

洱海河口湿地沉积物环境因子对磷形态空间分异的影响

陈 婷, 梁启斌, 王艳霞, 侯 磊

(西南林业大学生态与环境学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 研究不同深度沉积物磷形态的分布规律, 探讨沉积物的理化性质及可提取态 Fe、Al、Mn 和 Ca 浓度对磷形态分布的影响, 为深入理解沉积物内源磷的迁移转化过程和释放机理提供支持。在洱海罗时江湿地入口、湿地内部和湿地出口设置 6 个样点, 采用柱状沉积物采样器采集每个样点 20 cm 以上的沉积柱样品, 应用连续分级提取分析了湿地沉积物无机磷形态在水平和垂直方向的空间分异规律, 讨论了理化指标、可提取态金属元素浓度等沉积物环境因子对无机磷形态空间分异的影响。结果表明: (1) 洱海入湖河口湿地沉积物总无机磷(TIP)含量变化范围为 1 360.24~2 093.66 mg/kg, 其中残渣态磷(RP)含量最高, 占比 62.94%~85.18%, 铁/铝结合态磷(Fe/Al-P)和钙结合态磷(Ca-P)占比分别为 9.37%~25.97% 和 0.54%~11.42%, 可交换态磷(EP)和水溶态磷(DP)含量最低, 占比分别为 0.94%~3.91% 和 0.22%~0.65%; (2) 水平方向上 TIP 和各形态磷含量总体上均呈现沿水流方向逐渐递减的规律, 其中 TIP、EP、Fe/Al-P 和 Ca-P 在出口位置含量稍高于湿地内部, 垂直方向上 DP、EP、Fe/Al-P 和 RP 含量在表层富集, 随深度增加呈下降趋势, Ca-P 含量在表层较低, 在中层和底层富集; (3) 可提取态金属含量最低的 Mn 对磷形态分布规律($P<0.05$)的解释率最高(12.7%), 可提取态 Al、Mn 含量、pH 和 ORP 对各磷形态分布的影响程度随深度的增加而加强, 而可提取态 Ca 含量对 Ca-P 的影响随深度的增加而减弱。

关键词: 沉积物; 磷形态; 可提取态金属元素; 河口湿地; 洱海

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2022)06-0001-10

磷是湖泊生态系统的基本养分元素, 对浮游植物的生长有重要影响, 是湖泊富营养化的关键限制性因子(罗婧等, 2015)。沉积物是磷的主要存在场所(杨朋强等, 2020), 既可作为“汇”蓄积上覆水体的磷, 也可在一定环境条件下, 作为“源”将磷释放到上覆水体中(郑足红等, 2019)。近年来随着外源磷输入防治力度的加大, 沉积物内源磷的释放成为水体磷污染的重要来源。沉积物中不同形态的无机磷生物有效性迥异, 作为磷源向上覆水释放的能力差异较大(王超等, 2008)。由此, 关注无机磷形态分布特征是准确评价沉积物磷释放风险的基础, 对于湖泊水体的富营养化防治具有重要意义。

在 Sui 等(1999)的研究中, 沉积物总磷由无机磷(IP)和有机磷(OP)两部分组成, 其中 IP 分为水溶态磷(DP)、可交换态磷(EP)、铁/铝结合态磷(Fe/Al-P)、钙结合态磷(Ca-P)和残渣态磷(RP)。目前, 国内外关于

沉积物无机磷形态及其影响因素的研究多集中在河流和湖泊, 也有关注湿地和近岸海域(郑足红等, 2019; Malmaeus et al, 2012; Sudha et al, 2013; 崔圆等, 2021; 刘咏燕等, 2016)。沉积物无机磷形态分布除与区域位置有关外(崔圆等, 2021), 还受沉积物的 pH(刘咏燕等, 2016)、氧化还原电位(ORP)(Malmaeus et al, 2012; 刘咏燕等, 2016)、有机质(Sudha et al, 2013; 郑足红等, 2019)、金属元素含量(刘咏燕等, 2016; Sudha et al, 2013)、外界活动干扰(郑足红等, 2019)等因素的影响。

云南高原湖泊沉积物磷含量显著高于长江中下游湖泊(黎睿等, 2015), 以农牧业生产为主要经济支柱的高原湖泊流域, 位于湖泊上游的河口湿地接纳了流域排放的氮磷等污染物(梁启斌等, 2020), 向水体释放磷的风险更高。高原湖泊流域蒸发量和降水量季节差异显著、径流量小、水系流程短等水文特性使得沉积过程可能与其他研究区不同(Craf et al, 2018; 王教元, 2019), 湿地沉积物中磷形态的空间分异规律及影响因素可能也不同, 然而相关研究鲜见报道。此外, 在沉积物的垂直方向上, 以厘米为尺度的微环境因子可能波动变化, 进而影响沉积物磷形态的垂向迁移扩散过程(潘峰等, 2018)。钱宝等(2013)研究表明, 沉积物表层 2 cm 处有强烈的磷释放现象, 且磷的理化性质一般在 5~15 cm 深度发生转折。

收稿日期: 2021-09-07 修回日期: 2022-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(22066023, 41663016, 31660139)。

作者简介: 陈婷, 1998 年生, 女, 硕士研究生, 主要从事湖泊污染物环境行为研究。E-mail: chenting21021@126.com

通信作者: 侯磊, 1985 年生, 男, 博士, 讲师, 主要从事流域污染物环境行为与污染治理研究。E-mail: houlei_1985@126.com

为此,本研究以洱海上游的罗时江入湖河口湿地沉积物为对象,探讨了湿地沉积物中磷形态含量水平分异规律,并以厘米为尺度获取湿地不同深度沉积物磷形态的垂向分布规律,探讨沉积物的理化性质及可提取态 Fe、Al、Mn 和 Ca 浓度对磷形态分布的影响,为深入理解沉积物内源磷的迁移转化过程和释放机理提供支持。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

洱海流域属亚热带季风气候,全年干湿季分明,干季为 11 月至次年 4 月,湿季为 5 月至 10 月,年平均气温为 15.6℃(王书锦等,2016)。罗时江是洱海北部主要入湖河流之一,约占洱海来水量的 13%(王书锦等,2016),洱海北部的畜牧业和种植业成为主要的农业面源污染源(梁启斌等,2020)。为降低上游河流对洱海水环境的污染风险,实现退耕、退塘、退渔、退养等全面还湿,在洱海入湖口,于 2009 年 5 月建成罗时江河口湿地。该湿地属于表面流近自然生态复合湿地,占地面积 48.47 hm²(其中水域面积 44.47 hm²);湿地布局由上游到下游依次为:前置库、洲滩湿地、河流沼泽湿地、湖泊湿地;湿地内种植的主要有芦苇、茭草、风车草、梭鱼草、柳树、菖蒲等挺水植物,凤眼莲、睡莲等浮水植物,海菜花、金鱼藻、微齿眼子菜等沉水植物(吕兴菊等,2015;殷晓松等,2019;梁启斌等,2020)。

1.2 样品采集

采样于 2019 年 7 月进行,共设置湿地入口(LSJ5、LSJ6)、湿地内部(LSJ2、LSJ3、LSJ4)和湿地出口(LSJ1)6 个样点(图 1),采样点处无明显的湿地植物覆盖。采用柱状沉积物采样器采集每个样点 20 cm 以上的沉积柱样品,用有机玻璃管将带有上覆水的原状沉积柱密封后带回实验室做后续处理和分析。

1.3 测定方法

1.3.1 水质指标 利用便携式多参数水质分析仪(哈纳 HI 98194,意大利)现场测定各样点上覆水水质指标,包括水温(T)、pH、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)和总溶解性固体(TDS)。

使用有机玻璃水质采样器分别在每个样点采集足量上覆水,按要求保存后运回实验室,测定水样的总磷(TP)、溶解性总磷(DTP)和正磷酸盐(Ortho-P)浓度,保存和测定方法均依据《水和废水监测分析方法(第四版)》(国家环境保护总局,2002)。

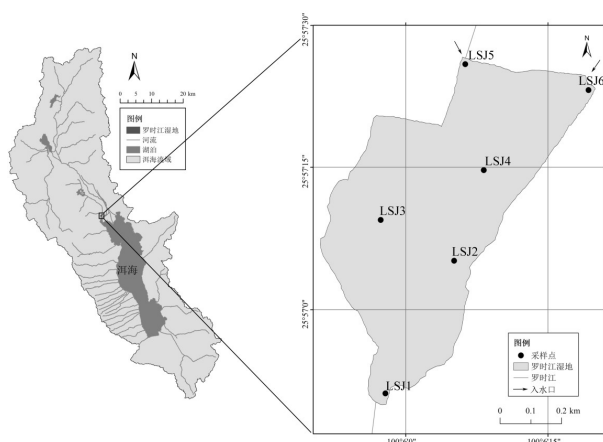


图 1 罗时江湿地采样点分布

Fig.1 Location of the sampling sites in Luoshijiang wetland

1.3.2 沉积物磷形态 汲取沉积样品上覆水后,以 1 cm 间隔分离 0~12 cm 的沉积物样品。使用便携式水质多参数仪测定各层沉积物样品的 ORP(mV)和 pH 值。样品经冷冻干燥、研磨并过 2 mm 筛处理后保存于自封袋中备用。为归纳总结沉积物性质及磷形态垂向变化特征,以 4 cm 为单位将沉积物划分为表层(0~4 cm)、中层(4~8 cm)和底层(8~12 cm)。

沉积物样品无机磷形态分析采用连续分步提取法(Sui et al, 1999),根据《水和废水监测分析方法(第四版)》(国家环境保护总局,2002)测定逐步提取的上清液和消煮液中正磷酸盐浓度,计算为沉积物水溶态(DP)、可交换态(EP)、铁/铝结合态(Fe/Al-P)、钙结合态(Ca-P)和残渣态(RP)磷形态含量,同时使用 ICP-OES(安捷伦 710,美国)测定 Fe/Al-P 提取液中的 Fe、Al 和 Mn 浓度,以及 Ca-P 提取液中的 Ca 浓度,并计算为沉积物中对应的可提取态金属含量。随机挑选 20% 的样品做 2 个平行。

1.4 统计分析

罗时江湿地沉积物各无机磷形态含量空间分布图的绘制使用 Surfer 2015 软件,冗余分析(Redundancy analysis, RDA)使用 Canoco 5 软件,其余图形的绘制使用 Origin 2018 软件。显著性差异分析(Duncan 多重检验)和相关性分析(Pearson 双尾显著相关性比较)使用 SPSS 26 软件。

2 结果与分析

6 个采样点上覆水水质指标测定结果见表 1。沉积物样品平行实验相对标准偏差的平均值均 < 5%。

2.1 沉积物 pH 和 ORP

各样点沉积物 pH 和 ORP 变化规律如图 2A 和

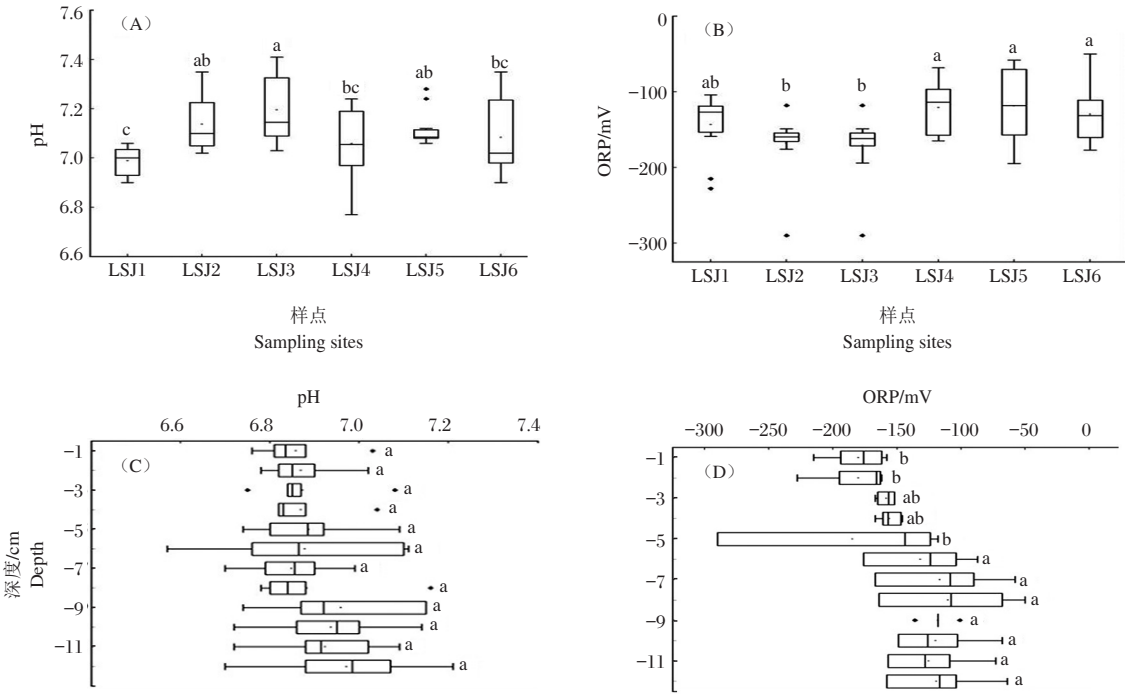
图 2B。沉积物 pH 值从湿地入口到出口无显著差异 ($P>0.05$), 平均值表现为湿地内部大于入口和出口位置; 各点位 pH 均处于弱碱性范围, 平均值均低于上覆水。各样点沉积物的 ORP 均为负值($-290\sim-50$ mV), 远低于上覆水; 湿地内部样点(LSJ2 和 LSJ3)显著低于入口位置($P<0.05$)。

沉积物 pH 和 ORP 在垂直方向上的变化规律如图 2C 和图 2D。pH 从表层到底层无显著差异 ($P>0.05$), 而 ORP 则随着深度的增加显著升高 ($P<0.05$)。

表 1 罗时江采样点上覆水水质

Tab. 1 Overlying water quality at each sampling site in Luoshijiang wetland

指标	LSJ1	LSJ2	LSJ3	LSJ4	LSJ5	LSJ6
pH	7.14	7.3	7.31	7.16	7.05	7.08
DO/mg·L ⁻¹	2.49	2.56	2.87	2.76	2.43	2.94
ORP/mV	141.2	162.4	91.3	63.1	171.6	82.2
T/°C	25.31	25.37	26.02	24.86	24.46	25.25
TDS/mg·L ⁻¹	654	692	542	942	1126	2183
TP/mg·L ⁻¹	0.140	0.152	0.124	0.120	0.116	0.140
DTP/mg·L ⁻¹	0.098	0.096	0.094	0.098	0.092	0.090
Ortho-P/mg·L ⁻¹	0.085	0.075	0.081	0.083	0.077	0.066



注:小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)

图 2 罗时江湿地沉积物剖面 pH 和 ORP 变化规律

Note: Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$)

Fig.2 Variation of pH and ORP in sediment profiles of Luoshijiang wetland

2.2 沉积物可提取态金属元素

可提取态Fe和Al含量分别为105.43~3 744.28 mg/kg 和2 164.09~5 194.67 mg/kg,除LSJ2样点外,可提取态Fe和Al含量在中层或底层达到峰值。可提取态Mn含量在4种元素中最低,波动最大,为0.71~64.37 mg/kg,样点异质性高,垂向无明显规律。可提取态Ca含量在4种元素中最高,为14 817.75~235 372.22 mg/kg,同一样点沉积物剖面变化幅度相对缓和,总体呈现表层大于底层的趋势。

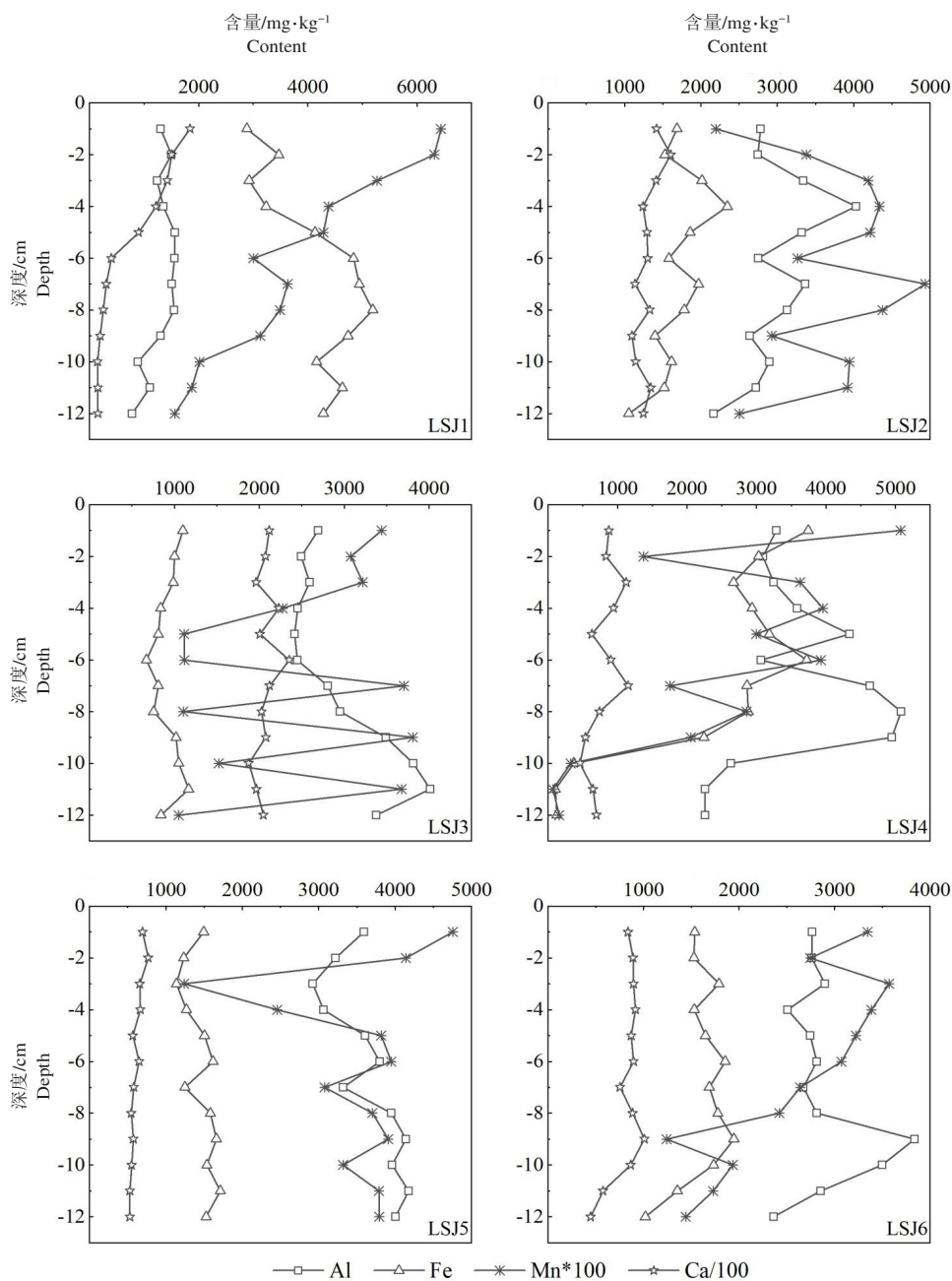
为便于比较,将可提取态Mn含量扩大100倍,Ca含量缩小100倍,罗时江湿地各样点沉积物中4种

可提取态金属元素含量垂向变化情况如图3。

2.3 湿地沉积物磷形态空间分布

2.3.1 水平分异规律 罗时江湿地沉积物中磷形态含量水平分异规律如图4。

TIP含量变化范围为1 360.24~2 093.66 mg/kg。其中RP为主要形态,占比62.4%~85.18%;Fe/Al-P和Ca-P占比分别为9.37%~25.97%和0.54%~11.42%;EP含量较低,占比0.94%~3.91%;而DP含量最低,占比仅为0.22%~0.65%。TIP和各形态磷含量总体上均呈现沿水流方向逐渐降低的趋势,DP含量进入湿地后迅速下降,EP、Fe/Al-P、Ca-P和TIP在出口位置含



注:Mn含量扩大100倍,Ca含量缩小100倍
图 3 沉积物剖面可提取态Fe、Al、Mn和Ca含量垂向分布

Note: Mn content increases by 100 times and Ca content decreases by 100 times

Fig.3 Vertical distribution of extractable Fe, Al, Mn and Ca contents in sediment profiles

量稍高于湿地内部,RP含量沿水流方向降低最为平缓。

2.3.2 垂直分异规律 罗时江湿地沉积物剖面磷形态垂直分异规律如图5。

TIP呈现明显的表层富集特征,含量高达(1 733.83±54.74) mg/kg。随深度的增加,TIP含量显著降低,在中层和底层含量分别为(1 579.47±24.78) mg/kg和(1 544.78±45.75) mg/kg。而LSJ2和LSJ5样点表现

出异质性,底层TIP含量较高。按照沉积物中无机磷被生物利用的难易程度,将松散结合于沉积物颗粒表面的DP归入活性磷(刘咏燕等,2016),而在共存阴离子浓度和种类、氧化还原电位等条件变化时可能释放的EP和Fe/Al-P归入潜在活性磷(向速林等,2019;龚莹等,2015),不易受环境条件影响的Ca-P和RP则归入惰性磷(刘咏燕等,2016)。活性磷含量在垂直方向无显著差异,含量变化范围为

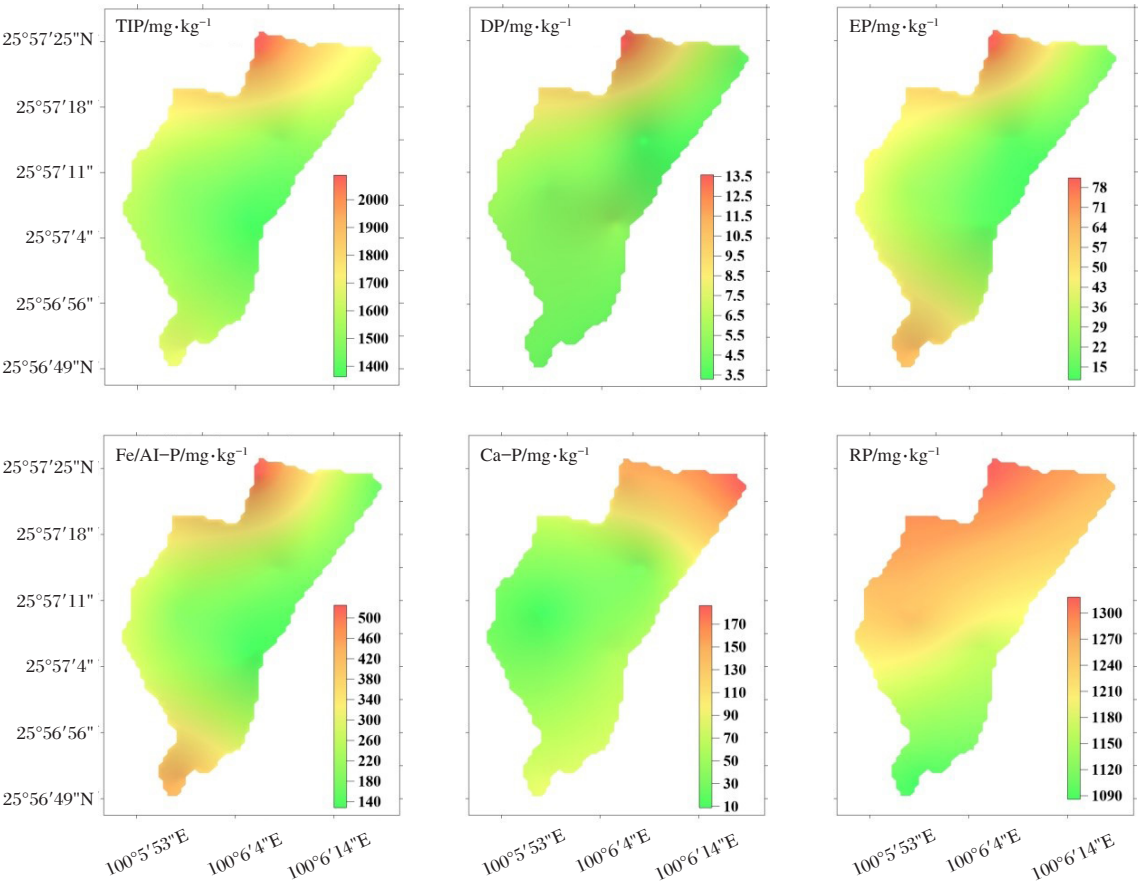


图4 水平方向沉积物磷形态含量空间分布

Fig.4 Horizontal distribution of contents for different phosphorus fractions in sediments

1.96~29.13 mg/kg。EP 和 Fe/Al-P 2 种潜在活性磷均在表层沉积物富集,含量分别达 (44.90 ± 4.78) 和 (318.02 ± 39.07) mg/kg,随深度的增加,潜在活性磷含量显著降低(LSJ2 样点除外),中层和底层沉积物 EP 含量分别为 (32.5 ± 3.32) 和 (30.76 ± 2.00) mg/kg,而 Fe/Al-P 含量则分别为 (249.83 ± 18.70) 和 (243.96 ± 30.09) mg/kg。惰性磷中的 Ca-P 含量在中层和底层富集,即随深度的增加而显著增加,其在表、中和底层含量分别为 (75.87 ± 9.10) 、 (82.85 ± 7.18) 和 (97.43 ± 11.69) mg/kg。RP 在表层富集,含量为 $(1\ 288.92\pm23.94)$ mg/kg,随深度的增加 RP 含量显著降低,在中层和底层含量分别为 $(1\ 208.89\pm39.33)$ 和 $(1\ 166.46\pm27.22)$ mg/kg。

2.4 湿地沉积物剖面磷形态与环境因子相关性分析

对磷形态数据(物种数据)使用 R 语言 Vegan 包的 decorana 函数检验,结果显示 Axis lengths 值均未超过 4,可使用冗余分析(赖江山等,2010)。磷形态与环境因子的冗余分析结果如图 6。第一和第二排序轴对磷形态与环境因子关系的累积解释率为

89.55%。蒙特卡洛检验结果显示,可提取态 Mn、Ca、Fe 和 Al 含量能够有效解释磷形态规律($P<0.05$),解释率依次为 12.7%、8.9%、6%和 4.5%。Al 与各磷形态(除 RP 外)表现为正相关关系,Mn 与 EP 和 Fe/Al-P 正相关,Ca 与各磷形态(除 RP 外)负相关,EP 和 Fe/Al-P 正相关。

沉积物磷形态含量与可提取态 Fe、Al、Mn 和 Ca 含量、pH 值及 ORP 的相关系数按照表、中和底层分类后的分析结果如表 2。从表层到底层,各指标与磷形态的相关关系表现出了不同规律:可提取态 Al 含量与 EP 和 Fe/Al-P 正相关关系的显著性随深度的增加而增强,相关系数增大,说明 Al 对 Fe/Al-P 的贡献和控制作用随深度增加而增强;可提取态 Mn 含量与 Fe/Al-P 在表层和底层均呈极显著正相关($P<0.01$),但在中层相关性不显著;可提取态 Ca 含量与 Ca-P 的负相关性随深度的增加逐渐减弱;pH 与 EP 和 Fe/Al-P 的负相关性随深度的增加逐渐增大;ORP 与 EP 和 Fe/Al-P 的相关性由表层的极显著负相关($P<0.01$)变为了底层的极显著正相关($P<0.01$)。

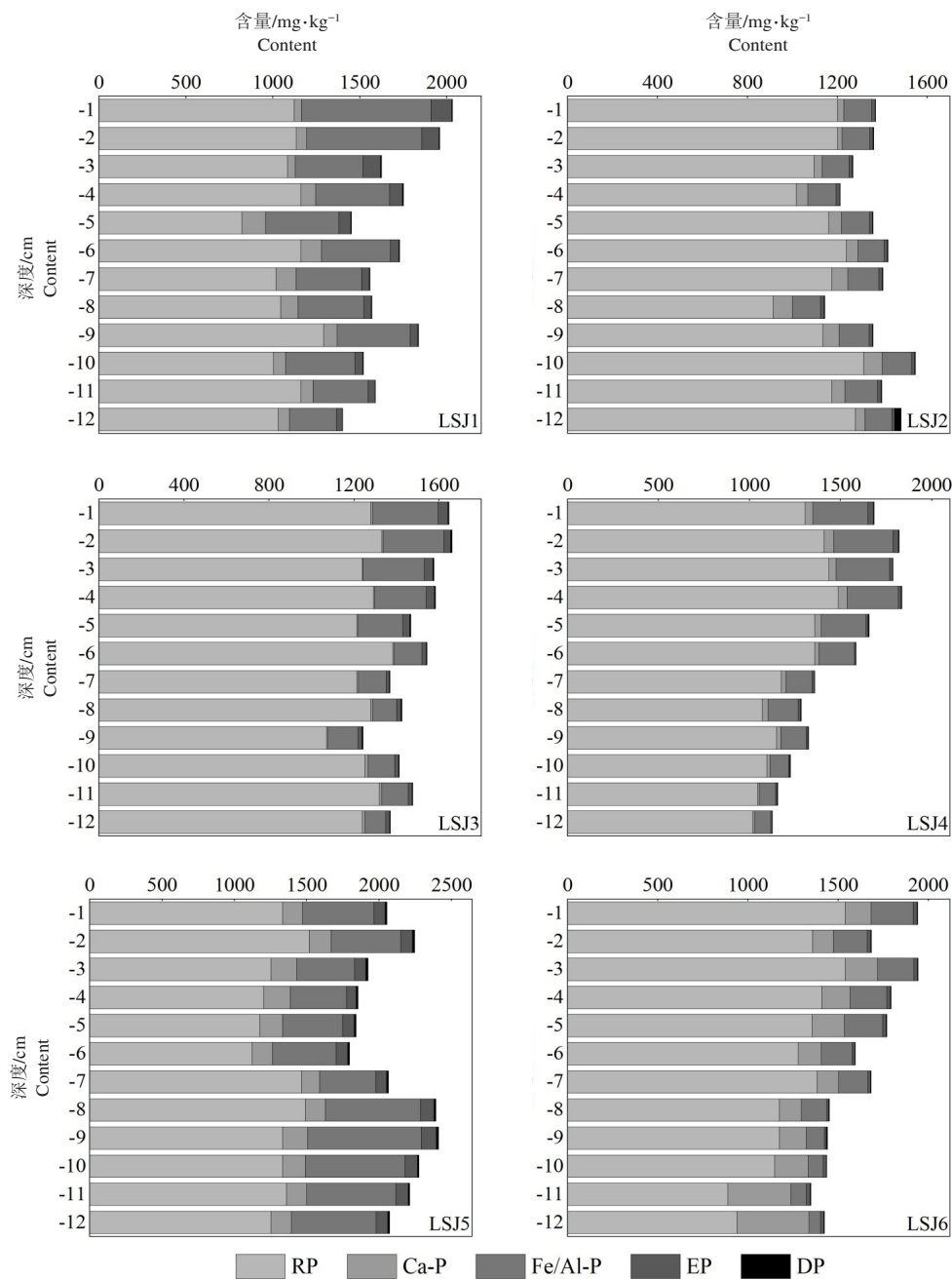


图 5 沉积物剖面磷形态含量垂向分布

Fig.5 Vertical distribution of contents for different phosphorus fractions in sediment profiles

3 讨论

3.1 湿地沉积物环境因子分布的影响因素

罗时江湿地沉积物 pH 平均值在水平方向上表现为湿地内部大于入口和出口位置,可能与湿地内部水生植物种植密度高有关,沉水植物光合作用消耗溶解态的 CO_2 ,导致 H^+ 浓度降低, pH 增大(李超等, 2015)。各点位 pH 平均值均低于上覆水,与黑臭河沉积物的研究结果(荣楠等, 2018)一致。根据 ORP 数值

范围与沉积物中决定电位物质间的关系可知(Vershinin et al, 1999),各样点沉积物均处于还原状态,罗时江湿地沉积物处于铁、锰和硫的控制区。垂直方向上,底层沉积物 ORP 显著高于表层,可能与表层沉积物有机质含量高有关,有机质矿化耗氧,降低沉积物 ORP(王书锦等, 2016; 蔡宇等, 2019)。

可提取态 Fe、Al 和 Mn 含量受人类活动及农业生产影响,其中 Fe 和 Mn 含量也与早期成岩过程有关(齐维晓等, 2013; 王静洁, 2017)。同时,样点周围的

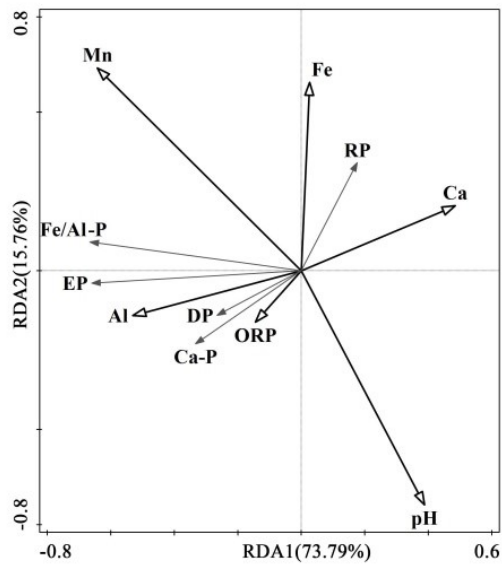


图6 磷形态与环境因子的冗余分析

Fig.6 Redundancy analysis of phosphorus fractions and environmental factors

表2 沉积物表、中和底层磷形态含量与Fe、Al、Mn、Ca、pH和ORP的相关性

Tab. 2 Correlation between phosphorus fractions and Al, Fe, Mn, Ca, pH and ORP in the surface, middle and bottom layer of sediments							
沉积物 分层	磷形态	Fe	Al	Mn	Ca	pH	ORP
表层 (0~4 cm)	DP	-0.415*	0.057	-0.174	-0.356	0.408*	-0.105
	EP	-0.425*	0.099	0.497*	0.056	0.080	-0.563**
	Fe/Al-P	-0.211	0.175	0.540**	0.000	-0.108	-0.680**
	Ca-P	-0.127	0.088	-0.163	-0.796**	0.133	0.021
	RP	0.195	-0.212	-0.321	-0.406*	-0.302	0.043
中层 (4~8 cm)	DP	-0.230	0.033	0.159	-0.275	0.128	0.098
	EP	-0.323	0.317	0.234	-0.427*	0.070	0.116
	Fe/Al-P	-0.101	0.483*	0.298	-0.620**	-0.186	0.237
	Ca-P	-0.100	0.148	0.444*	-0.703**	-0.410*	0.387
	RP	0.001	-0.426*	-0.353	0.110	0.002	0.156
底层 (8~12 cm)	DP	0.190	-0.104	0.357	0.017	-0.093	0.124
	EP	0.326	0.513*	0.532**	-0.374	-0.415*	0.684**
	Fe/Al-P	0.306	0.544**	0.529**	-0.417*	-0.498*	0.682**
	Ca-P	0.326	-0.103	0.072	-0.366	0.148	0.159
	RP	0.440*	0.373	0.599**	0.269	-0.153	0.074

注:*和**分别表示在P<0.05和P<0.01水平下显著相关,双尾检验。
Note: * and ** represent significant correlations at the level of 0.05 and 0.01 for two-tailed test.

水动力条件、地质环境、土地利用类型等也会影响金属元素含量(吴鹏豹,2016)。罗时江湿地沉积物中可提取态Fe、Al和Mn含量,尤其是Mn的样点和垂向

的高度异质性,可能与不同样点的沉积环境、水动力条件、历史土地利用类型等因素的差异有关,此外,湿地内部的人为清淤及竹竿撑船等活动也可能发挥作用。

3.2 湿地沉积物磷污染水平及形态占比特征

罗时江湿地沉积物TIP含量变化范围为1 360.24~2 093.66 mg/kg。根据加拿大安大略省沉积物质量保护与管理指南,沉积物总磷(TP)含量小于600 mg/kg为安全水平,600~2 000 mg/kg为中度污染水平,大于2 000 mg/kg为重度污染水平(Persaud et al, 1993),罗时江湿地沉积物磷总体处于中度污染水平以上,湿地入口位置处于重度污染水平,污染程度远高于处于中度污染水平的太湖、巢湖、洞庭湖、鄱阳湖、洪泽湖和洪湖(刘永九等,2021)。

罗时江湿地RP为主要磷形态,占TIP含量的62.4%~85.18%;其次为Fe/Al-P和Ca-P,分别占TIP含量的9.37%~25.97%和0.54%~11.42%。普者黑岩溶流域的库塘湿地沉积物中RP为主要形态,占TIP含量的51.03%(张紫霞等,2021),与本研究发现规律相似。罗时江湿地沉积物Fe/Al-P和Ca-P占比较其他湿地、河流和湖泊沉积物低,其中黄河三角洲湿地(崔圆等,2021)和香溪河(刘咏燕等,2016)沉积物以Ca-P为主,分别占TIP含量的47.03%~94.57%和36.08%~62.41%,孔目湖(向速林等,2019)沉积物以占TIP含量58.74%的Fe-P为主,这些差异可能与沉积物特性、环境条件等因素的差异有关(向速林等,2019)。Fe/Al-P的主要来源是工业和生活污水,少部分来自农业面源污染(张紫霞等,2021);人为排放的生活污水会导致上覆水水体较高浓度的Ca²⁺和溶解性磷酸盐形成难溶性的钙磷酸盐沉淀(向速林等,2019)。近年来洱海流域外源污染物输入防治力度加大和历史沉积物背景条件可能是研究区沉积物Fe/Al-P和Ca-P占比偏低的原因(刘咏燕等,2016)。

3.3 湿地沉积物磷形态水平和垂向分布规律的诱因

水体中的悬浮颗粒物对磷酸盐具有较强的吸附能力(钱宝等,2014),随着河流进入湿地,水体流速变缓,利于颗粒物沉积,导致TIP和各无机磷形态总体呈现沿水流方向降低的趋势。弱吸附态的DP在水动力等外界环境干扰时可通过解吸作用释放(向速林等,2019),进入湿地后沉积物中DP含量迅速下降。出口处地势较低,利于沉积物沉积,导致入湖河流携带的大量含磷泥沙在出口堆积(钱宝等,2014),造成出口沉积物EP、Fe/Al-P、Ca-P和TIP含量较高。TIP

变化趋势与洪湖国际重要湿地(刘永九等, 2021)一致; EP 和 Fe/Al-P 在出口位置含量稍高于湿地内部, 与镜泊湖出湖口各磷形态含量较高(郑培儒等, 2021)的结果一致; Ca-P 的规律与向速林等(2019)研究的小型浅水湖泊结果一致。留在沉积物矿物晶格中的 RP 理化性质非常稳定, 不易受到环境条件干扰(周帆琦等, 2014), 从入口到出口, 沉积物逐渐沉积导致 RP 含量逐渐降低。

TIP 随沉积物深度的增加, 含量显著降低, 呈现明显的表层富集特征, 这与普者黑岩溶湿地沉积物磷形态垂直分布特征的研究结果(詹乃才等, 2016)一致。潜在活性磷与 TIP 表现为相同的垂向分布特征。由于有机质的矿化作用, 孔隙水中的溶解氧被耗尽, 沉积物逐渐进入厌氧环境(蔡宇等, 2019), 再加上一定的 pH 值范围(6.2~7.1), 为还原细菌提供了适宜的生长环境(孙清清等, 2017), 进而诱导铁/铝(氢)氧化物的还原溶解(龚梦丹等, 2017), 相应地 Fe/Al-P 含量降低, 造成以 Fe/Al-P 为主的潜在活性磷呈现出表层富集特征。研究显示, 碱性条件不利于 Ca-P 释放(孙清清等, 2017)。由图 2 可知, 湿地沉积物 pH 为弱碱性, 且中层和底层 pH 值高于表层, 虽差异不显著($P>0.05$), 但也可能导致 Ca-P 沉积后不易释放而在中层和底层富集。郑足红等(2019)发现, 随沉积物深度的增加, 非晶体矿物向晶体转化使得构成矿物的原子或分子排布更加紧密和有序, 该转化过程可能导致底层沉积物 RP 的释放, 因而沉积物越深 RP 含量越低。潜在活性磷和 RP 的垂向分布特征与春晖湖(郑足红等, 2019)、香溪河(刘咏燕等, 2016)、武汉东湖和南湖(周帆琦等, 2014)等沉积物中相应磷形态垂向分布特征报道一致。

3.4 湿地沉积物环境因子对磷形态分布的影响

罗莎莎等(2000)的研究显示, Mn 的氧化还原电位比 Fe 和 Al 高, 总是优先充当氧化剂, 锰氧化物可与 Fe^{2+} 反应($2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$), 使沉积物中的 Fe 以 Fe^{3+} 形式存在, 吸附溶解态磷, 成为沉积物中 Fe/Al-P 含量变化的重要影响因素。因此, Mn 对 Fe/Al-P 等磷形态的高解释率可能与锰氧化物参与的氧化还原过程有关。EP 和 Fe/Al-P 正相关, 与向速林(2019)等的研究结果一致, 说明两个形态具有趋同性(刘敏等, 2001), 在环境条件适宜时, 可发生相互转化(周帆琦等, 2014)。侯立军等(2006)的研究也表明, EP 与 Fe/Al-P 间存在转化关系, 即在趋氧化的沉积环境中 EP 可向 Fe/Al-P 转化, 相反在趋还原的沉积环境中 Fe/Al-P 还原释放磷酸盐, 进而转

化为 EP。

湿地动植物的生命活动对表层沉积物的干扰作用较强, 表层沉积物中磷形态分布可能受多个因素的叠加影响(尹大强等, 1994), 随深度的增加, 干扰作用降低, Fe/Al-P 主要受铁/铝(氢)氧化物含量的影响(龚梦丹等, 2017)。因此, 可提取态 Al 含量与 Fe/Al-P 的正相关性随深度增加逐渐增强。Mn 含量与 Fe/Al-P 的极显著正相关关系($P<0.01$)可能与前文提到的锰氧化物促进 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 进而增加 Fe/Al-P 的含量有关。Ca 含量与 Ca-P 呈负相关, 可能与沉积物可提取态 Ca 浓度过高有关, 在使用 HCl 提取 Ca-P 时, 过量的碳酸钙溶解, 释放出 Ca^{2+} , 而 Ca-P 中的磷仍以磷酸钙的形式存在(孙清清等, 2017); 随沉积物深度的增加, 可提取态钙含量呈降低趋势(图 3), 过量碳酸钙对 Ca-P 的影响减弱, 可能导致二者的负相关性逐渐降低。研究发现(孙清清等, 2017), pH 值增大, 可促进 Fe/Al-P 溶解导致磷的释放, 沉积物深度增加, pH 值升高而 Fe/Al-P 含量降低, 导致二者负相关性增强。有机质矿化程度随深度的增加而减弱, 可能解释了 ORP 与 EP 和 Fe/Al-P 相关关系随沉积物深度变化的规律。表层沉积物中有机质矿化作用剧烈, 降低沉积物 ORP 的同时产生 EP(周帆琦等, 2014), ORP 与 EP 呈负相关关系; 随深度的增加, 有机质矿化作用降低, 还原状态的沉积环境控制 Fe/Al-P 的释放, ORP 与 Fe/Al-P 二者呈正相关关系。此外, 沉积物的高度异质性可能也对磷形态分布有作用(潘峰等, 2018), 如本研究中可提取态 Mn 含量与 Fe/Al-P 的相关关系在中层沉积物不显著, 具体原因有待进一步研究。

参考文献

- 蔡宇, 郭占荣, 潘峰, 等, 2019. 厦门同安湾红树林及临近光滩沉积物孔隙水中溶解活性磷和亚铁分布特征的对比分析[J]. 海洋科学, 43(7): 32-40.
- 崔圆, 张振明, 王晨, 等, 2021. 黄河三角洲湿地表层土壤磷形态分布特征[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 57(1): 59-68.
- 龚梦丹, 金增锋, 王燕, 等, 2017. 长江中下游典型浅水湖泊沉积物-水界面磷与铁的耦合关系[J]. 湖泊科学, 29(5): 1103-1111.
- 龚莹, 王宁, 李玉成, 等, 2015. 巢湖水体-沉积物磷形态与有效性[J]. 生态与农村环境学报, 31(3): 359-365.
- 国家环境保护总局, 2002. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版社.
- 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等, 2006. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学学报, (3): 488-494.

- 赖江山,米湘成,2010. 基于Vegan软件包的生态学数据排序分析[C]// 第九届全国生物多样性保护与持续利用研讨会论文集.
- 黎睿,王圣瑞,肖尚斌,等,2015. 长江中下游与云南高原湖泊沉积物磷形态及内源磷负荷[J]. 中国环境科学, 35(6): 1831-1839.
- 李超,王丹,杨金燕,等,2015. 巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究[J]. 环境科学, 36(6): 2077-2084.
- 梁启斌,侯磊,李能发,等,2020. 洱海北部表流人工湿地氮截留的长效性及影响因子[J]. 农业环境科学学报, 39(7): 1585-1593.
- 刘敏,许世远,侯立军,等,2001. 长江口滨岸潮滩沉积物中磷的存在形态和分布特征[J]. 海洋通报, (5): 10-17.
- 刘永九,黄素珍,张璐,等,2021. 洪湖国际重要湿地沉积物磷空间分布特征及释放风险[J]. 环境科学, 42(7): 3198-3205.
- 刘咏燕,牛凤霞,2016. 香溪河沉积物中磷形态的垂向分布特征与相关分析[J]. 三峡大学学报(自然科学版), 38(6): 99-107.
- 罗婧,陈敬安,王敬富,等,2015. 利用薄膜扩散梯度技术估算红枫湖沉积物磷释放通量[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(5): 1014-1020.
- 罗莎莎,万国江,黄荣贵,2000. 云南洱海沉积物——水界面铁、锰的分布和迁移特征[J]. 重庆环境科学, (6): 19-21.
- 吕兴菊,窦嘉顺,杨四坤,等,2015. 洱海流域湿地生态系统建设案例分析——以罗时江河口湿地为例[C]// 湖泊湿地与绿色发展——第五届中国湖泊论坛论文集.
- 潘峰,郭占荣,刘花台,等,2018. 潮滩沉积物-水界面磷、铁的高分辨率分布特征及生物地球化学行为[J]. 地球科学, 43(11): 4109-4119.
- 齐维晓,刘会娟,韩洪兵,等,2013. 北三河水系沉积物中金属的污染状况研究[J]. 环境科学学报, 33(1): 117-124.
- 钱宝,刘凌,肖潇,等,2013. 环境微界面对湖泊内源磷释放的影响研究[J]. 水利学报, 44(3): 295-301.
- 钱宝,刘凌,肖潇,等,2014. 湖泊沉积物-水微界面上磷的释放过程研究[J]. 水利学报, 45(4): 482-489.
- 荣楠,朱家亮,周道坤,等,2018. 黑臭河流沉积物磷、铁、硫的DGT同步分析研究[J]. 环境科学学报, 38(7): 2599-2606.
- 孙清清,陈敬安,王敬富,等,2017. 阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征[J]. 环境科学, 38(7): 2810-2818.
- 王超,邹丽敏,王沛芳,等,2008. 典型城市浅水湖泊沉积物磷形态的分布及与富营养化的关系[J]. 环境科学, (5): 1303-1307.
- 王教元,2019. 滇西北湖泊水文调控与生态环境响应的时空特征[D]. 昆明: 云南师范大学.
- 王静洁,2017. 呼伦湖沉积物中金属元素的沉积记录及其污染评估[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学.
- 王书锦,刘云根,梁启斌,等,2016. 罗时江河口湿地沉积物磷的空间分布及污染风险评价[J]. 环境工程学报, 10(2): 955-962.
- 吴鹏豹,2016. 城乡梯度带上河流沉积物钙富集特征及其对磷行为的影响[D]. 南京: 南京大学.
- 向速林,李松贵,张旭,等,2019. 小型浅水湖泊沉积物磷的赋存形态及其相关性分析[J]. 生态科学, 38(1): 33-41.
- 杨朋强,黄河,高如俊,2020. 不同类型沉积物对磷的吸附释放特征研究[J]. 环境与发展, 32(9): 125-130.
- 殷晓松,杨逢乐,王伟,2019. 大理市罗时江入湖河口湿地恢复植物工程设计[J]. 资源节约与环保, (6): 17-18, 25.
- 尹大强,覃秋荣,阎航,1994. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. 湖泊科学, (3): 240-244.
- 詹乃才,刘云根,王妍,等,2016. 滇东南典型岩溶湿地沉积物不同形态磷分布特征[J]. 浙江农业学报, 28(10): 1772-1780.
- 张紫霞,刘鹏,王妍,等,2021. 典型岩溶湿地表层沉积物中磷的形态及分布特征研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 41(3): 78-86.
- 郑培儒,李春华,叶春,等,2021. 镜泊湖沉积物各形态磷分布特征及释放贡献[J]. 中国环境科学, 41(2): 883-890.
- 郑足红,陈刚,2019. 春晖湖沉积物中磷形态的垂直分布特征[J]. 湖北工程学院学报, 39(6): 42-49.
- 周帆琦,沙茜,张维昊,等,2014. 武汉东湖和南湖沉积物中磷形态分布特征与相关分析[J]. 湖泊科学, 26(3): 401-409.
- Craft C, Vymazal J, Kröpfelová L, 2018. Carbon sequestration and nutrient accumulation in floodplain and depressional wetlands[J]. Ecological Engineering, 114:137-145.
- Malmaeus J M, Karlsson O M, 2012. Estimating the Pool of Mobile Phosphorus in Offshore Soft Sediments of the Baltic Proper[J]. Air, Soil and Water Research, 5:1-15.
- Persaud D J R, Hayton A, 1993. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario: Report [S]. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment.
- Sudha V, Ambujam N K, 2013. Characterization of bottom sediments and phosphorus fractions in hyper-eutrophic Krishnagiri reservoir located in an agricultural watershed in India[J]. Environment, Development and Sustainability, 15(2):481-496.
- Sui Y, Thompson M L, Shang C, 1999. Fractionation of Phosphorus in a Mollisol Amended with Biosolids[J]. Soil Science Society of America Journal, 63(5):1174-1180.
- Vershinin A V, A G R, 1983. The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments[J]. Elsevier Science Publishers BV, 14(1):1-15.

Effects of Environmental Factors on the Spatial Distribution of Phosphorus Fractions in the Estuarine Wetland Sediments of Erhai Lake

CHEN Ting, LIANG Qi-bin, WANG Yan-xia, HOU Lei

(College of Ecology and Environment, Southwest Forestry University, Kunming 650224, P.R. China)

Abstract : We investigated the Luoshijiang River wetland, located upstream of Erhai Lake, and analyzed the horizontal and vertical distribution of inorganic phosphorus fractions in the wetland sediments. Additionally, we examined the effects of environmental factors, including physicochemical indicators and concentrations of extractable metal elements on the spatial distribution of phosphorus fractions. The aim was to provide data to better understand the migration and release of endogenous phosphorus from the sediments. In July 2019, sediment samples were collected at six sites, representing the wetland entrance, interior and exit. The continuous stepwise extraction method was used to determine the different fractions of inorganic phosphorus in wetland sediments. The overlying water was also collected for determination of physiochemical parameters. Results show that: (1) The range of total inorganic phosphorus (TIP) in the sediments was 1 360.24–2 093.66 mg/kg, and residual phosphorus (RP) was highest (62.94% – 85.18%). The content of iron/aluminum combined phosphorus (Fe/Al–P) and calcium combined phosphorus (Ca–P) accounted, respectively, for 9.37%–25.97% and 0.54%–11.42% of the total TIP. The content of exchangeable phosphorus (EP) and water-soluble phosphorus (DP) were lowest, accounting, respectively, for 0.94%–3.91% and 0.22%–0.65% of the total TIP content. (2) Horizontally, the contents of TIP and various phosphorus fractions trended downward along the direction of water flow. The contents of TIP, EP, Fe/Al–P, and Ca–P at the outlet were slightly higher than those within the wetland. Vertically, the contents of DP, EP, Fe/Al–P, and RP were enriched in the surface layer and decreased with sediment depth, while the content of Ca–P was lower in the surface layer and enriched in the middle and bottom layers. (3) Redundancy analysis showed that extractable Mn, with the lowest content, was most explanatory (12.7%) for the distribution of phosphorus fractions ($P<0.05$). The influence of extractable Al and Mn, pH and ORP on the distribution of phosphorus fractions strengthened with sediment depth, whereas the effect of extractable Ca content on Ca–P distribution decreased with sediment depth.

Key words: sediment; phosphorus fractions; extractable metals; estuarine wetland; Erhai Lake