DOI: 10.7524/j. issn. 0254-6108. 2013. 12. 013

## 农业流域中不同类型水塘沉积物磷素状态及其环境意义\*

刘 洋1 付 强1\*\* 陆海明2 尹澄清3 王为东3 单保庆3 毛战坡4

(1. 盐城工学院环境科学与工程学院,江苏省环境保护海涂生态与污染控制重点实验室,盐城,224051;

2. 南京水利科学研究院水文水资源研究所,南京,210098;

3. 中国科学院生态环境研究中心,环境水质学国家重点实验室,北京,100085; 4. 中国水利水电科学研究院,北京,100044)

摘 要 通过对安徽巢湖六叉河小流域的多水塘系统进行采样和分析 测定了流域中不同类型水塘沉积物磷 素赋存形态与分布特征,并对其环境意义进行了探讨.研究表明,水塘周边土地利用对沉积物磷含量具有重要 影响,水塘沉积物全磷(TP)含量在286.3—651.3 mg·kg<sup>-1</sup>之间 村塘 TP含量显著高于其他类型水塘,基本表 现为村塘>河塘>山塘 ≈ 旱塘 ≈ 田塘;在 TP中, 获铝结合态磷(Fe/Al-P<sub>i</sub>)和惰性磷(Residual P<sub>o</sub>)占主要地 位(Fe/Al-P<sub>i</sub> 44.28%; Residual P<sub>o</sub> 37.74%),钙镁结合态磷(Ca/Mg-P<sub>i</sub>)和活性有机磷(Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>)比例 相对较小(Ca/Mg-P<sub>i</sub> ,8.50%; Hu/Fu acids-P<sub>o</sub> 9.37%),易解吸磷(Exch-P<sub>i</sub>)所占比例最小,各水塘均不到 0.20%; TP中的活性组分如 Exch-P<sub>i</sub>、Fe/Al-P<sub>i</sub>、Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>以及有效磷(Olsen P)、草酸浸提态磷(Ox-P<sub>i</sub>)等 同 TP 均具有显著的正相关性(P < 0.01),其他组分如 Ca/Mg-P<sub>i</sub>和 Residual P<sub>o</sub>与 TP 相关性不显著,水塘沉积 物活性磷组分主要受控于外源输入,在水塘沉积物富磷化的同时,沉积物磷素的流失风险和潜在的生物可利 用性均显著提高,因此在多水塘系统中,对水塘尤其是村塘的及时挖掘和疏浚是非常重要的. 关键词 水塘,沉积物,磷形态,多水塘系统,富营养化.

我国南方的湖泊正遭受着严重的富营养化,来自农业流域的非点源磷污染是其重要原因之一.研究显示,农业非点源磷污染负荷目前已超过总污染负荷的50%<sup>[1-2]</sup>.控制农业流域的暴雨径流磷输出是控制湖泊富营养化的关键<sup>[3]</sup>.多水塘系统是我国南方特有的农业生态景观,也是一种特殊的湿地类型,在我国已有几千年的历史.许多水塘分布在农业流域中,拦截雨水进行灌溉<sup>[4-5]</sup>.近些年的研究表明,多水塘系统也是控制农业非点源磷污染的一种重要方法<sup>[3-7]</sup>.长期施用磷肥使得土壤磷素不断累积,这种累积通过暴雨径流进入水塘中,通过沉降、吸附等作用被固定在水塘沉积物中,在降低磷输出负荷同时,引起了水塘沉积物磷素的改变<sup>[8-9]</sup>.

作为多水塘系统控制磷行为的关键介质,沉积物磷素的变化对于水塘磷的持留和输出具有决定性 影响<sup>[8-9]</sup>. 沉积物不但可以吸附水体中的磷,而且高的沉积态磷也是上覆水体中磷的潜在来源之一,沉 积物中少量的磷释放就可能导致上层水体中溶解磷酸盐的巨大增加<sup>[10]</sup>. 研究显示,沉积物磷素状态决 定了其界面交换能力和生物可利用性<sup>[11-2]</sup>不同赋存状态磷的含量也反映了沉积物磷污染程度及其释 放潜力<sup>[13-15]</sup>,分析流域中湿地、水塘等持留体沉积物的磷素状态、分布特征及生物有效性对于研究磷在 水-沉积物界面的迁移转化、在源-湿地-受纳水体之间的流动和归趋以及降低湖泊富营养化方面具有重 要意义. 目前对于不同类型湿地沉积物磷赋存形态已进行了大量研究<sup>[16-18]</sup>,但对我国南方农业流域中 多水塘系统沉积物磷素水平、赋存形态等研究尚未开展.

本研究选择安徽巢湖流域典型的多水塘系统,分析了不同类型水塘沉积物的磷素状态,并对其环境 意义进行了探讨,以期为进一步研究多水塘系统磷控制机制提供科学依据.

## 1 材料与方法

1.1 研究区域

实验地点选择在安徽省巢湖六叉河小流域. 巢湖是我国五大淡水湖之一 近年来呈现严重的富营养

\* 国家自然科学基金项目(41301551);江苏省自然科学基金项目(BK20130426);盐城工学院人才引进项目(2012020;2012021);江苏 省环境保护海涂生态与污染控制重点实验室开放项目(KLCW201202)资助.

\*\*通讯联系人, E-mail: fuqiangaaa1@126.com

<sup>2013</sup> 年 8 月 17 日收稿.

化状态<sup>[3,19]</sup>. 六叉河小流域位于巢湖北岸,流域面积约为6.9 km<sup>2</sup>,是江淮丘陵地区典型的农业流域,流 域中分布着典型的多水塘系统. 土地利用类型主要有5种:水田(45.2%)、旱地(25.7%)、林地 (15.7%)、村庄(7.2%)、水塘(6.2%). 流域中分布着193个水塘,平均水深1.5 m,水面面积从0.01 ha 至1 ha 不等. 这些水塘能够接收周围土地利用的暴雨径流和农田排水.

根据水塘位置和周围土地利用,水塘可分为5种类型:村塘(位于村庄中,主要接收村庄来水);山 塘(位于山脚下,主要接收山间林地来水);旱塘(位于旱地之间,主要接收旱地来水);田塘(位于水田之 间,主要接收水田来水);河塘(与六叉河河道相通,主要接收上游水塘、周边水田及河流来水).本研究 选择流域中一个典型塘链结构<sup>[9]</sup>的4个田塘、2个村塘、1个旱塘、1个山塘和1个河塘进行研究.

#### 1.2 样品采集

每个水塘设置2—4个断面.每个断面利用自制 PVC 采样器(直径10 cm,长60 cm)随机采集3个平 行沉积物样柱(0—12 cm) 柱状样立即空气干燥并混匀.样品研磨并过100目筛后装入塑料袋中密封, 放于暗室中保存至化学分析.

#### 1.3 分析方法

全磷(TP)采用  $H_2SO_4$ -HClO<sub>4</sub>消煮法测定<sup>[20]</sup>. 草酸浸提态磷(Ox-P<sub>i</sub>)采用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>  $H_2C_2O_4$  + 0.175 mol·L<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液浸提测定(水土比 50:1 振荡4 h 过滤测定 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)<sup>[21]</sup>. 有效磷(Olsen P) 采用 Mehlich 1 法测定(浸提液 0.05 mol·L<sup>-1</sup> HCl + 0.0125 mol·L<sup>-1</sup>  $H_2SO_4$ ,水土比 5:1 振荡 5 min 过滤测定 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)<sup>[20]</sup>.

参考文献 [17,20-26]中的逐级浸提方法,并结合水塘沉积物特点,采用 KCl-NaOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>逐级浸提 方法将水塘沉积物磷分为:易解吸磷(Exch-P<sub>i</sub>),铁铝结合态磷(Fe/Al-P<sub>i</sub>),活性有机磷(Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>),钙镁结合态磷(Ca/Mg-P<sub>i</sub>)和惰性磷(Residual P<sub>o</sub>).称取 0.5 g 沉积物样品于离心管,逐级加入 25 mL浸提液分次连续提取(表 1).提取过程中总磷采用过硫酸钾消解法,磷酸盐采用钼蓝比色法 测定<sup>[27]</sup>.

	Thosphorus nactions in point setuments and the extraction methods
磷形态分级	逐级浸提方法
<b>易解吸磷</b> ( Exch-P <sub>i</sub> )	$1 \mod L^{-1}$ KCl 溶液振荡提取 $1 \ln$ 离心分离 测定上清液磷酸根浓度
铁铝结合态磷( Fe/Al-P <sub>i</sub> )	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液振荡提取 $17 \text{ h}$ 离心分离 测定上清液磷酸根浓度
活性有机磷( Hu/Fu acids-P <sub>o</sub> )	经 $0.1  ext{ mol} \cdot L^{-1}  ext{ NaOH}$ 溶液提取后获得的上清液 测定总磷 ,由总磷减去磷酸根浓度获得
钙镁结合态磷( Ca/Mg-P <sub>i</sub> )	$0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2 \text{SO}_4$ 溶液振荡提取 $1 \text{ h}$ 离心分离 测定上清液磷酸根浓度
惰性磷( Residual P <sub>o</sub> )	由 TP 减去 Exch-P <sub>i</sub> 、Fe/Al-P <sub>i</sub> 、Hu/Fu acids-P <sub>o</sub> 和 Ca/Mg-P <sub>i</sub> 获得

表1 水塘沉积物磷形态分级与逐级浸提方法

### 1.4 统计方法

采用 Origin 7.5 软件对数据进行整理 结果表示为平均值 ± 标准误差( $\bar{x}$  ± se). SAS. JMP. v7.0 软件进行多重比较和相关性分析 ,显著性水平  $\alpha$  = 0.05.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 水塘沉积物磷含量

不同类型水塘沉积物磷含量如表 2 所示. 水塘沉积物 TP 含量在 286.3—651.3 mg•kg<sup>-1</sup>之间,与其他类型湿地<sup>[17 25 28-30]</sup>相比,水塘沉积物 TP 含量处于相对较低水平.不同类型水塘之间 TP 表现为村塘 > 河塘 > 山塘 ~ 旱塘 ~ 田塘,村塘 TP 含量显著高于其他类型水塘.

Olsen P 通常指植物易吸收态磷,主要来自土壤肥料,其含量是土壤供磷能力的一项指标,可以反映 土壤磷的有效性.由表2可见,水塘沉积物 Olsen P 含量在1.9—15.2 mg·kg<sup>-1</sup>之间,根据土壤有效磷分 级标准<sup>[20]</sup>,水塘沉积物 Olsen P 处于较低水平.与 TP 类似,村塘 Olsen P 含量显著高于其他类型水塘,不 同类型水塘之间则表现为村塘 > 山塘 > 田塘≈旱塘≈河塘.  $Ox - P_i$ 代表了同无定形态和弱晶型态 Fe/Al 结合的磷<sup>[31]</sup>,主要受到外源磷输入的影响,能够反映周 边污染程度<sup>[15,32]</sup>. 由表 2 可见,水塘沉积物  $Ox - P_i$ 含量在 131.1—502.2 mg·kg<sup>-1</sup>之间,与 TP 类似,不同 类型水塘之间  $Ox - P_i$ 表现为村塘 > 河塘 > 山塘  $\approx$  旱塘  $\approx$  田塘 村塘  $Ox - P_i$ 含量显著高于其他类型水塘. 5 种水塘中,  $Ox - P_i$ 占 TP 比例在 45%—77% 之间,同样表现为村塘 > 河塘 > 山塘  $\approx$  旱塘  $\approx$  田塘,一方 面反映了村塘污染的严重性,另一方面表明水塘沉积物中的磷可能主要是和无定形态及弱晶型态Fe/Al 相结合,即吸附或包被在 Al、Fe 的氧化物及其水合物中<sup>[8-9]</sup>.

由表 2 可以看出 村塘沉积物 TP 和 Olsen P 含量明显高于其他类型水塘. 已有研究表明,由于村庄 堆肥、禽畜养殖及生活垃圾等 村庄产生的暴雨径流中,总磷和溶解磷浓度明显高于从其他土地利用中 产生的暴雨径流总磷浓度<sup>[6-7]</sup>,高磷含量的土壤颗粒在水塘中累积,并进一步吸附径流中高浓度的溶解 态磷酸盐,使得村塘沉积物 TP 和 Olsen P 含量高于其他类型水塘. 高的磷含量增加了磷素的流失风险, 降低了吸附容量,已有研究表明,村塘沉积物中的磷已接近饱和度阈值<sup>[8]</sup>. 因此对村塘的及时清淤非常 重要.

本研究中山塘沉积物 TP 和 Olsen P 含量略高于旱塘和田塘,这主要是由于人为干扰的影响. 近年 来,在六叉河流域,山塘基本都成为鱼塘,农民不定期向山塘中施加饵料和肥料,使得山塘沉积物 TP 和 Olsen P 含量升高. 值得注意的是河塘的 Olsen P 含量明显低于其他类型水塘,这可能是由于存在多水塘 系统的流域中,暴雨径流经过水塘-沟渠系统的持留、转化和同化,进入河塘的磷的有效性已经大大降 低<sup>[9]</sup> 进而使得进入巢湖等受纳水体的磷的有效性也大大降低,这对于降低受纳水体磷的有效负荷,减 轻富营养化具有重要意义.

				I I	1	1 ( 0 0 /		
水塘 类型								
	<sup>次站</sup> 类型	TP	Exch-P <sub>i</sub>	$Fe/Al-P_i$	Hu/Fu acids-P <sub>o</sub>	Ca/Mg-P <sub>i</sub>	Residual $P_o$	Olsen P
村塘	651.3 ± 69.3a	$0.63 \pm 0.06a$	$389.9 \pm 49.2a$	69.1 ±27.0a	$39.5 \pm 3.6 \mathrm{b}$	152.2 ± 21.3a	15.2 ±1.7a	502.2 ± 35.9a
河塘	$374.7\pm2.6\mathrm{b}$	$0.55\pm0.06a$	$115.6 \pm 2.9 \mathrm{bc}$	$16.5\pm2.4\mathrm{b}$	70.1 ±9.2a	171.6 ±7.9a	$1.9\pm0.6\mathrm{c}$	$268.4 \pm 14.5\mathrm{b}$
山塘	$315.6\pm5.0\mathrm{c}$	$0.37\pm0.05\mathrm{b}$	$150.1\pm11.6\mathrm{b}$	$37.5 \pm 10.2 \mathrm{ab}$	$35.7 \pm 4.7 \mathrm{b}$	$91.9 \pm 18.5 \mathrm{b}$	$6.6\pm0.8\mathrm{b}$	$145.2\pm9.8\mathrm{c}$
旱塘	$286.3\pm19.3\mathrm{c}$	$0.28\pm0.04\mathrm{b}$	$97.9 \pm 4.9 \mathrm{bc}$	$30.6\pm5.3\mathrm{b}$	$9.1 \pm 1.0 \mathrm{c}$	$148.4 \pm 12.5a$	$2.8\pm0.2\mathrm{c}$	$138.9\pm7.9\mathrm{c}$
田塘	$289.1\pm 6.9\mathrm{c}$	$0.34\pm0.03\mathrm{b}$	$95.1 \pm 4.9 \mathrm{c}$	$25.8\pm2.4\mathrm{b}$	$8.6\pm0.7\mathrm{c}$	159.2±6.9a	$3.5\pm0.3\mathrm{c}$	131.1 ± 10.7c

表 2 不同类型水塘沉积物磷素含量 $(mg \cdot kg^{-1})$ 

**Table 2** The contents of phosphorus in various pond types ( $mg \cdot kg^{-1}$ )

注:同列数据中相同字母表示差异不显著(P>0.05)不同字母表示差异显著(P<0.05).

#### 2.2 水塘沉积物磷的赋存形态

水塘沉积物逐级浸提磷组分含量及其分布如图 1 所示. 在水塘沉积物中Fe/Al-P<sub>i</sub>和 Residual P<sub>o</sub>占主要地位(Fe/Al-P<sub>i</sub> 44.28%; Residual P<sub>o</sub> 37.74%) ,Ca/Mg-P<sub>i</sub>和 Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>比例相对较小(Ca/Mg-P<sub>i</sub>, 8.50%; Hu/Fu acids-P<sub>o</sub> 9.37%),Exch-P<sub>i</sub>所占比例最小,仅占 TP 的 0.11% 左右(图 1).

KCl 溶液浸提的磷( Exch-P<sub>i</sub>) 一般代表了沉积物中无机磷的易解吸组分,通常 Exch-P<sub>i</sub>含量较低,但 Exch-P<sub>i</sub>由于其较强的活性而对植物生长及控制上覆水磷浓度具有重要影响<sup>[25]</sup>. 由表 2、图 1 可见, Exch-P<sub>i</sub>含量在 0.28—0.63 mg•kg<sup>-1</sup>之间,占 TP 的 0.10%—0.15% 除河塘比例略高外,其他类型水塘比例差 别不大. 已有研究表明 Exch-P<sub>i</sub>在湿地沉积物中一般为 2% 左右<sup>[25,33]</sup>. Exch-P<sub>i</sub>含量和比例很低,说明吸附 于水塘沉积物上的磷相对较稳定不易解吸.

NaOH 溶液既可以浸提出沉积物的无机磷组分也可以浸提出部分有机磷组分,其中无机磷组分一 般代表了被无定形态 Fe/Al 水合氧化物和氢氧化物结合的无机磷<sup>[25]</sup>. Fe/Al-P<sub>i</sub>易受氧化还原电位、pH 等的影响而释放到上覆水中,因此通常被认为是生物可利用的磷<sup>[15,32]</sup>. 作为沉积物中的活性磷组分, Fe/Al-P<sub>i</sub>与沉积物吸附-解吸特性密切相关,对水-沉积物界面磷的循环起到主要作用<sup>[8-9]</sup>. Fe/Al-P<sub>i</sub>的含 量主要受到外源磷输入的影响,来源主要为生活污水、农业面源、工业废水等<sup>[15,34]</sup>. 在水塘沉积物中 Fe/Al-P<sub>i</sub>含量为 95.1—389.9 mg•kg<sup>-1</sup>(表 2),约占全磷含量的 30.88%—59.86%,平均为 44.28% (图 1), Fe/Al-P<sub>i</sub>是水塘沉积物磷的主要赋存形态. 村塘沉积物 Fe/Al-P<sub>i</sub>含量相对较高,而旱塘和田塘相 对较低,含量的差异体现了人类活动对不同类型水塘的影响程度.与其他类型湿地<sup>[17-18,25,35]</sup>相比,水塘 沉积物 Fe/Al-P;含量处于较高水平.



图1 水塘沉积物磷赋存形态特征

Fig. 1 Chemical speciation of phosphorus in pond sediments

NaOH 浸提态有机磷(Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>) 代表了沉积物中具有生物活性的有机磷部分,既包括可被快速利用的有机磷(如微生物体磷) 也包括可缓慢利用的有机磷(如腐殖酸和富里酸结合的磷)<sup>[25,33]</sup>. 这部分有机磷能够直接或水解后形成生物可利用形态,是潜在的生物可用性磷源之一<sup>[25]</sup>. 在水塘沉积物中Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>含量在 16.5—69.1 mg•kg<sup>-1</sup>之间(表 2),约占 TP 的 4.41%—11.88%,平均不足 10% (图 1).

 $H_2SO_4$ 溶液浸提态无机磷代表了水塘沉积物中同 Ca、Mg 矿物稳定结合的磷<sup>[17 25]</sup>,例如羟基磷灰石 和氟磷灰石,一般很难被生物体同化利用<sup>[36]</sup>.由表 2 可见,在水塘沉积物中,Ca/Mg-P<sub>i</sub>含量相对较低,在 8.6—70.1 mg•kg<sup>-1</sup>之间(表 2),约占 TP 的 2.98%—18.71%,平均为 8.50%(图 1).与其他类型湿 地<sup>[17-18 25 35]</sup>相比,水塘沉积物 Ca/Mg-P<sub>i</sub>含量处于极低水平.

经过 KCl-NaOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>连续浸提后仍剩余的磷(Residual P<sub>0</sub>) 一般代表了沉积物中高度惰性的有机 磷和不能被酸碱提取的矿物结合态磷,这部分磷通常难以被生物所利用<sup>[17 25]</sup>. Residual P<sub>0</sub>在水塘沉积物 中占有很高的比例,占到了全磷的 23.37%—55.08%,平均为 37.74%,仅次于 Fe/Al-P<sub>i</sub>.

了解湿地沉积物磷的含量及组成对于研究湿地系统沉积物对于流域水质改善的作用至关重要<sup>[18]</sup>. 从表 2 和图 1 可以看出,在多水塘系统中,和其他无机磷相比 Fe/Al-P<sub>i</sub>占有绝对优势,这主要是由于六 叉河流域的多水塘系统位于中国南方典型的酸性高铁铝红壤和黄棕壤地区,已有研究表明,多水塘系统 所在流域水塘沉积物 pH 值一般在 4—6 之间,呈现明显酸性,活性铁含量高达 5000 mg•kg<sup>-1</sup>以上,而活 性铝含量也超过 1000 mg•kg<sup>-1[8-9]</sup>.Fe、Al 在酸性水体中易于和磷结合,形成非晶质的磷酸铁铝化合物, 进一步水解转化为晶质磷酸盐,除大量的磷被固定在无定形态的活性铁铝表面外,沉积物中的水合铁铝

2311

氧化物也能吸附上覆塘水中的溶解磷,导致水塘沉积物中铁铝结合态磷含量远大于其他无机态磷<sup>[37]</sup>. 同时,在沉积物酸性的影响下,Ca/Mg-P<sub>i</sub>的溶解性大大增加,而水塘长期渍水条件也使得 Ca/Mg-P<sub>i</sub>溶解 损失加剧,导致了水塘沉积物中 Ca/Mg-P<sub>i</sub>含量很低<sup>[35,38]</sup>.Fe/Al-P<sub>i</sub>较高而 Ca/Mg-P<sub>i</sub>较低,显示水塘磷释 放潜力(流失风险)相对较高<sup>[15]</sup>,尽管水塘能够通过强烈的吸附作用将磷固定于沉积物中<sup>[8-9]</sup>,但仍要 注意其流失风险,对水塘沉积物进行定期清淤非常必要.

#### 2.3 水塘沉积物磷组分的相关关系

水塘沉积物各磷组分的相关关系如表 3 所示. 可以看出 ,Fe/Al-P<sub>i</sub>和 Ox-P<sub>i</sub>具有极显著的正相关关系,进一步验证了 NaOH 浸提态无机磷是沉积物中同无定形态活性 Fe/Al 相结合的磷<sup>[25]</sup>.

Table 3 The inter	rdependence o	of the various	P fractions fo	r the pond see	liments as sh	own by Pears	on correlation	coefficients
	Ox-P <sub>i</sub>	Olsen P						
			Exch-P <sub>i</sub>	Fe/Al-P <sub>i</sub>	Hu/Fu acids-P <sub>o</sub>	Ca/Mg-P <sub>i</sub>	Residual $P_o$	TP
Ox-P <sub>i</sub>	1	0.77 **	0.71 **	0.93**	0.52**	0.51**	0.02	0.93**
Olsen P		1	0.56**	0.84**	0.73**	0.17	-0.06	0.82**
$\operatorname{Exch}-P_i$			1	0.52**	0.31	0.56**	0.27	0.64 **
$Fe/Al-P_i$				1	0.65 **	0.32	-0.10	0.95 **
Hu/Fu acids- $P_o$					1	0.03	0.01	0.71**
Ca/Mg-P <sub>i</sub>						1	-0.08	$0.42^{*}$
Residual $P_o$							1	0.15
TP								1

表3 水塘沉积物磷组分的相关关系

注:n = 28; \* \* P < 0.01; \* P < 0.05.

由表 3 可以看出,在主要磷组分中,TP 含量与 Fe/Al-P<sub>i</sub>的相关性最好,与 Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>含量也有 较好的相关性,两者均达到极显著水平,而与 Ca/Mg-P<sub>i</sub>的相关性相对较差,只达到显著水平,表明水塘 沉积物中 TP 含量的变化,主要来自与 Fe、Al 结合的磷,其次是与富里酸、胡敏酸结合的磷,这与前人研 究结果基本一致<sup>[32,34]</sup>. Ca/Mg-P<sub>i</sub>与 Fe/Al-P<sub>i</sub>的相关性不显著,表明两者的含量相对独立,可能是因为二 者来源不同所致<sup>[32]</sup>,而 Fe/Al-P<sub>i</sub>与 Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>具有较好的相关性,表明二者可能来源一致,均受到 外源输入的影响<sup>[15,34]</sup>.

由表 3 可见, Olsen P、Ox-P<sub>i</sub>以及磷组分 Exch-P<sub>i</sub>、Fe/Al-P<sub>i</sub>、Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>均与 TP 具有极显著正相 关关系(*P* < 0.01).这几种磷均为沉积物 TP 中的活性组分,能直接或间接(如厌氧条件下)被生物体利 用<sup>[33]</sup>. TP 和活性磷组分有如此强的相关性,表明水塘沉积物中的活性组分主要受到了全磷的控制,即 水塘沉积物活性磷组分主要受控于外源输入<sup>[39]</sup>.水塘沉积物 TP 主要来源于周围土地利用的暴雨径 流<sup>[6]</sup>,沉积物中的活性磷组分也主要来源于外源的农业土地利用.沉积物中的活性磷组分和全磷的相关 关系说明来自于周围土地利用具有生物活性的磷在很大程度上都固定在水塘中,从而减轻了下游受纳 水体的磷压力,降低了非点源磷负荷,这是多水塘系统水质净化的重要功能之一.而从另一个角度讲,在 水塘沉积物富磷化的同时,沉积物磷素的流失风险和潜在的生物可利用性也显著提高,因此在关注水塘 固磷作用的同时,也要注意其流失和潜在的生物可利用性提高所致的风险.Ca/Mg-P<sub>i</sub>和 Residual P<sub>o</sub>同 TP 相关性很低,这两类活性较弱的磷可能主要受到沉积物本身沉积特征和水塘本身生物活动的影响,而受 周围地块输入的影响较小.

将水塘沉积物 Olsen P 和其他磷组分做相关性分析 ,发现最强的相关性为 Olsen P 和 Fe/Al- $P_i$ (r = 0.84 P < 0.01) ,其次和 Hu/Fu acids- $P_o$ (r = 0.73 , P < 0.01).由此可见 ,水塘沉积物磷的有效性可能主要来自于铁铝结合态磷 ,而活性有机磷对水塘沉积物磷的有效性也有作用<sup>[35]</sup>.

2.4 水塘沉积物磷素状态的环境意义

近年来,巢湖等湖泊富营养化逐渐加剧,其重要原因是入湖的农业磷负荷没有得到有效消减<sup>11,41</sup>. 历史上主要用于储水灌溉的多水塘系统对于消减入湖磷负荷具有重要作用,其在生态和环境方面的重

32 卷

要性近年来已逐渐得到重视<sup>[5-9]</sup>.作为土地利用和湖泊之间的屏障,水塘可以将暴雨径流或农田排水所携带的村庄堆肥、生活垃圾,农田施用的化肥、有机肥等通过沉降、吸附等作用储存在水塘沉积物中,从而有效降低了入湖的污染负荷<sup>[8-9]</sup>.然而近年来随着农业耕作方式和人力资源的转变,大量水塘被废弃,现有水塘也已多年未清淤,这直接导致了湖泊富营养化风险的升高.一方面由于颗粒沉降导致水塘被慢慢填平,更重要的是随着水塘沉积物磷含量的提高,其吸附容量逐渐降低而流失风险和生物可利用性逐渐升高,从而导致入湖径流和颗粒物磷活性升高,增大了富营养化风险.

本研究结果一方面证实了水塘可以有效地将活性磷组分固定于沉积物中,另一方面也指出随着水 塘沉积物磷含量的提高,其流失风险逐渐增大.不同类型水塘其磷含量和磷组分各不相同,研究指出,村 塘的磷吸附容量很低,而磷饱和度较高<sup>[8]</sup>,同时 TP 和活性磷组分也远高于其他类型水塘,因此比较而 言,应更加关注村塘的清淤和流失风险.

山塘主要接收山间林地来水,其沉积物磷含量应低于田塘和旱塘,然而本研究结果发现,山塘 TP 以 及活性磷组分含量均高于田塘和旱塘,这主要是由于部分山塘已被用作鱼塘,肥料、饵料以及鱼粪等导 致其磷含量及流失风险升高.因此就控制湖泊富营养化而言,水塘的养殖业也需要加以限制.

总之,为保护湖泊生态安全,不但需要重视废弃水塘的恢复,也要重视现有水塘尤其是村塘的清淤 工作,从而降低磷流失风险,充分发挥磷持留作用,保护下游受纳水体.

## 3 结论

(1) 水塘沉积物 TP 含量在 286.3—651.3 mg·kg<sup>-1</sup>之间 村塘 TP 含量显著高于其他类型水塘 基本 表现为村塘 > 河塘 > 山塘  $\approx$  旱塘  $\approx$  田塘.

(2) 水塘沉积物中以 Fe/Al-P<sub>i</sub>和 Residual P<sub>o</sub>为主,分别占 TP 的 44.28% 和 37.74%, Ca/Mg-P<sub>i</sub>和 Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>比例相对较小,仅占 TP 的 8.50% 和 9.37%, Exch-P<sub>i</sub>所占比例最小,各水塘均不到 0.20%.水塘沉积物中磷以活性磷为主,其释放潜力和流失风险较大.

(3) 水塘沉积物中的活性组分如 Fe/Al-P<sub>i</sub>、Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>、Exch-P<sub>i</sub>等和 TP 均呈显著正相关关系 而 惰性磷组分如 Ca/Mg-P<sub>i</sub>和 Residual P<sub>o</sub>同 TP 相关性不显著. 水塘沉积物活性磷组分主要受控于外源输 入,而惰性磷组分主要受到沉积特征和水塘本身生物活动的影响,而受周围地块输入的影响较小.

(4) 村塘磷含量和活性远高于其他类型水塘,为避免成为新的污染源,保持其磷持留特性,村塘沉积物应及时进行疏浚.

#### 参考文献

- [1] Yin C Q , Bernhardt H. A case study of shallow and eutrophic lakes in China [J]. Journal of Environmental Sciences , 1992 , 4(2): 5-16
- [2] 王晓燕,王晓峰,汪清平,等.北京密云水库小流域非点源污染负荷估算[J].地理科学,2004,24(2):227-231
- [3] 聂小飞,李恒鹏,李新艳. 巢湖典型子流域上下游水塘对暴雨径流氮磷去除效率比较[J]. 湖泊科学,2012,24(1): 89-95
- [4] Yin C Q, Jin W G, Lan Z W, et al. Chaohu Lake eutrophication and nutrient load reduction [J]. Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie, 1991, 24: 1086–1087
- [5] Yin C Q , Zhao M , Jin W G , et al. A multi-pond system as a protective zone for the management of lakes in China [J]. Hydrobiologia , 1993 , 251: 321-329
- [6] Yan W J, Yin C Q, Tang H X. Nutrient retention by multipond systems: Mechanisms for the control of nonpoint source pollution [J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(5): 1009–1017
- [7] Yin C Q , Shan B Q. Multipond systems: A sustainable way to control diffuse phosphorus pollution [J]. AMBIO , 2001 , 30(6): 369-375
- [8] Liu Y, Fu Q, Yin C Q. Phosphorus sorption and sedimentation in a multipond system within a headstream agricultural watershed [J]. Water Quality Research Journal of Canada, 2009, 44(3): 243–252
- [9] Fu Q, Yin C Q, Shan B Q. Phosphorus sorption capacities in a headstream landscape The pond chain structure [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(5): 1004–1011
- [10] Huanxin W, Presley B J, Velinsky D J. Distribution and sources of phosphorus in tidal river sediments in the Washington, DC, Area [J]. Environmental Geology, 1997, 30(3/4): 224–230
- [11] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine-sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(7): 1460–1482

- [12] 秦伯强,范成新.大型浅水湖泊内源营养盐释放的概念性模式探讨[J].中国环境科学,2002,22(2):150-153
- [13] 翁焕新. 河流沉积物中磷的结合状态及其环境地球化学意义[J]. 科学通报, 1993, 38(13): 1219-1222
- [14] 刘越,胡恭任,袁栋林,等.晋江感潮河段表层沉积物中磷的分布、赋存形态及环境意义[J].环境化学,2011,30(7): 1361-1367
- [15] 岳宗恺,马启敏,张亚楠,等.东昌湖表层沉积物的磷赋存形态[J].环境化学,2013,32(2):219-224
- [16] 秦胜金,刘景双,王国平,等. 三江平原湿地土壤磷形态转化动态[J]. 生态学报,2007,27(9): 3844-3851
- [17] 宋祖光,高效江,张弛.杭州湾潮滩表层沉积物中磷的分布、赋存形态及生态意义[J]. 生态学杂志,2007,26(6):853-858
- [18] 白军红,余国营,张玉霞. 向海湿地土壤中无机磷酸盐的存在形态研究[J]. 水土保持学报,2001,15(1):98-101
- [19] 孙庆业,马秀玲,阳贵德,等. 巢湖周围池塘氮、磷和有机质研究[J]. 环境科学,2010,31(7):1510-1515
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000
- [21] Khalid R A, Patrick W H Jr, Delaune R D. Phosphorus sorption characteristics of flooded soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41(2): 305-310
- [22] Hieltjes A H , Lijklema L. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments [J]. Journal of Environmental Quality , 1980 , 9 (3): 405-407
- [23] Reddy K R, Flaig E, Scinto L J, et al. Phosphorus assimilation in a stream system of the lake Okeechobee Basin [J]. Water Resources Bulletin, 1996, 32(5): 901–915
- [24] Li H, Wang Y, Shi L Q, et al. Distribution and fractions of phosphorus and nitrogen in surface sediments from Dianchi Lake, China [J]. International Journal of Environmental Research, 2012, 6(1): 195–208
- [25] Reddy K R, Diaz O A, Scinto L J, et al. Phosphorus dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin [J]. Ecology Engineering, 1995, 5: 183-207
- [26] Li H, Wang Y, Shi L Q, et al. Distribution and fractions of phosphorus and nitrogen in surface sediments from Dianchi Lake, China [J]. International Journal of Environmental Research, 2012, 6(1): 195–208
- [27] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版 社,2002
- [28] 宋春雷,曹秀云,刘兵钦,等.池塘水华与底层磷营养状态的关系[J].水生生物学报,2004,28(1):7-12
- [29] 秦胜金,刘景双,王国平,等. 沼泽湿地开垦对土壤磷形态的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版),2008,34(3): 315-321
- [30] Jiménez-Cárceles F J, Álvarez-Rogel J. Phosphorus fractionation and distribution in salt marsh soils affected by mine wastes and eutrophicated water: A case study in SE Spain [J]. Geoderma, 2008, 144: 299–309
- [31] Yuan G , Lavkulich L M. Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminum in spodosols [J]. Soil Science Society of America Journal , 1993 , 58(2): 343-346
- [32] 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
- [33] Reddy K R, Kadlec R H, Flaig E, et al. Phosphorus retention in streams and wetlands [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999, 29(1): 83-146
- [34] Ruban V "López-Sánchez 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 ,370(2/ 3): 224-228
- [35] 向万胜,童成立,吴金水,等.湿地农田土壤磷素的分布、形态与有效性及磷素循环[J].生态学报,2001,21(12):2067-2073
- [36] Sonzogni W C , Chapra S G , Armstrong D E , et al. Bioavailability of phosphorus inputs to lakes [J]. Journal of Environmental Quality , 1982 , 11(4): 555-563
- [37] 邱燕,张鼎华. 南方酸性土壤磷素化学研究进展[J]. 福建稻麦科技, 2003, 21(3): 14-17
- [38] Kirk G J D , Yu T R , Choudhury F A. Phosphorus chemistry in relation to water regime. Phosphorus requirements for sustainable agriculture in Asia and Oceania [C]. International Rice Research Institute ,1990: 221-224
- [39] 郑丽波,叶瑛,周怀阳,等. 东海特定海区表层沉积物中磷的形态、分布及其环境意义[J]. 海洋与湖沼,2003,34(3):274-282

# The status of phosphorus and its environmental significance in various pond sediments in an agriculture watershed

LIU Yang<sup>1</sup> FU Qiang<sup>1\*</sup> LU Haiming<sup>2</sup> YIN Chengqing<sup>3</sup> WANG Weidong<sup>3</sup> SHAN Baoqing<sup>3</sup> MAO Zhanpo<sup>4</sup>

 Key Laboratory for Ecology and Pollution Control of Coastal Wetlands (Environmental Protection Department of Jiangsu Province), Yancheng Institute of Technology, Yancheng, 224051, China;
Nanjing Institute of Hydrology and Water Resources, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing, 210098, China;
State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

4. China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing, 100044, China)

#### ABSTRACT

Phosphorus status and its environmental significance in various pond sediments of the multipond system were analyzed in Liuchahe watershed in Chaohu Lake watershed. Results showed that the ambient land uses had important effects on the properties of the pond sediments. The contents of total phosphorus (TP) were within the scope of 286. 1–651.3 mg·kg<sup>-1</sup>. TP content of the Village pond sediment was significantly higher than those of other pond types. The order was Village pond > River pond > Hill pond  $\approx$  Nonirrigation pond  $\approx$  Rice pond. The Fe/Al-bound phosphorus (Fe/Al-P<sub>i</sub>) and resistant organic phosphorus (Residual P<sub>o</sub>) were the dominant pools of TP (Fe/Al-P<sub>i</sub>, 44. 28%; Residual P<sub>o</sub>, 37. 74%). The percents of Ca/Mg-bound phosphorus (Ca/Mg-P<sub>i</sub>) and reactive organic phosphorus (Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>) were relatively low (Ca/Mg-P<sub>i</sub>, 8. 50%; Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>, 9. 37%). The labile pool of P<sub>i</sub>(Exch-P<sub>i</sub>) had the lowest percentage of TP (Exch-P<sub>i</sub>, 0. 11%). There were significantly positive correlations between TP and the reactive phosphorus pools , such as Exch-P<sub>i</sub>, Fe/Al-P<sub>i</sub> and Hu/Fu acids-P<sub>o</sub>, as well as the available phosphorus (Olsen P) and oxalate-extractable phosphorus (Ox-P<sub>i</sub>). With the increase of TP , the reactive phosphorus pools in pond sediments increased linearly , also the risk of phosphorus loss and potential bioavailability increased significantly. It is necessary to dig the sediments of ponds in time , especially the Village pond.

Keywords: pond , sediment , phosphorus forms , multipond system , eutrophication.