

三峡库区澎溪河水体和沉积物中磷的形态分布

高飞¹ 张旭²

1.重庆市环境监测中心,重庆401147; 2.武汉大学资源与环境科学学院,武汉430079

摘要 对三峡库区支流澎溪河渠马、高阳、黄石和双江桥4个断面水体中总磷、溶解态磷和活性磷及沉积物样品中的总磷和其他4种形态磷进行测定分析。结果表明,澎溪河水体总磷、溶解态磷、活性磷质量浓度分别为0.066~0.129、0.033~0.118、0.013~0.094 mg/L。3种形态磷的分布和相对含量都存在显著的时空差异,溶解态磷和活性磷的浓度与水体中叶绿素a的含量存在一定的负相关。澎溪河沉积物中总磷含量为0.6~1.0 mg/g,其值与长江干流万州段沉积物中总磷含量相近,小于澎溪河消落带和岸边土壤中总磷含量。双江桥断面沉积物样品中总磷含量高于其他3个断面。SMT(标准测量和测试)法逐级提取数据表明,澎溪河沉积物中磷的主要赋存状态为无机磷,磷灰石态磷次之,有机磷和非磷灰石磷所占比例较低。澎溪河上游渠马、高阳断面沉积物中非磷灰石磷占总磷的比例高于下游双江桥断面的比例。

关键词 三峡库区; 澎溪河; 沉积物; 分级提取; 磷形态; 活性磷

中图分类号 X 171 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2016)03-0072-05

磷是河流、湖泊等水体富营养化的主要限制因子之一。水体中磷存在多种形态^[1],根据能否通过0.45 μm 滤膜,可以将磷分为溶解态磷和颗粒态磷。溶解态磷主要包括溶解性的磷酸盐、聚合磷酸盐、有机磷等。颗粒态磷则主要包括吸附在水体悬浮物上的磷和结合在细胞等生命体中的碎屑磷^[1]。根据磷元素化学键的不同将其分为无机磷和有机磷。在许多的水质模型中,根据生物可利用性的差异将磷分为不稳定磷(labile phosphorus)和稳定性磷(refractory phosphorus)^[2]。水体中各种形态磷之间通过物理、化学、生物等作用发生相互转化。上覆水中的颗粒态磷由于沉降作用沉积在沉积物中,并可以通过一系列好氧厌氧作用发生形态转变而从沉积物中释放出来^[3],而沉积物中的磷在各种扰动作用下也可以再悬浮到上覆水中。正常状况下,沉积物和上覆水体的磷处于动态交换平衡状态。三峡库区周期性的蓄水过程增加了对水体的扰动,增强了沉积物和上覆水之间的交换作用。由于不同形态磷的生物可利用性不同,其对水体富营养化的贡献也存在显著差异^[4-6]。通过一系列的物理和生物化学等作用,磷的赋存形态会随着外部环境的改变发生变化,这些变化会对河口及长江干流水体的营养状况产生重

要影响,因此,了解三峡库区典型支流水体和内源磷的污染现状具有重要的现实意义。笔者选择三峡库区澎溪河为研究对象,分析其水体和沉积物中磷的形态和时空分布特征,为进一步认识三峡库区典型支流磷的生物和化学循环规律,揭示磷在水体富营养化过程中的作用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

重庆云阳县澎溪河(又称小江)为长江上游左岸较大的支流。三峡大坝建成后,其回水区多次出现水华现象。依据 HJ494-2009《水质采样技术标准》,在2015年1月至2015年5月期间(2015-01-23,2015-03-14,2015-04-18和2015-05-13),采集澎溪河渠马(31°7'54"N;108°37'19"E)、高阳(31°7'4"N;108°38'49"E)、黄石(31°0'49"N;108°42'39"E)和双江桥(30°56'44"N;108°40'41"E)4个断面约0.5 m处上覆水,另取1份水样现场过0.45 μm 混合纤维素微孔滤膜,除去颗粒物和藻类等浮游生物。将水样加浓硫酸固定(调pH<1),在24 h内测定总磷(TP)、可溶性总磷(DTP)和活性磷(SRP)。

收稿日期:2015-08-06

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07503-001)

高飞,硕士,高级工程师。研究方向:环境应急监测。E-mail: tis_golf@qq.com

通信作者:张旭,博士,副教授。研究方向:环境分析化学与污染控制。E-mail: xuzhang@whu.edu.cn

采用荷兰 Eijkelpamp Beeker 柱状采样器采集渠马(0~30 cm)、高阳(0~30 cm)、黄石(0~15 cm)和双江桥(0~20 cm)4个断面的柱状沉积物样品。样品采集分割后置于阴凉、干燥、无污染的通风处风干,拣出植物残体、石子和贝壳等杂物后,研磨过孔径 74 μm 筛,最后置于棕色瓶中,放在阴凉避光处备用。

1.2 分析方法

磷形态分析流程如图 1 所示。依据 GB/T

11893 钼酸铵分光光度法测定水样中总磷和可溶性总磷^[7]。由于活性磷浓度较低,故采用实验室建立的纳米氧化锌富集分离法进行测定^[8]。该方法的检出限为 0.9 μg/L,加标回收率在 90%~104%之间。使用环境保护部总磷环境标准样品(GSBZ 50033-95)进行质控。

采用欧洲标准委员会推荐的沉积物磷形态提取方法(SMT法)对沉积物中不同化学形态磷进行分级提取^[9],测定总磷(TP)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、

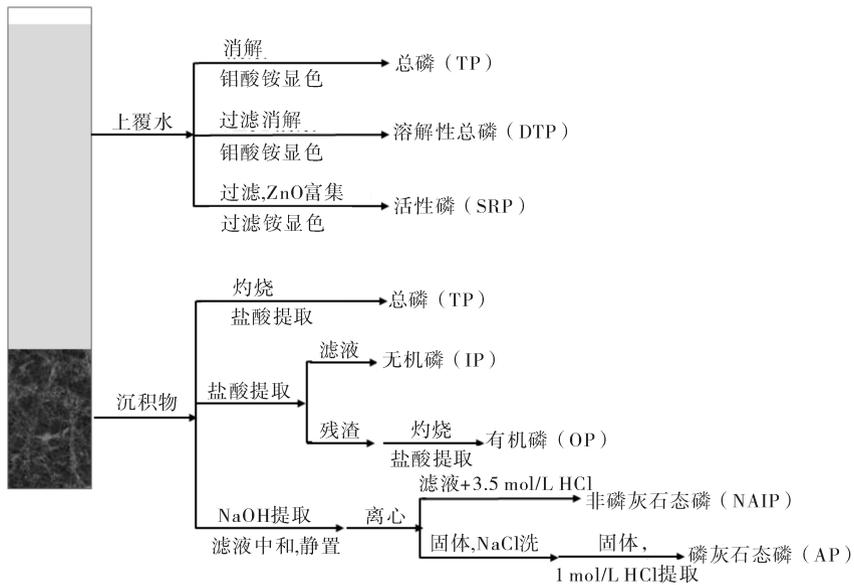


图 1 澎溪河水体沉积物磷形态分析流程图

Fig.1 Scheme for the analysis of phosphorus chemical forms in the water and sediment from Pengxi River

非磷灰石磷(NAIP)和磷灰石磷(AP),每步均重复3次。提取液中的磷含量采用钼酸铵分光光度法(GB/T 11893)测定。并使用沉积物标准样品(GBW-07309)进行质控检验。结果表明,利用SMT法测得沉积物标准品中磷含量为(680±20) mg/kg(n=3),与标准值 670 mg/kg 一致,且相对误差较小。样品磷含量计算依据GB/T 11893 进行^[7],沉积物磷的分布图使用 OrginPro 9.0 SR1 完成。

2 结果与分析

2.1 澎溪河上覆水中磷含量和形态

澎溪河各监测断面的不同形态磷的分布情况如表 1 所列。从表 1 看出,澎溪河总磷(TP)含量在 0.066~0.129 mg/L 之间,其值远高于水体发生富营养化所必需的磷质量浓度(0.02 mg/L)。澎溪河

上游渠马、高阳断面 TP 随时间变化较大,而澎溪河下游双江桥断面的 TP 随时间变化则相对较小。

溶解性总磷(DTP)含量在 0.033~0.118 mg/L 之间,且存在明显的时空差异。与 TP 一样,上游渠马、高阳、黄石等断面随时间变化较大而下游双江桥断面变化较小。活性磷(SRP)的含量在 0.014~0.094 mg/L 之间,变化规律基本与 DTP 变化规律相似。澎溪河河口断面(双江桥断面)总磷、溶解态磷和活性磷时间变化不大,主要可能是由于河口流速较大,浮游植物难以生长所造成。

从 1 表中可以看出,可溶性总磷(DTP)与 TP 的比值、活性磷(SRP)与 DTP 的比值同样存在显著的时空差异。1 月份 4 个断面 DTP 占 TP 值的 82%以上,黄石断面达到 95.7%,表明水中磷主要以溶解磷为主,颗粒态磷含量较少。此时,DTP主要

表 1 澎溪河水体磷形态分布

Table 1 Forms of the phosphorus in water samples of Pengxi River

采样点位 Sampling locations	采样时间 Sampling time	TP/(mg/L)	DTP/(mg/L)	SRP/(mg/L)	DTP/TP/%	SRP/DTP/%
渠马 Quma	2015-01-23	0.067	0.055	0.053	82.1	96.4
	2015-03-14	0.113	0.033	0.014	29.2	42.4
	2015-04-18	0.079	0.070	0.046	88.6	65.7
	2015-05-13	0.125	0.063	0.029	50.4	46.0
高阳 Gaoyang	2015-01-23	0.066	0.058	0.056	87.9	96.6
	2015-03-14	0.123	0.042	0.016	34.1	38.1
	2015-04-18	0.075	0.060	0.033	80.0	55.0
	2015-05-13	0.132	0.100	0.013	75.8	13.0
黄石 Huangshi	2015-01-23	0.093	0.089	0.086	95.7	96.6
	2015-03-14	0.127	0.118	0.083	92.9	70.3
	2015-04-18	0.118	0.048	0.014	40.7	29.2
	2015-05-13	0.068	0.040	0.033	58.8	82.5
双江桥 Shuangjiang Bridge	2015-01-23	0.125	0.103	0.094	82.4	91.0
	2015-03-14	0.128	0.116	0.081	90.6	69.8
	2015-04-18	0.129	0.115	0.088	89.1	76.5
	2015-05-13	0.137	0.114	0.086	83.2	75.4

以 SRP 为主,SRP 占到 DTP 的 90% 以上。

3 月份澎溪河各断面水中 DTP 与 TP 的比值、SRP 与 DTP 的比值则表现出显著的差异。渠马、高阳断面 DTP/TP 和 SRP/STP 的比值分别为 29.2%、34.1% 和 42.4%、38.1%。而下游黄石和双江桥断面 DTP/TP 和 SRP/STP 的比值分别为 92.9%、90.6% 和 70.3%、69.8%，变化相对较小。

4 月份和 5 月份中各断面的 DTP 与 TP 的比值、SRP 与 DTP 的比值变化也表现出不同的规律。但是均表现出水体中叶绿素 a 含量越高,DTP/TP 和 SRP/STP 的比值越小。

2.2 沉积物中磷的含量和形态

澎溪河渠马、高阳、黄石、双江桥断面不同深度沉积物中磷形态结果如图 2 所示。

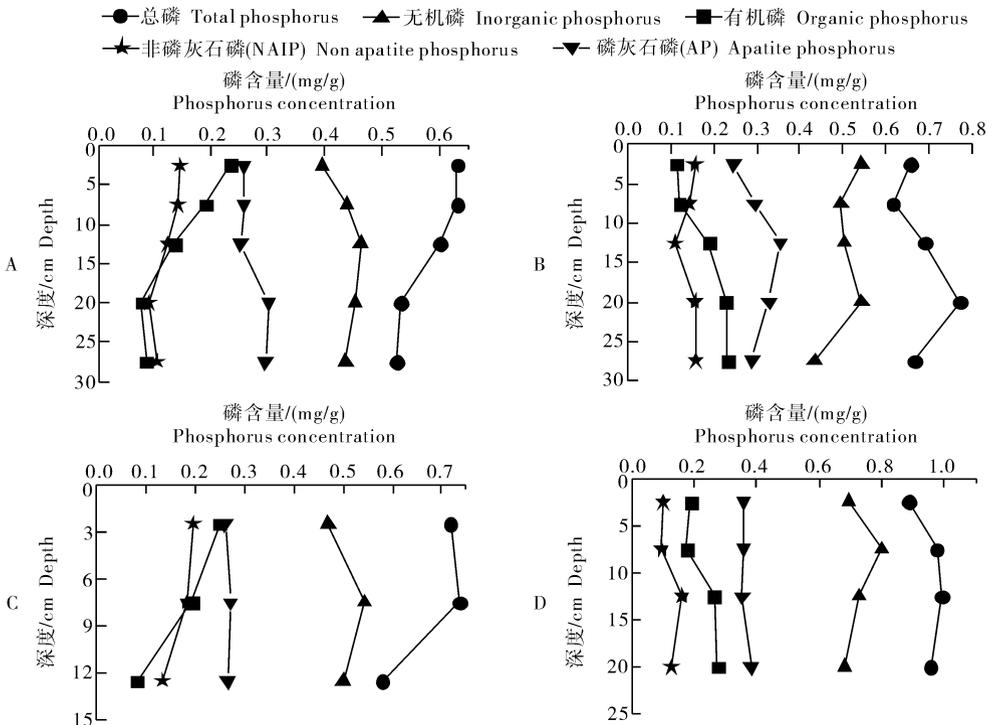


图 2 澎溪河渠马(A)、高阳(B)、黄石(C)和双江桥(D)断面沉积物磷形态分布

Fig.2 Phosphorus chemical forms of sediments from Quma profile (A), Gaoyang profile (B), Huangshi profile (C) and Shuangjiang Bridge profile (D)

澎溪河4个断面表层沉积物(0~5 cm)中总磷含量为0.6~1.0 mg/g,双江桥断面沉积物中总磷含量高于其他3个断面总磷含量,这主要是由于双江桥断面紧邻云阳县城,受人类活动加剧影响较大。渠马断面总磷含量随着沉积深度的增加而变小,双江桥断面沉积物总磷含量基本不随沉积深度变化而变化。沉积物中无机磷含量在0.39~0.80 mg/g之间。与总磷含量一样,渠马断面沉积物中无机磷含量最低而双江桥断面沉积物中无机磷含量最高。在4个断面沉积物样品中,有机磷含量均显著低于无机磷含量。非磷灰石磷占总磷的比例最小,在表层沉积物中,渠马、高阳、黄石断面沉积物中非磷灰石磷占总磷的比值相对较高,为25%~27%,双江桥断面非磷灰石磷所占比例最低为11.6%。在4个沉积物样品中,磷灰石磷含量均高于非磷灰石磷,磷灰石磷占总磷的36%~57%。

3 讨论

对比表1中的数据和王娟等^[10]研究数据,澎溪河上覆水体TP浓度基本保持稳定。1月份上覆水中DRP所占TP比例较高,这主要是由于在冬季,澎溪河流域农业生产和工业生产较少,降雨量也较少,因此,进入水体的磷特别是颗粒态磷较少。另一方面,1月份时澎溪河水温较低,生物活动较少(叶绿素a质量浓度小,2 mg/L),所以由生物体组成的颗粒态磷同样较少。但是,需要指出的是由于水体中SRP的浓度较高,且SRP的生物可利用性很高。因此,当其他条件如温度升高时,容易形成冬季水华。渠马和高阳2个断面3月份上覆水体TP含量显著高于1月份水体中TP含量,这主要是由于外源输入增加和温度升高后沉积物中释放的磷所造成。而DTP和SRP的降低则主要是由于生物活动特别是浮游植物的大量生长所引起的。3月份渠马和高阳2个断面水样中叶绿素a的质量浓度分别为82、91 $\mu\text{g/L}$,远高于1月份样品中叶绿素a的质量浓度。浮游植物的大量生长消耗了水中的大量溶解磷特别是活性磷。而下游黄石和双江桥水样中叶绿素a质量浓度分别为12、9 $\mu\text{g/L}$,浮游植物生物量较小,所以DTP和SRP含量变化不大,而TP的增加导致了DTP/TP和SRP/STP的比值变小。

澎溪河沉积物中总磷含量略低于孙文彬等^[11]对澎溪河沉积物磷含量的监测结果(0.80~1.45 mg/g),这可能与样品采集的时间和空间不同有关。

澎溪河沉积物中总磷含量显著小于澎溪河岸边消落带土壤中总磷含量(0.28~3.28 mg/g)^[12]。与三峡库区支流香溪河沉积物总磷含量相近(0.89~1.08 mg/g),高于童庄河、袁水河和青干河等支流沉积物总磷含量^[13-14]。在4种磷的化学形态中,无机磷含量最高,占总磷的比例最大,表明澎溪河沉积物中总磷主要受无机磷控制,与文献中报道的澎溪河消落带土壤磷形态分布相似^[12]。

目前有关水体富营养化的研究多集中在上覆水中,而有关沉积物对水体富营养化贡献的研究则较少,但是已引起人们越来越多的关注。沉积物作为河流、湖泊等水体氮磷等物质的内源,由于各种扰动悬浮到水体中,是水体颗粒态磷的主要来源之一^[15-17]。研究表明,沉积物中酸可提取有机磷的释放也可能导致湖泊的富营养化^[18]。郑爱榕等^[5]研究发现,小球藻和球等鞭金藻可以利用的颗粒磷为非磷灰石无机磷。澎溪河沉积物中总磷含量与三峡库区其他支流含量相近,与长江干流万州段沉积物总磷含量也相近,但小于澎溪河消落带和岸边土壤中总磷含量。沉积物中各种形态磷所占比例高低依次为无机磷>磷灰石态磷>有机磷>非磷灰石磷。4个断面沉积物不同化学形态磷所占比例也存在差异,如渠马断面沉积物中磷灰石磷所占比值明显高于下游双江桥断面。因此,澎溪河沉积物特别是上游断面沉积物磷在水中藻等浮游植物生长中所起到的作用值得进一步的探讨。

参 考 文 献

- [1] 吴怡,邓天龙,徐青,等.水环境中磷的赋存形态及其分析方法研究进展[J].岩矿测试,2010,29(5):557-564.
- [2] TESTA J, KEMP W. Hypoxia-induced shifts in nitrogen and phosphorus cycling in Chesapeake Bay[J]. Limnology and oceanography, 2012, 57(3): 835-850.
- [3] 韩沙沙,温琰茂.富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素[J].生态学杂志,2004,23(2):98-101.
- [4] 孙爱华,陈玺,曹秀云,等.巢湖富磷地质区沉积物磷的生物可利用性[J].水生态学杂志,2012,33(4):26-32.
- [5] 郑爱榕,沈海维,李文权.沉积物中磷的存在形态及其生物可利用性研究[J].海洋学报,2004,26(4):49-57.
- [6] 朱广伟,秦伯强,张路.长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量[J].中国科学D辑,2005,35(增刊II):24-32.
- [7] 国家环境保护总局.GB 11893-1989水质总磷的测定钼酸铵分光光度法[S].北京:中国标准出版社,2004.
- [8] 黄思思.纳米氧化锌在水中痕量铜、正磷酸盐和砷形态分析中的应用[D].武汉:武汉大学,2015.
- [9] 杨柳,唐振,郝原芳.化学连续提取法对太湖沉积物中磷的各种

- 形态测定[J].世界地质,2013,32(3):634-639.
- [10] 王娟,胡正峰,张磊,等.三峡库区支流澎溪河回水区水质调查与评价[J].西南大学学报(自然科学版),2011,33(7):67-74.
- [11] 孙文彬,杜斌,赵秀兰,等.三峡库区澎溪河底泥及消落区土壤磷的形态及吸附特性研究[J].环境科学,2013,34(3):1107-1113.
- [12] 张雷,秦延文,贾静,等.三峡入库河流澎溪河回水区消落带与岸边土壤磷形态及其分布特征研究[J].环境科学学报,2011,31(9):1999-2007.
- [13] 张敏,徐耀阳,邵美玲,等.三峡水库香溪河库湾底泥中总氮、总磷含量的时空分布[J].应用生态学报,2009,20(11):2800-2805.
- [14] 张琳,毕永红,胡征宇,等.三峡水库湖北段沉积物磷形态及其分布特征[J].环境科学与技术,2011,34(6):6-9.
- [15] 李大鹏,黄勇,范成新.沉积物悬浮频率对水体颗粒态磷生物有效性的影响[J].环境科学学报,2011,31(10):2217-2222.
- [16] ELLISON M, BRETT M. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover[J]. Water research, 2006,40(6):1258-1268.
- [17] MENG J, YAO Q, YU Z. Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size[J]. Ecological engineering, 2014,70:140-145.
- [18] 黄清辉,王东红,王春霞,等.沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J].中国环境科学,2003,23(6):583-586.

Chemical forms of phosphorus in the water and sediment from Pengxi River in the Three Gorges Reservoir

GAO Fei¹ ZHANG Xu²

1. Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China;

2. School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China

Abstract Chemical forms of phosphorus in the water and sediments from Pengxi River in the Three Gorges Reservoir were investigated from Jan 2015 to May 2015. The results showed that the content of total phosphorus, dissolved total phosphorus and soluble reactive phosphorus was 0.066-0.129 mg/L, 0.033-0.118 mg/L and 0.013-0.094 mg/L, respectively. All three chemical forms and their relative ratio varied spatially and temporally. The concentration of dissolved total phosphorus and soluble reactive phosphorus was negatively correlated with the concentration of Chla. The total phosphorus in the sediments was 0.6-1.0 mg/g. The value was close to the content in sediment from Yangtze River (Wanzhou region) and smaller than that in soils from Pengxi River. The phosphorus concentration in sediment samples from Shuangjiang Bridge profile was higher than that of the other three profiles because of human activity. The result of SMT sequential extraction analysis showed that inorganic phosphorus was the main chemical form of phosphorus. Apatite phosphorus was the second predominant species while organic phosphorus and non-apatite phosphorus were the minor compositions. The ratio of non-apatite phosphorus to total phosphorus in the sediments from upper profile (Quma, Gaoyang) was higher than that from downstream (Shuangjiang Bridge). Since the bioavailability of non-apatite phosphorus was higher than that of the other two chemical forms, the contribution of phosphorus from sediment, especially from upstream sediment, to the growth of aquatic organism like alga etc. could not be neglected.

Keywords Three Gorges Reservoir; Pengxi River; sediment; sequential extraction; phosphorus forms; soluble reactive phosphorus

(责任编辑:陆文昌)