

徐青, 刘霞, 余晓平, 等. 沱江沉积物 - 水界面磷形态垂向分布及时空变化特征[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 668 - 680.
XU Qing, LIU Xia, YU Xiao - ping, et al. Vertical Distribution of Phosphorus Species at the Sediment - Water Interface of the Tuojiang River and Its Spatial and Temporal Characteristics[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 668 - 680.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201907210110】

沱江沉积物 - 水界面磷形态垂向分布及时空变化特征

徐青^{1,2}, 刘霞¹, 余晓平¹, 郭亚飞¹, 邓天龙^{1*}

(1. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学, 天津 300457;

2. 成都大学建筑与土木工程学院, 四川 成都 610106)

摘要: 水体中富营养化水平与磷元素的赋存形态密切相关。目前围绕引起富营养化关键因子之一的磷形态的垂向分布特征、各磷形态间的迁移转化行为及其影响因素取得了比较明确的研究进展。为进一步揭示不同磷形态在沉积物 - 水体系中迁移转化行为随时空的变化特征, 本文采用磷钼蓝分光光度法对沱江流域简阳段间隙水中可溶性活性磷(SRP)、可溶性非活性磷(SUP)及总溶解性磷(TDP)进行测定; 采用SMT法和改进的沉积物无机磷形态连续提取法对沉积物中总无机磷(TIP)、总磷(TP)、难提取磷(Res - P)、可交换态磷(Exc - P)、铁结合态磷(Fe - P)、铝结合态磷(Al - P)、钙结合态磷(Ca - P)进行提取, 磷钼蓝分光光度法进行测定, 以揭示沉积物 - 水体系中磷的赋存形态垂向分布行为特征, 并将实验数据与十年前该地区磷的赋存形态结果进行对比, 探讨磷赋存形态的变化趋势及影响因素。结果表明: 间隙水中SRP、SUP和TDP的含量分别为0.004 ~ 0.36mg/L、0.080 ~ 3.19mg/L和0.056 ~ 3.28mg/L; 沉积物中TP、TIP、Res - P、Exc - P、Al - P、Ca - P含量分别为1235.40 ~ 1646.94mg/kg、860.00 ~ 1318.59mg/kg、130.31 ~ 537.13mg/kg、1.35 ~ 14.10mg/kg、0.007 ~ 0.12mg/kg、743.13 ~ 1109.91mg/kg, Fe - P未检出。对比十年前后沉积物 - 水体系中磷赋存形态的变化可知, 由于受到外源磷输入的影响, 间隙水中SRP、SUP以及TDP含量虽然在-10cm以上变化不明显, 但在-10cm以下明显增大, 且导致沉积物中TP、TIP含量增加; 偏碱性的沉积环境导致Al - P的释放, 其含量明显减小; Exc - P含量的减小与其转化为稳定的Ca - P或Res - P形态有关。研究认为: 随着时空的变化, 沱江简阳段沉积物呈现外源磷输入和内源磷释放的综合污染。总体而言, 由于输入的磷形态大部分以稳定的Ca - P和Res - P形态存在于沉积物中, 使得表层间隙水中生物可直接利用的磷含量总体变化不大, 该地区富营养化程度不会加重。维持沉积环境的弱碱性, 有利于Al - P、Exc - P等向Ca - P的有效转换, 抑制河流富营养化。

关键词: 沱江; 间隙水; 沉积物; 磷赋存形态; 垂向分布; 时空变化特征; 连续提取法; 磷钼蓝分光光度法

- 要点:**
- (1) 采用磷钼蓝分光光度法测定间隙水中的SRP、SUP以及TDP三种磷形态。
 - (2) 采用SMT法及改进的沉积物无机磷连续提取法对沉积物中各磷形态进行提取。
 - (3) 沱江简阳段的外源磷输入和内源磷释放最终以稳定的Ca - P或Res - P形态存在。
 - (4) 弱碱性有利于Al - P、Exc - P等向Ca - P的有效转换, 抑制河流富营养化。

中图分类号: O657.31; P641 文献标识码: A

收稿日期: 2019 - 07 - 21; 修回日期: 2019 - 08 - 31; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21773170); 教育部创新团队发展计划资助项目(ITR_17R81)

作者简介: 徐青, 博士研究生, 轻工技术与工程专业。E - mail: 584164750@qq.com。

通信作者: 邓天龙, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学和海洋化学研究。E - mail: tldeng@tust.edu.cn。

磷是水生系统中浮游植物生长所必需的营养元素^[1-2]。当河流、湖泊和海洋等水体中输入的磷过多,尤其当氮磷含量比达到藻类或浮游植物最适生长比,会导致其快速繁殖,出现水体富营养化现象,严重影响水生系统的生态环境^[3-4]。水体中富营养化水平与磷元素的赋存形态密切相关^[5],传统的总磷测定及总磷含量已不能有效地揭示水体中藻类疯长或爆发“水华”的过程与机制^[6]。沉积物是水体营养物质的重要蓄积库,在外源污染得到控制的情况下,沉积物将作为水体内源磷的重要来源,影响着水体的富营养化程度。间隙水是沉积物与上覆水进行物质交换的主要中间体,在浓度梯度扩散作用下,起着缓冲和传递的作用。目前,对沉积物-水界面磷元素的研究主要集中在间隙水及沉积物中磷的赋存形态分类及其分析方法、垂向分布特征与扩散通量以及不同形态间的迁移转化机制和影响因素等方面^[7-9],对于探索富营养化的形成机制以及科学治理水生系统富营养化的实践具有重要意义。

沱江是长江流域五大支流之一,对沿岸城市的经济发展和人民生活具有重要作用。沱江流域因人为活动输入河流中的氮磷不断增加,水体富营养化现象日趋严重^[10-11]。为客观评价沱江流域环境污染状况及生态恢复情况,学者们对沱江沉积物-水界面的无机污染因子包括氮^[12]、磷^[13]、重金属^[14]的赋存形态分布特征以及流域内浮游植物群落特征^[15]和浮游生物群落时空分布^[16]进行了研究,在探索沱江流域各无机污染元素的迁移转化规律以及浮游植物或生物的种类及其与富营养化间的关系取得了相应的研究进展。例如,Zirino等^[17]研究了意大利威尼斯泻湖的氮磷比与大型藻类的关系,指出在2001年至2010年间,氮磷原子比从46:1上升到100:1,磷元素越来越成为藻类生长的主要限制因子。杨华等^[18]研究了江苏灌河口北部海域氮磷营养盐分布及富营养化,也指出磷可能成为研究海域浮游植物生长的限制因子。这些研究在一定程度上揭示了藻类或浮游植物生长与氮磷含量之间的关系,但仍缺乏对沉积物-水体系已有氮磷含量的变化趋势及其影响因素分析,尤其是通过不同时期氮磷形态含量的变化而获得的氮磷来源性问题未进行系统研究。2018年,刘霞等^[19]研究了沱江十年前后沉积物中氮形态的变化情况,得出沉积物中的氮已经作为内源氮释放至间隙水中,同时也存在着外源污染,致使沉积物表层有机氮以及总氮含量升高。

为深入探索随时空变化沱江流域磷污染的来源问题以及最终对富营养化的影响情况,本文选取沱江简阳段间隙水和沉积物为研究对象,采用磷钼蓝分光光度法对间隙水中可溶性活性磷(soluble reactive phosphorus, SRP)、可溶性非活性磷(soluble unreactive phosphorus, SUP)和总溶解性磷(total dissolved phosphorus, TDP)进行分析测定,采用 Xu等^[13]改进的SMT法提取沉积物中的总磷(total phosphorus, TP)、总无机磷(total inorganic phosphorus, TIP)和难提取磷(residual phosphorus, Res-P),采用其改进的沉积物中无机磷连续提取法对可交换态磷(exchangeable phosphorus, Exc-P)、铝磷(Al-bound phosphorus, Al-P)、铁磷(Fe-bound phosphorus, Fe-P)以及钙磷(Ca-bound phosphorus, Ca-P)进行提取,采用磷钼蓝分光光度法对提取液中磷形态的含量进行测定,并同时测定了间隙水中pH、溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)以及沉积物中总挥发性有机物(total volatile organic compounds, TVOCs)的含量和含水率,旨在通过分析河流间隙水及沉积物中磷赋存形态及各物化参数的垂向分布行为,并与十年前该地区相关数据进行对比,探讨十年前后磷赋存形态的变化趋势及影响因素,以期揭示该地区磷形态随时空变化的转化机制,为预测未来生态环境风险提供依据。

1 实验部分

1.1 采样点概况

沱江是长江上游四川段的支流,采样点位于沱江中游简阳段,该段工矿企业不多,城市化程度不高。采样时间为2017年1月2日。为使分析数据与2007年的数据具有对比性,根据GPS坐标定位,采样位置同徐青^[20]2007年选取的采样位置一致。

1.2 样品的来源与采集

沉积物样品来源与采集:实验选用的沉积物样品采自沱江流域简阳段的黏土质新鲜河流沉积物,将预先处理洁净的聚四氟乙烯采样器缓缓垂直插入沉积物中,控制采样柱体高度约20cm。在现场充有氮气的采样袋中,将沉积物柱样随即从下到上每隔1cm分取,去除大块的砂砾和植物残根,采用四分法分取平行样品两份编号装入聚氯乙烯瓶中,拧紧瓶盖,置入液氮罐冷藏保存,以保证样品中磷的赋存形态不会因共存离子的氧化而发生改变。将样品快速

运回实验室,立即将一份沉积物样品置于超低温冰箱中冷冻(-20℃)保存备用,以保证样品中磷的各测定形态不会因微生物的作用而发生形态间的转化。

间隙水样品的来源与处理:实验选用的间隙水样品是用采集的新鲜河流沉积物冷冻离心获得。具体方法为:在充有氮气的手套箱中,称取运回实验室的另一份新鲜沉积物样品约60g,在4℃下冷冻离心,用0.45μm醋酸纤维酯微孔滤膜,根据水样的体积加入一定量的盐酸进行酸化,使间隙水样品中的pH<2,最后将间隙水样品冷冻保存,备用。

1.3 实验仪器和标准试剂

本实验所使用的主要仪器包括:艾科浦超纯水机(AWL-0502-U),紫外可见分光光度计(UV-1800),冷冻离心机(Z236K,德国),总有机碳分析仪(TOC-L CPH,日本岛津),精密pH计(pH-7310,德国),手套箱(UNILAB Plus,德国)。磷酸盐标准溶液的配制采用的是色谱纯的磷酸二氢钾,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.4 分析方法

1.4.1 水体中磷的赋存形态分析方法

参照 Neal 等^[21]对天然水体中磷形态的分类,将间隙水中的磷分为可溶性活性磷(SRP)、可溶性非活性磷(SUP)和总溶解性磷(TDP)三种形态进行测定。

(1)可溶性活性磷(SRP):采用国家标准(GB 17378.4—2007)磷钼蓝分光光度法用紫外可见分光光度计^[22]进行测定。

(2)总溶解性磷(TDP):用过硫酸钾在温度为120℃,压力为1.1kg/cm²条件下消解水样30min,将可溶性非活性磷完全转化为可溶性活性磷,采用可溶性活性磷的测定方法对总溶解性磷进行测定。

(3)可溶性非活性磷(SUP):由总溶解性磷与可溶性活性磷的差值获得。

1.4.2 间隙水中pH及溶解性有机碳的分析方法

用精密pH计对间隙水中pH进行测定;用总有机碳分析仪对溶解性有机碳(DOC)的含量进行测定。主要步骤为:将样品酸化至pH=2~3后,用喷射气体(高纯空气)吹除无机碳(inorganic carbon, IC)成分,然后在680℃下燃烧,检测产物中二氧化碳含量以确定溶解性有机碳的含量。

1.4.3 沉积物中磷的赋存形态分析方法

(1)沉积物中磷形态的提取方法

参照 Xu 等^[13]改进的SMT法和沉积物中无机磷连续提取法对总磷(TP)、总无机磷(TIP)、可交换态磷(Exc-P)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)以及钙

磷(Ca-P)进行提取,具体提取步骤如下。

①总磷(TP):称取0.5g沉积物原样,在450℃条件下灼烧3h,冷却后加入20mL 3.5mol/L盐酸,置于振荡器中振荡16h,然后在6000r/min转速下冷冻离心,离心后用0.45μm微孔滤膜过滤,滤液用于总磷的测定。

②总无机磷(TIP):称取0.5g沉积物原样于离心管中,加入20mL 1mol/L盐酸,置于振荡器中振荡16h,然后在6000r/min转速下冷冻离心,离心后用0.45μm微孔滤膜过滤,滤液用于总无机磷的测定。

③难提取态磷(Res-P):由总磷(TP)与总无机磷(TIP)差值获得。

④可交换态磷(Exc-P):称取0.5g沉积物原样于50mL离心管中,加入30mL 1mol/L氯化镁溶液,置于振荡器中以250r/min转速振荡2h,然后在6000r/min转速下冷冻离心0.5h,离心后用0.45μm微孔滤膜过滤,滤液用于可交换态磷的测定,离心后沉积物用于下一步的提取。

⑤铝磷(Al-P):在第④步离心后的沉积物中加入30mL 1mol/L氯化铵溶液,置于振荡器中以250r/min转速振荡1h,6000r/min转速下冷冻离心0.5h,过滤,滤液用于铝磷的测定。

⑥铁磷(Fe-P):在第⑤步离心后的沉积物中加入30mL 1mol/L氢氧化钠和0.5mol/L碳酸钠混合溶液,置于振荡器中以250r/min转速振荡4h,6000r/min转速下冷冻离心0.5h,过滤,滤液用于铁磷的测定。

⑦钙磷(Ca-P):在第⑥步离心后的沉积物中加入30mL 0.25mol/L硫酸,置于振荡器中以250r/min转速振荡4h,6000r/min转速下冷冻离心0.5h,过滤,滤液用于钙磷的测定。

(2)沉积物中磷形态的测定方法

提取液中磷的各形态均采用国家标准(GB 17378.4—2007)磷钼蓝分光光度法进行测定。

1.4.4 沉积物中含水率及总挥发性有机物分析方法

称取沉积物原样5g于坩埚中,记录总量,置于烘箱于105℃烘干24h,取出称重,记录二者差值计算含水率;称取烘干后的沉积物0.5g于马弗炉中在750℃焙烧4h后,放入干燥器中冷却至室温后称量,计算沉积物中的总挥发性有机物(TVOCs)含量。

1.5 磷形态测定质量控制

标准曲线:每一批次磷形态含量的测定都需要

绘制标准曲线,标准曲线的相关系数控制在 0.9998 ~ 1.0000 范围内。

空白实验:本实验均采用超纯水进行溶液的配制及样品溶液的稀释,且每一批次磷形态含量的测定均需要测定标准空白和样品空白。

平行实验:根据样品量的大小对样品进行 2~3 次的平行测定,取平均值以保证结果的准确性。

2 结果与讨论

由于沉积环境的酸碱性和有机质含量以及沉积物的含水率对磷形态在间隙水和沉积物中的迁移转化和分布行为影响较大^[23-24],因此本文对间隙水中的 pH 和溶解性有机碳(DOC)以及沉积物中的总挥发性有机物(TVOCs)和含水率进行了测定,以探讨其分布行为对磷形态分布产生的影响。

2.1 间隙水中磷的赋存形态及 pH 和溶解性有机碳垂向分布特征

间隙水中磷的赋存形态以及 pH、溶解性有机碳

(DOC)的垂向分布如图 1 所示。由图 1 可见,简阳段间隙水中总溶解性磷(TDP)含量范围为 0.056 ~ 3.28mg/L,平均含量为 0.91mg/L。随着深度的增加,TDP 总体呈现出增大的趋势。

可溶性活性磷(SRP)含量范围为 0.004 ~ 0.36 mg/L,平均含量为 0.12mg/L,占间隙水中 TDP 平均含量的 13.09%。随着深度的增加,SRP 呈现先总体增加再逐渐减小的趋势,这与潘延安等^[25]对重庆园博园龙景湖沉积物间隙水中磷酸盐的分布特征研究结果相似,这主要归因于沉积物-水界面铁与磷的耦合关系^[26],即表层沉积物相对处于氧化环境,间隙水中溶解性 Fe^{2+} 容易被氧化为 Fe^{3+} ,生成的氢氧化铁在沉淀过程中可吸附间隙水中的磷酸盐导致 SRP 含量较低;随着沉积物深度的增加,逐渐向还原环境转变,因 Fe^{3+} 的还原溶解而释放出磷酸盐导致间隙水中 SRP 的含量增加。

可溶性非活性磷(SUP)含量范围为 0.080 ~ 3.19mg/L,平均含量为 0.79mg/L,占 TDP 平均含量

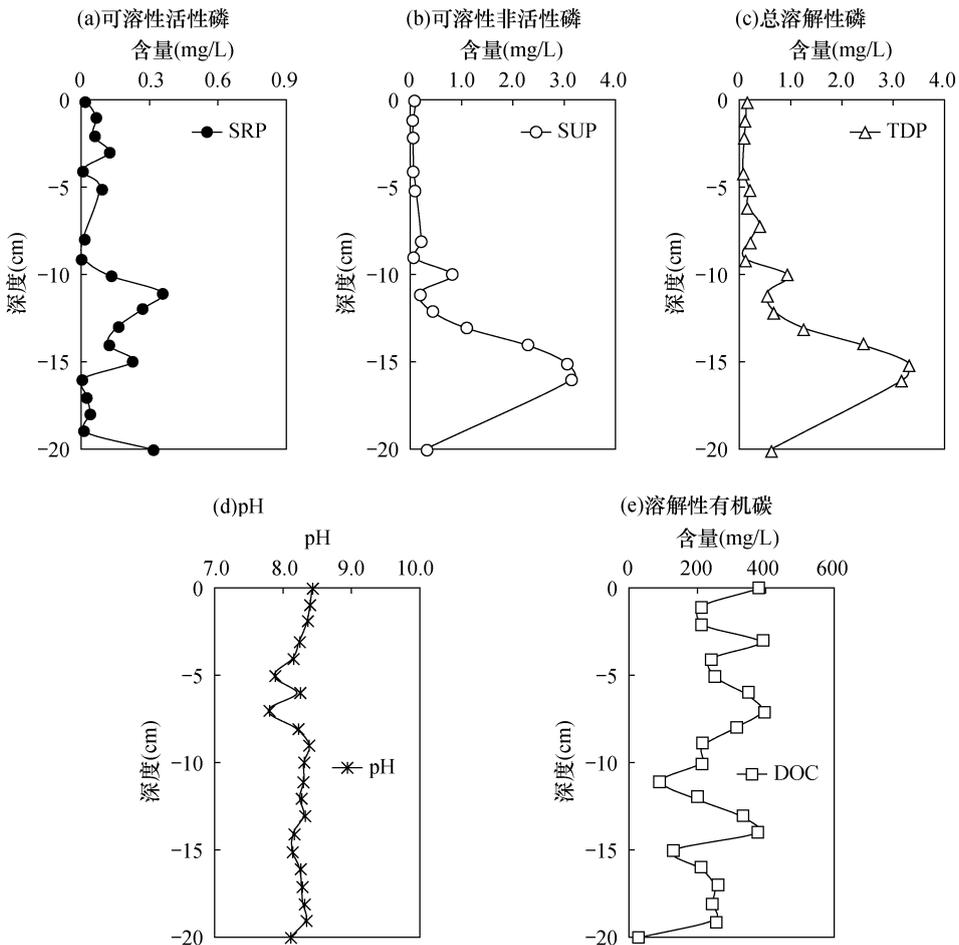


图 1 简阳段间隙水中磷赋存形态、pH 及溶解性有机碳的垂向分布

Fig. 1 Profiles of phosphorus species, pH and DOC in the interstitial water of Jianyang section, Tuojiang River

的86.91%。SUP为TDP的主要组成部分,且其随沉积物深度的变化趋势与TDP的变化相似,呈现总体增大的趋势。由图1a、b可见,在沉积物-10cm至-16cm深度,SRP与SUP呈现相反的垂向分布特征,这应该与深层沉积物中磷细菌数量减小,对SUP的分解能力减弱有关。研究表明^[27-28],无机磷与有机磷之间的转化行为与磷细菌息息相关,且表层沉积物中磷细菌的数量一般高于深层沉积物中磷细菌的数量^[29-30],与本研究结果反映出来的SUP呈现总体增大的垂向分布行为相吻合。结合SRP与SUP的垂向行为特征分析,如果不考虑外源磷污染的输入,SRP在-10cm以上主要受沉积物-水界面铁和磷的耦合作用影响较大,而在-10cm以下主要受铁和磷的耦合作用与磷细菌对SUP的分解作用综合控制。

简阳段间隙水总体呈现弱碱性,随深度的增加pH值于7.79~8.42范围内波动。

微生物对沉积物有机质的矿化作用产生的中间

产物通常称为溶解性有机碳(DOC)^[31]。由图1e可见,DOC含量范围在37.40~390.64mg/L,其含量随着沉积物深度的增加总体呈现减小的趋势,这与上层沉积物中易降解有机质的含量显著高于深层沉积物中的含量有关^[32]。

2.2 沉积物中磷的赋存形态及总挥发性有机物和含水率垂向分布特征

简阳段沉积物中各磷形态及总挥发性有机物(TVOCs)、含水率垂向分布如图2所示。总磷(TP)含量范围为1235.40~1646.94 mg/kg,平均含量为1435.21mg/kg。总无机磷(TIP)含量范围为860.00~1318.59 mg/kg,平均含量为1118.46mg/kg。Ca-P含量范围为743.13~1109.91mg/kg,平均含量为917.11 mg/kg。随深度的增加,TP、TIP和Ca-P的垂向分布特征相似,总体呈现先增加后减小的趋势。Exc-P含量范围为1.35~14.10 mg/kg,平均为7.60mg/kg,随着深度的增加,Exc-P总体上呈现先减小后增加的趋势。Al-P含量范围

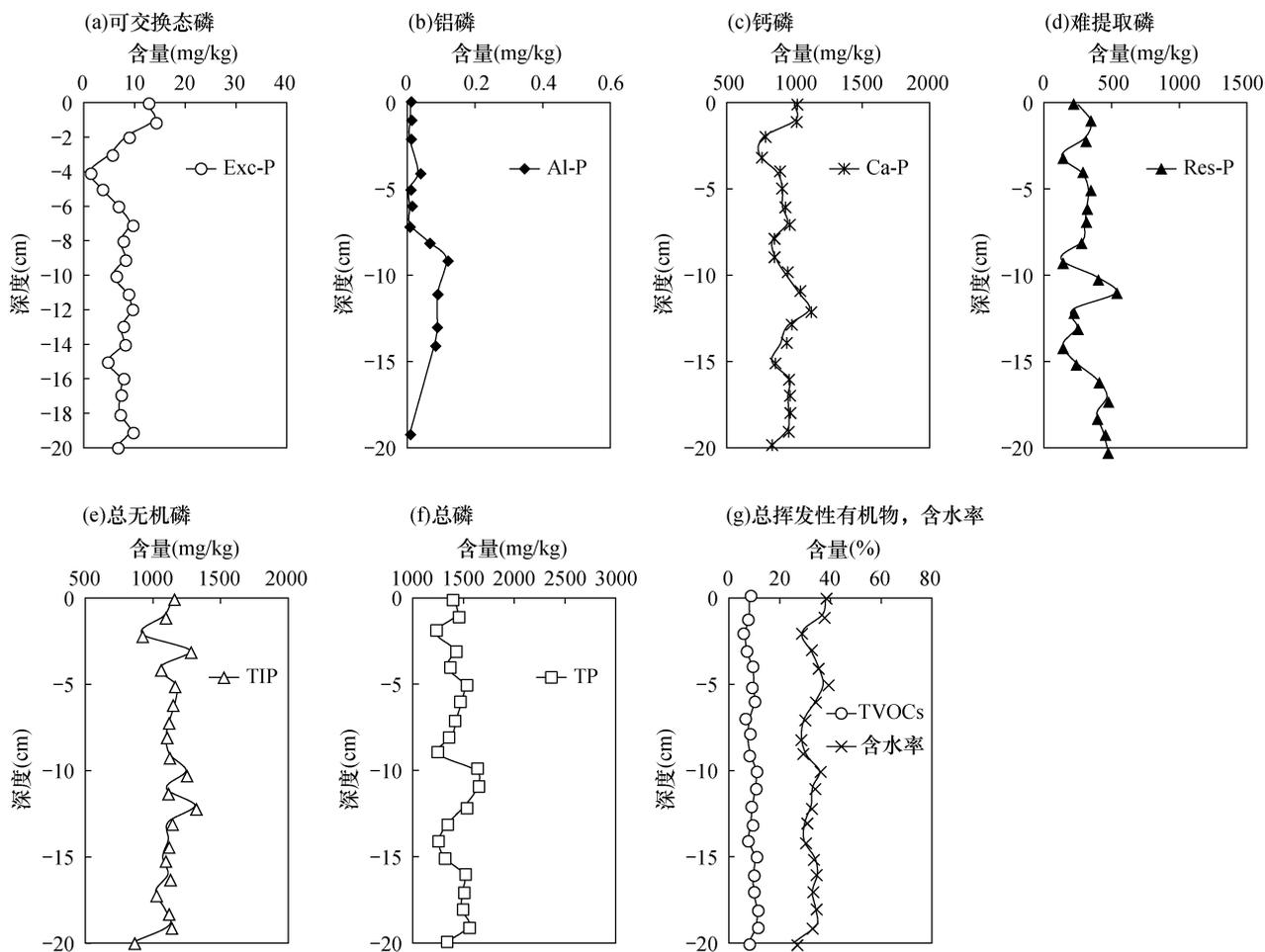


图2 简阳段沉积物中磷赋存形态、总挥发性有机物及含水率的垂向分布

Fig.2 Profiles of phosphorus species, TVOCs and moisture content in sediments of Jianyang section, Tuojiang River

为0.007~0.12mg/kg,平均含量为0.043mg/kg,总体上呈现出上层含量低、下层含量高的趋势。Fe-P未检出。Res-P含量范围为130.31~537.13mg/kg,平均含量为316.75mg/kg。沉积物中各磷形态具有以下规律:TP>TIP>Ca-P>Res-P>Exc-P>Al-P>Fe-P。

TVOCs含量范围在6.71%~11.30%之间,含水率范围为29.23%~38.63%。TVOCs和含水率随深度变化趋势不明显。

2.3 间隙水和沉积物中磷的赋存形态及各参数间的相关性分析

用SPSS软件对简阳间隙水、沉积物中的各磷形态及各参数进行相关性分析,结果见表1。从表1可见,间隙水中可溶性活性磷(SRP)与溶解性有机碳(DOC)呈现显著负相关关系($r = -0.563, P < 0.05$),表明水体中DOC含量越高,SRP的含量越低。DOC是沉积物有机质矿化过程的中间产物,其含量越高表明沉积物中有机质含量越高或有机质的矿化作用越强烈。已有研究认为^[33],由于沉积物有机质中的腐植质能与铁、铝等形成有机无机复合体,提供重要的磷酸盐吸附位点,增强沉积物对间隙水中磷酸盐的吸附而导致间隙水中SRP的含量较低。DOC也是影响SRP垂向分布的主要因素之一。

沉积物中TP与Ca-P、Res-P、TIP均呈现显著正相关关系($r = 0.624, 0.605, P < 0.01; r = 0.475, P < 0.05$)。Exc-P与间隙水中pH呈显著正相关($r = 0.449, P < 0.05$)说明简阳间隙水中pH的变化会影响沉积物中Exc-P的吸收和释放,已有研究^[24]表明偏碱性的条件有助于铁/铝磷(Fe/Al-P)的释放,

沱江简阳段间隙水总体偏碱性预示着Fe/Al-P向Exc-P的有效转化。Exc-P与Ca-P呈显著正相关($r = 0.505, P < 0.05$)表明两种磷形态存在相同的来源。含水率与Ca-P、TIP、TP、TVOCs呈现显著正相关关系($r = 0.444, 0.450, 0.508, 0.531; P < 0.05$),说明不同磷形态的垂向分布特征和沉积物的含水率也存在密切关系。沉积物含水率与沉积物的粒度、组成成分、疏水性以及黏度等有关,在沉积物中磷形态的分布行为中也起了重要作用^[34]。

沉积物中TVOCs与Ca-P、Res-P以及TP均呈现显著正相关关系($r = 0.494, 0.479, P < 0.05; r = 0.690, P < 0.01$)。这与前面分析的沉积物中有机质含量越高,对间隙水中磷酸盐的吸附作用越强相吻合。造成TVOCs含量越高,沉积物中TP含量越高的原因还可能与微生物对有机质的矿化作用有关。有机质中的有机磷成分在微生物作用下可以矿化为无机磷,且微生物在分解有机质过程中产生的弱酸能溶解Ca-P组分,从而释放出无机磷^[35],最终使得间隙水中的磷酸盐浓度增大,并在释放的初期增加沉积物中Exc-P、Fe/Al-P的形成风险。这也可能是沉积物中Al-P与间隙水中SRP呈现显著正相关关系($r = 0.556, P < 0.05$)的原因,表明Al-P与SRP来源的同源性。由于沱江简阳段水体总体呈现的弱碱性,使得沉积物中的磷形态不易以铁/铝磷的形态存在,通过长时间且一系列的物理化学及生物过程最终以Ca-P以及Res-P等较稳定的磷形态存在。这与Guo等^[36]研究滇池沉积物中磷形态特征发现的滇池水体呈弱碱性,Ca-P是该区域沉积物中最主要的赋存形态的研究结果相似。

表1 简阳段沉积物-水体系不同赋存形态磷相关性分析

Table 1 Correlation coefficient (r) among phosphorus species in sediment-water system of Jianyang section, Tuojiang River

指标	SRP	SUP	TDP	pH	DOC	Exc-P	Al-P	Ca-P	Res-P	TIP	TP	TVOCs
SRP	1											
SUP	0.063	1										
TDP	0.169	0.994 [▲]	1									
pH	-0.207	-0.181	-0.070	1								
DOC	-0.563*	0.017	-0.134	-0.130	1							
Exc-P	-0.041	-0.176	-0.177	0.449*	0.124	1						
Al-P	0.556*	0.260	0.363	0.206	-0.375	-0.047	1					
Ca-P	0.163	-0.066	-0.041	0.152	-0.064	0.505*	0.434	1				
Res-P	0.184	-0.142	-0.100	0.019	-0.536*	0.049	-0.211	0.304	1			
TIP	-0.011	0.069	0.028	0.002	0.445*	0.041	0.662 [▲]	0.378	-0.413	1		
TP	0.169	-0.064	-0.060	0.020	-0.129	0.083	0.267	0.624 [▲]	0.605 [▲]	0.475*	1	
TVOCs	0.088	0.310	0.296	-0.010	-0.291	-0.230	0.247	0.494*	0.479*	0.260	0.690 [▲]	1
含水率	-0.311	0.013	-0.011	0.176	0.105	0.067	-0.159	0.444*	0.118	0.450*	0.508*	0.531*

注:“*”表示在0.05水平(双侧)上显著相关;“▲”表示在0.01水平(双侧)上显著相关。

2.4 间隙水及沉积物中磷的赋存形态十年前后 垂向分布的时空对比

结合本团队沱江流域简阳沉积物 2007 年磷赋存形态的研究结果^[17], 十年前后间隙水及沉积物中磷赋存形态及各参数的垂向分布对比如图 3 所示,

各磷形态和总挥发性有机物 (TVOCs)、含水率等变化值间的相关系数见表 2。

2.4.1 间隙水及沉积物中十年前后磷形态变化量 间的相关性分析

由表 2 可见, 间隙水中可溶性非活性磷 (SUP)

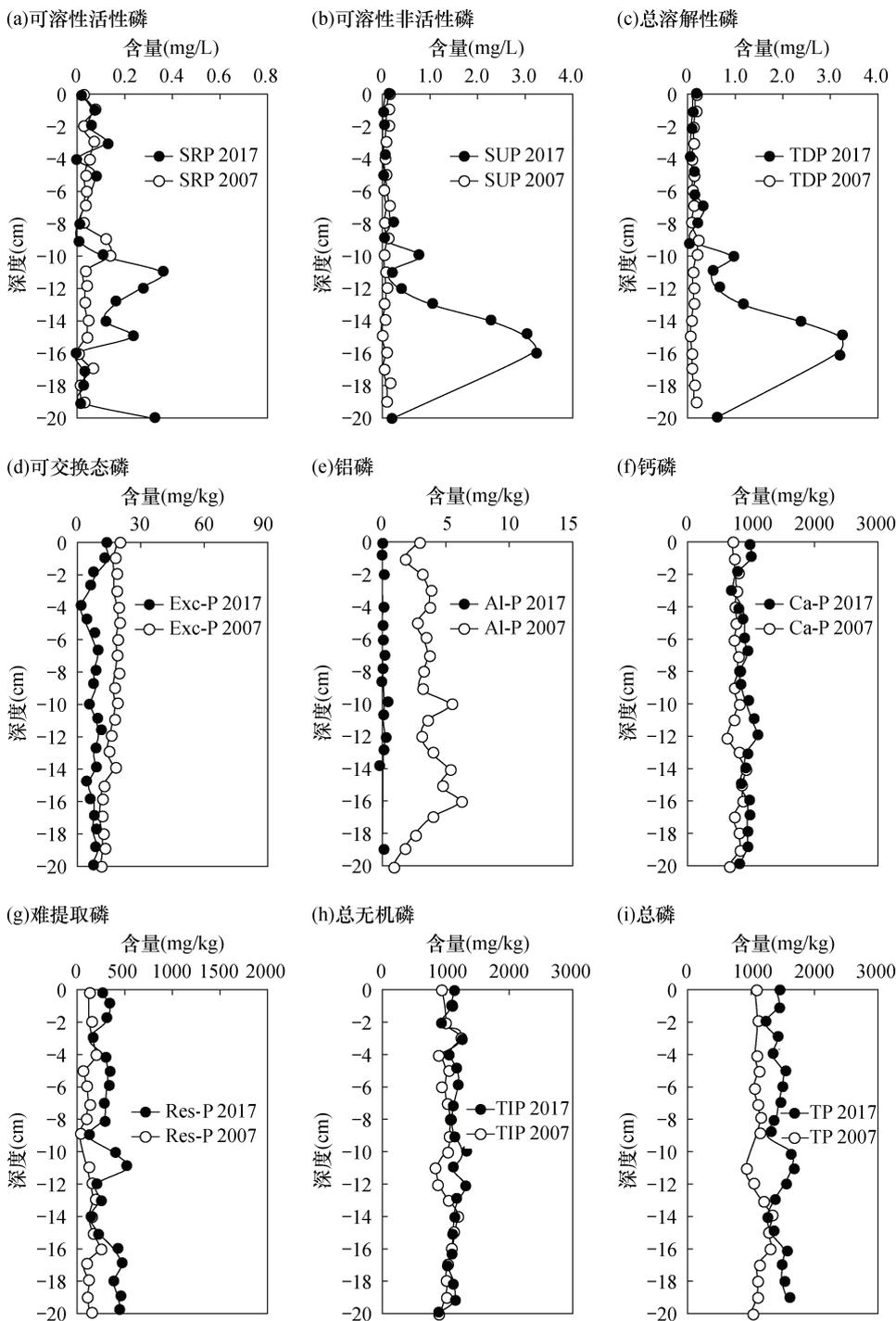


图 3 简阳段间隙水和沉积物中各磷形态在 2007 年和 2017 年的垂向分布对比

Fig. 3 Comparison of the vertical distributions of phosphorus species in the years of 2007 and 2017 in the interstitial water and sediments of Jianyang section, Tuojiang River

表2 简阳段沉积物和间隙水中十年前后各形态磷、TVOCs 以及含水率等变化值间的相关系数

Table 2 Correlation coefficient (r) among the difference of phosphorus species and TVOCs, moisture content before and after ten years both in sediments and porewaters in Jianyang section, Tuojiang River

指标	Δ SRP	Δ SUP	Δ TDP	Δ Exc-P	Δ Al-P	Δ Ca-P	Δ Res-P	Δ TIP	Δ TP	Δ TVS
Δ SRP	1									
Δ SUP	0.192	1								
Δ TDP	0.288	0.995 [▲]	1							
Δ Exc-P	0.084	0.337	0.374	1						
Δ Al-P	-0.096	-0.781 [▲]	-0.744 [▲]	0.459	1					
Δ Ca-P	0.301	-0.456	-0.407	0.317	0.334	1				
Δ Res-P	0.078	-0.365	-0.353	0.290	0.477	0.240	1			
Δ TIP	0.390	-0.404	-0.377	-0.219	0.043	0.699 [▲]	0.056	1		
Δ TP	0.357	-0.545	-0.510	0.084	0.541	0.766 [▲]	0.691 [▲]	0.760 [▲]	1	
Δ TVOCs	0.099	0.068	0.103	0.151	0.093	0.178	0.380	0.449	0.510 [*]	1
Δ 含水率	0.202	-0.495	-0.472	-0.203	0.422	0.559 [▲]	0.347	0.635 [▲]	0.761 [▲]	0.233

注:“*”表示在0.05水平(双侧)上显著相关;“▲”表示在0.01水平(双侧)上显著相关。

的变化值 Δ SUP₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎, 总溶解性磷(TDP)的变化值 Δ TDP₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎ 与沉积物中铝磷的变化值 Δ Al-P₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎ 均呈现出显著负相关关系($r = -0.781, -0.744; P < 0.01$), 随着时间的推移, 简阳段间隙水中 SUP、TDP 的浓度增加与 Al-P 的释放密切相关。已有研究表明^[24,37], 磷的释放速率会受 pH 的影响, 在 pH 为中性条件下磷的释放速率最小。在酸性和碱性条件下, 均有助于沉积物中磷的释放, 且碱性条件下会促进 Fe/Al-P 的释放, 酸性条件下促进 Ca-P 的释放。简阳段间隙水体呈现的弱碱性有助于沉积物中 Al-P 的释放。

钙磷变化值 Δ Ca-P₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎ 与总无机磷变化值 Δ TIP₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎、总磷变化值 Δ TP₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎ 均呈现明显正相关关系($r = 0.699, 0.766; P < 0.01$), 可见沉积物中 Ca-P 随时间推移的变化量在很大程度上影响着 TIP 和 TP 的含量变化及其垂向分布特征。

含水率的变化值 Δ 含水率₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎ 与钙磷变化值 Δ Ca-P₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎、总无机磷变化值 Δ TIP₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎、总磷变化值 Δ TP₍₂₀₁₇₋₂₀₀₇₎ 均呈现显著正相关关系($r = 0.559, 0.635, 0.761; P < 0.01$)。河水的丰枯期、河水的流速、沉积物组分以及沉积物粒度的改变等影响含水率的因素, 对沉积物中 Ca-P、TIP、TP 的含量分布也至关重要^[38]。

2.4.2 间隙水及沉积物中十年前后磷形态垂向分布的时空对比

对比沱江流域简阳段 2007 年和 2017 年间隙水以及沉积物中各磷形态的含量(图 3)可见, 随着时间的推移, 沉积物中总磷(TP)以及总无机磷(TIP)的含量增大, 总溶解性磷(TDP)的含量虽然在沉积

物表层变化不大, 但在 -10cm 以下是明显增大的, 说明沱江流域简阳段在此期间仍然存在磷的外源污染。沉积物中可交换态磷(Exc-P)和铝磷(Al-P)的含量总体减小, 而钙磷(Ca-P)和难提取磷(Res-P)总体增加, 说明沱江流域简阳段外源磷的输入通过间隙水这一介质的传递作用最终以稳定的 Ca-P 或 Res-P 的形式存在于沉积物中。从沉积物间隙水表层可溶性活性磷(SRP)变化不大可知, 虽然存在外源污染, 但其对河流的富营养化并没有产生较大的影响。

值得一提的是, 对 Exc-P 与间隙水中 pH 的正相关关系分析得到, Al-P 向 Exc-P 的转化行为本应使 Exc-P 增加, 而实际上随着时间的推移 Exc-P 总体是减小的, 说明还存在着 Exc-P 向其他磷形态转化的趋势, 但沉积物中 Exc-P 与间隙水中 SRP 并没有表现出显著相关性, 而与沉积物中的 Ca-P 表现出显著正相关($r = 0.505, P < 0.05$), 再一次证实了无论从外源输入的磷还是内源释放的磷, 最终均主要以 Ca-P 的形式存在于沉积物中。

3 结论

本文系统研究了沱江流域简阳段间隙水及沉积物中磷的不同赋存形态垂向分布特征, 并对比了十年前后磷赋存形态的变化。研究表明: 间隙水中可溶性活性磷(SRP)的垂向分布行为与沉积物中铁和磷的耦合作用以及磷细菌对可溶性非活性磷(SUP)的分解作用有关。间隙水中较高含量的溶解性有机碳(DOC)可导致较低含量的可溶性活性磷(SRP), 有效降低生物可利用磷的含量, 降低水体的

富营养化水平。河流沉积环境的酸碱度的变化对沉积物和间隙水中磷形态的相互转化有重要影响。碱性水体会促使铝磷(Al-P)向可交换态磷(Exc-P)的转化。沉积物中总挥发性有机物(TVOCs)含量越高,沉积物中总磷(TP)含量越高。对比2007年和2017年间隙水以及沉积物中磷形态的含量变化发现:沱江流域简阳段不仅存在着内源Exc-P和Al-P的释放,还存在着外源磷的污染。且无论以外源输入还是内源释放至水体中的磷酸盐最终均以稳定的钙磷(Ca-P)以及难提取磷(Res-P)的形态存在于沉积物中,使得间隙水中生物可直接利用的磷含量总体变化不大。这说明沉积物-水体系对输入(或释放)至水体中的磷酸盐存在自净的过程。

应将沉积环境的酸碱度维持为弱碱性,控制钙磷作为沱江流域简阳段沉积物中主要存在形态的释放,从而有效控制作为浮游植物最适生长氮磷比中磷的含量,抑制河流富营养化。本研究成果对预测富营养化的发生、治理环境污染以及维护生态平衡具有重要意义。

4 参考文献

- [1] Feng W Y, Wu F C, He Z Q, et al. Simulated bioavailability of phosphorus from aquatic macrophytes and phytoplankton by aqueous suspension and incubation with alkaline phosphatase [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616-617: 1431-1439.
- [2] Li Y, Wang H Z, Liang X M, et al. Total phytoplankton abundance is determined by phosphorus input: Evidence from an 18-month fertilization experiment in four subtropical ponds [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2017, 74(9): 1454-1461.
- [3] Zhang W Q, Jin X, Liu D, et al. Temporal and spatial variation of nitrogen and phosphorus and eutrophication assessment for a typical arid river—Fuyang River in Northern China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55: 41-48.
- [4] Meinikmann K, Hupfer M, Lewandowski J. Phosphorus in groundwater discharge—A potential source for lake eutrophication [J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 524: 214-226.
- [5] 袁建, 王亚平, 许春雪. 湖泊沉积物中磷形态标准物质研制 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(6): 857-862.
Yuan J, Wang Y P, Xu C X. Preparation of phosphorus speciation reference materials from lake sediments [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 857-862.
- [6] 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.
Wu Y, Deng T L, Xu Q, et al. Research progress on speciation analysis of phosphorus in aquatic environment [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(5): 557-564.
- [7] 秦丽欢, 曾庆慧, 李叙勇, 等. 密云水库沉积物磷形态分布特征 [J]. *生态学杂志*, 2017, 36(3): 774-781.
Qin L H, Zeng Q H, Li X Y, et al. The distribution characteristics of P forms in Miyun Reservoir sediments [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2017, 36(3): 774-781.
- [8] Zhao S N, Shi X H, Li C Y, et al. Diffusion flux of phosphorus nutrients at the sediment-water interface of the Ulansuhai Lake in Northern China [J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(6): 1455-1465.
- [9] Wang C Y, Zhang Y, Li H L, et al. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment [J]. *Limnology*, 2013, 14(2): 147-157.
- [10] 贾滨洋, 张伟, 张峰瑜. 严重污染事故后河流的生态恢复——以沱江为例 [J]. *环境科学导刊*, 2008, 27(5): 35-40.
Jia B Y, Zhang W, Zhang F Y. Ecological restoration of river after serious pollution accident by Tuo River as case study [J]. *Environmental Science Survey*, 2008, 27(5): 35-40.
- [11] 杜明, 柳强, 罗彬, 等. 岷江、沱江流域水环境质量现状评价及分析 [J]. *四川环境*, 2016, 35(5): 20-25.
Du M, Liu Q, Luo B, et al. Evaluation and analysis of present water environment quality of Minjiang & Tuojiang River basins [J]. *Sichuan Environment*, 2016, 35(5): 20-25.
- [12] 张蓉. 沱江流域沉积物-水界面氮的赋存形态及环境地球化学研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
Zhang R. *Environmental Geochemistry of Nitrogen Species at the Sediment-Water Interface in Water of Tuojiang River* [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.
- [13] Xu Q, Yu X P, Guo Y F, et al. Seasonal variations of phosphorus species in the Tuohe River, China. Part I. Sediments [J]. *Journal of Oceanology and Limnology*, 2018, 36(6): 1950-1961.
- [14] 李佳宣, 施泽明, 郑林, 等. 沱江流域水系沉积物重金属的潜在生态风险评价 [J]. *地球与环境*, 2010, 38(4): 481-487.
Li J X, Shi Z M, Zheng L, et al. Evaluation on potential ecological risk of heavy metals pollution in sediments from Tuojiang drainage [J]. *Earth and Environment*,

- 2010,38(4):481-487.
- [15] 陶敏,谢碧文,齐泽民,等. 沱江浮游植物群落特征及水质评价[J]. 海洋与湖沼,2016,47(4):854-861.
Tao M, Xie B W, Qi Z M, et al. Phytoplankton community structure and water quality assessment in Tuojiang River[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2016,47(4):854-861.
- [16] 陶敏,王永明,谢碧文,等. 沱江浮游生物群落时空分布及相关环境因子分析[J]. 水生生物学报,2016,40(2):301-312.
Tao M, Wang Y M, Xie B W, et al. Spatio-temporal distribution of plankton and driving environmental factors in the Tuojiang River[J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2016,40(2):301-312.
- [17] Zirino A, Elwany H, Facca C, et al. Nitrogen to phosphorus ratio in the Venice (Italy) Lagoon (2001-2010) and its relation to macroalgae [J]. *Marine Chemistry*, 2016,180:33-41.
- [18] 杨华,江辉煌,万晔,等. 灌河口北部海域氮磷营养盐分布及富营养化评价[J]. 海洋湖沼通报,2015(1):155-161.
Yang H, Jiang H H, Wan Y, et al. Study on the characteristics of nutrients and eutrophication assessment of the north waters near Guanhe Estuary [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2015(1):155-161.
- [19] 刘霞,徐青,史森森,等. 沱江流域沉积物中氮赋存状态及其垂向分布特征[J]. 岩矿测试,2018,37(3):320-326.
Liu X, Xu Q, Shi M S, et al. Nitrogen species and vertical distribution characteristics in the sediment of the Tuo River [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018,37(3):320-326.
- [20] 徐青. 沱江流域沉积物-水界面磷的赋存形态及环境地球化学研究[D]. 成都:成都理工大学,2008.
Xu Q. *Environmental Geochemistry of Phosphorus Species at the Sediment-Water Interface of Tuojiang River* [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.
- [21] Neal C, Neal M, Wickham H. Phosphate measurement in natural waters: Two examples of analytical problems associated with silica interference using phosphomolybdic acid methodologies[J]. *Science of the Total Environment*, 2000,251-252:211-222.
- [22] Aydin I, Temel Z, Gunduz B, et al. Comparative determination of phosphorus fractions in coastal surface sediment (NE Mediterranean Sea) by ICP-OES and UV/Vis spectrometry[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2018,39(5):193-197.
- [23] 闫兴成,王明玥,许晓光,等. 富营养化湖泊沉积物有机质矿化过程中碳、氮、磷的迁移特征[J]. 湖泊科学,2018,30(2):306-313.
Yan X C, Wang M Y, Xu X G, et al. Migration of carbon, nitrogen and phosphorus during organic matter mineralization in eutrophic lake sediments[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018,30(2):306-313.
- [24] Wang Y M, Li K F, Liang R F, et al. Distribution and release characteristics of phosphorus in a reservoir in Southwest China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019,16:1-12.
- [25] 潘延安,雷沛,张洪,等. 重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算[J]. 环境科学,2014,35(5):1727-1734.
Pan Y A, Lei P, Zhang H, et al. Distribution of nitrogen and phosphorus in the sediments and estimation nutrients fluxes in Longjinghu Lake, Chongqing City, during the impoundment period[J]. *Environmental Science*, 2014,35(5):1727-1734.
- [26] 龚梦丹,金增锋,王燕,等. 长江中下游典型浅水湖泊沉积物-水界面磷和铁的耦合关系[J]. 湖泊科学,2017,29(5):1103-1111.
Gong M D, Jin Z F, Wang Y, et al. Coupling between iron and phosphorus in sediments of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River using diffusive gradients in thin films (DGT) [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017,29(5):1103-1111.
- [27] Cao X Y, Song C L, Zhou Y Y. Limitations of using extracellular alkaline phosphatase activities as a general indicator for describing P deficiency of phytoplankton in Chinese shallow lakes [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2010,22(1):33-41.
- [28] 周纯,宋春雷,曹秀云,等. 太湖不同解有机磷菌株胞外碱性磷酸酶活性对蓝藻碎屑的响应[J]. 水生生物学报,2012,36(1):119-125.
Zhou C, Song C L, Cao X Y, et al. Responses of extracellular alkaline phosphatase activity in different organic phosphorus mineralizing bacteria strains isolated from Lake Taihu to the cyanobacterium detritus[J]. *Acta Hydrobiologica Sinica*, 2012,36(1):119-125.
- [29] 宋炜,袁丽娜,肖琳,等. 太湖沉积物中解磷细菌分布及其与碱性磷酸酶活性的关系[J]. 环境科学,2007,28(10):2355-2360.
Song W, Yuan L N, Xiao L, et al. Alkaline phosphatase activity and the distribution of phosphate solubilizing bacteria and the relationship between them in sediments of Lake Taihu

- [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(10): 2355 – 2360.
- [30] Subhajit D, Tapan K J, Tarun K D. Vertical profile of phosphatase activity in the Sundarban Mangrove Forest, north east coast of bay of Bengal, India [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 31: 716 – 725.
- [31] Alperin M J, Albert D B, Martens C S. Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic – rich coastal sediment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (22): 4909 – 4930.
- [32] 倪建宇, Maggiulli M. 赤道东北太平洋沉积物间隙水中溶解有机碳的分布特征 [J]. *海洋学报*, 2007, 29(1): 155 – 160.
- Ni J Y, Maggiulli M. Dissolved organic carbon in sediments from the equatorial Northeastern Pacific [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2007, 29(1): 155 – 160.
- [33] 陈晶, 张毅敏, 杨飞, 等. 基于核磁共振技术的涪湖沉积物有机磷垂直分布特征 [J]. *生态与农村环境学报*, 2018, 34(9): 850 – 856.
- Chen J, Zhang Y M, Yang F, et al. Characteristics of vertical distribution of organic phosphorus by ^{31}P – NMR technique from different sources of core sediments in Gehu Lake [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2018, 34(9): 850 – 856.
- [34] 陈海龙, 袁旭音, 王欢, 等. 苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 [J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 464 – 470.
- Chen H L, Yuan X Y, Wang H, et al. Distributions of phosphorus fraction in suspended sediments and surface sediments of Tiaoxi mainstreams and cause analysis [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(2): 464 – 470.
- [35] Zhang W, Jin X, Meng X, et al. Phosphorus transformations at the sediment – water interface in shallow freshwater ecosystems caused by decomposition of plant debris [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 328 – 334.
- [36] Guo S K, Xiao S B. Distribution characteristics of phosphorus in sediments of Dianchi [J]. *Journal of Environmental Science and Engineering A*, 2018 (7): 225 – 227.
- [37] Wu Y, Wen Y, Zhou J, et al. Phosphorus release from lake sediments: Effects of pH, temperature and dissolved oxygen [J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2014, 18(1): 323 – 329.
- [38] 常琛朝, 程东会, 钱康. 渭河咸阳段非饱和层状沉积物中水分分布特征 [J]. *中国水土保持科学*, 2017, 15(4): 104 – 110.
- Chang C C, Cheng D H, Qian K. Water content distribution of unsaturated layered sediments of Weihe River in Xianyang section [J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2017, 15(4): 104 – 110.

Vertical Distribution of Phosphorus Species at the Sediment – Water Interface of the Tuojiang River and Its Spatial and Temporal Characteristics

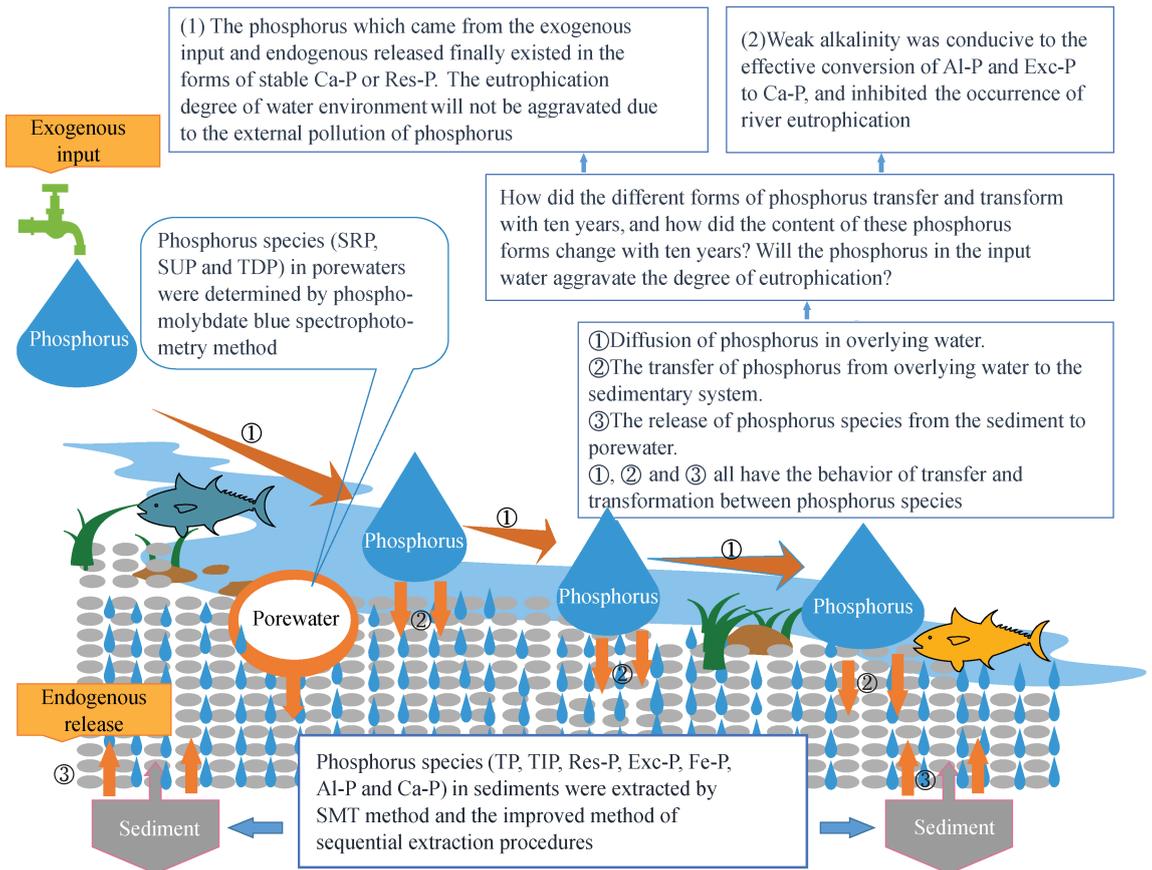
XU Qing^{1,2}, LIU Xia¹, YU Xiao-ping¹, GUO Ya-fei¹, DENG Tian-long^{1*}

(1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. School of Architecture and Civil Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The SRP, SUP and TDP in porewaters were determined by phosphomolybdate blue spectrophotometry.
- (2) The different phosphorus species in sediments were extracted by SMT method and the improved method of sequential extraction procedures.
- (3) Phosphorus which came from the exogenous input and endogenous released in Jianyang section of Tuojiang River finally existed in the forms of stable Ca-P or Res-P.
- (4) Weak alkalinity was conducive to the effective conversion of Al-P and Exc-P to Ca-P, and inhibited the river eutrophication.



ABSTRACT

BACKGROUND: The eutrophication level in water is related to the phosphorus species in porewater and sediment closely. At present, as the one of the eutrophic elements, the vertical distribution characteristics of phosphorus species, the transfer and transformation behavior among phosphorus species and its influencing factors have made clear research progress.

OBJECTIVES: In order to further reveal the temporal and spatial characteristics of the transfer and transformation of different forms of phosphorus in porewaters and sediments, and assess the ecological restoration in the area by analyzing the soluble reactive phosphorus (SRP), soluble unreactive phosphorus (SUP) and total dissolved phosphorus (TDP) in porewaters, and by analyzing total inorganic phosphorus (TIP), total phosphorus (TP), residual phosphorus (Res - P), exchangeable phosphorus (Exc - P), Fe - bound phosphorus (Fe - P), Al - bound phosphorus (Al - P) and Ca - bound phosphorus (Ca - P) in sediments in Jianyang section of Tuojiang River. And the results were compared with the records of phosphorus species in the same place ten years ago to discuss the change trend and influencing factors of phosphorus occurrence.

METHODS: SRP, SUP and TDP in porewaters were determined by phosphomolybdate blue spectrophotometry. TIP, TP, Res - P, Exc - P, Fe - P, Al - P and Ca - P in sediments were extracted by SMT method and the improved sequential extraction method. The concentration of the phosphorus species were determined by phosphomolybdate blue spectrophotometry.

RESULTS: The content of SRP, SUP and TDP in porewaters ranged from 0.004 to 0.36mg/L, 0.080 to 3.19mg/L and 0.056 to 3.28mg/L, respectively. The content of TP, TIP, Res - P, Exc - P, Al - P and Ca - P in sediment ranged from 1235.40 to 1646.94mg/kg, 860.00 to 1318.59mg/kg, 130.31 to 537.13mg/kg, 1.35 to 14.10mg/kg, 0.007 to 0.12mg/kg and 743.13 to 1109.91mg/kg, respectively. However, Fe - P in the sediment samples were not detected. Compared with the results of phosphorus species in sediment - water system ten years ago, it was found that although the content of SRP, SUP and TDP in porewaters were not significantly changed above -10cm, but they increased below -10cm due to the influence of exogenous phosphorus input, which also led to the increase of TP and TIP in sediments. The weak alkaline environment resulted in the release of Al - P, and the decrease of Exc - P was related to its transformation into stable forms of Ca - P or Res - P.

CONCLUSIONS: The sediment in Jianyang section of Tuojiang River presents the comprehensive pollution of exogenous input and endogenous release. Generally speaking, because most of the input phosphorus exist in the forms of stable Ca - P and Res - P in sediments finally, the part of phosphorus which can be directly used by organisms in the sediment - water interface has little changed. So the eutrophication degree in this area has not increased with the change of time and space. To maintain the weak alkalinity of the sedimentary environment is conducive to the effective conversion of Al - P and Exc - P to Ca - P, and to inhibit the river eutrophication.

KEY WORDS: Tuojiang River; interstitial water; sediment; phosphorus species; vertical distribution; temporal and spatial characteristics; sequential extraction method; phosphomolybdate blue spectrophotometry