·kg ⁻¹	%
Q	356±18	41±1	11.5	217±12	61.0	261±9	73.3	76±4	21.3	
S	536±17	82±1	15.3	316±22	59.0	395±8	73.7	135±2	25.2	
M	354±9	40±2	11.3	156±2	44.1	203±2	57.3	129±4	36.4	
B	489±17	44±2	9.0	311±21	63.6	332±8	67.9	154±2	31.5	
K	581±15	140±1	24.1	289±19	49.7	434±1	74.7	156±3	26.9	
BX	488±22	112±2	23.0	194±16	39.8	325±5	66.6	156±2	32.0	

表2 沉积物理化特征

Table 2 Physical and chemical properties of the sediments

编号	CEC/cmol·kg ⁻¹	OM/%	Al/mg·g ⁻¹	Fe/mg·g ⁻¹	粒径分布/%				
					1~0.05 mm	0.05~0.01 mm	0.01~0.005 mm	0.005~0.001 mm	<0.0001 mm
Q	9.72	1.45	26.00	29.30	38	38	4	10	10
S	16.00	1.82	30.00	33.60	29	34	14	16	7
M	20.93	1.79	34.00	30.80	14	36	12	16	22
B	26.74	2.36	38.00	31.60	16	30	12	22	20
K	25.19	2.05	45.00	35.00	24	22	14	32	8
BX	24.09	2.16	39.00	34.70	12	36	16	32	4

机质总量的提高阳离子交换量也会有所增加,这与之前的研究结果一致^[9]。

于桥水库沉积物全铝含量的变化范围为26.00~45.00 mg·g⁻¹,其最小值出现在Q点位,最大值出现在K点位,全铁含量的变化范围为29.30~35.00 mg·g⁻¹,但二者并没有表现出显著的相关关系($r=0.720, P=0.107, n=6$)。

2.3 沉积物理化特征与磷赋存形态的关系

通过对各形态磷含量与沉积物理化特征分析结果的统计分析,可见OP与CEC、OM、0.01~0.005 mm粒级的颗粒含量表现出很好的相关关系,其相关系数r分别为:0.925($P<0.01, n=6$)、0.904($P<0.05, n=6$)、0.924($P<0.01, n=6$)。表明随着沉积物中有机磷含量的增加,有机质总量与阳离子交换量也逐渐提高,细粉粒(0.01~0.005 mm)的含量也有所增加。然而,其他形态的磷却未与理化特征表现出显著的相关关系。

Fe/Al-P,一般是指Fe、Mn、Al氧化物及其氢氧化物包裹的磷,属于不稳定态磷,该部分磷被认为可以被生物生长所利用,在一定条件下易被OH⁻或其他有机体所交换而释放到上覆水中。其来源是人为的、外源性的,主要来自生活污水和工业废水。然而大部分的磷分级提取程序(包括SMT程序)都很难将Fe-P和Al-P进行分离^[15]。本研究采用ICP-AES对沉积物全铁、全铝含量进行了测量,并与Fe/Al-P含量进行了统计分析,发现Fe/Al-P含量与全铝含量并没有显著的相关关系($r=0.700, P=0.122, n=6$),但与全铁含量表现出显著的相关性($r=0.923, P<0.01, n=6$)。表明沉积物中Fe/Al-P可能主要是以Fe-P的形态存在,但本研究只对沉积物全铁、全铝含量进行了测量,并没有对铁、铝的存在形态进行研究,因此缺乏足够的依据来支持此结论,尚需在此方面加强研究。

2.4 水库调水前后沉积物磷赋存形态的变化

于桥水库自2009年4月25日起引滦调水,水库蓄水量明显增加,水位不断升高,为了研究水库调水对其沉积物磷赋存形态的影响,特将本次实验所得的磷赋存形态分析结果与于2009年4月水库调水前采集的沉积物样品(采用与本次实验一致的样品采集、分析处理方法)的分析结果进行了比较分析,见图2。

通过比较可以看出,与同一季节(3月—5月)太湖梅梁湾沉积物中磷含量下降不同^[16],于桥水库沉积物在调水期间主要扮演着“汇”的作用,除B、BX点位总磷含量变化不显著外,其余点位总磷含量都有所增加,变化幅度为6.6%~20.2%。各形态磷含量则随主要

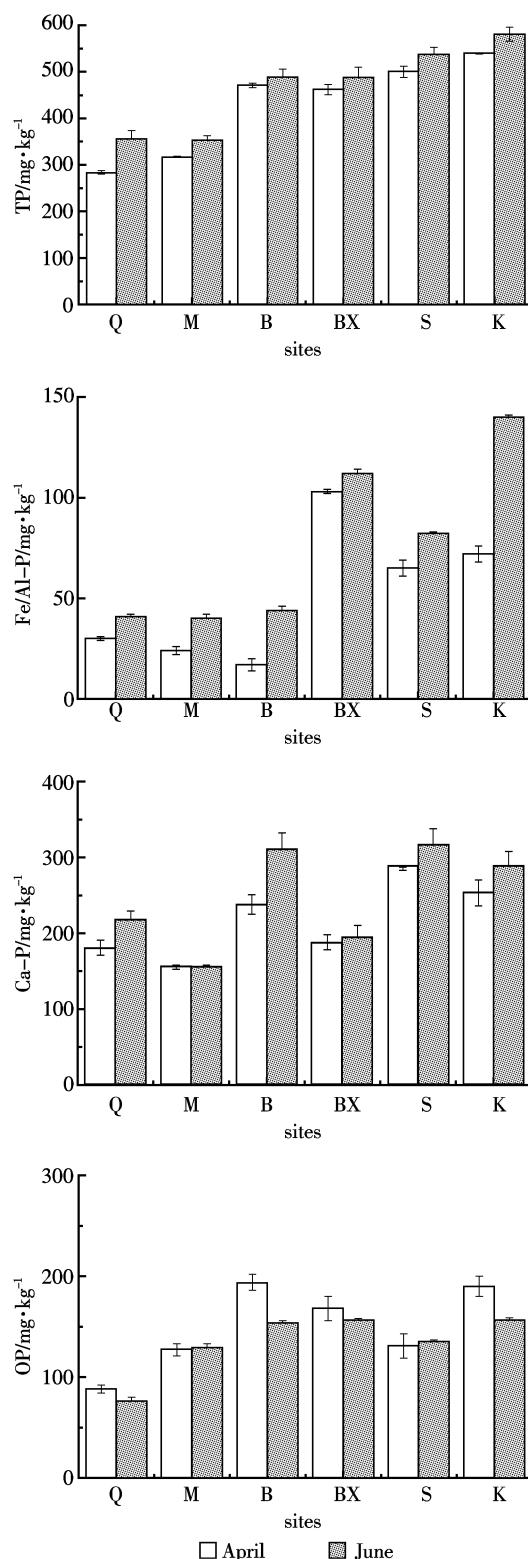


图2 调水前后沉积物磷赋存形态变化

Figure 2 The change of the phosphorus forms in the sediment before and after the water transfer

的水体流动方向呈现出不同的变化规律:靠近水库进水区的S、M点位(经度范围117°32.795'~117°32.502'

E)表现为Fe/Al-P含量有所增加,变化幅度为21%~39.4%,其余形态变化幅度均小于10%,靠近库中的Q、K、B点位(经度范围117°30.917'~117°29.447'E)则表现出Fe/Al-P含量显著增加,变化幅度为25.4%~59.5%,Ca-P含量有所增加,变化幅度为14.3%~21.2%,OP含量有所减少(OP含量的减少主要来自于沉水植物的生长对沉积物中OP的摄取,这与现场调查发现沉水植物生长旺盛的情况基本一致),变化幅度为-10.6%到-20.5%,而靠近水库出水区的BX点位(经度为117°27.054'E)各形态磷的变化幅度均小于10%。可见水库调水通过改变水力条件对于桥水库沉积物的赋存形态产生了一定的影响。

此外,通过比较可以看出,Fe/Al-P为调水期内变化最为活跃的磷形态,Fe/Al-P一般被认为是沉积物中易被解析的部分,它会随着氧化还原环境、温度等的变化而变化,即氧化还原电位(Eh)降低时,Fe³⁺被还原溶解或导致闭蓄态磷酸盐所包被的Fe(OH)胶膜由Fe³⁺还原为Fe²⁺,溶解度提高,膜内的磷酸盐释放出来,进入孔隙水;而Eh较高时,Fe²⁺被氧化为Fe³⁺并沉淀,Fe/Al-P也随之沉淀。此外,以前的研究还表明夏季由于浮游植物的光合作用造成水体pH的提高,高的pH又会加快Fe/Al-P的释放,进而促进浮游植物的生长,在浮游植物与磷释放相互作用的影响下,造成水华的发生^[17]。于桥水库水质常年偏碱性,Fe/Al-P又是变化最为活跃的磷形态,因此进一步研究于桥水库沉积物中Fe/Al-P释放的特征,对于揭示于桥水库内源磷循环具有重要意义。

3 结论

(1)于桥水库总磷含量为354~581 mg·kg⁻¹,其中以无机磷(IP)为主,占总磷含量的比例为57.3%~74.7%;3种主要磷形态含量的大小顺序依次为Ca-P>OP>Al/Fe-P,其中Ca-P为沉积物中磷的主要赋存形态;在水平分布上,Al/Fe-P与OP均表现出库中点位明显高于库边点位的规律,Ca-P则表现出沿主要水体流动方向递减的规律。

(2)于桥水库沉积物阳离子交换量的变化范围为9.72~26.74 cmol·kg⁻¹,有机质总量的变化范围为1.45%~2.36%,且二者之间表现出显著的相关关系。

(3)随着沉积物中有机磷含量的增加,有机质总量与阳离子交换量也逐渐提高,细粉粒(0.01~0.005 mm)的含量也有所增加,Fe/Al-P与全铁含量表现出显著的正相关关系。

(4)在于桥水库调水期间,除B、BX点位总磷含量变化不显著外,其余点位沉积物总磷含量均有所增加,沉积物在调水期间主要扮演“汇”的角色,其中Fe/Al-P为调水期内变化最为活跃的磷形态。

参考文献:

- [1]李玉英,侯任合.于桥水库富营养化趋势及成因[J].水利水电技术,2001,28(4):61~63.
- [2]LI Yu-ying, HOU Ren-he. Eutrophication trends and reasons of Yuqiao Reservoir[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2001, 28 (4):61~63.
- [3]Sondergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes[J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506(1~3):135~145.
- [4]Marsden M W. Lake restoration by reducing external phosphorus loading:the influence of sediment phosphorus release[J]. *Freshwater Biol*, 1989, 21:139~162.
- [5]Van der Molen D T. Influence of internal loading on phosphorus concentration in shallow lakes before and after reduction of the external loading [J]. *Hydrobiologia*, 1994, 275/276:379~389.
- [6]Sondergaard M, Kristensen P, Jeppesen E. Eight years of internal phosphorus loading and changes in the sediment phosphorus profile of Lake Søbygaard, Denmark[J]. *Hydrobiologia*, 1993, 253:345~356.
- [7]Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, 34(7):2037~2042.
- [8]Petticrew E L, Arocena J M. Evaluation of iron phosphate as a source on internal lake phosphorus loadings[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 266(1~3):87~93.
- [9]黄清辉,王磊,王子健.中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生物效应研究动态[J].湖泊科学,2006,18(3):199~206.
HUANG Qing-hui, WANG Lei, WANG Zi-jian. Advance in the study on phosphorus speciation, transformation and its potential ecological effects in Chinese lakes[J]. *Lake Science*, 2006, 18(3):199~206.
- [10]金相灿,孟凡德,姜霞,等.太湖东北部沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J].长江流域资源与环境,2006,15(3):388~394.
JIN Xiang-can, MENG Fan-de, JIANG Xia, et al. Physical-chemical characteristics and form of phosphorus speciation in the sediments of northeast lake Taihu[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2006, 15(3):388~394.
- [11]金相灿,庞燕,王圣瑞,等.长江中下游浅水湖沉积物磷形态及其分布特征研究[J].农业环境科学学报,2008,27(1):279~285.
JIN Xiang-can, PANG Yan, WANG Sheng-rui, et al. Phosphorus forms and its distribution character in sediment of shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(1):279~285.
- [12]Ruban V, Brigault S D, Demare D, et al. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(4):403~407.
- [13]Ruban V, Lopez-Sanchez 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 of Analytical Chemistry*, 2001, 3(2-3): 224-228.
- [13] Ruban V, Lopez-Sanchez J F, Pardo P, et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1):51-56.
- [14] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海:上海科技出版社, 1978.
- Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences. Soil physical and chemical property analysis[M]. Shanghai:Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1978.
- [15] Pardo P, Lopez-Sanchez J F, Rauret G. Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonized extraction procedure[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 376(2):248-254.
- [16] Zhou Q X, Gibson C E, Zhu Y M. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(2):221-225.
- [17] Xie L Q, Xie P, Tang H J. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by *Microcystis* blooms—an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122(3):391-399.