

# 黄河中下游表层沉积物磷的赋存形态特征

王晓丽, 张丽坤

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特 内蒙古 010022; 内蒙古化工职业学院, 呼和浩特 内蒙古 010010

**摘要:** 利用淡水沉积物中磷形态的标准测试程序(SMT), 研究了黄河中下游 10 个沉积物样品中磷的赋存形态变化规律和分布特征, 并分析了沉积物中磷的来源和释放潜力。研究表明, 黄河中下游沉积物中总磷(TP)的含量为 85.0~128.2 mg·kg<sup>-1</sup>, 无机磷(IP)的含量范围在 52.4~80.0 mg·kg<sup>-1</sup>, 有机磷(OP)的含量范围在 28.4~48.2 mg·kg<sup>-1</sup>。其中主要以无机磷的形式存在, 而无机磷中以钙结合态磷为主。线性回归分析结果表明, NaOH-P 的含量与活性态 Fe、Al 含量总和有一定的线性关系。黄河沉积物向上覆水体释放磷的潜力不大。

**关键词:** 黄河; 沉积物; 磷形态; 磷形态的标准测试程序(SMT)

**中图分类号:** X131.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-5906 (2011) 05-0904-04

磷是一种重要的生源要素, 也是引起水体富营养化的重要因素<sup>[1-2]</sup>。磷在海-陆相互作用中的迁移与循环会直接影响到水体的初级生产力, 并因此影响到全球碳循环<sup>[3]</sup>。沉积物是磷输送、积累和再生的重要场所, 对磷的循环过程有着重要的影响<sup>[4-5]</sup>。沉积物中能参与界面交换及生物可利用的磷, 其含量取决于沉积物中磷的形态<sup>[6]</sup>。不同结合态磷在沉积物中的含量水平和分布特征不仅记录这环境污染的程度, 而且包含了有关环境地球化学的信息<sup>[7]</sup>。因此, 研究沉积物中磷的不同化学形态及分布特征, 对研究水-沉积物界面的磷迁移转化规律和地球化学行为具有重要的意义。目前, 对沉积物磷形态的研究主要集中于湖泊和海洋<sup>[8-10]</sup>。对河流沉积物磷形态的研究, 国外有一些报道<sup>[11]</sup>, 但国内研究较少。河流是向海洋输送磷的主要途径之一, 其沉积物中磷形态的分布, 会影响到河流中磷的界面交换及生物利用, 进而影响到磷的输送、循环和海-陆相互作用。黄河是世界上泥沙含量最大的河流, 也是受人类活动影响最大的河流之一。流域内广泛分布城市和农业区, 有较多的点/面源磷输入<sup>[12]</sup>。黄河流经水土流失严重的黄土高原, 周边还分布着五大沙漠, 每年借水力和风力有十多亿吨含磷沙土进入河中<sup>[13]</sup>。因此, 考察黄河沉积物磷形态的分布特征对了解黄河流域乃至更大范围内磷的地球化学循环有着重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集与分析

沿黄河中下游干流布设了 10 个采样点, 分别为兴县、柳林、大禹渡、壶口、潼关、三门峡、花园口、济南、黄河口及渤海浅海。从中游到下游,

采样点编号依次为 H1~ H10。采集这 10 个采样点的表层(0~5 cm)沉积物, 沥干水分后装入封口塑料袋中, 排尽空气后密封, 尽快带回实验室冷冻保鲜备用。同时取出适量沉积物自然干燥, 用木棒分散, 过 80 目筛(接近自然状态), 用作下面各实验。采样的同时现场监测上覆水水质指标, 并取一定量水样加几滴氯仿抑菌, 然后送至实验室测定其它水质参数。所有采样点均使用全球卫星定位系统(GPS)进行定位采集, 采样点位置及水质状况见表 1。

表 1 采样点位置及水质状况

Table 1 The distribution of sampling sites and water quality

样品 编号	采样点位置		上覆水部分理化参数					
	东经	北纬	DIP/ mg·L <sup>-1</sup>	DTP/ mg·L <sup>-1</sup>	Ca/ mg·L <sup>-1</sup>	pH	ORP/ mv	电导率/ μs·cm <sup>-1</sup>
H1	110°5'	38°3'	0.007	0.021	57.22	8.38	174.1	883
H2	110°4'	37°2'	0.012	0.016	58.72	8.40	167.8	916
H3	110°5'	34°4'	0.005	0.024	59.76	8.36	129.8	1004
H4	110°3'	36°1'	0.060	0.074	62.32	8.35	165.8	957
H5	110°2'	34°4'	0.011	0.034	77.82	8.34	136.7	1099
H6	111°1'	34°5'	0.006	0.020	82.59	8.28	165.7	898
H7	113°4'	34°5'	0.022	0.036	75.35	8.20	161.2	793
H8	113°4'	34°5'	0.009	0.013	75.91	8.21	161.1	851
H9	116°6'	36°4'	0.020	0.020	74.93	8.30	158.5	857
H10	119°1'	37°4'	0.008	0.021	310.63	8.00	192.3	40568

### 1.2 样品分析方法

上覆水水质指标的测定: 用 YSI-556 型水质仪测定其 pH、氧化还原电位(ORP)及电导率。将水样用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤后, 用过硫酸钾消解和钼锑抗分光光度法测定水中溶解态总磷(DTP)与溶解态无机磷(DIP)浓度, 用 ICP-AES 测定水体含钙量, 具体结果列于表 1 中。

**基金项目:** 内蒙古自然科学基金项目(20080404MS0602); 内蒙古自治区高等学校科学技术研究项目(NJ10044); 内蒙古自治区人才开发基金项目

**作者简介:** 王晓丽(1971年生), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为环境化学, E-mail: hxxwangxiaoli@163.com

**收稿日期:** 2011-05-04

磷形态分析方法：采用在欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT 分离方法<sup>[14]</sup>。该方法将磷分为 5 种形态，即 NaOH-P(Fe/Al 结合态磷)，HCl-P(Ca 结合态磷)，IP(无机磷)，OP(有机磷)和浓 HCl-P(总磷)。该方法准确性好，各形态磷的测定相对独立，测定值之间可以相互检验，在探索磷形态来源的方面有一定优势<sup>[15]</sup>。

活性 Fe 和活性 Al 含量：活性 Fe 和活性 Al 含量分析采用酸性草酸铵溶出，ICP-AES 测定<sup>[16]</sup>。

沉积物对磷的持留实验：在 50mL 的聚乙烯离心管中，加入 0.200 g 沉积物样品，再加入浓度为 0.6 mg·L<sup>-1</sup> 的磷，离子强度为 0.5 g·L<sup>-1</sup>NaCl 介质的溶液 40 mL。控制 pH 值为 8.30±0.05，恒温振荡，使沉积物充分吸附磷。根据动力学实验结果，50 h 可达到吸附平衡。取出离心管，离心并弃去上清液，再用 0.5 g·L<sup>-1</sup>NaCl 的溶液洗涤残渣，充分振荡 5 min 后离心弃去上清液，以除去间隙水中的磷。共洗涤三次，然后用 SMT 法测定沉积物中的 NaOH-P 含量和 HCl-P 含量。

以上实验所用器皿均用稀盐酸浸泡过夜，所用药品均为分析纯。为了保证数据质量，对每个样品做 3 个平行提取，数据用平均值表示，相对误差<5%。

## 2 结果和讨论

### 2.1 各沉积物不同形态磷的分布

#### 2.1.1 Fe/Al 结合态磷 (NaOH-P) 和 Ca 结合态磷 (HCl-P)

SMT 法分离出的 NaOH-P 即 Fe/Al 结合态磷，主要是指通过物理和化学作用与铁、铝氧化物及其氢氧化物结合的磷。沉积物中 NaOH-P 的含量受外源磷的输入影响很大，其来源主要是市政污水和工业废水，以及部分农业面源流失的磷<sup>[17]</sup>，所以 NaOH-P 可以反映出区域磷污染的状况。此外，由于沉积物的氧化还原电位易受外界条件的干扰而影响到 Fe 的价态和形态，进而影响到 Fe 对 P 的固定或溶出，所以 NaOH-P 是沉积物中主要的活性磷组分，对沉积物-水界面磷的循环起着主要的作用。

HCl-P 即 Ca 结合态磷，主要来源是碎屑岩或生物成因的自生磷灰石磷，以及难溶性的磷酸钙矿

物，HCl-P 是沉积物中较惰性的磷组分，通常被认为是生物难利用性磷<sup>[18]</sup>。

黄河中下游沉积物中的 NaOH-P 和 HCl-P 含量如图 2 所示，沉积物的 NaOH-P 含量在 4.2~16.7 mg·kg<sup>-1</sup>，相对于其它流域的水体沉积物，如云贵高原的滇池<sup>[19]</sup>、长江中下游平原的太湖<sup>[18]</sup>，该值要低 1~2 个数量级。由于 NaOH-P 含量与污染程度有关，所以可认为，黄河流域的磷污染并不严重。

黄河中下游沉积物中 HCl-P 含量范围在 38.7~51.8 mg·kg<sup>-1</sup>，较太湖沉积物的 HCl-P 含量低，这可能与不同地质环境下沉积物的母质来源和矿物成分不同有关。黄河表层沉积物中 HCl-P 含量的最高点和最低点分布出现在黄河口(H9)和柳林(H2)。

#### 2.1.2 无机磷(IP)、有机磷(OP)和总磷(TP)

SMT 法中 IP 为 NaOH-P 与 HCl-P 之和，TP 为 IP 与 OP 之和。虽然各形态磷的测定是相对独立的，但测定结果能较好地相互检验，这也体现出 SMT 法的优越性。黄河各采样点沉积物的 IP、OP 和 TP 含量见图 2。

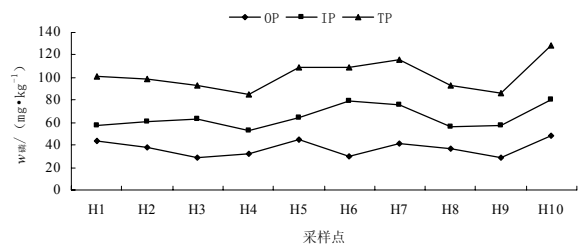


图 2 黄河各采样点沉积物 IP、OP 和 TP 的含量  
Fig. 2 Distribution of IP, OP and TP in the sediments along the Yellow River

由图 2 可以看出，黄河沉积物中 IP 的含量范围在 52.4~80.0 mg·kg<sup>-1</sup>，OP 的含量范围在 28.4~48.2 mg·kg<sup>-1</sup>，TP 的含量范围在 85.0~128.2 mg·kg<sup>-1</sup>，TP 分布主要受 IP 控制。OP 的含量低于 IP，这与黄河沉积物中普遍较低的有机质含量有关<sup>[20]</sup>。IP 含量的最低点和最高点分别出现在壶口(H4)和渤海浅海(H10)，OP 含量的最低点和最高点分别出现在黄河口(H9)和渤海浅海(H10)，TP 含量的最低点和最高

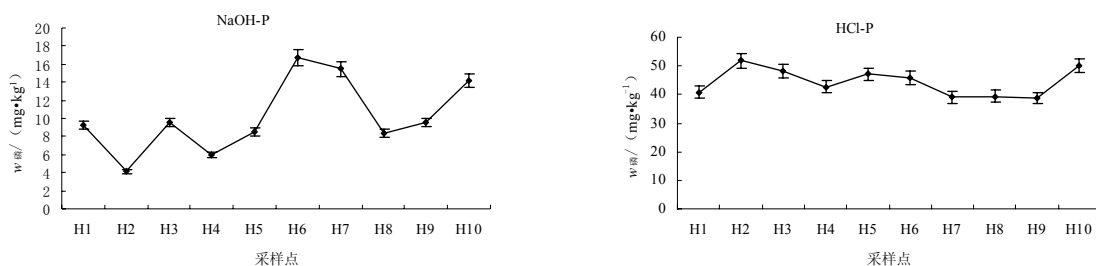


图 1 黄河各采样点沉积物 NaOH-P 和 HCl-P 的含量  
Fig. 1 Distribution of NaOH-P in the sediments along the Yellow River

点分别出现在壶口(H4)和渤海浅海(H10)。由图2还可以看出, IP和OP的含量变化有相反的趋势。

一般来说, 由于植株可从表层土壤中吸收利用无机磷, 并将其同化为有机磷, 所以对于植被茂盛的河段区域, 地表径流携带的土壤中有有机磷含量偏高, 无机磷含量偏低, 因此, 该段河流沉积物的磷形态表现为OP较高, IP较低; 对于植被稀少的取样, 情况相反, 所以河流沉积物IP和OP含量会表现相反的趋势。

### 2.1.3 各种形态磷占总磷的比例

为了便于直观看出黄河沉积物中各形态磷之间的比例关系, 用图3来显示各采样点不同形态磷占TP的比例。

由图3可知, 黄河沉积物中NaOH-P、HCl-P和OP分别占TP的4.2%~14.8%, 32.9%~52.8%, 27.0%~43.1%, 其中IP占TP含量的53.1%~70.0%。在IP中, HCl-P是主要形态, 占IP含量的51.2%~85.2%, NaOH-P含量较低, 占IP的6.8%~21.1%。在沉积物中HCl-P是较惰性的磷组分, NaOH-P和OP是具有释放潜力的磷<sup>[21]</sup>。由于

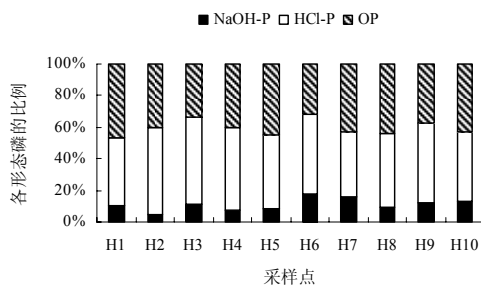


图3 黄河沉积物各形态磷的百分比

Fig. 3 Proportion of various forms of phosphorus in the sediments along the Yellow River

黄河沉积物中NaOH-P和OP含量值都较低, 所以黄河沉积物向上覆水体释放磷的潜力不大。

### 2.2 NaOH-P含量与活性铁、铝的关系

NaOH-P是沉积物中主要的活性磷组分, 对沉积物-水界面磷的循环起着主要的作用<sup>[19]</sup>, 所以沉积物中NaOH-P是最值得关注的一种磷形态。对比太湖流域沉积物的化学组成<sup>[22]</sup>可以发现, 黄河沉积物NaOH-P的含量比太湖沉积物低1~2个数量级。除此之外, 其活性态Fe和Al的含量也要低1~2个数量级。因为NaOH-P是Fe/Al结合态磷, 可以推测, NaOH-P含量除了与磷污染有关外, 与沉积物中的活性态Fe和Al也应有密切关系。黄河沉积物中活性态Fe和Al含量如图4所示。

对黄河沉积物中NaOH-P含量和活性态(Fe+Al)含量做一元线性回归分析, 见图5。活性态Fe、Al的(水合)氧化物被广泛认为是天然沉积

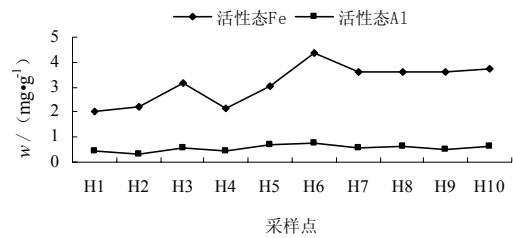


图4 黄河沉积物活性态铁和铝的含量

Fig. 4 Distribution of active Fe and Al in the sediments along the Yellow River

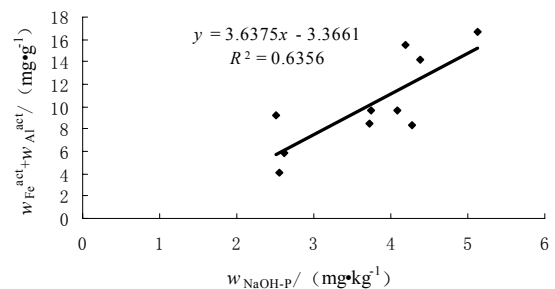


图5 黄河沉积物中NaOH-P与活性态(Fe+Al)含量的回归分析

Fig. 5 Regression analysis between NaOH-P and active (Fe+Al) in the sediments

物中吸附P的主要吸附剂<sup>[23]</sup>。该线性关系表明, 由草酸盐溶液提取得到的活性态Fe、Al对P在沉积物上的吸附以及沉积物对P的持留作用上发挥着重要的作用。

### 3 结论

(1)黄河中下游表层沉积物中TP含量在85.0~128.2 mg·kg<sup>-1</sup>, IP的含量范围在52.4~80.0 mg·kg<sup>-1</sup>, OP的含量范围在28.4~48.2 mg·kg<sup>-1</sup>。IP占TP的53.1%~68.9%, 是TP的主要形态。OP占TP的27.0%~43.1%。IP和OP的含量变化有相反的趋势, 沉积物中TP分布主要受IP控制。

(2)黄河中下游表层沉积物中NaOH-P含量较低, 范围为5.9~16.7 mg·kg<sup>-1</sup>, 占IP的6.8%~21.1%, 占TP的4.2%~14.8%。NaOH-P含量与区域磷污染状况、活性态Fe和Al的含量、区域地质环境条件都有关系。HCl-P含量范围在38.7~51.8 mg·kg<sup>-1</sup>, 占IP的51.6%~85.2%, 占TP的32.9%~52.8%。IP和HCl-P之间正相关。

(3)黄河中下游表层沉积物中NaOH-P与活性态(Fe+Al)含量有显著的正相关关系, 表明活性态Fe、Al对P在沉积物上的吸附以及沉积物对P的持留作用上发挥着重要的作用。

(4)黄河沉积物向上覆水体释放磷的潜力不大, 不同地点的黄河沉积物中各种形态磷含量的变化情况, 可以指示出一定的地质环境信息。

## 参考文献:

- [1] RUBAN V, BRIGAULT S. External phosphorus load estimates and P-budget for the hydroelectric reservoir of Bort-Les-organes, France[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2000, 119: 91-103.
- [2] PAN G, KROM M. D., HERUT B. Adsorption-desorption of phosphorus on airborne dust and riverborne particulates in East Mediterranean Seawater[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(16): 3519-3524.
- [3] FALKOWSKI P., SCHOLERS R. J., BOYLE E., et al. The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system[J]. *Science*, 2000, 290: 291-296.
- [4] ZHOU Ai-min, TONG Hong-xiao, WANG Dong-sheng. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition[J]. *Water Research*, 2005, 39: 1245-1254.
- [5] MCDOWELL R., SHARPLEY A., WITHERS P. Indicator to predict the movement of phosphorus from soil to subsurface flow[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(7): 1505-1509.
- [6] RUTTENBURG K. Development of a sequential extraction method for different forms of P in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37: 1460-1482.
- [7] 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): 1993, 1219-1222.
- WENG Huanxin. Combination form of phosphorus in river sediment and the environmental geochemical implication[J]. *Chinese Science Bulletin*, 38(13):1219-1222.
- [8] FYTIANOS K., KOTZAKIOTI A. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, 100(1-3): 191-200.
- [9] ZHU Guangwei, QIN Boqiang. Geochemical forms of phosphorus in sediments of three large, shallow lakes of China[J]. *Pedosphere*, 16(6): 726-734.
- [10] FRANKOWSKI L., BOLALEK J., SZOSTEK A. Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic-Poland)[J]. *Estuarine coastal and Shelf Science*, 2002, 54(6): 1027-1038.
- [11] KATSAOUNOS, C. Z., GIOKAS D. L., LEONARDOS I. D., et al. Speciation of phosphorus fractionation in river sediments by explanatory data analysis[J]. *Water Research*, 2007, 25(6): 408-418.
- [12] 郭玉华, 叶峻峰. 内蒙古河套灌区面源污染防治初步设想[J]. *内蒙古环境保护*, 2004, 16(1): 16-17.
- GUO Yuhua, YE Junfeng. The tentative ideas on prevention and control of regional pollution in Hetou irrigation area of Inner Mongolia[J]. *Inner Mongolia Environmental Protection*, 2004, 16(1): 16-17.
- [13] 刘万铨. 黄河流域的水土保持科学体系[J]. *人民黄河*, 1996, 7: 5-9.
- LIU Wanquan. The scientific system of soil and water conservation in the Yellow River Basin[J]. *Yellow River*, 1996, 7: 5-9.
- [14] 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: 224-228.
- [15] 黄清辉, 王磊, 王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态[J]. *湖泊科学*, 18(3): 199-206.
- HUANG Qinghui, WANG Lei, WANG Zi-jian. Advance in the study on phosphorus speciation, transformation and its potential ecological effects in Chinese lakes[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2006, 18(3): 199-206.
- [16] PHILLIPS E. J. P., LOVLEY D. R., Determination of Fe(III) and Fe(II) in oxalate extracts of sediment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51: 938-941.
- [17] RUBAN V., BRIGAULT S., DEMARE D., et al. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bortles-Organes Reservoir, France[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999a, 1: 403-407.
- [18] 章静生, 王晓蓉, 金相灿. 太湖不同营养水平湖区沉积物中磷形态的分布特征[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(4): 1207-1213.
- ZHANG Tingxi, WANG Xiaorong, JIN Xiang-can. Distribution of phosphorus fraction in the sediments from different regions of Lake Taihu[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4): 1207-1213.
- [19] 郭建宁, 卢少勇, 金相灿, 等. 滇池福保湾沉积物不同形态磷的垂直分布[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(2): 78-83.
- GUO Jianning, LU Shaoyong, JIN Xiangcan, et al. Vertical distribution of various forms of phosphorus in the sediments of Fubao Gulf, Dianchi Lake[J]. *Research of Environmental Science*, 2007, 20(2): 78-83.
- [20] 陈静生, 张宇, 于涛, 等. 对黄河泥沙有机质的溶解特性和降解特性的研究—再论黄河水的 COD 值不能真实反映其污染状况[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(1): 1-5.
- CHEN Jingsheng, ZHANG Yu, YU Tao, et al. A study on dissolution and biodegradation of organic matter in sediments from the Yellow River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(1): 1-5.
- [21] RUBAN V., BRIGAULT S., DEMARE D. et al. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in fresh water sediments from Bortles-Organes Reservoir, France[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999a, 1: 403-407.
- [22] 周爱民. 生源要素磷在天然沉积物-水界面上的吸附与分配[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 35
- ZHOU Aimin. Phosphorus adsorption and partitioning on natural sediment-water interface[D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 35.
- [23] HELEEN D L, LIJKLEMA L, COENRAATS M. Iron content of sediment and phosphate adsorption properties[J]. *Hydrobiologia*, 1993, 253: 311-317.

## Character of Phosphorus forms in Surface Sediments from Middle and Lower Reaches of Yellow River

WANG Xiaoli, ZHANG Likun

Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China

**Abstract:** Phosphorus forms in the surface sediments from 10 representative sites along the middle and lower reaches of Yellow River were investigated using the Standard Measurement and Test (SMT) procedure of phosphorus forms in freshwater sediments. The concentration of Total Phosphorus (TP) in the sediments ranged from 85.0 mg·kg<sup>-1</sup> to 128.2 mg·kg<sup>-1</sup>. The Inorganic Phosphorus (IP) concentration ranged from 52.4 mg·kg<sup>-1</sup> to 80.0 mg·kg<sup>-1</sup>. The Organic Phosphorus (OP) concentration was 28.4 ~48.2 mg·kg<sup>-1</sup>. The P fractional composition showed that the sediments were dominated by IP and the P associated with Ca (HCl-P) was the major part of IP. The linear relationship between the NaOH-P and the sum of active Fe and Al was observed within the ten sediments. The potential of phosphorus release from Yellow River sediments to water bodies was not significant.

**Key words:** Yellow River; sediment; phosphorus forms; SMT