

广州市主要湖泊沉积物磷的赋存形态

唐梦瑶¹, 周 雯², 乔永民¹, 杨洪允¹, 秦云霞¹, 陈 瑞¹

(1. 暨南大学水生生物研究所, 广东 广州 510632;

2. 生态环境部华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要:以广州市主要城市湖泊为研究对象,从环境地球化学角度阐明沉积物中磷的总量、主要赋存形态与其潜在释放风险和环境效应的内在联系,为广州市城市湖泊环境特征评估及后续的生态修复提供基础数据和理论支撑。2016–2017年对广州市8个主要城市湖泊花都湖、白云湖、东山湖、流花湖、天河湖、海珠湖、荔湾湖、麓湖表层沉积物的总磷(TP)及各形态磷的含量与分布特征进行研究,并运用单因子污染指数法和生物有效性指数法对沉积物磷污染程度进行评价。结果表明:广州市湖泊表层沉积物TP含量为368~5 276 mg/kg,平均3 277 mg/kg,其含量分布特征表现为东山湖>白云湖>花都湖>流花湖>天河湖>荔湾湖>麓湖>海珠湖。TP中以无机磷(IP)为主要存在形式,占TP含量的67.56%~87.44%,IP中又以铁结合态磷(Fe-P)为主,占TP含量的32.77%~60.24%,均值为42.88%。相关分析表明TP与Fe-P和有机磷OP,Fe-P与De-P,Ca-P与OP呈显著的正相关关系,表明其来源的相似性。通过分析可将广州市湖泊分为受珠江干流直接影响、接纳河涌入水、相对封闭和无明显外源输入4类湖泊,表明输入源是决定广州市湖泊沉积物磷含量与分布特征的主要因素,工业废水、生活污水是主要污染源。单因子污染指数与生物有效性指数评价结果显示广州市湖泊沉积物整体处于重度磷污染水平。加强对市区湖泊沉积物内源磷释放机制和控制措施的研究,对于科学管理城市水体至关重要。

关键词:城市湖泊;沉积物;磷形态;广州

中图分类号:X171.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2023)02-0054-10

城市湖泊是城市环境的重要组成部分,是区域文化发展的重要载体,对于城市整体景观、居民日常生活、维系城市的可持续可展至关重要。城市湖泊多为人工景观水体,水深较浅且面积相对较小,在城市发展的过程中受人为因子干扰严重,生活污水排放和城市面源输入,对城市水体影响较大,富营养化已成为城市湖泊面临的主要环境问题,如武汉的东湖和南湖(周帆琦等, 2014; 杨安平等, 2017)、南京的玄武湖(卢小慧等, 2016)与莫愁湖(林玉清等, 2019)等均在不同时间段内出现过上述问题,给城市形象和居民生活带来极大困扰。

磷是重要的生源元素,是引发水体富营化的重要因子(Hou et al, 2013; Tu et al, 2019; Izabela et al, 2012)。城市中磷的来源广泛,主要包括大气沉降、土壤侵蚀、地表径流、工农业废水和城镇污水排放等(向速林等, 2019; Andrew et al, 2018)。进入水体中

磷绝大部分沉降、富集于沉积物中,成为湖泊磷的重要储积库和潜在的释放源(王庭建等, 1994; Xiong et al, 2019)。沉积物中的磷通过间隙水与上覆水之间进行交换,并保持着动态平衡,是水体营养盐循环的重要环节(Li et al, 2007)。在此过程中含磷颗粒物的沉降与再悬浮、沉积物理化特征的改变(Li et al, 2019),以及水体的水动力条件都会影响到磷在沉积物-水界面间的行为。磷的释放潜力、通量、生态效应及迁移效率不仅与其总量有关,更取决于其赋存形态(Hou et al, 2014)。因此,研究水体沉积物中磷的总量及其形态组成,对于科学认识磷的动态循环机制及其环境效应,认识人类活动对水体环境的影响,制定行之有效的湖泊修复和富营养化防治措施具有重要意义。

广州市作为我国超大型城市和珠三角中心城市,经济发展与人口增加为城市水体环境带来了严峻挑战,城区部分湖泊富营养化现象严重,严重影响了城市面貌与居民生活品质。为此,广州市制定了“广州市黑臭水体治理攻坚战实施方案”,力争用3年的时间逐步消除水体黑臭现象。在此大背景下,本文以广州市主要城市湖泊为研究对象,从环境地球化学角度阐明沉积物中磷的总量、

收稿日期:2021-11-30 修回日期:2022-04-28

基金项目:国家重大科技专项(2013ZX07105-005-02)。

作者简介:唐梦瑶,1996年生,女,硕士研究生,主要研究方向为淡水生态与环境修复。E-mail: 1214086696@qq.com

通信作者:乔永民,副教授。E-mail: qym77@163.com

主要赋存形态与其潜在释放风险、环境效应的内在联系,以期为科学评估广州市城市湖泊环境特征,以及后续的生态修复提供基础数据和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

广州市(22°26′~23°56′N, 112°57′~114°03′E)行政区域面积为7 434.40 km²,位于广东省中南部,珠江三角洲中北部,属亚热带季风气候,年均降雨量约为2 315 mm(广州市统计局, 2017)。全市水域面积达7.44×10⁴ hm²,市域内水系发达,河流(涌)与湖泊众多,呈网状分布。境内主要河流有北江、东江北干流、增江、流溪河、珠江、市桥水道和沙湾水道等,2016年53条重点整治河涌中劣V类水体占比达88.68%,主要污染指标为氨氮、总磷和化学需氧量,黑臭现象明显(广州市生态环境局, 2017)。市区主要湖泊荔湾湖、流花湖、麓湖、东山湖、海珠湖、九龙湖、花都湖、白云湖等水质状况也不容乐观,多为V类、劣V类水体(吴凤齐, 2018)。

1.2 站位设置与样品采集

于2016年11月至2017年1月,选取广州市8个主要城市湖泊,分别为花都湖(HD)、白云湖(B)、东山湖(D)、流花湖(LH)、天河湖(TH)、海珠湖(H)、荔湾湖(LW)、麓湖(L),共设置47个采样点(图1)进行沉积物的采集。花都湖位于广州市北部的花都区,东起铁山河河口,西至京广铁路桥段,与新街河连通;白云湖位于临近广州市中心的白云区,是广州最大的人工湖,也是广州北部水系核心组成部分,被京广铁路分为东西两部分,与石井河、海口涌、环滘河、滘心涌、均和涌、夏茅水等河涌相连(马舒欣等, 2019);东山湖、流花湖、麓湖位于广州市中心的越秀区,其周围被居民区、商业区和城市交通干道环绕,通过河涌与珠江干流相通;天河湖位于广州市中心东部的天河区,为小型封闭式湖泊;荔湾湖位于广州市中心的荔湾区,与荔湾涌相连;海珠湖位于广州市中心南部的海珠区,是海珠湿地主要组成部分之一,与杨湾涌、墩和涌、大塘涌、大围涌、石榴岗河和西碌涌6条河涌相连(史红玉, 2019),各湖泊环境概况见表1。

1.3 样品采集

用彼得森抓斗式采泥器(型号PBS-411,采样面积为1/32 m²)采集表层0~10 cm沉积物样品,每个站点采集3次,挑除植物残枝及碎屑后,取混合泥样于500 mL聚乙烯瓶中,带回实验室4℃保存至分析。

表1 广州市主要湖泊概况
Tab.1 Basic information on the investigated lakes in Guangzhou City

湖泊	经纬度	位置	采样点	水域面积/ km ²	平均水深/ m
花都湖	23°22'52"~23°23'16"N, 113°13'23"~113°13'43"E	花都区	HD1~3	1.33	1.50
白云湖	23°13'34"~23°14'01"N, 113°13'13"~113°14'32"E	白云区	B1~8	1.06	2.50
东山湖	23°06'54"~23°07'13"N, 113°17'02"~113°17'49"E	越秀区	D1~5	0.21	1.60
流花湖	23°08'12"~23°08'32"N, 113°14'19"~113°15'03"E	越秀区	LH1~11	0.33	1.50
天河湖	23°07'41"~23°07'58"N, 113°21'32"~113°21'44"E	天河区	TH1~TH4	0.10	1.50
海珠湖	23°04'22"~23°04'41"N, 113°18'51"~113°19'20"E	海珠区	H1~3	0.53	3.50
荔湾湖	23°07'16"~23°07'37"N, 113°13'30"~113°13'50"E	荔湾区	LW1~4	0.14	1.14
麓湖	23°08'53"~23°09'14"N, 113°16'28"~113°17'05"E	越秀区	L1~9	0.20	1.90

1.4 样品处理与分析

称取适量沉积物样品于恒温干燥箱中80℃烘干24 h以上直至恒重。取干燥后样品于研钵中充分研磨,过100目筛后装入塑料密封袋中,密封干燥保存待测(马舒欣等, 2019)。用YSI水质分析仪(Hash, DS5X)对上覆水pH值和溶解氧(DO)进行现场测定,总氮、总磷分析方法参照《国家地表水环境监测网监测任务作业指导书(试行)》(环境保护部环境监测司, 2017)。表层沉积物中粒径测定利用激光粒度仪(Mastersizer 3000)进行分析测定,有机质(OM)采用灼烧法(Watts, 2000)测定,采用过硫酸钾氧化分光光度法测定沉积物样品中总磷(TP)的含量(王圣瑞, 2014):准确称取0.10 g沉积物样品于50 mL比色管中,加入10 mL 5%过硫酸钾溶液,5 mL 30% H₂SO₄溶液,120℃下消解30 min,取上清液测定。各形态磷测定(Ruttenberg, 1992):准确称取沉积物样品0.20 g于50 mL离心管中,分级连续提取可交换态磷(Ads-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生钙结合态磷(Ca-P)、碎屑磷(De-P)、有机磷(OP),具体提取程序见表2,提取液中磷的测定均采用钼蓝法。其中无机磷为Ads-P、Fe-P、Ca-P、De-P之和;生物有效性磷(BAP)包括Ads-P、Fe-P和部分OP,指能够向上覆水释放并参与磷循环的被生物吸收利用的活性磷,其计算公式为:BAP=Ads-P+Fe-P+0.6×OP(向速林等, 2019)。

1.5 数据处理与分析

用IBM SPSS Statistics 22.0、Microsoft Excel 2010及Origin 2017软件进行数据处理和作图。

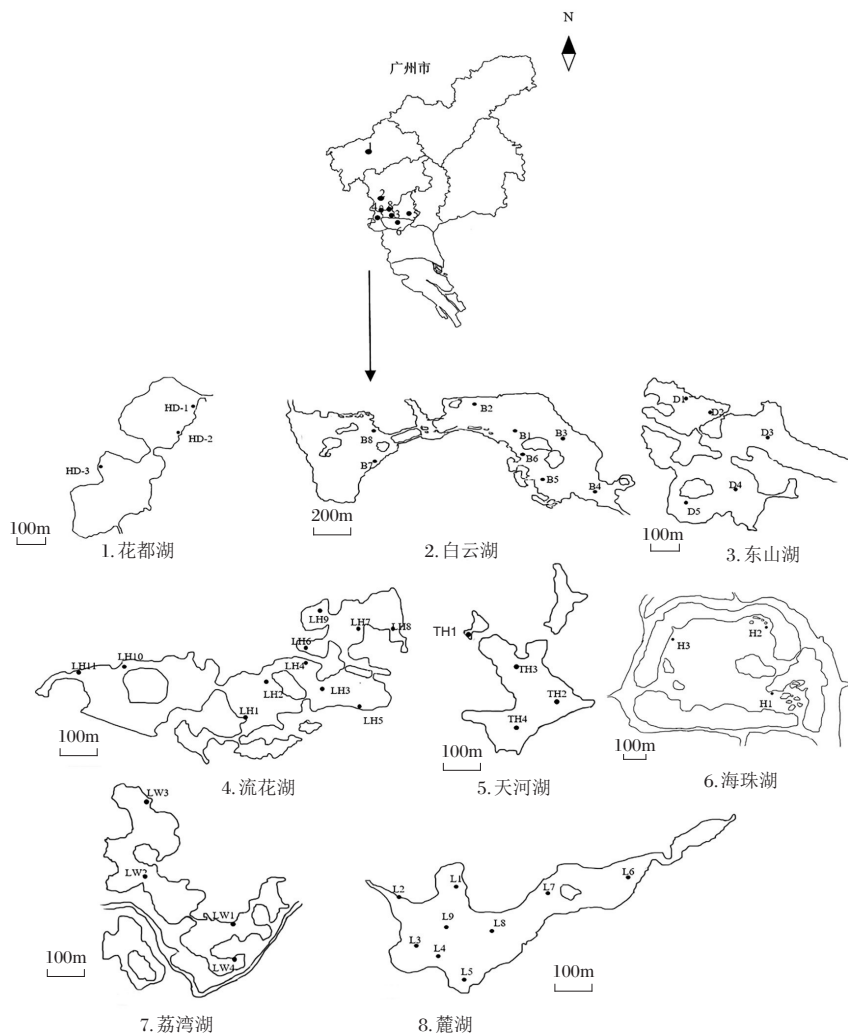


图 1 沉积物采样点分布

Fig.1 Distribution of the investigated lakes and locations of sampling sites

表 2 磷形态分级提取程序

Tab.2 Extraction process for speciation of phosphorus

磷形态	提取步骤
可交换态磷(Ads-P)	1 mol/L MgCl ₂ 溶液于 25℃、200 r/min 条件下振荡提取沉积物 2 h
铁结合态磷(Fe-P)	0.11 mol/L BD 溶液于 25℃、200 r/min 条件下振荡提取上步残渣 8 h
自生钙结合态磷(Ca-P)	1 mol/L 乙酸钠缓冲溶液于 25℃、200 r/min 条件下振荡提取上步残渣 6 h
碎屑磷(De-P)	1 mol/L HCl 溶液于 25℃、200 r/min 条件下振荡提取上步残渣 16 h
有机磷(OP)	550℃灰化 3 h, 1 mol/L HCl 溶液于 25℃、200 r/min 条件下振荡提取上步残渣 16 h

1.6 表层沉积物磷元素风险评价

1.6.1 单因子污染指数 对浅水湖泊沉积物污染评价多采用单因子污染指数法(方家琪等, 2019; 苗慧等, 2017; Ye et al, 2019):

$$S_i = C_i/C_s$$

①

式中: S_i 为单项评价指数或标准指数, $S_i>1$ 表示

因子*i*含量超过评价标准值; C_i 为评价因子实测值; C_s 为评价因子的评价标准值,本次研究中TP的 C_s 值参考加拿大安大略省1992年发布的沉积物质量评价指南中引起最低级别生态风险效应的总磷含量(TP=600 mg/kg)(Persaud et al, 1993)。具体评价标准见表3。

表3 沉积物污染指数评价标准

Tab.3 Assessment standards for the sediment pollution index

级别	S_{TP}	污染评估
1	$S_{TP}<0.5$	清洁
2	$0.5\leq S_{TP}\leq 1.0$	轻度污染
3	$1.0<S_{TP}\leq 1.5$	中度污染
4	$S_{TP}>1.5$	重度污染

1.6.2 生物有效性指数 生物有效性磷与非生物有效性磷的比值定义为磷的生物利用系数(Ye et al, 2019)。公式如下:

$$SK_i = K_i \cdot S_i = K_i \cdot C_i / C_s \tag{2}$$

$$K_p = C_{BAP} / (C_{TP} - C_{BAP}) \tag{3}$$

式中:SK_i是因子*i*的生物有效指数,K_i是*i*的生物利用系数,S_i、C_i和C_s的定义与单因子污染指数法相同,此处*i*指P。K_p为P的生物利用系数,C_{TP}、C_{BAP}分别为TP和BAP的实测浓度。P的生物有效性指数SK_p的风险等级评价标准与单因子污染指数评价标准中的S_{TP}相同(表3)。

2 结果与分析

2.1 沉积物和上覆水理化特征

沉积物和上覆水的理化性质见表4。各湖泊DO的浓度为6.72~9.96 mg/L,其最高值出现在流花湖,最低值出现在晓港湖;pH为7.88~8.42,整体呈弱碱性;总氮浓度为0.98~5.28 mg/L,其中以流花湖总氮含量最高,其次为花都湖(4.24 mg/L)和白云湖(4.16 mg/L)。总磷含量为0.078~0.592 mg/L,其最高值同样出现在流花湖,最低值出现在荔湾湖。广州市主要湖泊沉积物组成以粉砂和细砂为主,平均含量分别为34.78%和35.41%,沉积物总有机质含量较为丰富,含量为4.67%~10.25%,其中以麓湖的含量最高,其次为晓港湖。

2.2 表层沉积物总磷含量及分布特征

广州市主要湖泊表层沉积物TP含量(均值)由高到低依次为东山湖>白云湖>花都湖>流花湖>天河湖>荔湾湖>麓湖>海珠湖(图2)。其中东山湖TP含量为4 040~4 606 mg/kg,均值为4 363 mg/kg。东山湖表层沉积物在所调查的湖泊中含量最高,其原因一方面在于该湖与珠江广州段直接相通,位于工业区分下游(史红玉, 2019),大量污染物随着江水入湖。另一方面,东山湖位于广州市人口密集的中心城区,包括餐饮、农贸市场在内的服务业发达,由雨水冲刷形成的面源污染也为东山湖带来了大量的营养盐(谭镇, 2006; 彭进平等, 2007),并富集于沉积物中。白云湖、花都湖表层沉积物TP含量仅次于东山湖,其含量分别为985~5 160 mg/kg(均值4 223 mg/kg)和2 768~5 124 mg/kg(均值4 176 mg/kg)。白云湖和花都湖分别位于广州市西北和北部郊区城乡结合部。其集水区域内小型工厂密集,混杂于城镇与乡村之间,加之原有的种养殖业的存在,由此形成的点源和面源污染为处于河涌交汇处的湖泊带来大量的污染物,导致沉积物中磷元素的富集;流花湖和天河湖位于广州中心城区,TP含量分别为2 934~5 276 mg/kg(均值3 845 mg/kg)和2 643~3 501 mg/kg(均值3 031 mg/kg),显著低于受混合污染影响的白云湖和花都湖。流花湖和天河湖不直接与河涌相通,其补给水源主要来自地表径流和雨水管道的输入。由于其集水区域内已基本无工业区存,而以居民、服务业和商业为主,其污染负荷相对较小;位于广州市老城区的荔湾湖和麓湖也存在类似的现象,其TP含量分别为1 671~2 599 mg/kg(均值2 208 mg/kg)和1 558~2 698 mg/kg(均值2 124.56 mg/kg)。此外,这2个湖泊已经过了人工修复处理,清淤和沉水植被的恢复有效地改善了沉积物环境,污染物含量下降明显;与上述湖泊相比,海珠湖表层沉积物TP含量最

表4 沉积物和上覆水理化性质

Tab.4 Physicochemical properties of the sediment and overlying water for each investigated lake

湖泊	沉积物粒径/%				沉积物 总有机质/%	上覆水			
	粘土	粉砂	细砂	砂		DO/mg·L ⁻¹	pH	总氮/mg·L ⁻¹	总磷/mg·L ⁻¹
花都湖	5.18	15.67	48.39	30.76	4.67	7.56	7.90	4.24	0.327
白云湖	12.45	33.19	29.36	24.97	8.38	8.20	8.24	4.16	0.548
东山湖	11.65	31.44	39.59	16.28	8.00	7.35	8.00	3.32	0.185
流花湖	10.48	46.28	34.56	8.67	9.09	9.96	8.42	5.28	0.592
海珠湖	10.27	28.92	43.89	16.92	6.67	7.60	7.88	2.36	0.082
荔湾湖	10.94	35.18	47.25	6.64	7.00	7.18	8.16	0.98	0.078
晓港湖	23.42	59.02	12.53	5.04	10.00	6.72	8.20	1.45	0.091
麓湖	10.48	28.57	27.71	33.24	10.25	6.84	7.94	2.75	0.162

低,其含量为368~2 350 mg/kg(均值1 181 mg/kg),仅为东湖的 1/3。该现象产生的主要因为海珠湖位于海珠湿地公园内,点源、面源污染得到有效拦截,且具有大面积的缓冲湿地,湖泊生态系统处于相对健康状态且具备较强自净能力,因此整体环境相对较好(黎珊珊, 2018)。

就各样点而言(图2),广州市湖泊沉积物TP含量为368~5 276 mg/kg,平均值为3 277 mg/kg,其最高值和次高值分别出现在流花湖的LH4和LH7点位,LH4位于流花湖观赏鱼养殖区,残饵和鱼类排泄物为该水域沉积物营养盐富集的主要原因;LH7(TP为5 037 mg/kg)站位周边为餐饮业聚集区,生活污水和垃圾形成的面源污染,为该水域带来了大量的污染物。由此可见,对于城市人工湖泊这种相对封闭的水体,点源或局部排污对沉积物TP含量的影响非常显著。东山湖各站点均在4 000 mg/kg以上,因其与珠江干流感潮河段相通,涨潮时大量污染物随江水进入湖泊所致;除珠江干流外,与广州河涌水系相连接的湖泊也存在同样的现象。如白云湖的B2、B4和B5样点的TP含量均超过5 000 mg/kg,其原因在于这些站位分别位于北部河涌入湖口处,与石井河、均和涌、夏茅水等河涌相通处,来自上游多个工业园区和居民区的废水在入湖口处沉积。类似的现象也发生在花都湖的HD2站点,TP含量高达5 124 mg/kg。相比之下,处于相对融离状态的天河湖、荔湾湖和海珠湖沉积物中总磷含量较低,且湖内各站点间分布相对均匀。由此可见,珠江干流及其河涌水系是广州市湖泊TP的主要来源。

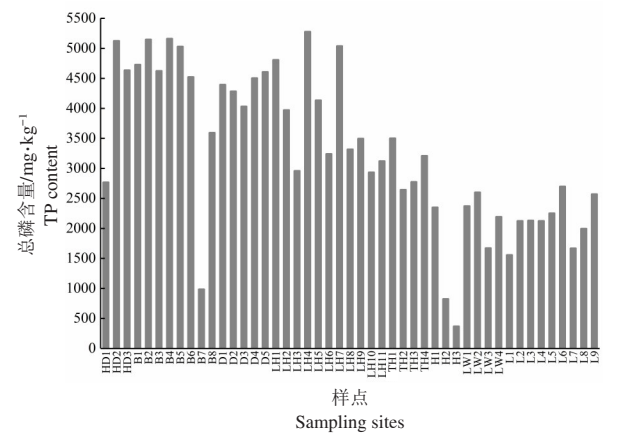


图2 广州市湖泊沉积物总磷分布特征

Fig.2 Distribution characteristics of total phosphorus in sediments of the investigated lakes

与国内其他城市湖泊相比(表5),广州市湖泊沉积物TP含量整体处于较高水平,均值与污染较重的

武汉小南湖接近,但明显高于其他城市湖泊。其原因在于广州市位于珠江三角洲冲积平原地带,地势北高南低,众多河流途径广州最终汇合珠江入海,上游污染问题对市内水体影响严重;同时广州市经济发达,人口密集,居民生活水平相对较高,生活污水排放量远超于其他城市,最终导致城市水体营养盐富集。从均值来看,东山湖、白云湖、花都湖、流花湖TP含量均高于其他城市湖泊,天河湖的TP含量仅略低于武汉市的小南湖,荔湾湖、麓湖与南昌市孔目湖的TP含量相近,海珠湖的TP含量则与杭州西湖相持平。

表5 广州市湖泊与其他城市湖泊表层沉积物TP含量比较
Tab.5 Comparison of TP concentrations in the surface sediments of lakes in Guangzhou and other cities

湖泊	范围 / mg·kg ⁻¹	平均值 / mg·kg ⁻¹	文献
花都湖	2765~5124	4176	本研究
白云湖	985~5160	4223	本研究
东山湖	4030~4606	4363	本研究
流花湖	2934~5276	3845	本研究
天河湖	2643~3501	3031	本研究
海珠湖	368~2350	1181	本研究
荔湾湖	1671~2599	2208	本研究
麓湖	1558~2698	2125	本研究
武汉市小南湖	330~6240	3290	杨安平等, 2017
武汉市月湖	131~1032	408	杨云梦, 2018
南昌市孔目湖	2339~2955	2671	向速林等, 2019
杭州市西湖	813~2039	1209	严攀等, 2019
扬州市瘦西湖	100~3700	-	孙洪波等, 2019
西安市汉城湖	655~810	728	于佳真等, 2016
南京市莫愁湖	950~1210	-	林玉清等, 2019
聊城市东昌湖	429~934	598	岳宗恺等, 2013

注:“-”表示无实测值。
Note:“-” indicates no measured value.

2.3 广州市主要湖泊表层沉积物磷的赋存形态
2.3.1 无机磷(IP) 由图3可知,广州市主要湖泊表层沉积物IP含量为942~3 796 mg/kg,平均2 415 mg/kg,占TP含量的67.56%~87.44%,平均78.54%,表明IP是广州市湖泊沉积物中磷的主要存在形式。各湖泊IP的各形态磷组成及含量略有差异,流花湖、麓湖、白云湖、花都湖、荔湾湖、海珠湖各形态磷含量顺序为Fe-P>Ca-P>De-P>Ads-P,而东山湖、天河湖为Fe-P>De-P>Ca-P>Ads-P。由此可见,广州市湖泊沉积物IP中以Fe-P为主。与武汉的东湖、南湖(周帆琦等, 2014)和小南湖(杨安平等, 2017)、南昌孔目湖(向速林等, 2019)沉积物磷形态分布结果相似,均以Fe-P为主要赋存形态;而与杭州西湖(严攀

等, 2019)、西安汉城湖(于佳真等, 2016)以及聊城东昌湖(岳宗恺等, 2013)中Ca-P略占优势的分布特征不同。

(1)可交换态磷(Ads-P)

Ads-P指易交换或弱吸附态磷,通过较弱的物理吸附作用固定于矿物颗粒、氧化物等表面。Ads-P在水-沉积物界面具有较强的活性,易受到水体温度、氧化还原电位、pH、溶解氧及风浪扰动的影响,通过间隙水迁移进入上覆水进而影响水体中藻类等水生生物的生长发育(周帆琦等, 2014)。广州市主要湖泊表层沉积物Ads-P含量为54~169 mg/kg,均值为109 mg/kg,仅占TP的1.40%~5.80%,平均值为3.82%。Ads-P的空间分布特征与沉积物来源和区域环境特征存在密切的关系。花都湖和白云湖Ads-P含量(占TP比重)分别为147 mg/kg(3.78%)和151 mg/kg(4.35%),周边农业面源污染带来的大量营养盐多以极易释放的可交换态存在于沉积物中。同时,城市扩张和房地产开发使周边区域人口激增,非收集性生活污水排放量增加。有研究表明,生活污水可使大量细颗粒物协同营养盐进入水体。因为沉积物颗粒越小、比表面积越大,沉积物对Ads-P的吸附能力就越强(江雪等, 2018),因此生活排污可进一步使沉积物中Ads-P含量增加。这种情况在天河湖与荔湾湖表现得最突出,其Ads-P含量(占TP比重)分别为151 mg/kg(5.01%)和127 mg/kg(5.82%),类似的现象也见于天津的于桥水库(江雪等, 2018)。相比之下,海珠湖、流花湖和麓湖虽位于市区,但已经过大范围的生态修复,周边形成较为完善的生态屏障,所以其沉积物中Ads-P含量相对偏低。

(2)铁结合态磷(Fe-P)

Fe-P指沉积物中与铁的氧化物和氢氧化物相结

合的磷,是沉积物-水界面迁移转化中最为重要的磷形态。Fe是氧化还原敏感元素,因此Fe-P含量受沉积物pH、氧化还原电位和粒度等因子的影响,在氧化和pH呈酸性条件下趋于向沉积物沉降,在还原条件下和pH呈碱性条件则容易释放到上覆水中(Hou et al, 2013; Andrew et al, 2018; 于佳真, 2016)。广州市主要湖泊表层沉积物Fe-P含量为380.38~2 615.09 mg/kg,均值为1 356.52 mg/kg,占TP含量的32.77%~60.24%,平均42.88%,是IP的主要赋存形态。水体氧化还原特征、pH值是决定其空间分布特征的主要因素。东山湖Fe-P含量高达2 615.09 mg/kg,占TP含量的59.86%,约是其他湖泊均值的2倍。该湖Fe-P含量高值首先取决于其来源,在感潮段珠江干流的作用下,江水在东山湖往复流动,为其带来了大量的污染物,特别是工业废水中携带的大量Fe离子,进入沉积物中后为P的结合与吸附提供了丰富的基质(江雪等, 2018);其次,处于流动状态的江水含氧量相对丰富,有利于Fe的氧化物与氢氧化物的形成,而且广州市湖泊的水质与玄武湖相近(王庭建等, 1994),一般为弱碱性(pH 7.58~8.56)(史红玉, 2019),为P与Fe氧化物与氢氧化物结合创造了有利条件,且形成的Fe-P表面会覆有维持其性质稳定的Fe(OH)₃保护层;天河湖Fe-P的平均含量(1 476 mg/kg)仅次于东山湖,其周边大规模的地铁建设活动可能是其含量较高的主要原因;与天河湖相类似,受河涌入水影响的白云湖(1 403 mg/kg)、花都湖(1 376 mg/kg)和流花湖(1 371 mg/kg)沉积物中Fe-P的含量也相对丰富;相比之下,受污水影响较小的海珠湖Fe-P含量为380 mg/kg,约为东山湖的1/7。

(3)自生钙结合态磷(Ca-P)

Ca-P指碳酸钙结合态磷、自生钙结合态磷以及

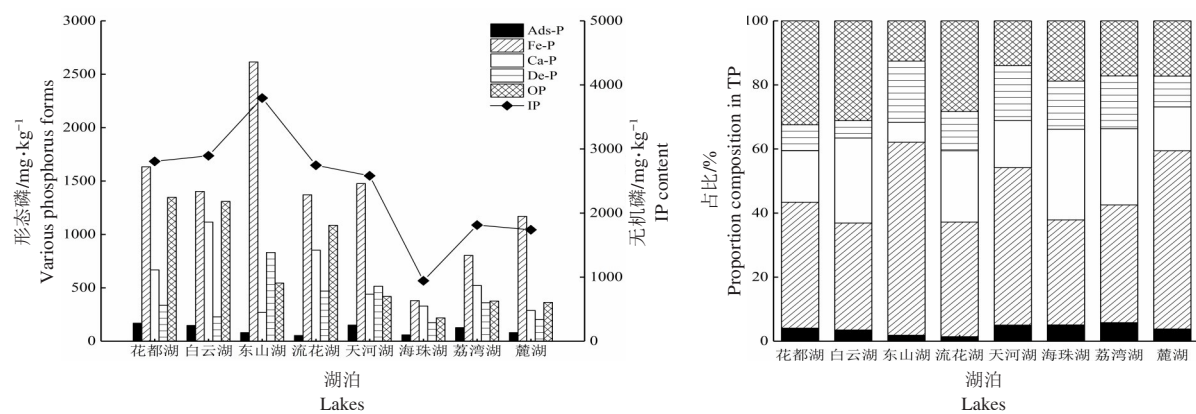


图3 广州市主要湖泊沉积物中不同形态磷含量及占总磷比例

Fig.3 Content and proportion of various phosphorus forms in sediments of lakes in Guangzhou

生物羟磷灰石结合态磷,主要来源于早期成岩作用、生物代谢及其骨骼碎屑矿化产物(乔永民等, 2017),物化性质稳定,不易被生物所利用。广州市主要湖泊表层沉积物Ca-P含量范围为269~1 116 mg/kg,均值为560 mg/kg,占TP含量的6.20%~28.32%,平均18.95%,各湖泊Ca-P含量顺序为白云湖>流花湖>花都湖>荔湾湖>天河湖>海珠湖>麓湖>东山湖。与外源输入相比,水生生物残体形成的Ca-P更占优势。本次调查中白云湖Ca-P平均含量最高(1 116 mg/kg),占TP含量的26.52%。其原因在于该湖受外源营养盐输入的影响,春夏季节藻类大量增殖,为沉积物带来大量的自生钙磷。其次放养和野生鱼类的存在也是该湖Ca-P的主要贡献源;类似的现象也见于流花湖、花都湖、荔湾湖和天河湖,Ca-P含量分别为852、609、521和441 mg/kg,其共同特点是藻类密度高,鱼类养殖密度大;而其他湖泊Ca-P含量则明显偏低,其中海珠湖Ca-P含量329 mg/kg,占TP含量的28.32%。东山湖Ca-P含量269 mg/kg,但仅占TP含量的6.52%,Ca-P占TP比重的差异反映了不同水域磷的来源差异。有研究表明Ca-P占TP比重的增加意味着外源污染得到有效控制(周帆琦等, 2014),与本研究发现现象相吻合。

(4)碎屑磷(De-P)

De-P是结合于矿物晶格内的磷,其含量与分布特征反映集水区域的地质特点,以及侵蚀速率的大小和侵蚀程度的强弱(吴凤齐, 2018; 江雪等, 2018)。广州市湖泊De-P含量为174~831 mg/kg,均值389 mg/kg,占TP含量的5.44%~19.13%,均值12.89%,其中与珠江干流直接相通的东山湖De-P含量最高,其次是受市政工程开挖影响的天河湖(515 mg/kg)和流花湖(469 mg/kg)。由此可见,由各类城市建设活动引起的土壤侵蚀是城市湖泊磷的重要来源之一。

2.3.2 有机磷(OP) OP是可被降解或水解为生物可利用磷的磷形态,是湖泊系统中重要的“磷蓄积库”(向速林等, 2019),是TP的重要组成部分。广州市主要湖泊表层沉积物OP的含量为218~1 348 mg/kg,平均708 mg/kg,占TP含量的12.56%~32.44%,平均21.46%。由图3可知,补给水源为河涌或与河涌相连通的流花湖、白云湖和花都湖,OP占TP含量的27%以上,表明由河涌所带来的工业和生活污水是湖泊有机磷的重要来源。河涌是珠江水系广州段的重要组成部分,发源于广州市郊区或广州辖区以外的区域,沿地势呈网状流经广州市区汇入珠江干流,河涌集水区域内经济发展不均衡,环境条件差异较大,特别是在郊区仍存在工业和传统种植业、养殖业以及

居民生活区混杂情况,各类污染物被排入河涌随水流进入市区,成为部分接纳河涌入水湖泊的主要污染源。因此,在总磷含量丰富的站点可见高占比的OP,如白云湖的B1、B3、B4、B5站点OP占TP含量的30%以上,在花都湖HD2站点OP所占比例更是高达45%以上。与珠江干流相连的东山湖,虽然受珠江所携带污染物输入的影响TP含量较高,但其OP含量及占比则相对较低,平均值为12.42%。其原因在于珠江干流水流较快,溶解氧相对丰富,当江水进入东山湖后可使沉积物中OP被氧化降解、释放进入上覆水,导致沉积物中OP占TP含量下降。

2.4 总磷与各形态磷的相关性

对广州市主要湖泊沉积物总磷及各形态磷之间的相关性分析结果见表6。TP与IP、OP和Fe-P之间分别呈极显著和显著的正相关关系,表明TP含量与分布特征受IP和OP的共同影响,IP的作用更为显著,其中Fe-P则通过改变无机磷含量而直接影响到总磷的含量与分布。IP、Fe-P、De-P彼此之间呈极显著或显著的正相关关系也反映了这一事实,表明Fe-P、De-P是决定IP含量与分布特征的主要因子,同时也表明Fe-P、De-P之间来源的相似性。城市主要为人工环境,Fe-P、De-P是土壤IP中主要赋存形态,且后者可在一定程度上转化前者(骆少勇等, 2019)。在以降雨形成的地表径流为主要补给水源的城市湖泊,地表侵蚀是湖泊沉积物的主要来源,因此,沉积物无机磷的赋存形态与区域土壤具有相似的特点;Ca-P与OP之间呈极显著正相关关系($r=0.839, P<0.01$),反映两者之间的部分同源性,因为Ca-P主要来自水生生物残体分解,而分解后的有机质则成OP的重要吸附与结合基质,所以两种形态磷之间存在密切的联系,在含量与分布变化上存在一致性。

表6 沉积物中各形态磷相关性分析

Tab.6 Correlation analysis of various phosphorus forms in sediments

参数	TP	Ads-P	Fe-P	Ca-P	De-P	OP	IP
TP	1.000						
Ads-P	0.359	1.000					
Fe-P	0.825*	0.151	1.000				
Ca-P	0.534	0.352	-0.016	1.000			
De-P	0.548	-0.078	0.821*	-0.249	1.000		
OP	0.785*	0.420	0.331	0.839**	-0.042	1.000	
IP	0.947**	0.265	0.945**	0.287	0.765*	0.543	1.000

注:**: $P<0.01$; *: $P<0.05$ 。
Note: ** denotes highly significant difference $P<0.01$; * denotes significant difference $P<0.05$.

2.5 表层沉积物磷元素污染评价

以单因子污染指数评价(表7),广州市主要湖泊沉积物TP污染指数为0.61~8.79,平均5.46,整体处于重度污染水平。各湖泊污染程度依次为:东山湖>白云湖>花都湖>流花湖>天河湖>荔湾湖>麓湖>海珠湖。就各样点而言,仅有海珠湖H3为轻度污染,H2为中度污染,其他各站点均为重度污染。以生物有效性指数评价(表7),广州市主要湖泊沉积物TP生物有效性指数为0.71~30.35,平均8.67,整体处于重度污染水平,与单因子评价结果极为相似。各湖泊

污染程度依次为:东山湖>花都湖>白云湖>天河湖>麓湖>流花湖>荔湾湖>海珠湖。就各样点而言,仅有海珠湖H2、H3样点处于轻度污染水平,白云湖B7处于中度污染水平。由以上评价可知,东山湖、白云湖、花都湖和流花湖等与河涌相通湖泊,营养盐来源丰富,污染相对较重;麓湖、荔湾湖和天河湖面积相对较小,与外源相对隔离,补给水源主要是雨水形成的地表径流,污染源主要为生活污水,污染相对较轻;而海珠湖与点源面源之间存在大面积的生态隔离带,生态环境最为健康。

表7 广州市主要湖泊表层沉积物磷的污染指数及生物有效性指数

Tab.7 Pollution index and bioavailability index of phosphorus in surface sediments of lakes in Guangzhou									
类别	花都湖	白云湖	东山湖	流花湖	天河湖	海珠湖	荔湾湖	麓湖	全区域
S _{TP}	范围	4.61~8.54	1.64~8.60	6.72~7.68	4.89~8.79	4.41~5.84	0.61~3.92	2.79~4.33	2.60~4.50
	平均值	6.96	7.04	7.27	6.41	5.05	1.97	3.68	3.54
SK _p	范围	6.56~18.46	1.45~13.99	11.50~30.35	5.07~12.04	6.61~9.77	0.71~4.04	2.23~6.66	5.42~11.64
	平均值	11.95	8.93	17.86	7.55	8.44	1.88	4.17	7.97

3 结论与建议

(1)广州市湖泊表层沉积物TP含量为368~5 276 mg/kg,均值3 277 mg/kg,与国内其他城市湖泊相比处于较高水平。输入源是决定TP含量的主要因素,据此可以将广州市湖泊分为受珠江干流直接影响、接纳河涌入水、相对封闭和无明显外源输入的4类,磷污染程度依次降低。

(2)磷形态分析表明,广州市湖泊沉积物以IP为主,IP中又以Fe-P占优势。因此Fe-P是决定TP和IP含量与分布的主要形态因子,其形态转化是影响沉积物磷环境效应的重要因素。

(3)以污染指数和生物有效性指数评价,广州市城区主要湖泊磷污染处于中度至重度水平。

(4)广州市湖泊主要为公园性质浅水人工水体,受外界环境变化影响显著,为磷的内源释放创造了条件。因此,加强对市区湖泊沉积物内源磷释放机制和控制措施的研究,对于科学管理城市水体至关重要。

参考文献

方家琪, 祁闯, 张新厚, 等, 2019. 太湖竺山湾碳氮磷分布特征与污染评价[J]. 环境科学, 40(12): 5367-5374.

广州市生态环境局, 2017-03-13. 广州市环境状况公报[EB/OL]. [2020-08-01]. http://sthjj.gz.gov.cn/zwgk/hjgb/index_3.html.

广州市统计局, 2017. 广州统计年鉴[M/OL]. 北京: 中国统计

出版社: [2020-08-01]. <http://112.94.72.17/portal/query-Info/statisticsYearbook/index>.

环境保护部环境监测司, 2017. 国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)[M]. 北京: 中国环境出版社.

江雪, 文帅龙, 姚书春, 等, 2018. 天津于桥水库沉积物磷赋存特征及其环境意义[J]. 湖泊科学, 30(3): 628-639.

黎珊珊, 2018. 海珠湿地生态环境质量现状分析[J]. 环境与发展, (2): 131-135.

林玉清, 焦聪聪, 施鸿昊, 等, 2019. 蓝藻暴发对莫愁湖水体和沉积物营养盐的影响[J]. 环境科学与技术, 42(2): 1-11.

卢小慧, 李奇龙, 刘阳, 等, 2019. 湖泊水体与沉积物中磷形态分布相关性分析[J]. 安全与环境工程, 23(4): 56-62.

骆少勇, 周跃飞, 刘星, 2019. 滇池内源磷释放潜力的区域差异: 来自沉积物磷形态的证据[J]. 矿物学报, 39(1): 15-22.

马舒欣, 乔永民, 唐梦瑶, 等, 2019. 广州市主要湖泊沉积物重金属污染与生态风险评价[J]. 生态与农村环境学报, 35(5): 600-607.

苗慧, 沈峥, 蒋豫, 等, 2017. 巢湖表层沉积物氮、磷、有机质的分布及污染评价[J]. 生态环境学报, 26(12): 2120-2125.

彭进平, 谢卓佳, 吴雅红, 等, 2007. 东山水体无机氮年际变化及其来源分析[J]. 云南地理环境研究, 19(3): 36-39.

乔永民, 郭佳, 杨骏, 等, 2017. 洱海湖滨带与湖中心带表层沉积物磷的形态对比分析与环境学意义[J]. 生态科学, 36(4): 38-45.

史红玉, 2019. 广州城市公园景观水体水质调研及沉水植物净水效应研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院.

孙洪波, 余居华, 陈求稳, 等, 2019. 扬州瘦西湖水体氮磷污染特征及内源释放潜力[J]. 环境科学学报, 39(7): 2200-2206.

- 谭镇, 2006. 广东城市湖泊沉积物营养盐垂直变化特征研究[D]. 广州: 暨南大学.
- 王圣瑞, 2014. 湖泊沉积物-水界面过程: 基本理论与常用测定方法[M]. 北京: 科学出版社: 71-74.
- 王庭建, 苏睿, 金相灿, 等, 1994. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. 环境科学研究, 7(4): 12-19.
- 吴凤齐, 2018. 广州市白云湖 2013-2017 年水质分析与评价[J]. 广东化工, 45(12): 92-93, 50.
- 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.
- 严攀, 徐栋, 刘子森, 等, 2019. 杭州西湖沉积物磷分析及释放风险[J]. 环境化学, 38(7): 1479-1487.
- 杨安平, 耿红, 吴来燕, 2017. 武汉小南湖沉积物中不同形态磷的空间分布特征[J]. 江汉大学学报(自然科学版), 45(5): 400-405.
- 杨云梦, 2018. 月湖沉积物-水界面营养盐的时空分布特征研究[D]. 武汉: 华中师范大学.
- 于佳真, 王晓昌, 薛涛, 等, 2016. 不同温度下西安汉城湖沉积物吸附、释放特性和磷形态[J]. 环境工程学报, 10(11): 6275-6282.
- 岳宗恺, 马启敏, 张亚楠, 等, 2013. 东昌湖表层沉积物的磷赋存形态[J]. 环境化学, 32(2): 219-224.
- 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.
- Andrew M T, Jeremy R, Christopher H V, 2018. Distribution and speciation of phosphorus in foreshore sediments of the Thames Estuary, UK[J]. Marine Pollution Bulletin, 127: 182-197.
- Hou D K, He J, Lü C W, et al, 2013. Effects of environmental factors on nutrients release at sediment-water interface and assessment of trophic status for a typical shallow lake, Northwest China[J]. Hindawi Publishing Corporation: 1-16.
- Hou D K, He J, Lü C W, et al, 2014. Spatial variations and distributions of phosphorus and nitrogen in bottom sediments from a typical north-temperate lake, China[J]. Environmental Earth Sciences, 71(7): 3063-3079.
- Izabela B, Michał Ł, Julita D, et al, 2012. Bottom sediments as a potential source of phosphorus in the riverine-lacustrine system of the Košna river (Northeastern Poland) [J]. Limnological Review, 12(3): 115-124.
- Li X G, Song J M, Yuan H M, et al, 2007. Biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in Jiaozhou Bay sediments[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 25(2): 157-165.
- Li X L, Guo M L, Duan X D, et al, 2019. Distribution of organic phosphorus species in sediment profiles of shallow lakes and its effect on photo-release of phosphate during sediment re-suspension[J]. Environment International, 130:104916.
- Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A, 1993. Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario[R]. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, (2):494-495.
- Ruttenberg K C, 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnology and oceanography, 37(7): 1460-1482.
- Tu L Y, Jarosch K A, Schneider T, et al, 2019. Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa Basin (Lake Lugano, Switzerland) Since 1959[J]. Science of the Total Environment, 685: 806-817.
- Watts C J, 2000. Seasonal phosphorus release from exposed, re-inundated littoral sediments of two australian reservoirs [J]. Hydrobiologia, 431: 27-39.
- Xiong P, Li L, Zhuo H, et al, 2019. Distribution characteristics and pollution risk evaluation of the nitrogen and phosphorus species in the sediments of lake Erhai, Southwest China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 26 (22): 295-304.
- Ye H M, Yang H, Han N, et al, 2019. Risk assessment based on nitrogen and phosphorus forms in watershed sediments: A case study of the upper reaches of the Minjiang watershed[J]. Sustainability, 11(20):1-21.

(责任编辑 郑金秀)

Phosphorus Speciation in Sediments of Major Lakes in Guangzhou City

TANG Meng-yao¹, ZHOU Wen², QIAO Yong-min¹, YANG Hong-yun¹, QIN Yun-xia¹, CHEN Rui¹

(1. Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, P.R. China;

2. South China Institute of Environmental Science, MEE, Guangzhou 510655, P.R. China)

Abstract: The content and distribution of total phosphorus, and its speciation, were studied in surface sediments of the major urban lakes in Guangzhou City. The internal relationship of the total amount and primary forms of phosphorus were then linked to the risk of release, and the potential environmental effects were clarified from the perspective of environmental geochemistry. Our objective was to provide basic data and theoretical support for the environmental assessment of urban lakes in Guangzhou and their subsequent ecological restoration. From November 2016 to January 2017, sediment samples were collected at 47 sites in eight lakes of Guangzhou City (Huadu Lake, Baiyun Lake, Dongshan Lake, Liuhua Lake, Tianhe Lake, Haizhu Lake, Liwan Lake and Luhu Lake) for determination of phosphorus content and forms in surface sediments. Moreover, the degree of pollution in surface sediments were assessed using the single-factor pollution index and bioavailability index. The total content of phosphorus in the surface sediments of Guangzhou lakes was in the range of 368–5 276 mg/kg, with an average value of 3 277mg/kg. The phosphorus content of sediments was in the following order: Dongshan Lake > Baiyun Lake > Huadu Lake > Liuhua Lake > Tianhe Lake > Liwan Lake > Luhu Lake > Haizhu Lake. Most of the sediment phosphorus was inorganic phosphorus (IP) (67.56%–87.44%) in the form of Iron-bound phosphorus (Fe-P) that ranged from 32.77% to 60.24% and averaged 42.88%. The following significant positive correlations indicate similar sources of phosphorus: TP with Fe-P and organic phosphorus (OP), and Fe-P with residual phosphorus (De-P), calcium-bound inorganic phosphorus (Ca-P) and OP. Based on the results, the Guangzhou lakes were classified into four types: (1) lakes affected directly by the mainstream of the Pearl River, (2) lakes receiving inputs from rivers, (3) lakes separated from other water bodies, and (4) lakes with no significant exogenous inputs. There was a weak trend towards decreased degree of sediment pollution from lake types 1 to 4, indicating that the content and distribution of phosphorus in the sediment of lakes of Guangzhou City is primarily controlled by exogenous sources, particularly industrial wastewater and domestic sewage. Overall, the phosphorus pollution in sediments of lakes in Guangzhou City is serious. For scientific management of urban water bodies, it is very important to strengthen the study of mechanisms and control measures for the release of endogenous phosphorus from urban lake sediments.

Key words: urban lake; sediment; phosphorus forms; Guangzhou city