

海河干流柱芯不同粒径沉积物中有机质和磷形态分布研究

韩 璐, 黄岁樑, 王乙震

(水环境数值模拟研究室, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘 要:采用欧洲标准测试委员会制定的 SMT 法(标准测试方法)对海河干流不同粒径级柱芯沉积物中各种形态的磷进行分级提取和测定,并在此基础上讨论不同深度、不同粒径沉积物中磷形态分布特征。结果表明,在邢家圈和张家嘴两采样点,海河沉积物颗粒组成以细砂、极细砂为主,占总量的 40%~60%。沉积物中总磷含量在 560~1 100 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间。在所有不同粒径沉积物中钙结合态磷(HCl-P)含量最高,占总磷的 60%~80%,可交换态磷(Ex-P)含量极微,占总磷的 2%~3%,不同粒径下各形态磷含量的高低顺序为:钙结合态磷(HCl-P)>有机磷(OP)>铁铝氧化物结合态磷(NaOH-P)>可交换态磷(Ex-P);张家嘴采样点表层沉积物中磷形态含量高于其他沉积深度磷含量,表明近年来,沉积的磷主要以人为输入为主;钙磷含量随粒径变化复杂,其他各形态磷的含量均随沉积物粒径变小而增高。此外,对各形态磷之间以及各形态磷与沉积物理化性质之间的相关性进行了讨论。

关键词:海河;沉积物;磷;形态;粒径

中图分类号:X833 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)05-0955-08

Organic Matter, Different Sized Phosphorus Fractions in the Core Sediments in the Mainstream of Haihe River, China

HAN Lu, HUANG Sui-liang, WANG Yi-zhen

(Numerical Simulation Group for Water Environment, Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Sediments from Haihe mainstream were collected and examined on the basis of phosphorus(P) fractionation. SMT (standards, measurements and testing) procedure was adopted to investigate the changes in P concentration with depth in the core sediments. And on the basis of this discussion the distribution of P forms of the different depth and different size of sediment, the distribution characters of P forms in sediment cores were studied systematically. The results showed that fine sand and very fine sand were found to be the major grain size composition in sites Xingjiaquan and Zhangjiazui of the mainstream of the Haihe sediment, accounting for 40%~60% of the total particles composition. The contents of total P(TP) in the core sediments ranged from 560 to 1 100 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$. The calcium bound P(HCl-P) showed considerable contribution to the sediment total P loads in the sediments with different particle sizes. Accounting for 60%~80% of TP, exchangeable P(Ex-P) existed in minor quantities, accounting for 2%~3% of TP. The results indicated that in both sites, the rank order of P fractions was HCl-P>Organic P (OP)>NaOH-P>Ex-P in terms of their concentration. The P contents in the surface sediments of site Zhangjiazui were higher than those in other depth of core sediments. It suggested that most proportion of the phosphorus was from anthropogenic source. Except calcium bound P, the contents of all other P forms increased with sample particle size decreasing. The correlation coefficients between different P fractions and sediment geochemical characteristics were also discussed.

Keywords: Haihe; sediments; phosphorus; forms; particle size

收稿日期:2009-11-27

基金项目:天津市科技支撑计划重点项目(09ZCGYSF00400);水利部公益性行业科研专项子课题(200801135);国家水体污染控制与治理重大专项(2009ZX07209-001);国家自然科学基金(50479034)

作者简介:韩 璐(1981—),女,辽宁人,博士研究生,主要从事水污染控制方面的研究。E-mail:hanlu1981@mail.nankai.edu.cn

联系作者:黄岁樑 E-mail: slhuang@nankai.edu.cn

河流、湖泊水体富营养化是当今世界面临的最重要水污染问题之一^[1]。而磷是控制富营养化的关键元素,沉积物吸附和释放磷对河流、湖泊、水库水体的富营养化具有重要作用^[2],因此控制磷负荷就成为富营养化治理的基本条件之一。水体中磷的主要外部来源可以分为点源和非点源,如降雨、径流、土壤渗流、工业和市政污水、化肥、合成洗涤剂^[3];内部来源包括水生植物、藻类以及沉积物^[3]。沉积物是河流、湖泊营养物质的重要蓄积库,从流域中进入水体的营养物质及水生生物的组成物质,最终都会进入到沉积物中,致使沉积物中的营养盐逐渐累积起来,所以沉积物对河流湖泊的磷循环和生态系统具有重要意义,通常作为磷元素的汇^[4]。然而,体系中物理化学条件的变化会引起磷的释放,沉积物又作为磷的一种新来源。粒径组成是沉积物非常重要的物理特性,不同粒径的沉积物颗粒具有不同的比表面积、质量、有机质含量等,对于沉积物吸附和释放磷能力有重要影响。磷在沉积物中以各种化学形态存在,不同形态磷的生物有效性不同,对水体富营养化过程的影响也不同,溶解性磷最容易被浮游生物利用,而颗粒态磷则很难被浮游生物所利用,磷的总量分析不足以反映其生物有效性。因此研究沉积物中各种磷形态对认识湖泊富营养化进程和富营养化湖泊的治理有重要意义。

海河干流流经天津市区和塘沽区,最终流入渤海湾,长约 70 km,流域面积 2 066 km²^[5]。海河是天津的母亲河,历史上水量丰沛、水路通畅。但是自 20 世纪 60 年代以来,海河水资源和水环境发生了重大变化,海河入海的水量大幅度衰减,使海河长年断流,海河演变为一个静止的河道或蓄水库。海河流域严重缺水,特别是改革开放以来,随着城市建设和经济发展,大量未经处理的工业废水和生活污水直接排入海河,造成海河水体严重污染,水质常年超过 V 类标准,富营养化程度日趋严重^[6]。刘成等^[7]对环渤海湾河口的沉积物调查显示,海河口附近的总磷含量较高。安敏等的研究结果发现,海河干流各断面水体中总磷质量浓度为 0.4~3.5 mg·L⁻¹,各形态磷中以总溶解态磷(TDP)为主,多数断面水体的质量浓度超出《地表水环境质量标准》V 类标准;海河干流表层沉积物中总磷含量与国内其他水体沉积物相比较,属较高水平^[8]。但是关于海河柱芯沉积物各形态磷的调查研究报道较少。因此,研究海河沉积物不同粒径中磷的不同化学形态,有助于揭示沉积物磷的行为特征及沉积物-水界面磷的交换机制,预测水体污染趋势,为防止

磷污染提供依据和参考。通过对沉积物各层中磷的分布和变化规律研究,可以探讨磷的沉积历史和沉积环境问题。本文以海河干流沉积物为研究对象,利用欧洲标准测试委员会制定的 SMT[®]方法分析了海河干流柱芯沉积物中各种化学形态的磷,讨论了各形态磷之间的关系,以及不同粒径沉积物对各化学形态磷的影响。

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

柱芯沉积物于 2006 年 7 月 9 日取自海河干流张家嘴村和邢家圈村采样点,采样点位如图 1 所示。张家嘴村采样点(39°03'06"N, 117°22'21"E)位于海河右岸,水深 1.8 m,柱长 75 cm。邢家圈采样点(E117°21'30", N39°03'03")位于海河左岸,水深 2.05 m,柱长 90 cm。在每个点位用柱状采样器采集柱状样,采样后现场按照表层及 10 cm 深度进行分割。分割后的样品进行风干,用有机玻璃棒压碎,去除砾石和动植物残体,分别过 20 目(840 μm)、60 目(246 μm)、100 目(147 μm)、200 目(74 μm)筛,将获得的各粒径组样品密封储存,供分析用。

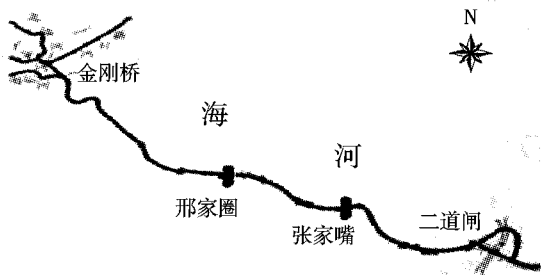


图 1 海河干流沉积物采样点示意图

Figure 1 Map of sediment sampling site in Haihe

1.2 沉积物中磷的化学分级提取与分析

沉积物中磷形态分析采用欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT[®]分离方法,将总磷(TP)分为无机磷(IP)、有机磷(OP)、可交换态磷(Ex-P)、铁铝结合态磷(NaOH-P)、钙结合态磷(HCl-P)进行分析,具体步骤见图 2。磷的测定采用钼锑抗分光光度法。每个样品平行测定 2 次,数据用其测定的平均结果表示。

沉积物中总磷及其形态磷的连续提取分离法详述如下。

(1)可交换态磷(Ex-P):分别准确称取不同目数的沉积物样 0.5 g 于数个 50 mL 离心管中,加入 1.0 mol·L⁻¹ MgCl₂ 溶液 20 mL,置于水浴恒温振荡器中振

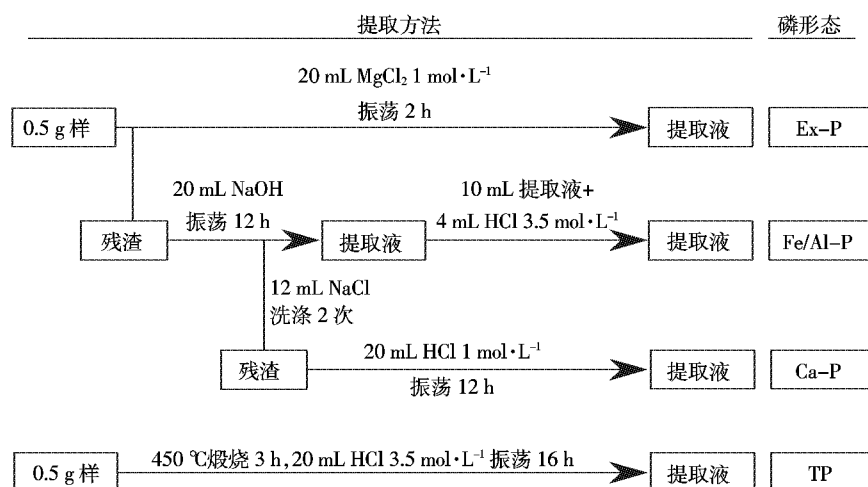


图 2 沉积物磷形态连续提取流程图

Figure 2 Sequential extraction procedure of phosphorus in sediments

荡 2 h, 离心提取可交换态磷。

(2) 铁铝结合态磷(NaOH-P): 浸提过 Ex-P 的剩余残渣中加入 20 mL 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 加盖摇匀, 振荡 12 h, 离心提取铁铝结合态磷。

(3) 钙磷(HCl-P): 浸提过铁铝磷的残渣用饱和 NaCl 溶液洗涤 2 次, 每次离心 5 min, 弃清液, 加入 20 mL 1 mol·L⁻¹ 盐酸, 加盖摇匀, 振荡 12 h, 离心提取钙结合态磷。

(4) 总磷(TP): 分别准确称取不同目数的沉积物土样 0.5 g 于干燥的坩埚中, 放入马弗炉中, 450 °C 煅烧 3 h; 冷却后, 移至离心管, 加入 20 mL 3.5 mol·L⁻¹ 盐酸, 加盖摇匀, 振荡 16 h, 离心提取总磷。

1.3 沉积物有机质的测定

沉积物和土壤中的有机质含量可以用烧失量(Loss on Ignition, LOI)指示。将洗净、烘干的 15 mL 瓷坩埚在马弗炉中 550 °C 灼烧 5 h, 取出, 在干燥器中冷却 1 h, 称重量(m_0)。称取 0.3 g 左右的沉积物于已称量的坩埚中, 105 °C 烘干 4 h, 取出, 在干燥器中冷却 1 h 后称重量(m_{105})。然后将坩埚转移到马弗炉中, 升温至 550 °C 后灼烧 5 h, 在干燥器中冷却 1 h 后称重量(m_{550})。LOI 的计算公式为:

$$LOI\% = (m_{105} - m_{550}) / (m_{105} - m_0) \times 100$$

2 结果与分析

2.1 沉积物的性质

海河表层沉积物主要以细砂和粉粒为主, 质地松软, 颜色发灰, 植物残体含量高; 底部柱芯沉积物色黑、密实度高、含水量低, 有机质丰富并带有硫化物难

闻气味。沉积物的烧失量 LOI 可以较好地反映出沉积物的有机质含量, 在张家嘴采样点, 不同粒径沉积物 LOI 含量为 4.63%~8.21%; 与张家嘴采样点相似, 在邢家圈, 不同粒径沉积物 LOI 含量范围为 4.07%~8.43%。

粒度组成是表述沉积物特征的重要指标之一, 在作为沉积物命名的定量依据的同时, 用以追述沉积物形成的力学性质、物质来源、输送介质和沉积环境等。但国内外所运用的粒度标准并不统一, 本文参照 GB 7845—1987 分级标准, 依据美国土壤颗粒分级标准^[10], 将海河沉积物粒径级分为粗中砂(246~840 μm)、细砂(147~246 μm)、极细砂(74~147 μm)和粉粒(<74 μm)。

海河干流柱芯沉积物粒径分布如表 1、表 2 所示。在邢家圈采样点, 细砂(147~246 μm)是沉积物主要成分, 平均含量为 45%, 达到总量的 31%~55%; 极细砂和粉粒的平均含量基本相同, 都在 18% 以上(表 1)。张家嘴处采样点表层及 0~10 cm 沉积物中含有较多粉粒, 达到总量的 33% 和 45%(表 2)。总体来看, 海河干流沉积物各粒径分布规律是以细砂、极细砂为主, 除表层含量高外, 粉粒含量最少且随深度增加而减少。

2.2 沉积物中磷的赋存形态

研究区域内, 不同沉积物样品中各形态磷测定结果、分布情况见图 3、图 4。分析研究结果, 在所有研究样品中, 总磷平均含量在 560~1 100 μgP·g⁻¹ 之间, 最大值出现在张家嘴采样点表层沉积物中, 最小值出现在张家嘴采样点的最底层沉积物处, 最大最小值相差

表 1 海河邢家圈采样点处沉积物性质(平均值,变异系数)
Table 1 General features of Haihe sediments in site Xingjiaquan(mean, CV)

深度/cm	含量/%				LOI/% 干重				TP 平均值/ μg·g ⁻¹ 干重
	246~840 μm	147~246 μm	74~147 μm	<74 μm	246~840 μm	147~246 μm	74~147 μm	<74 μm	
Surface	34.2	30.9	18.0	17.0	6.95(2.5)	5.68(15)	5.37(2)	4.99(3)	762.4
0~5	17.4	44.8	18.8	19.0	6.61(1)	5.46(16)	5.57(3)	5.97(15)	708.2
5~15	24.0	35.3	20.5	20.2	8.43(3)	6.09(20)	4.85(4)	4.07(21)	718.4
15~25	16.4	42.2	23.5	17.8	6.64(5)	5.66(10)	5.86(13)	5.52(25)	767.1
25~35	20.7	47.8	18.3	13.2	5.95(6)	5.00(13)	4.85(12)	4.67(15)	728.3
35~45	17.6	54.7	12.3	15.4	7.11(29)	4.89(9)	3.85(20)	4.49(23)	722.4
45~55	15.1	52.0	19.0	13.8	6.70(3)	5.51(17)	4.74(13)	6.6(47)	710.1
55~65	9.6	44.0	20.9	25.5	7.63(4)	5.76(21)	5.27(6)	4.89(21)	702.8
65~75	7.3	53.5	17.4	21.7	6.66(2)	6.36(12)	6.17(11)	5.65(15)	699.4
75~90	26.2	48.1	11.9	13.9	6.02(0.3)	7.58(34)	6.33(0.86)	4.61(12)	717.8

表 2 海河张家嘴采样点处沉积物性质(平均值,变异系数)
Table 2 General features of Haihe sediments in site Zhangjiazui(mean, CV)

深度/cm	含量/%				LOI/% 干重				TP 平均值/ μg·g ⁻¹ 干重
	246~840 μm	147~246 μm	74~147 μm	<74 μm	246~840 μm	147~246 μm	74~147 μm	<74 μm	
Surface	13.2	24.2	28.8	33.8	7.29(0.98)	8.21(6.20)	7.65(5.74)	5.75(4.70)	1 035.2
0~10	16.1	9.0	29.3	45.6	6.80(8.62)	7.30(5.06)	6.10(5.60)	5.08(1.09)	946.1
10~20	22.9	9.9	62.3	4.9	5.51(1.85)	7.32(3.42)	4.63(10.31)	5.29(8.50)	682.6
20~30	25.8	10.4	58.7	5.1	5.14(9.26)	6.95(5.34)	5.48(13.04)	4.66(17.62)	699.5
30~40	32.1	10.3	53.2	4.4	5.77(5.34)	7.23(3.25)	4.69(3.19)	6.04(2.69)	693.2
40~50	21.0	8.6	53.2	17.2	5.89(9.21)	7.33(8.41)	6.14(8.81)	5.15(19.66)	699.1
50~60	28.8	17.6	47.1	6.5	4.77(5.03)	5.74(4.52)	5.29(9.97)	4.89(9.58)	609.0
60~75	21.8	6.3	63.7	8.2	4.53(7.21)	5.35(2.36)	5.15(7.00)	3.80(10.61)	559.6

2 倍(表 1、表 2)。沉积物中磷的主要存在形态是钙结合态磷(HCl-P),其相对含量及绝对含量在两采样点中最高。磷在沉积物中存在形态由高到低顺序为HCl-P> OP>NaOH-P>Ex-P(图 3、图 4)。据报道,在世界某些湖泊中,HCl-P 是沉积物各种形态磷中最主要的赋存形态,如美国的 Onondaga 湖^[11],然而,不同地区磷的分布形态也极大不同,在某些湖泊中发现NaOH-P> HCl-P,如中国的太湖^[12]。下面对沉积物中各形态磷分别加以分析。

(1)可交换态磷(Ex-P):主要是那些通过物理吸附到沉积物固体表面的磷,主要包括孔隙水中溶解的磷、与 CaCO₃ 结合磷的浸出以及细胞生物磷的衰减释放。Ex-P 含量最少,在邢家圈采样点,Ex-P 含量在 20~25 μgP·g⁻¹ 之间,约占总磷的 2%~3%(图 3)。在张家嘴采样点,Ex-P 含量在 19~40 μgP·g⁻¹ 之间,最高值出现在沉积物表层(40.27 μgP·g⁻¹),是邢家圈采样点表层沉积物 Ex-P(22.9 μgP·g⁻¹)含量的两倍(图 4)。

(2)铁/铝氧化物结合态磷(NaOH-P):指附着于铁铝氧化物和氢氧化物表面及内部的磷,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,磷酸盐所包被的Fe(OOH)胶膜由Fe³⁺还原为Fe²⁺,溶解度提高,膜内的磷酸盐释放出来,进入孔隙水当中^[13]。在磷的各种形态中,NaOH-P 具有重要的地位。从它们的含量和分布可以推测污染物种类、沉积底质类型、沉积环境的氧化还原度等重要信息。现在人们已经将 NaOH-P 含量作为判断沉积物污染程度的依据之一。在邢家圈采样点,NaOH-P 含量在 50~75 μgP·g⁻¹ 之间,约占总磷的 6%~10%(图 3)。这部分磷是可生物利用的,在适当条件下可从底泥中释放出来,活性较高;多数研究认为,铁铝结合态磷的迁移转化是沉积物向上覆水体释放的主要机制之一^[14]。这部分磷的来源与人类活动有关,主要来源于生活污水和工业废水。

(3)钙结合态磷(HCl-P):也称为磷灰石磷,主要是沉积物中的由于生物作用沉积、固结的颗粒磷,因

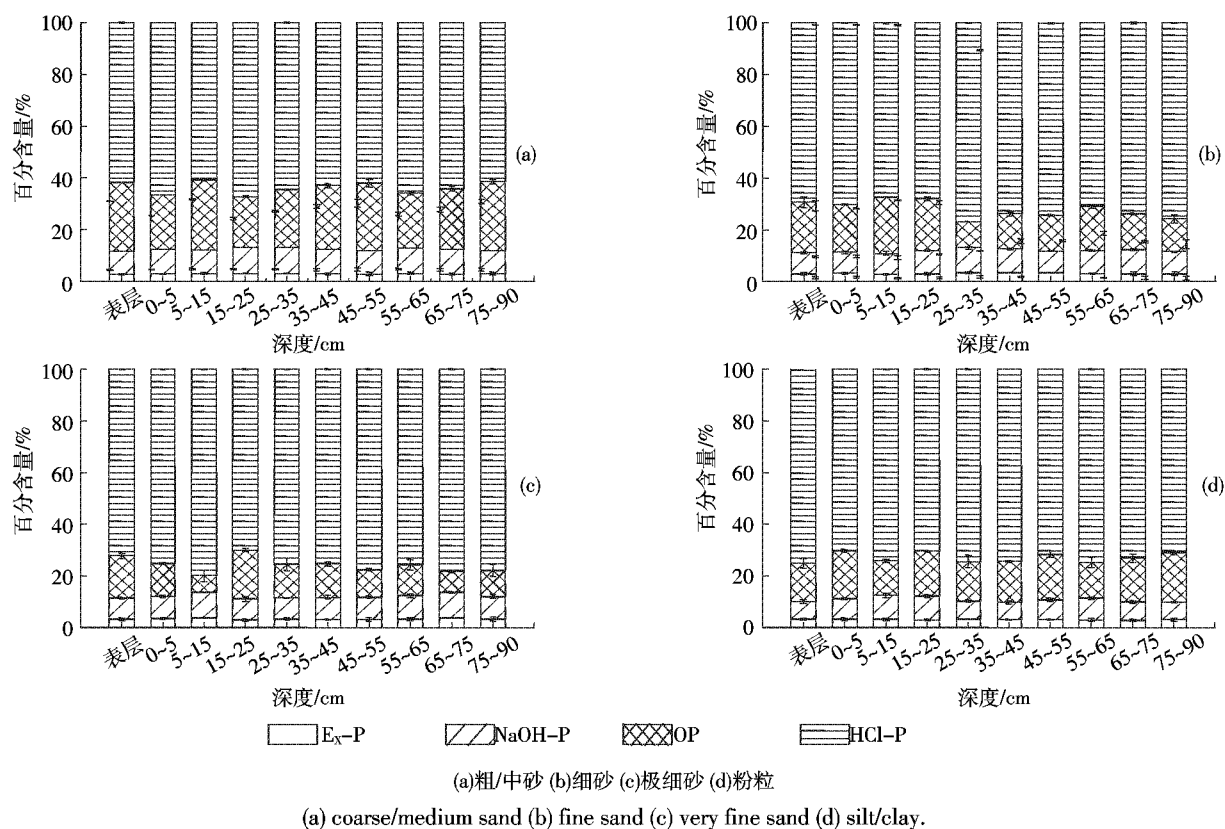


图3 海河沉积物邢家圈采样点处不同粒径下各种形态磷含量比较

Figure 3 Content comparison of various P-fractions in grain sized sediments from Haihe Xingjiaquan

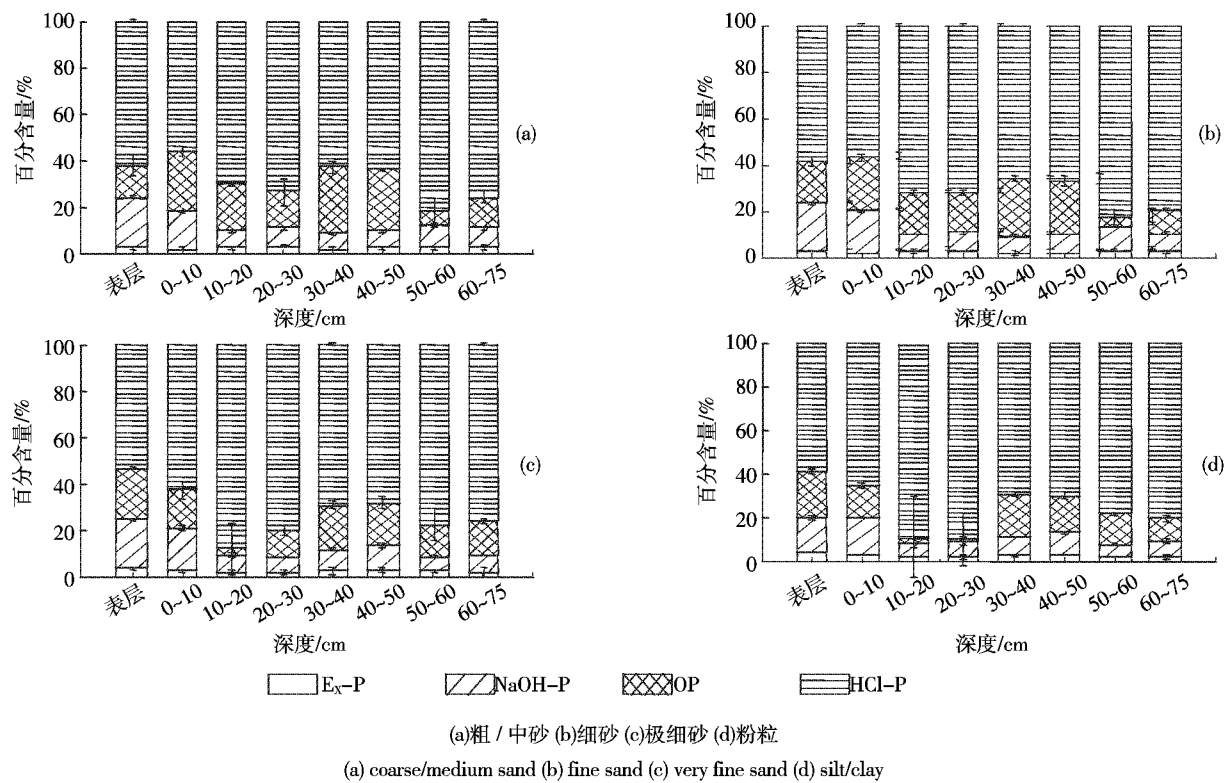


图4 海河沉积物张家嘴采样点处不同粒径下各种形态磷含量比较

Figure 4 Content comparison of various P-fractions in grain sized sediments from Haihe Zhangjiazui

为这类磷化合物难溶于水,是主要沉积形式,不易被释放进入上覆水体,但沉积环境处于弱酸状态时,也可能产生一定的释放,对内源负荷有一定的贡献量。钙磷是沉积物中较惰性的磷组分,被认为是生物难利用性磷。无机磷中主要以该形态磷为主,在海河干流邢家圈、张家嘴两采样点中,钙磷含量分别为 460~600 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ 、400~700 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 3、图 4),约占总磷含量的 60%~80%。据报道,在某些中等营养化的湖泊中,钙磷是沉积物磷主要存在形态^[4]。之前的研究结果显示沉积物中钙磷主要来源是自生成因或生物成因的自生磷灰石磷,以及与自生碳酸钙共沉淀或外源输入的各种难溶性的磷酸钙矿物,如羟基磷灰石、过磷酸钙等。

(4)有机磷(OP):是与有机物有关的磷,主要包括沉积物中各种动植物残体、腐殖质类有机物中含有的磷,被认为部分可被生物利用,可通过有机质的矿化作用而释放到上覆水中,其来源也是人为的,外源性的。有机磷(OP)是沉积物中磷的活跃程度较低的部分,相对来说测定也较复杂,采取间接的方法,先测定总磷与无机磷的量,二者相减就得出 OP 的量。海河沉积物张家嘴和邢家圈两采样点,OP 含量范围在 70~280 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ 、50~200 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 3、图 4),分别约占总磷含量的 1%~28%和 6%~27%。在张家嘴采样点,表层沉积物 OP 含量高于邢家圈采样点。

2.3 沉积物中各形态磷的相互关系

了解沉积物中磷形态的分布特征有利于治理湖泊富营养化问题,而分析沉积物中各形态磷之间的关系以及它们与沉积物的某些理化性质之间的相关关

系,有利于认识磷形态分布特征,为制定湖泊治理政策提供理论依据,这方面的研究前人已做了大量工作^[15]。这里我们分析了各形态磷之间的相关性以及沉积物沉积深度、粒径组成和有机质含量、与沉积物中各形态磷的相关性,以期更深入地了解海河干流柱芯沉积物中磷形态的分布特征。

表 3、表 4 是海河干流沉积物柱芯沉积物中不同形态磷含量的相关性分析。从表中可得出沉积物中主要磷形态之间的相互关系。张家嘴采样点沉积物中 TP 含量与 NaOH-P 的相关性最好($r=0.970$),与 Ex-P 含量也有较好的相关性,两者均达到极显著水平,与 HCl-P、OP 含量相关性相对较差,只达到显著水平。从表中分析得出,TP 的含量受多种形态磷的影响,沉积物中 TP 含量的增加,主要来自于 NaOH-P、Ex-P,其次是 OP,这与前人的研究结果一致^[19],当然 HCl-P 也有部分贡献作用。在各形态磷中,OP 与 Ex-P、NaOH-P 均呈较好的正相关关系,都达到显著水平(表 4),表明 OP 含量对 Ex-P、NaOH-P 的含量均有影响。而 OP 与 HCl-P 的相关性很小,表明两者的含量相对独立,可能是因为二者来源不同所致。

3 讨论

磷在沉积物中存在形态由高到低顺序为 HCl-P>OP>NaOH-P>Ex-P(图 3、图 4)。这一分布规律与 Kaiserli 的研究结果相一致,其较高的 HCl-P 含量归因于泥水交换区碳酸钙的大量存在^[3]。可交换态磷(Ex-P)研究结果表明,在张家嘴采样点,粒径较细的沉积物比其他粒径沉积物吸附较多的 Ex-P。从 Ex-P

表 3 海河沉积物邢家圈采样点各形态磷与深度、粒径、有机质之间相关性
Table 3 The correlations between phosphorus forms and depth, grain size and LOI in sediment Xingjiaquan

变量	深度	Ex-P	NaOH-P	HCl-P	OP	TP	粒径/ μm				LOI/%
							<74	74~147	147~246	246~840	
深度	1										
Ex-P	-0.661*	1									
NaOH-P	0.018	-0.154	1								
HCl-P	0.489	-0.231	0.358	1							
OP	-0.605	0.130	0.145	-0.185	1						
TP	-0.537	0.337	0.357	-0.072	0.722*	1					
粒径/ μm	<74	0.042	-0.322	0.426	0.448	0.072	0.722*	1			
	74~147	-0.444	0.200	0.565	0.186	0.337	0.288	0.459	1		
	147~246	0.669*	-0.096	-0.142	0.353	-0.822**	-0.564	-0.215	-0.462	1	
	246~840	-0.455	0.174	-0.343	-0.624	0.607	0.579	-0.504	-0.247	-0.649*	1
LOI/%	0.333	-0.780**	-0.091	0.127	0.350	-0.060	0.199	-0.071	-0.222	0.143	1

注:** 为极显著相关 $P<0.01$,* 为显著相关 $P<0.05$,下同。

表 4 海河沉积物张家嘴采样点各形态磷与深度、粒径、有机质之间相关性

Table 4 The correlations between phosphorus forms and depth, grain size and LOI in sediment Zhangjiazui

变量	深度	Ex-P	NaOH-P	HCl-P	OP	TP	粒径/ μm				LOI/%
							<74	74~147	147~246	246~840	
深度	1										
Ex-P	-0.768*	1									
NaOH-P	-0.759*	0.980*	1								
HCl-P	-0.932**	0.713*	0.721*	1							
OP	-0.583	0.828*	0.808*	0.365	1						
TP	-0.878**	0.967**	0.970**	0.809*	0.825*	1					
粒径/ μm	<74	-0.616	0.841**	0.914**	0.610	0.723*	0.865*	1			
	74~147	0.640	0.893**	0.926**	-0.621	-0.758*	-0.886**	-0.886**	1		
	147~246	-0.440	0.670	0.578	0.476	0.372	0.547	0.275	-0.614	1	
	246~840	-0.553	-0.779*	-0.806*	-0.615	-0.499*	-0.741	-0.822*	0.605	-0.281	1
LOI/%	-0.673	0.937**	0.857**	0.591	0.828*	0.871**	0.694	-0.764*	0.670	-0.694	1

含量与粒径的相关性分析(表 4)可知, Ex-P 与粒径存在显著正相关关系,随着沉积物粒径增大, Ex-P 含量降低。该部分磷可以被生物所利用,在一定条件下通过解吸作用很容易释放到上覆水中,其来源主要是生活污水和工业废水。这部分磷含量较小,但沉积物释放磷盐时,这部分磷首先释放,水中溶解磷浓度易受其制约,故而能很好地表征水体中磷盐含量。在所有研究样品中, NaOH-P 含量在 40~250 $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,最大值出现在张家嘴采样点表层沉积物中,最小值出现在此采样点的最底层,随深度下降,张家嘴采样点 NaOH-P 含量明显降低,各粒径表层和上层 10 cm 沉积物中 NaOH-P 含量是其他深度的 4~5 倍,表明近年来城市化和工业化的快速发展,使进入河流的外源污染负荷进一步增加。张家嘴采样点表层 NaOH-P 含量也明显高于邢家圈采样点。这种大范围的含量变化表明,人类活动对不同区域的影响程度不同。另外,在张家嘴采样点, NaOH-P 含量与沉积物粉粒存在正相关关系。同样的研究结果在法国海岸区被发现^[6],这可能是因为颗粒越细,单位重量沉积物的表面积就越大,所以吸附的磷酸盐含量就越高^[2]。从钙结合态磷(HCl-P)提取结果看,海河干流邢家圈采样点沉积物中钙磷含量随沉积物深度变化不明显(图 3),变化范围比 NaOH-P 小得多,表明沉积物中 HCl-P 含量相对较为稳定,与其来源特征相符合。张家嘴采样点(图 4(a)、(b))粗颗粒沉积物中钙磷含量高于其他采样深度钙磷含量,可能由于沉积时不同的水环境特征所致。研究还发现沉积物不同粒径的钙磷含量差别不明显(图 3),这是因为钙磷的组成比较恒定,其

主要来源是各种难溶性的磷酸矿物,这些矿物在沉积物中稳定性较高,是沉积物早期成岩的最终产物之一^[2]。海河沉积物张家嘴和邢家圈两采样点, OP 含量占总磷含量百分比范围相当,分别为 1%~28%、6%~27%。在张家嘴采样点,表层沉积物的 OP 含量高于邢家圈处表层沉积物 OP 含量。各采样深度沉积物中 OP 含量差别较大,说明 OP 的沉积规律与沉积环境及微生物作用有关。

通过分析沉积物中磷形态与其沉积物的理化性质如沉积物深度、有机质含量、粒径组成之间的关系可以推断沉积物中磷的特性。Ostrofdky^[17]在研究美国东北部湖泊沉积物时发现有机质与有机磷之间有显著的相关性。王圣瑞^[18]在研究五里湖沉积物时发现各形态磷中 85%以上分布在细颗粒中。本研究分析了沉积物样品各形态磷与样品深度、有机质含量及粒径组成的相关性。由表 3、表 4 可以看出,样品深度与沉积物中 Ex-P 含量存在负相关关系,即样品深度越深, Ex-P 含量越少,表明沉积物中 Ex-P 主要集中在表层沉积物中;粒径组成与各形态磷含量均存在相关性,细粒径与形态磷含量存在显著的正相关关系,粗粒径与形态磷存在显著的负相关关系,表明细小颗粒更易吸附磷。各粒径相关性关系中,粉粒与 NaOH-P、Ex-P 相关性最好,达到极显著水平,与 OP、TP 相关性较好,达到显著水平,此结果与 Rao^[19]研究长江河口沉积物中 NaOH-P 与细颗粒显著相关结果相一致。然而,本研究没有发现钙磷与粒径存在相关性,这一结果也和 Andrieux-Loyer 研究法国岸边沉积物的结果相一致^[16],这表明钙磷主要存在于沉积物矿物

晶格中,表面积对钙磷影响很小。有机质含量与多种形态磷含量呈正相关关系,其中与 Ex-P、NaOH-P 相关性最好,与 OP、TP 相关性较好。磷形态与沉积物理化性质之间的相关性表明沉积物组成与磷形态间存在亲缘性,沉积物粒径组成,有机质的输入均影响磷形态的分布。

4 结论

(1)海河不同深度不同粒径沉积物中,磷含量以无机磷为主,而无机磷中钙磷(HCl-P)含量最高,其次是有机磷(OP)和铁铝磷(NaOH-P),可交换态磷(Ex-P)含量最低。建议治理海河富营养化应采用综合的措施消减水体的营养负荷。

(2)从各形态磷含量结果可见,海河干流沉积物以细砂和极细砂含量最高,粉粒和粗砂粒含量较低。除钙磷外,海河沉积物细颗粒与各形态磷具有相关性。

(3)不同点位沉积物中磷形态和含量的不同,反映了输入的磷污染的来源和程度不同,张家嘴采样点表层沉积物中磷形态含量高,表明近年来,沉积的磷主要以人为输入为主。

参考文献:

- [1] 梁海清,王圣瑞,金相灿,等.不同污染程度沉积物不同粒级有机磷形态及其分布[J].中国农学通报,2007,23(3):380-385.
LIANG Hai-qing, WANG Sheng-rui, JIN Xiang-can, et al. Study on the organic phosphorus form & distribution of different particle size fractions in the different polluted sediments [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2007, 23(3):380-385.
- [2] 李北罡,郭博书.黄河中游表层沉积物中无机磷的化学形态研究[J].农业环境科学学报,2006,25(6):1607-1610.
LI Bei-gang, GUO Bo-shu. Chemical forms of inorganic phosphorus in sediments in the middle of the Yellow River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(6):1607-1610.
- [3] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments - Lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, 46: 1147-1155.
- [4] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Res*, 2000, 34:2037-2042.
- [5] 王宏,杨霓云,沈英娃,等.海河流域几种典型有机污染物环境安全性评价[J].环境科学研究,2003,16(6):35-37.
WANG Hong, YANG Ni-yun, SHEN Ying-wa, et al. Safety assessment on several organic pollutants of the Haihe River valley [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16(6):35-37.
- [6] 秦保平,翟德华,袁倩,等.海河水生生态系统研究[J].城市环境与城市生态,1998,11(1):48-51.
QIN Bao-ping, ZHAI De-hua, YUAN Qian, et al. Study on the aquatic ecosystem of Haihe River[J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 1998, 11(1):48-51.
- [7] 刘成,王兆印,何耘,等.环渤海湾诸河口底质现状的调查研究[J].环境科学学报,2003,23(1):58-63.
LIU Cheng, WANG Zhao-yin, HE Yun, et al. Investigation on sediment quality of the river mouth around Bohai Bay[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(1):58-63.
- [8] 安敏,黄岁樑,等.天津海河磷的分布特征[J].水资源保护,2008,24(4):47-49.
AN Min, HUANG Sui-liang, et al. Phosphorus distribution in Haihe River of Tianjin City[J]. *Water Resources Protection*, 2008, 24(4):47-49.
- [9] Ruban V, Lopez-Sanchez J F, Pardo P, et al. Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3: 121-125.
- [10] 刘光菘.土壤理化性质与剖面描述[M].北京:中国环境科学出版社,1996.
- [11] Penn M R, Auer M T, Vanorman E L, et al. Phosphorus diagenesis in lake-sediments-investigation techniques[J]. *Mar Freshwater Res*, 1995, 46:89-99.
- [12] Zhang T X, Wang X R, Jin X C. Variations of alkaline phosphatase activity and P fractions in sediments of a shallow Chinese eutrophic lake (Lake Taihu)[J]. *Environ Pollut*, 2007, 150: 288-294.
- [13] 苏玉萍,郑达贤,庄一廷,等.南方内陆富营养化湖泊沉积物磷形态特征研究[J].农业环境科学学报,2005,24(2):362-365.
SU Yu-ping, ZHENG Da-xian, ZHUANG Yi-ting, et al. Phosphorus fractionations in sediments from eutrophic lakes in Fujian Province [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2):362-365.
- [14] 李江,金相灿,姜霞.太湖不同营养水平湖区沉积物理化性质和磷的垂向变化[J].环境科学研究,2007,20(4):64-69.
LI Jiang, JIN Xiang-can, JIANG Xia. Vertical changes of physiochemical characteristics and phosphorus concentrations of sediments from different trophic regions of Taihu Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007,20(4):64-69.
- [15] Sondergaard 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[J]. *Water Res*, 1996, 30(4): 992-1002.
- [16] Andrieux-Loyer F, Aminot A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas[J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2001, 52:617-629.
- [17] Ostrofsky M L. Phosphorus species in the surficial sediments of lakes of Eastern North America[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1987, 44: 960-966.
- [18] 王圣瑞,赵海超,周小宁,等.五里湖与贡湖不同粒径沉积物中有机质、总氮和磷形态分布研究[J].环境科学研究,2004,17(增刊):11-14.
WANG Sheng-rui, ZHAO Hai-chao, ZHOU Xiao-ning, et al. Study on the organic matter, total nitrogen and phosphorus form distribution of different particle size fractions in the sediments from Wuli Lake and Gonghu Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(S1): 11-14.
- [19] Rao J L, Berner R A. Time variations of phosphorus and sources of sediments beneath the Chang Jiang(Yangtze River)[J]. *Mar Geol*, 1997, 139:95-108.