

李梦莹, 郑毅, 刘云根, 等. 阳宗海湖滨湿地沉积物砷和有机质对磷赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(11): 2171-2179.

LI Meng-ying, ZHENG Yi, LIU Yun-gen, et al. Effects of arsenic and organic matter on the speciation of phosphorus in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(11): 2171-2179.

## 阳宗海湖滨湿地沉积物砷和有机质对磷赋存形态的影响

李梦莹<sup>1</sup>, 郑毅<sup>1\*</sup>, 刘云根<sup>1,2</sup>, 侯磊<sup>1,2</sup>, 王妍<sup>1,2</sup>, 梁启斌<sup>1,2</sup>

(1.西南林业大学环境科学与工程学院, 昆明 650224; 2.西南林业大学农村污水处理研究所, 昆明 650224)

**摘要:**以云南省阳宗海南岸湖滨湿地为研究对象,研究了沉积物中总砷(TAs)、总磷(TP)及各形态无机磷的含量及空间分布特征,并对沉积物中TAs和有机质(OM)含量与各形态磷的相关性进行了分析。结果表明:沉积物TAs含量(1.84~24.37 mg·kg<sup>-1</sup>)处于土壤环境质量标准Ⅲ级限值的警戒线,表层富集明显,湖滨湿地对砷具有拦截作用;沉积物TP含量受上游人为干扰方式影响,农田和农村综合干扰样带的TP含量最高(604.13 mg·kg<sup>-1</sup>),表层富集明显,湖滨湿地对外源磷也有截留作用,无机磷形态中以磷石灰型(Ca<sub>10</sub>-P)为主,活性磷酸二钙磷(Ca<sub>2</sub>-P)和磷酸八钙磷(Ca<sub>8</sub>-P)、潜在释放的磷酸铝盐(Al-P)和磷酸铁盐(Fe-P)、惰性的闭蓄态磷酸盐(O-P)含量均较低;沉积物TAs和OM含量对磷的赋存状态均存在影响,主要与砷-磷在沉积物上的竞争吸附作用以及沉积物环境因素的变化有关。

**关键词:**阳宗海湖滨湿地;沉积物;砷-磷;无机磷形态

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)11-2171-09 doi:10.11654/jaes.2016-0293

### Effects of arsenic and organic matter on the speciation of phosphorus in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

LI Meng-ying<sup>1</sup>, ZHENG Yi<sup>1\*</sup>, LIU Yun-gen<sup>1,2</sup>, HOU Lei<sup>1,2</sup>, WANG Yan<sup>1,2</sup>, LIANG Qi-bin<sup>1,2</sup>

(1.College of Environmental Science and Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2.Research Institute of Rural Sewage Treatment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**Abstract:** Yangzonghai lakeside wetland located in Yunnan Province was selected as the research object, and sediment samples were collected. The contents and distribution characteristics of total arsenic (TAs), total phosphorus (TP) and each speciation of inorganic phosphorus of these samples were determined, and the correlation analyses between contents of arsenic and organic matter (OM) and each speciation of phosphorus were conducted. It was found that the contents of TAs in the sediments were near the level III value of environmental quality standard for soils, whereas that of TP in the sediments were affected by the manners of upstream human disturbance and the contents of TP in the sampling belt under the comprehensive disturbance of farmland and village showed the highest values. The contents of TAs and TP showed significant accumulation in the surface layer of sediment, and reduction effects both of arsenic and phosphorus could be noticed by lakeside wetland. Ca<sub>10</sub>-P was the dominant component among all the speciation of inorganic phosphorus, whereas the contents of the rest speciation of phosphorus (including active Ca<sub>2</sub>-P and Ca<sub>8</sub>-P, potential-release Al-P and Fe-P, inert O-P) were relatively lower. Both of the contents of arsenic and OM in the sediments had marked effects on the speciation of phosphorus, which was related to the competition effects of adsorption to the sediments between arsenic and phosphorus and also the changes of environmental factors. These results could provide a scientific basis for the prevention and management of Yangzonghai Lake pollution.

**Keywords:** Yangzonghai lakeside wetland; sediments; arsenic and phosphorus; speciation of inorganic phosphorus

收稿日期:2016-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(31560147, 51469030, 31460551);西南林业大学林学一级学科后备人才培养计划项目

作者简介:李梦莹(1991—),女,硕士研究生,主要从事湿地生态修复方面的研究工作。E-mail:dreamy1024lee@163.com

\*通信作者:郑毅 E-mail:zhengyi@swfu.edu.cn

磷是湖泊富营养化的限制性因素,蓄积在沉积物中的磷可作为“内源”释放进入湖泊水体,因此影响湖泊沉积物中磷释放关键因素的磷赋存浓度和形态成为国内外研究热点<sup>[1]</sup>。然而,随着环境问题的不断发展,复合污染问题越来越多地受到研究者的关注<sup>[2]</sup>,如阳宗海目前面临重金属污染和富营养化的双重风险<sup>[3]</sup>。自2008年砷污染事件爆发以来,阳宗海沉积物中砷浓度一直高达 $396.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[4]</sup>,同时周边各种人类活动产生含磷污水的排入也让湖泊面临富营养化的风险。砷和磷是同主族元素,它们的含氧盐具有相似的化学性质,在沉积物上的吸附-解吸过程对于湖泊水体砷-磷浓度及相应风险具有重要的决定作用<sup>[5]</sup>。研究发现,砷酸盐和磷酸盐在土壤上存在竞争吸附,与砷-磷的浓度有关<sup>[6]</sup>。

湖滨湿地是截留湖泊外源污染物的天然屏障,具有水位季节性涨落、微生物活动频繁、湿地植物多样等特点<sup>[7]</sup>。在这个体系中砷-磷的相互影响机制可能发生变化,如无机砷以 $\text{As(III)}$ 和 $\text{As(V)}$ 两种形式存在,这两种价态砷的含氧阴离子与磷酸根在沉积物上的吸附竞争能力存在差别<sup>[8]</sup>。湖滨湿地沉积物氧化还原条件变化显著,生物(植物和微生物)作用可能使得砷-磷的相互作用机制更加复杂,然而湖滨湿地沉积物砷对磷形态影响的研究鲜有开展。因此,系统了解湖滨湿地沉积物砷对磷赋存形态的影响既能丰富砷-磷相互影响的基础理论,又可为阳宗海湖泊污染防治提供科学数据。本文以阳宗海南岸湖滨湿地沉积物为研究对象,通过分析沉积物中总砷(TAs)、总磷(TP)及各形态磷的含量(磷酸二钙型 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、磷酸八钙型 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、磷酸铝盐 $\text{Al-P}$ 、磷酸铁盐 $\text{Fe-P}$ 、闭蓄态磷酸盐 $\text{O-P}$ 、磷石灰型 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ )及水平和垂直分布特征,探究沉积物中TAs和有机质(OM)与各形态磷的相关性,系统讨论TAs和OM对沉积物中磷赋存状态的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

阳宗海( $102^{\circ}5' \sim 103^{\circ}02' \text{ E}$ 、 $24^{\circ}51' \sim 24^{\circ}58' \text{ N}$ )位于云南省昆明市宜良、呈贡和澄江的交界处,是高原喀斯特地貌形成的天然断陷型淡水湖泊。湖泊呈纺锤形,湖面面积为 $31.9\text{ km}^2$ ,总蓄水量 $6.04 \times 10^8\text{ m}^3$ ,最大水深 $30\text{ m}$ ,平均水深 $20\text{ m}$ 。阳宗海流域属亚热带气候,年降水量 $824.6\text{ mm}$ ,雨季(5—10月)降水量占全年的85%,枯季(10月—次年4月)占15%。2008年

阳宗海爆发了砷污染事件,湖泊水体砷浓度高达 $0.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,超过地表水环境质量标准(GB 3838—2002)V类限值,随后在2009—2011年间通过喷洒絮凝剂(铁盐)对水体砷污染进行治理,湖水中砷的浓度大幅度下降,低于Ⅲ类标准限值,但沉积物中砷浓度显著升高,达 $54.86 \sim 193.29\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[9]</sup>,其平均值超过土壤环境质量标准(GB 15618—1995)Ⅲ级限值 $30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

现场调查资料显示,阳宗海湖滨湿地在东、南、西、北4岸均有分布,主要植被以挺水植物香蒲和沉水植物苦草为主。由于阳宗海湖泊构造及周边人类活动影响等因素,湖岸湖滨湿地退化严重,只有南岸湖滨湿地较为完整,具有典型性及研究价值。

### 1.2 样点布设与样品采集

本研究以阳宗海南岸的湖滨湿地为对象,采用典型样带法并根据上游人为干扰方式的差异布设3条样带,每条样带布设3条平行样带:样带1上游主要干扰方式为农村,样带2为农田,样带3则为农村和农田的混合。每条样带沿湖岸至湖心方向等比例布设3个采样点(图1)。2015年10月,采用柱状沉积物分层采样器采集沉积物样品,每个样点(表1)采集3个平行样。现场根据沉积物颜色进行分层,前10 cm(黑色)为表层,后10 cm(棕黄色)为底层,中间部分为中层,分层后装入洁净的聚乙烯密封袋中,贴上标签带回实验室。

表1 阳宗海湖滨湿地采样点位置

Table 1 Locations of sampling point of Yangzonghai lakeside wetland

| 采样点 | 地理坐标                                                              |
|-----|-------------------------------------------------------------------|
| 1-1 | $24^{\circ}51'48.24'' \text{ N } 102^{\circ}59'12.40'' \text{ E}$ |
| 1-2 | $24^{\circ}51'47.95'' \text{ N } 102^{\circ}59'12.40'' \text{ E}$ |
| 1-3 | $24^{\circ}51'47.85'' \text{ N } 102^{\circ}59'12.48'' \text{ E}$ |
| 2-1 | $24^{\circ}51'44.46'' \text{ N } 102^{\circ}59'28.63'' \text{ E}$ |
| 2-2 | $24^{\circ}51'44.42'' \text{ N } 102^{\circ}59'28.33'' \text{ E}$ |
| 2-3 | $24^{\circ}51'44.47'' \text{ N } 102^{\circ}59'28.30'' \text{ E}$ |
| 3-1 | $24^{\circ}51'39.42'' \text{ N } 102^{\circ}59'34.18'' \text{ E}$ |
| 3-2 | $24^{\circ}51'39.06'' \text{ N } 102^{\circ}59'34.13'' \text{ E}$ |
| 3-3 | $24^{\circ}51'38.78'' \text{ N } 102^{\circ}59'34.04'' \text{ E}$ |

### 1.3 样品分析与数据处理

沉积物样品经自然风干,挑出植物根、石块等杂物后研磨过100目筛备用。沉积物TP采用硫酸-高氯酸消解,钼锑抗比色法测定<sup>[10]</sup>。沉积物无机磷形态( $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{O-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ )采用《土壤农

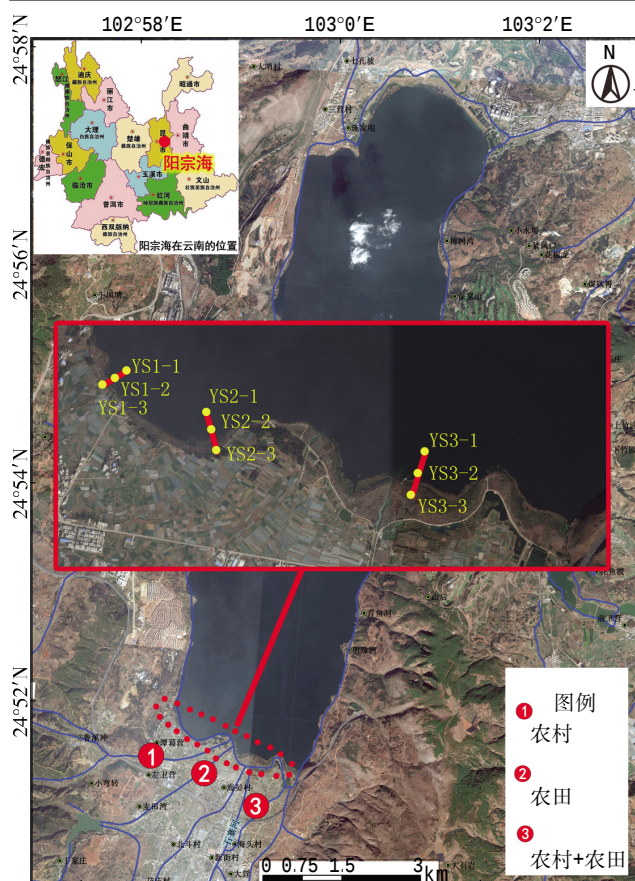


图 1 阳宗海湖滨湿地样点设置示意图

Figure 1 Schematic map of sampling points in Yangzonghai lakeside wetland

业化学分析方法》进行测定<sup>[11]</sup>。沉积物 TAs 采用三酸 (HCl-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>) 消解<sup>[12]</sup>, 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES, 安捷伦 700) 测定。沉积物的 pH 值采用电位法测定, OM 采用重铬酸钾法测定<sup>[13]</sup>。每个样品的每个指标做 3 个平行。数据的相关性分析采用 SPSS 19.0 统计分析软件完成。

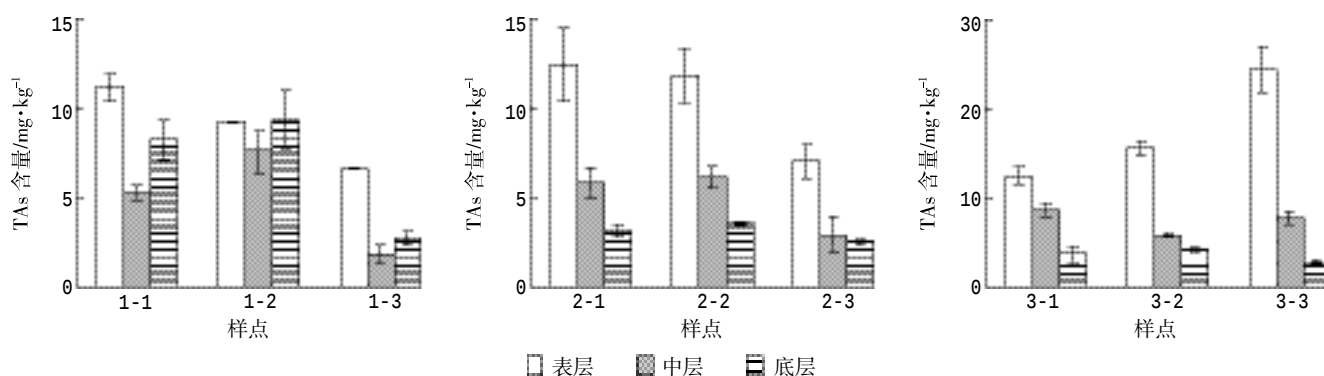


图 2 阳宗海湖滨湿地沉积物 TAs 含量分布

Figure 2 The content of arsenic in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

## 2 结果与分析

### 2.1 砷的空间分布特征

#### 2.1.1 水平分布特征

阳宗海南岸湖滨湿地沉积物中 TAs 在各样带的水平(沿湖心至湖岸方向)及垂直(表层、中层、底层)分布规律如图 2 所示。3 条样带沉积物中 TAs 浓度变化范围分别为 6.62~11.15 mg·kg<sup>-1</sup>、7.01~12.46 mg·kg<sup>-1</sup> 和 12.52~24.37 mg·kg<sup>-1</sup>, 样带 3 的 TAs 含量明显高于另外两条样带。水平分布(表层)表现出两个趋势: 样带 1 和样带 2 沿湖心至湖岸方向递减, 而样带 3 则递增; 对于样带 1 和样带 2, 湖心位置 TAs 含量分别是湖岸的 1.7 倍和 1.8 倍, 而样带 3 湖岸位置 TAs 含量是湖心的 2 倍。

#### 2.1.2 垂直分布特征

沉积物 TAs 含量在垂直方向上表现出明显的表层富集规律(图 2), 样带 2 和样带 3 随深度的增加, TAs 含量逐渐下降, 而样带 1 则表现出表层(6.625~11.15 mg·kg<sup>-1</sup>)>底层(1.84~5.28 mg·kg<sup>-1</sup>)>中层(2.73~8.22 mg·kg<sup>-1</sup>)的规律。

### 2.2 磷形态的空间分布特征

#### 2.2.1 水平分布特征

阳宗海南岸湖滨湿地沉积物中 TP 的水平及垂直分布规律如图 3 所示。样带 1、样带 2 和样带 3 沉积物 TP 含量范围分别为 176.18~450.18 mg·kg<sup>-1</sup>、218.62~266.26 mg·kg<sup>-1</sup> 和 443.19~610.24 mg·kg<sup>-1</sup>。农村和农田混合干扰方式下的样带 3TP 含量最高, 其次为农村干扰方式下的样带 2, 农田干扰方式下的样带 1 最低, 样带 3 湖岸 TP 含量分别是样带 1 和样带 2 的 1.3 倍和 2.3 倍。3 条样带沉积物 TP 含量均沿湖岸至湖心方向递减, 分别减少了 60%、83% 和 73%。

研究探索了阳宗海南岸湖滨湿地沉积物中无机磷各形态的分布规律,其中  $\text{Ca-P}$  (包括  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ ) 的水平及垂直分布规律如图 4 所示。3 条

样带沉积物中  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和  $\text{Ca}_8\text{-P}$  的含量范围分别为  $20.9\sim48.29\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $13.62\sim34.62\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 分别占 TP 的  $5.76\%\sim15.05\%$  和  $5.17\%\sim9.62\%$ 。而  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含

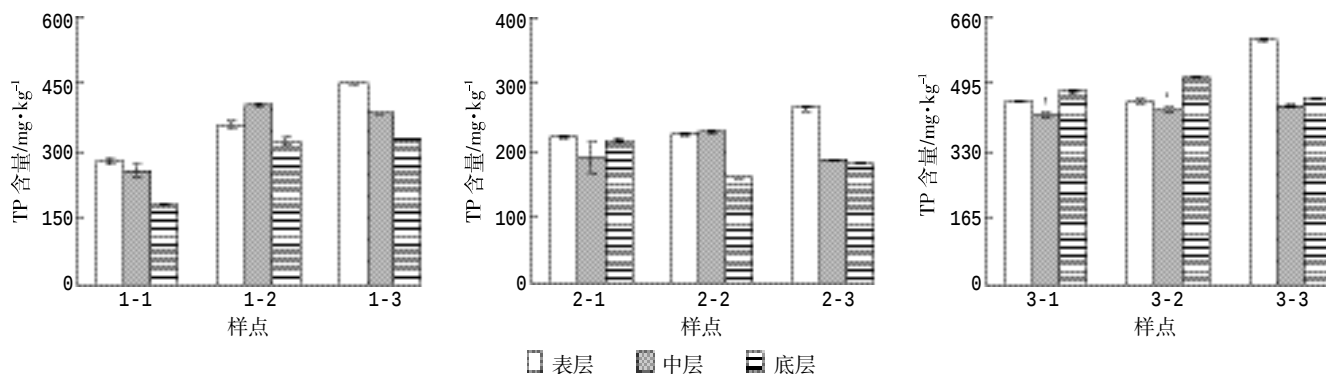


图 3 阳宗海湖滨湿地沉积物 TP 含量分布

Figure 3 The contents of phosphorus in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

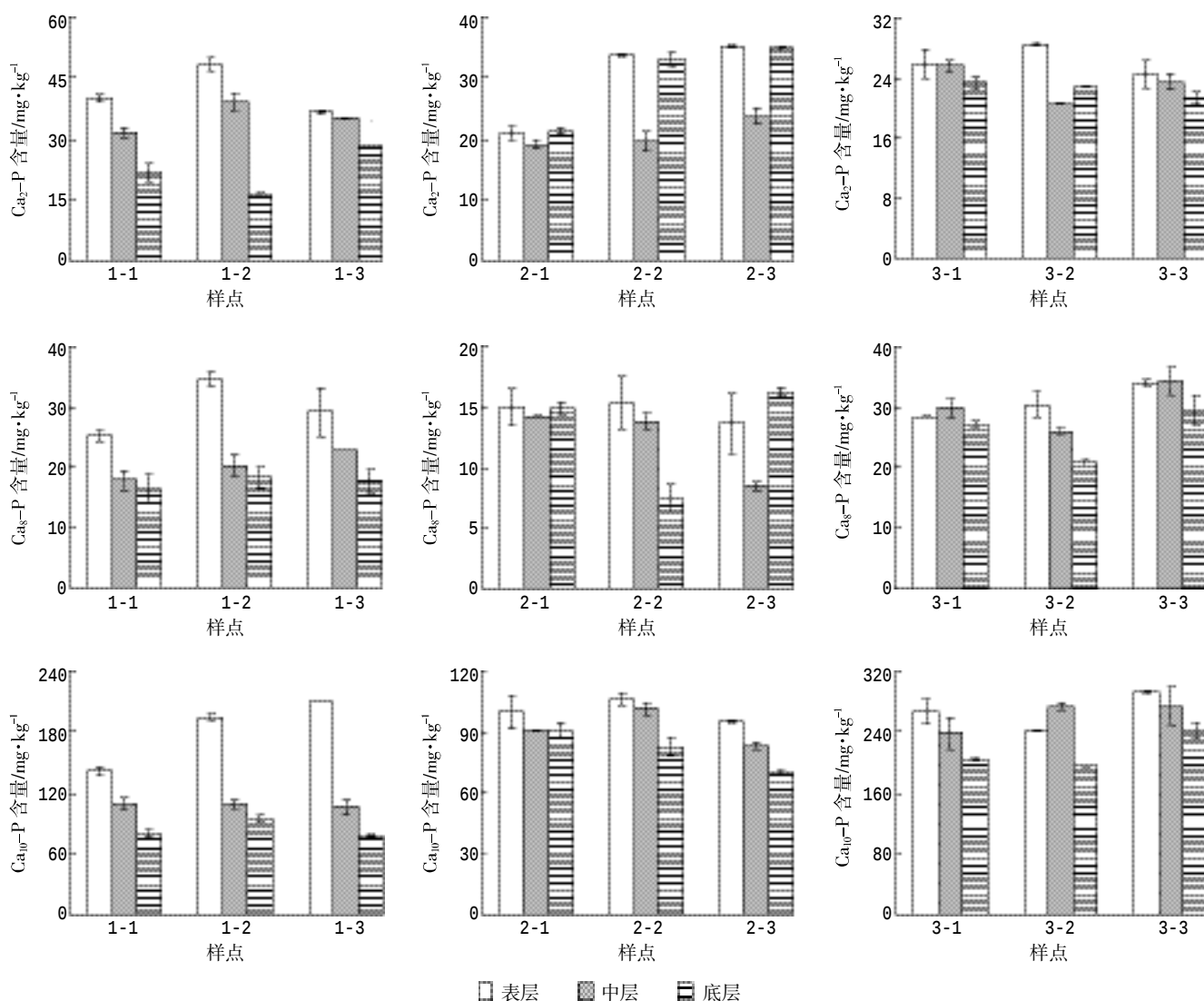


图 4 阳宗海湖滨湿地沉积物  $\text{Ca-P}$  组分含量分布

Figure 4 The contents of  $\text{Ca-P}$  components in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

量范围为  $95.42 \sim 292.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占 TP 含量的  $45.38\% \sim 59.38\%$ , 是无机磷中主要存在形态。从水平方向上来看, 三个组分的 Ca-P 在湖滨或湖岸样点的沉积物中含量较高, 但沿湖心至湖岸方向并无明显规律。

沉积物无机磷形态中的 Al-P 和 Fe-P 的水平及垂直分布规律如图 5 所示。3 条样带 Al-P 含量范围为  $5.19 \sim 10.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 仅占 TP 含量的 2%, Fe-P 含量范围为  $9.49 \sim 34.47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 约占 TP 含量的 6%。从水平方向上来看, Al-P 无明显分布规律, 而 Fe-P 在样带 1 和样带 3 表现出沿湖心至湖岸递减的规律, 样

带 2 规律不明显。

沉积物无机磷形态中的 O-P 含量的水平及垂直分布规律如图 6 所示。O-P 含量范围为  $11.18 \sim 25.61 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 约占 TP 的 5%, 水平方向上表现出样带 1 和样带 3 湖滨样点含量较高, 而样带 2 含量相差不大 ( $14.39 \sim 15.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

## 2.2.2 垂直分布特征

由图 3~图 6 可知, 阳宗海南岸湖滨湿地沉积物中 TP 和各形态无机磷的垂直分布, 总体上呈现出表层富集并随深度增加而递减的规律, 但某些样带及某些形态的磷表现出不同的规律, 如: TP 在样带 3 表现

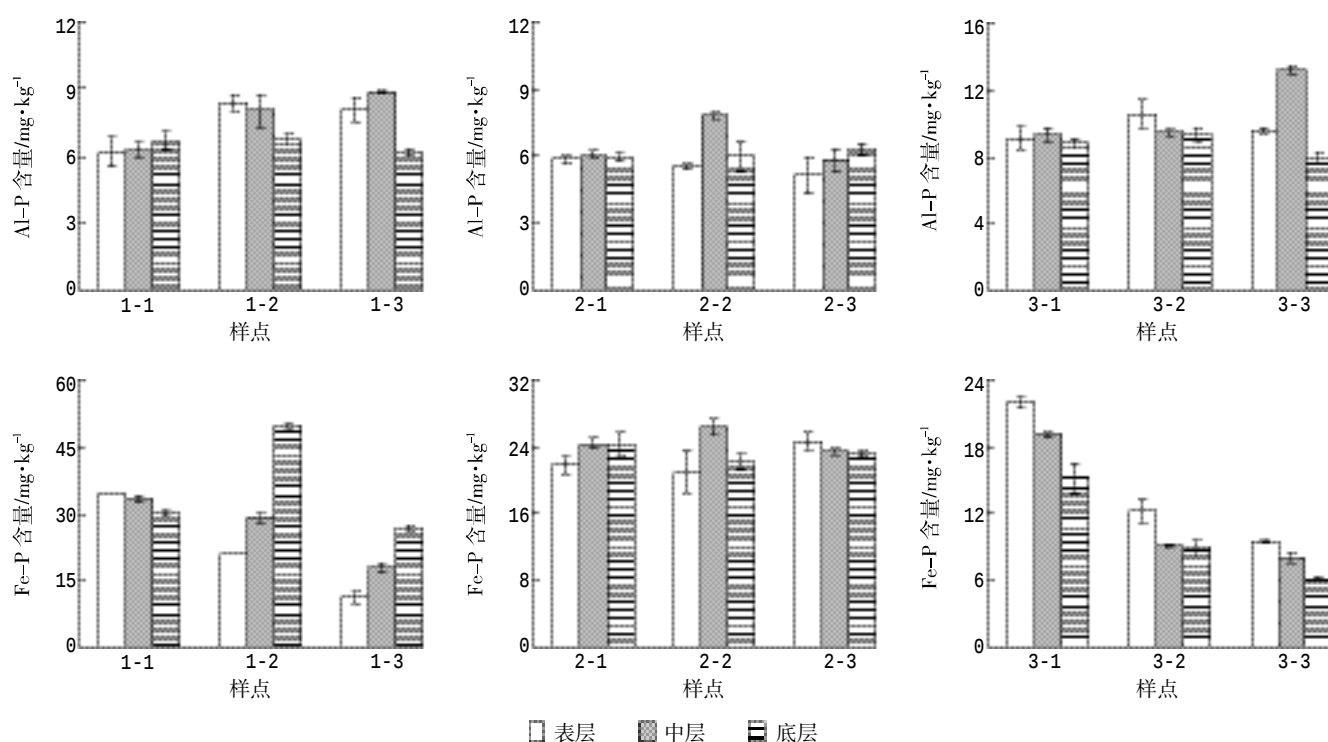


图 5 阳宗海湖滨湿地沉积物 Fe/Al-P 含量分布

Figure 5 The contents of Fe/Al-P in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

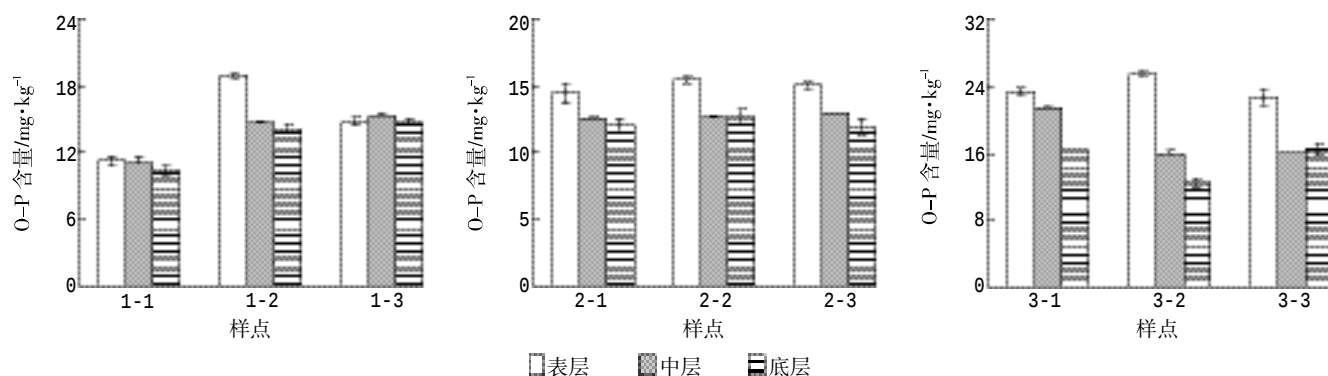


图 6 阳宗海湖滨湿地沉积物 O-P 含量分布

Figure 6 The contents of O-P in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

为底层高于中层,  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和  $\text{Ca}_8\text{-P}$  在样带 2 表现为底层高于中层,  $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  在湖岸或湖滨样点处表现为中层或底层最高。

### 2.3 沉积物砷和有机质对磷赋存形态的影响

为探究湖滨湿地沉积物  $\text{TAs}$  及  $\text{OM}$  含量对各形态磷的影响,  $\text{TAs}$ 、 $\text{OM}$  与各形态磷含量之间进行相关性分析, 结果如表 2 所示。

由表 2 可观察到三个趋势: (1) 沉积物  $\text{TAs}$  含量与各形态无机磷含量间的相关系数与沉积物的深度有关, 除与  $\text{Ca}_2\text{-P}$  各层都表现出负相关之外, 与其他形态的无机磷间的相关性表层、中层的规律与底层相反; (2) 各层沉积物  $\text{OM}$  含量与  $\text{TP}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含量间均表现出正相关, 与  $\text{Fe-P}$  表现出负相关, 而与  $\text{Ca}_2\text{-P}$  在表层和中层为正相关, 底层为负相关; (3) 相关性的显著性水平差异明显,  $\text{TAs}$  仅与  $\text{Al-P}$  间在底层的相关性表现出显著性, 而  $\text{OM}$  与  $\text{TP}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  间仅在特定分层的相关性表现出显著性。

## 3 讨论

### 3.1 砷的空间分布特征

阳宗海湖滨湿地沉积物中  $\text{TAs}$  的水平和垂直分布规律主要与砷的来源、湖泊的地质构造、湖滨湿地对砷的截留作用、砷污染治理的过程等因素有关。研究报道, 阳宗海西岸谭葛营村附近磷肥厂含砷废渣的不善堆弃, 导致渗滤液进入地下水再由泉眼冒出, 致使样带 1 和样带 2 湖心样点处砷浓度较高。而样带 3 表现出湖岸样点处砷浓度较高, 可能与南岸湖滨湿地的地形及泉眼位置有关, 李发荣<sup>[14]</sup>等研究发现南岸地下存在多个上升出露泉眼且地质构造脆弱, 可通过地下溶岩途径进入水体。此外, 3 条样带表层沉积物沿

湖心至湖岸方向均表现出渐变规律, 在一定程度上体现出湖滨湿地对砷有一定的截留作用。研究发现, 湖滨湿地可通过水-土壤(沉积物)-植物系统的过滤、渗透、吸收、滞留和沉积等物理、化学和生物过程及其综合作用, 有效控制和减少流经湖滨湿地水体中包括氮、磷和重金属在内的污染物, 是湖泊水环境与陆地环境之间的净化带<sup>[15-16]</sup>。2008 年阳宗海砷污染事件爆发后, 通过人工手段向大面积湖泊水体喷洒铁盐絮凝剂, 水体中的砷大量进入沉积物。砷在 3 条样带垂直方向上以表层含量高, 且随深度增加而降低, 说明沉积物中砷主要来自 2008 年的砷污染事件。另外, 表层沉积物中  $\text{TAs}$  含量接近部分已超过我国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)Ⅲ级标准限值, 具有一定的环境风险。

### 3.2 磷形态的空间分布特征

阳宗海湖滨湿地沉积物  $\text{TP}$  含量在不同样带表现出的差异主要与样带上游磷的来源有关, 样带 1 和样带 2 上游磷的来源较单一, 仅为农村或农田, 而样带 3 则为农村与农田混合, 磷的污染负荷量更大。阳宗海湖滨湿地表层沉积物中  $\text{TP}$  含量( $220.08\sim449.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )比洱海( $710.3\sim19\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )和太湖( $420\sim34\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )低, 说明阳宗海湖泊水体磷的污染水平和风险都更低。沉积物  $\text{TP}$  在水平分布上表现为沿湖岸至湖心方向逐渐降低, 也在一定程度上说明湖滨湿地对外源磷具有一定的截留作用, 与李卫东等<sup>[17]</sup>研究剑湖湿地结果相似。垂直方向上,  $\text{TP}$  表现出明显的表层富集特征, 与宋倩文等<sup>[18]</sup>关于太湖梅梁湾的研究结果一致, 说明阳宗海湖泊水体中磷的负荷逐年增加。

沉积物各形态无机磷的含量分布显示,  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  最大(超过  $\text{TP}$  的 50%), 其余形态(包括  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$  和  $\text{O-P}$ )含量均较低(不超过  $\text{TP}$  的 6%),

表 2 阳宗海湖滨湿地沉积物总砷、有机质与各形态磷相关系数及显著性

Table 2 The correlation coefficients and significances between contents of total arsenic/organic matter and each speciation of phosphorus in the sediments of Yangzonghai lakeside wetland

|    | 指标           | TP     | $\text{Ca}_2\text{-P}$ | $\text{Ca}_8\text{-P}$ | $\text{Al-P}$ | $\text{Fe-P}$ | $\text{O-P}$ | $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ |
|----|--------------|--------|------------------------|------------------------|---------------|---------------|--------------|---------------------------|
| 表层 | $\text{TAs}$ | 0.601  | -0.566                 | 0.380                  | 0.528         | -0.438        | 0.583        | 0.584                     |
|    | $\text{OM}$  | 0.607  | 0.333                  | 0.844**                | 0.684*        | -0.298        | 0.559        | 0.638                     |
| 中层 | $\text{TAs}$ | 0.413  | -0.135                 | 0.528                  | 0.437         | -0.105        | 0.476        | 0.547                     |
|    | $\text{OM}$  | 0.739* | 0.157                  | 0.794*                 | 0.593         | -0.306        | 0.463        | 0.754*                    |
| 底层 | $\text{TAs}$ | -0.126 | -0.615                 | -0.102                 | -0.038        | 0.719*        | -0.291       | -0.237                    |
|    | $\text{OM}$  | 0.587  | -0.440                 | 0.421                  | 0.777*        | -0.191        | 0.235        | 0.564                     |

注: \* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; \*\* 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

Note: \* At 0.05 level(double side) significant correlation; \*\* At 0.01 level(double side) significant correlation.

与赵海超等<sup>[19]</sup>关于洱海沉积物磷形态的研究结果相似。 $\text{Ca-P}$  来源于湖泊沉积碳酸钙或自生的磷灰石,通常把  $\text{Ca-P}$  作为一个整体认为是生物不可利用的磷,其赋存的具体形态较多,本研究根据蒋柏藩等<sup>[20]</sup>的方法对  $\text{Ca-P}$  分级,分为活性较高的  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$  和惰性  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ ,其中活性较高的  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和  $\text{Ca}_8\text{-P}$  在湖滨或湖岸样点处表现出了相对较高的含量。这两种组分均容易被水生生物吸收,在湖滨和湖岸位置挺水植物较为丰富,有利于这两种  $\text{Ca-P}$  组分的形成。相比之下, $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  生物有效性较低,是无机磷中主要的存在形式,这与桂林会仙湿地研究结果一致<sup>[21]</sup>。 $\text{Fe/Al-P}$  是沉积物中主要的活性磷,具有潜在的释放活性,主要来源于生活污水、工业废水和部分农业面源流失的磷,当沉积物变为还原环境时, $\text{Fe-P}$  可转化为溶解性磷,而沉积物变为酸性或碱性环境时有利于  $\text{Al-P}$  的溶解<sup>[22]</sup>。 $\text{O-P}$  是包裹在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  胶膜内部的还原溶解性磷酸铁和磷酸铝,很难释放及被生物利用, $\text{O-P}$  在  $\text{TP}$  中所占比重较小且分布含量均匀,可能与沉积物来源、物理和风化强度有关<sup>[23]</sup>。各种形态磷的垂直分布无显著规律。这可能是湖滨湿地复杂的环境因素(温度、 $\text{pH}$  值、氧化还原电位等)及生物(植物和微生物)综合影响下,各形态磷间发生相互转化所致,但研究目前已有数据并不能进行深入分析,有待进一步研究。

### 3.3 沉积物砷和有机质对磷赋存形态的影响

阳宗海湖滨湿地沉积物砷与各形态磷含量间的相关性分析结果表明,沉积物砷对于无机磷赋存状态存在影响,且与沉积物深度有关。磷和砷属同族元素,化学性质相似,在沉积物土壤中形成结构相似的化合物,如在沉积物上磷酸根与同样以含氧阴离子形式存在的砷酸根产生竞争吸附作用<sup>[24]</sup>。 $\text{Ca}_2\text{-P}$  是沉积物无机磷中最容易释放的磷形态, $\text{TAs}$  与  $\text{Ca}_2\text{-P}$  间呈负相关说明易释放进入水体的砷和磷形态间存在相互抑制的作用。研究发现,砷污染的土壤多以无机砷为固定的主要砷形态,其含量水平与土壤中  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$  的含量有关,含  $\text{Fe}$ (铁氧化物和铁氢氧化物)、 $\text{Al}$ (无定形氢氧化铝和活性氧化铝)和  $\text{Ca}$ (磷酸钙和羟基磷灰石)的矿物可与砷形成共沉淀。这可能是  $\text{TAs}$  与  $\text{Fe-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  表现出正相关的主要原因<sup>[25-27]</sup>。 $\text{O-P}$  是包裹在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  胶膜内部的还原溶解性磷酸铁和磷酸铝,土壤中  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  的氧化物及其氢氧化物也是砷的主要吸附剂<sup>[28]</sup>,沉积物表层和中层砷与  $\text{O-P}$  呈正相关则说明这两层沉积物中  $\text{O-P}$  与砷结合较多,而底层  $\text{O-P}$  含量较低,对  $\text{As}$  的吸附较少。另外,除  $\text{Ca}_2\text{-P}$  之外,

$\text{TAs}$  与各形态无机磷间的相关性均表现出表层、中层与底层相反的规律,可能与沉积物的氧化还原电位有关。底层沉积物相对处于还原环境,砷主要以  $\text{As(III)}$  形式存在;而表层和中层沉积物相对处于氧化环境,砷则主要以  $\text{As(V)}$  形式存在,所以不同价态砷的含氧阴离子与磷酸根的竞争能力不同<sup>[29]</sup>,可能导致砷对磷赋存形态的影响存在差异。

沉积物  $\text{OM}$  含量与磷形态间的相关性结果显示,沉积物  $\text{OM}$  含量的高低对总磷存在影响,并能影响沉积物磷的赋存形态。 $\text{OM}$  一方面具有较多的官能团,可通过离子交换或其他金属阳离子架桥的方式结合磷酸根离子<sup>[30]</sup>,另一方面  $\text{OM}$  分解形成胶膜,包裹在氧化铁、铝及碳酸钙等矿物表面,降低沉积物对磷的吸附<sup>[31]</sup>,因此  $\text{OM}$  与各形态磷的相关性既有正相关也有负相关。以上提及  $\text{OM}$  的两种相反的作用与沉积物的性质、环境因素和微生物活性等因素有关。本研究的相关性分析显著性水平较低,可能与研究体系及影响因素的复杂性有关,若要进一步明确沉积物中砷对磷形态的影响规律和机制,需要通过室内模拟实验严格控制影响因素,有待进一步研究。

## 4 结论

(1)阳宗海湖滨湿地沉积物  $\text{TAs}$  含量处于土壤环境质量标准Ⅲ级限值的警戒线,表现出明显表层富集特征,水平分布存在渐变规律,说明湖滨湿地对砷有拦截作用。

(2)阳宗海湖滨湿地沉积物  $\text{TP}$  含量在农田和农村混合干扰下最高,表层富集明显;无机磷以惰性的  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含量最高(超过  $\text{TP}$  的 50%),活性的  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和  $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、具有潜在释放潜力的  $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  及不易释放的  $\text{O-P}$  含量均较低。各形态磷的水平和垂直分布规律与湖滨湿地复杂的环境因素(温度、 $\text{pH}$  值、氧化还原电位等)及生物(植物和微生物)因素有关。

(3)阳宗海湖滨湿地沉积物  $\text{TAs}$  和  $\text{OM}$  含量对磷的赋存状态均有影响,主要与砷-磷在沉积物上的竞争吸附作用以及沉积物环境因素的变化有关。

### 参考文献:

- [1] 杨永琼. 高原亚湖泊沉积物内源磷释放特征与控制途径研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2013.  
YANG Yong-qiong. Study on the characteristics and control of phosphorus release from the sediments in the lake sediments of the high altitude [D]. Beijing: University of the Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [2] 王 凯. 镉-多环芳烃复合污染土壤植物修复的强化作用及机理

- [D]. 杭州:浙江大学, 2012.
- WANG Kai. Cadmium-strengthen the role and mechanism of PAHs contaminated soil phytoremediation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [3] 张灿强, 张彪, 杨艳刚, 等. 太湖上游西苕溪近岸森林土壤氮磷养分差异特征[J]. 水土保持学报, 2011, 25(5): 53-58.
- ZHANG Can-qiang, ZHANG Biao, YAN Yan-gang, et al. Located in the upper reaches of Taihu Lake West Tiaoxi River coastal forest soil nitrogen and phosphorus nutrient difference characteristics[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(5): 53-58.
- [4] 张玉玺, 向小平, 张英, 等. 云南阳宗海砷的分布与来源[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3768-3777.
- ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, et al. Distribution and sources of arsenic in Yangzonghai Lake[J]. Environmental Sciences, 2012, 33(11): 3768-3777.
- [5] 王小玲, 马杰, 顾明华, 等. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4): 694-699.
- WANG Xiao-ling, MA Jie, GU Ming-hua, et al. Competitive adsorption kinetics of arsenic and phosphorus in different kinds of contaminated soils[J]. Journal of Ecological Environment, 2015, 24(4): 694-699.
- [6] 吴萍萍, 曾希柏, 李莲芳, 等. 离子强度和磷酸盐对铁铝矿物及土壤吸附 As(V) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(3): 498-503.
- WU Ping-ping, ZENG Xi-bai, LI Lian-fang, et al. As(V) and the ionic strength of phosphate adsorption on the Fe-Al minerals and soil[J]. Agricultural Environmental Sciences, 2012, 31(3): 498-503.
- [7] 张亮. 湖滨带湿地截磷研究进展及问题讨论[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(7): 875.
- ZHANG Liang. Cut phosphorus lakeside wetland research progress and discussion[J]. Resources and Environment in the Yangtze, 2012, 21(7): 875.
- [8] 刘凡, 贺纪正, 谭文峰, 等. 砷酸根和磷酸根在针铁矿表面的竞争吸附[C]. 海峡两岸环境保护学术研讨会, 2001.
- LIU Fan, HE Ji-zheng, TAN Wen-feng, et al. Arsenate and phosphate in the competition goethite surface adsorption[C]. Strait Environmental Symposium, 2001.
- [9] 齐剑英, 许振成, 李祥平. 阳宗海水体中砷的形态分布特征及来源研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10789-10792.
- QI Jian-ying, XU Zhen-cheng, LI Xiang-ping. Distribution characteristics and sources of arsenic in Yangzonghai[J]. Anhui Agricultural Science, 2010, 38(20): 10789-10792.
- [10] 赵金兰, 张树莲, 祁建峰. 硫酸-高氯酸-钼锑抗比色法测定土壤全磷的注意事项[J]. 现代农业科技, 2009, 37(21): 234.
- ZHAO Jin-lan, ZHANG Shu-lian, QI Jian-feng. Sulfuric acid perchloric acid molybdenum antimony anti colorimetric method for the determination of soil total phosphorus matters needing attention[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2009, 37(21): 234.
- [11] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 175-213.
- LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis method[M]. Beijing: China's Agricultural Science and Technology Press, 2000: 175-213.
- [12] 郑锦辉. 土壤中总汞与总砷的检测方法综述[J]. 广东化工, 2013, 40(10): 137-138.
- ZHENG Jin-hui. Methods of detecting soil total mercury and arsenic in total[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(10): 137-138.
- [13] 李静. 土壤有机质测定方法比对分析[J]. 绿色科技, 2012, 49(5): 203-204.
- LI Jing. Soil organic matter measuring method comparative analysis[J]. Green Technology, 2012, 49(5): 203-204.
- [14] 李发荣, 李晓铭, 徐琼, 等. 阳宗海湖泊砷污染来源解析与防治[J]. 环境科学导刊, 2015, 34(5): 27-31.
- LI Fa-rong, LI Xiao-ming, XU Qiong, et al. Identification of arsenic sources and pollution control in Yangzonghai Lake[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2015, 34(5): 27-31.
- [15] 郑建伟, 关保华. 湖滨湿地氮磷的转化及其归趋研究进展[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2009, 1(3): 238-242.
- ZHENG Jian-wei, GUAN Bao-hua. Review of diversion and morphological change of nitrogen and phosphorus between lake and aquatic-terrestrial everglade[J]. Journal of Nanjing University of Information Science and Technology: Natural Science Edition, 2009, 1(3): 238-242.
- [16] 赵海超. 不同形态磷在水-沉水植物-沉积物系统中的迁移转化[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2006: 38-40.
- ZHAO Hai-chao. Transplant and translation of different form phosphorus in water-sediment-submerged plant[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2006: 38-40.
- [17] 李卫东, 刘云根, 田昆, 等. 滇西北高原剑湖茭草湿地湖滨带对入湖泥沙截留效果研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(31): 17643-17645.
- LI Wei-dong, LIU Yun-gen, TIAN Kun, et al. Northwestern Yunnan Plateau sword pepper grass wetland lake with research into the lake sediment trapping effect[J]. Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(31): 17643-17645.
- [18] 宋倩文, 李永峰. 太湖梅梁湾沉积物中磷形态垂直分布特征分析[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2013, 29(2): 156-159.
- SONG Qian-wen, LI Yong-feng. Characteristics of phosphorus fractions in core sediments of Meiliang Bay, Taihu lake[J]. Journal of Harbin University of Commerce(Natural Sciences Edition), 2013, 29(2): 156-159.
- [19] 赵海超, 王圣瑞, 焦立新, 等. 洱海沉积物有机质及其组分空间分布特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(3): 243-249.
- ZHAO Hai-chao, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, et al. Characteristics of composition and spatial distribution of organic matter in the matter in the sediment of Erhai Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(3): 243-249.
- [20] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究[J]. 中国农业科学, 1989, 22(3): 58-66.
- JIANG Bai-fan, GU Yi-chu. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils[J]. Scientia Agricultura Sinica, 1989, 22(3): 58-66.
- [21] 邵亚, 蔡崇法, 赵悦, 等. 桂林会仙湿地沉积物中磷形态及分布特征[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5311-5317.
- SHAO Ya, CAI Chong-fa, ZHAO Yue, et al. Forms and distribution of

- phosphorus in sediments of Huixian Wetland in Guilin[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12):5311-5317.
- [22] Jin X, Wang S, Yan P, et al. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 139(2):288-295.
- [23] 徐圣友, 戴凯文, 吴亮, 等. 新安江(屯溪段)沉积物中不同形态磷的分布特征研究[J]. 黄山学院学报, 2015, 17(5):59-62.
- XU Sheng-you, DAI Kai-wen, WU liang, et al. A study on the distribution feature of phosphorus forms in the sediment of Xin'an river(Tunxi section)[J]. Journal of Huangshan University, 2015, 17(5):59-62.
- [24] 李士杏, 骆永明, 章海波, 等. 不同性质铁铝土对砷酸根吸附特性的比较研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3):474-480.
- LI Shi-xing, LUO Yong-ming, ZHANG Hai-bo, et al. A comparative study of the different nature ferralsols arsenate adsorption characteristics[J]. Journal of Soil Science, 2012, 49(3):474-480.
- [25] 李勋官. 土壤砷的化学形态及其含量[J]. 土壤学报, 1982, 34(4):360-366.
- LI Xun-guan. Chemical forms of arsenic in the soil and its content[J]. Journal of Soil Science, 1982, 34(4):360-366.
- [26] 韦东甫, 华路, 白玲玉, 等. 土壤对砷的缓冲性与砷的生物效应及形态分布[J]. 土壤, 1996, 38(2):94-97.
- WEI Dong-fu, HUA Luo, BAI Ling-yu, et al. Soil arsenic cushioning and biological effects of arsenic and distribution[J]. Soil, 1996, 38(2):94-97.
- [27] Ahmed Z U, Panaullah G M, Jr H G, et al. Genotype and environment effects on rice (*Oryza sativa*, L.) grain arsenic concentration in Bangladesh[J]. Plant & Soil, 2011, 338(1/2):367-382.
- [28] Wang F M, Chen Z L, Zhang L, et al. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) at different growth stages following soil incorporation of roxarsone and arsanilic acid[J]. Plant & Soil, 2006, 285(1):359-367.
- [29] 李达明. 辽宁丹东不同类型金矿尾矿砷的形态和释放研究 [D]. 北京:中国地质大学, 2014.
- LI Da-ming. Dandong form different types of gold mine tailings and release of arsenic research[D]. Beijing:Chinese Geology University, 2014.
- [30] 张培志, 冯旭文, 钱江初. 有机质对 S1nm 锰矿相金属阳离子交换能力的影响[J]. 海洋学报:中文版, 2002, 24(5):134-140.
- ZHANG Pei-zhi, FENG Xu-wen, QIAN Jiang-chu. Organic matter on S1nm magnesium ore with a metal cation exchange capacity[J]. Oceanography:Chinese Edition, 2002, 24(5):134-140.
- [31] 易文利. 有机质对磷素在沉积物-水-沉水植物间迁移转化的影响 [D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2008.
- YI Wen-li. Organic matter for P prime in the sediment-water-submerged plant migration transformation[D]. Yangling:Northwest Agriculture and Forestry University, 2008.

## 欢迎订阅 2017 年《农业资源与环境学报》

《农业资源与环境学报》(原《农业环境与发展》)创刊于 1984 年,由农业部主管、农业部环境保护科研监测所与中国农业生态环境保护协会联合主办的国家级学术期刊,被评为中国科技核心期刊、天津市优秀期刊。本刊被美国乌利希期刊指南、化学文摘(CA)、国际农业与生物科学中心(CABI)、EBSCO、中国学术文摘数据库核心版(CSAD)等重要数据库收录。

作为与一级学科“农业资源与环境”对应的学报,《农业资源与环境学报》(Journal of Agricultural Resources and Environment)主要刊登土壤、水、养分及生物质等自然资源的高效利用及生态环境保护方面的研究论文。

所设栏目:

- |         |              |
|---------|--------------|
| 一、战略与综述 | 六、产地环境与农产品安全 |
| 二、土地资源  | 七、生态农业       |
| 三、养分资源  | 八、生物多样性保护    |
| 四、水资源   | 九、乡村环境       |
| 五、生物质资源 | 十、数据挖掘及信息化   |

《农业资源与环境学报》为双月刊,大 16 开,96 页,逢单月 10 日出版,每册定价 30.00 元,全年 180.00 元。国际标准连续出版物号:ISSN 2095-6819,国内统一连续出版物号:CN 12-1437/S,国内外公开发行,各地邮电局(所)均可订阅,邮发代号:6-40,国外发行代号:BM3272。有漏订者可直接与编辑部联系订阅。

编辑部地址:天津市南开区复康路 31 号

银行:中国农业银行天津滨水西道支行

户名:农业部环境保护科研监测所

电话:022-23611102

电子信箱:caed@vip.163.com

邮政编码:300191

帐号:02-190101040001154

纳税人识别号:120104401229113

传真:022-23674336

网址:www.aed.org.cn