

武汉东湖沉积物氮磷形态垂向分布研究

冯峰^{1,2}, 方涛¹, 刘剑彤^{1*}

(1. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以武汉东湖为研究对象, 分析并比较了 3 个采样点柱状沉积物中各种形态氮、磷的垂向分布, 并结合 pH 进行了研究. 结果表明: 东湖沉积物 pH 小于上覆水中 pH 并随沉积物深度增加呈下降趋势. 总氮与总磷均为处于湖湾区的 1 号点最高, 2 号点湖心最低, 3 号点居中. 氨氮和硝酸盐氮也表现为 1 号点远远大于 2 号点和 3 号点. 随着近年治污力度的加大, 1 号点的氮磷水平呈下降趋势, 但是 3 号点受面源污染影响, 氮、磷水平上升很快, 甚至在表层已经和 1 号点持平. 磷虽然仍然是东湖最主要的限制性营养元素, 但受硝化与反硝化作用及聚磷菌的影响, 近 20a 来, 东湖沉积物总氮含量下降很大, 氮磷比仅为 3 左右.

关键词: 东湖; 沉积物; 垂向分布; 氮磷比

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)06-1078-05

Vertical Distribution of Species of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments of Lake Donghu

FENG Feng^{1,2}, FANG Tao¹, LIU Jiantong¹

(1. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Vertical distributions of species of nitrogen and phosphorus in the sediments of three sampling sites in Lake Donghu were examined and analyzed. pH was combined to be studied at the same time. The results showed that the pH values in sediments were lower than those in overlying water and decreased with depth. The highest concentration of TN and TP occurred in Station 1, where suffered from heavy domestic sewerage. The lowest concentration of TP and TN presented to Station 2, which is located at the center of Lake Donghu. The concentrations of dissolved ammoniac nitrogen (DAN) and dissolved nitrate nitrogen (DNN) of station 1 were higher than the other stations. In recent years, along with the pollution treatment measures, the concentration of TN and TP in station 1 presented a trend of decline. However, the concentration of TN and TP ascends very fast in station 3 and it has been as high as station 1 on the surface sediments. Although phosphorus is the most restricting nutritious element all the same, the concentration of TN descended greatly in the last two decades because of the combined effect of nitrification, denitrification and phosphorus removing bacteria. As a result, the N/P ratio is only about 3.

Key words: Lake Donghu; sediments; vertical distribution; N/P ratio

造成水体富营养化的污染源可分为外源和内源, 研究表明, 当入湖营养盐减少或完全截污后, 在一定条件下, 沉积物中营养盐仍可能使湖泊处于富营养状态, 甚至出现“水华”^[1]. 沉积物中营养盐对湖泊富营养化的作用, 主要表现在营养盐通过间隙水与上覆水进行物理、化学和生物的交换作用. 一般认为, 营养盐的生物有效性与其形态密切相关, 已有文献对沉积物中的氮、磷含量进行了研究, 但大多是对营养盐总量的测定, 对沉积物中营养盐的不同形态进行研究的则较少, 将不同形态营养盐的垂向分布与环境因子相结合进行综合研究的更少.

本文以富营养化程度严重的浅水湖泊东湖为研究对象, 分析并比较了 3 个采样点柱状沉积物中各种形态氮、磷的垂向分布, 并结合 pH 进行了研究, 为揭示东湖富营养化过程及其治理提供了科学依据.

1 研究区概况和研究方法

1.1 研究区概况

东湖(30°22'N, 114°23'E)是一个典型的富营养湖泊, 位于武汉市武昌区东北部, 是长江中游一个中型浅水湖泊, 水域面积在水位 20.5m 时为 27.9km², 平均水深约 2.21m, 最大水深 4.75m. 由于多年来人工围堤的结果, 已被划分成多个湖区, 目前最大湖区是郭郑湖, 面积 12.34km², 是东湖富营养化较为严重的湖区^[2]. 1994 年至今, 武汉市已投入 20 多亿元对东湖污染进行整治, 在东湖周边已建成 3 座污水处理厂, 日污水处理能力 43 × 10⁴t, 铺设

收稿日期: 2005-06-28; 修订日期: 2005-08-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2002CB412300); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601013)

作者简介: 冯峰(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为湖泊富营养化控制与修复, E-mail: fengf_2005@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jiliu@ihb.ac.cn

管道 77km, 向东湖排泄污染物的 20 个主要排污口已被截污, 70% 东湖入湖污水被截流. 本研究在郭郑湖区设 3 个采样点, 具体位置见图 1. 其中 1 号点 (30°32.922' N, 114°21.572' E), 2 号点 (30°32.989' N, 114°22.679' E), 3 号点 (30°32.947' N, 114°23.607' E).

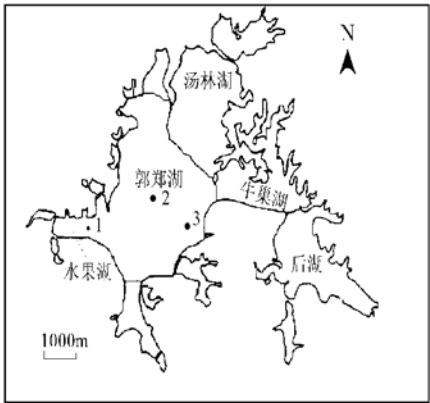


图 1 东湖采样位置
Fig. 1 Location of sampling in Lake Donghu

1.2 样品采集

分别于 2004-11, 2004-12 和 2005-03 用自制的柱状采样器采集 3 个样点 0~30cm 的样品, 以 2cm 每层现场分割并测定各层 pH, 测定完后样品放入聚乙烯塑料袋中密封保存, 随后用便携式冰箱低温运回实验室冷冻保存, 留待分析. 同时取采样点的上覆水水样, 运回实验室后于 24h 内进行分析.

1.3 研究方法

上覆水中各种水质指标的分析均按照国家水质分析标准进行^[3]. 沉积物样品分成 2 组, 1 组直接保存于冰箱中冷冻备用, 另 1 组用冷冻干燥仪冷冻干燥 24h 后, 研磨过 100 目筛, 低温保存, 待分析. 总磷 (TP) 用硫酸-高氯酸消解, 钼锑抗比色法分析. 总氮 (TN) 用半微量凯氏法进行测定. 溶解性活性磷 (SRP) 直接用钼锑抗比色法分析. 沉积物中硝态氮的测定采用酚二磺酸比色法. 铵态氮的测定采用 KCl 浸提-蒸馏法^[4,5]. 每个样品均重复测定 2 次.

2 结果与讨论

2.1 pH 的垂直分布及与氮磷形态关系

如图 2 所示, 3 个采样点柱状沉积物的 pH 值具有同步变化趋势, 其大小随深度的增加而逐渐下降并最终趋于稳定. 在沉积物表层 3 个采样点的 pH 值比较接近, 约为 7.5. 稳定后 1 号点 pH 值约为 6.98, 2 号点 pH 值约为 6.57, 3 号点 pH 值约为 6.76, 三者关系是 1 号点 > 3 号点 > 2 号点.

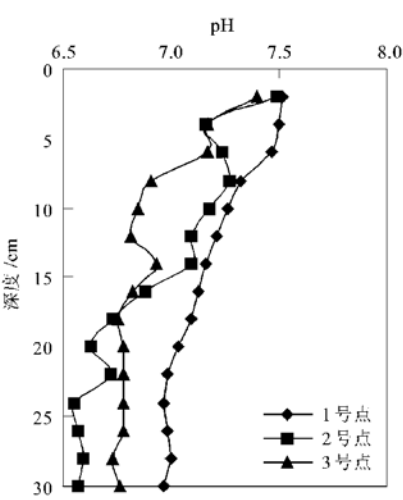


图 2 3 个采样点沉积物 pH 的垂直分布
Fig. 2 Vertical profiles of pH in sediments of three sampling sites

研究表明, 在没有其它因素影响的情况下, pH 为 7.0 左右时底泥磷的释放最小. 降低 pH, 磷酸盐以溶解为主, 铝磷最先释放; 升高 pH, 以离子交换为主, 即 OH⁻ 与被束缚的磷酸盐阴离子产生竞争^[6], 所以 pH 的改变都会使磷的释放增强. 对照 3 个采样点可以发现, 上覆水中的 pH (见表 1) 均比沉积物中的高, 3 号点甚至比沉积物中的高 1.5 个单位, 但是在沉积物表层中 3 个点的 pH 相当接近, 这说明在沉积物界面, 通过复杂的物理的, 化学的及生物的共同作用, 可以产生很大的缓冲作用. 由于其表面的 pH 在 7.5 左右, 已经大于 7, 说明应该更加关注沉积物中的离子交换作用对磷释放的影响.

表 1 采样点上覆水中的各种氮、磷形态含量/mg·L⁻¹

Table 1 Concentrations of nitrogen and phosphorus in overlying water of sampling sites/mg·L⁻¹

采样点	TP	SRP	TN	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	pH
1 号	0.130	0.078	4.114	0.221	1.378	7.76
2 号	0.032	0.024	1.298	0.220	0.212	7.93
3 号	0.219	0.008	3.442	0.114	0.325	9.1

氮循环的很多步骤, 如氨化作用, 硝化作用, 反硝化作用等只能通过微生物才能完成, 各种微生物都有其最佳反应 pH, 万曦等对脱氮副球菌 (*Paracoccus denitrificans*) 的研究表明, 在 pH 为 7.5 时, 反硝化作用要优于在 pH 为 6.8 时的反硝化作用, 并且产生的中间代谢产物 NO₂⁻, N₂O 以及 NO 较少^[7], 因此, 深入理解沉积物中 pH 垂向分布与各种参与氮循环微生物垂向分布的关系, 对了解富营养化过程中沉积物的响应机制有重要意义.

2.2 磷形态在垂直与水平分布上的差异

TP 和 SRP 在 3 个采样点的垂直分布如图 3 及图 4 所示, 可以看到 3 个采样点上覆水(见表 1)及柱状沉积物磷组分含量在垂直与水平分布上差异很大. 1 号点柱状沉积物的总磷含量远远大于 2 号点和 3 号点, 这是由于 1 号点处于有大量生活污水排入的湖湾区, 湖湾使得水流速缓慢, 大量的外源营养物质不能够及时扩散到郭郑湖整个湖区, 有的被悬浮物质吸附就直接沉淀下来, 还有一部分被浮游植物吸收后, 在生长季节可能被循环利用几次, 但最后也会沉淀下来. 而离湖湾区愈远, 由于湖水的混合稀释作用, 污水中磷的沉积就愈少^[8]. 至于 1 号点上覆水中的 TP 小于 3 号点, 可能是因为在 3 号点采样时风浪很大, 在沉积物表层都有一层薄薄的黄土层, 风浪搅动引起沉积物中的磷再悬浮, 因而使得 3 号点上覆水中的总磷比 1 号点还高. 对于 2 号和 3 号

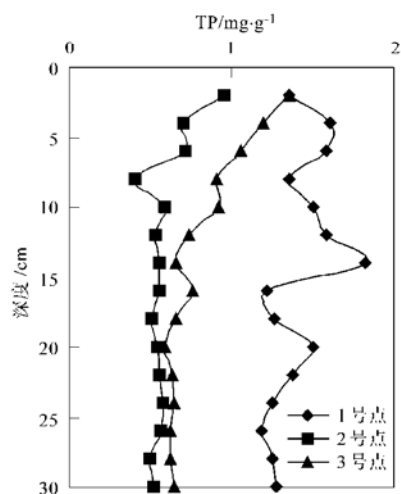


图 3 3 个采样点沉积物 TP 的垂直分布

Fig. 3 Vertical profiles of TP in sediments of three sampling sites

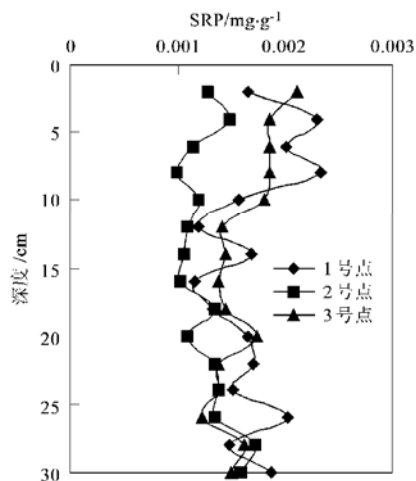


图 4 3 个采样点沉积物 SRP 的垂直分布

Fig. 4 Vertical profiles of SRP in sediments of three sampling sites

点, 由于 2 号点处在湖心位置, 受外源污染影响最小, 因此无论是上覆水还是沉积物, 其总磷含量都是最低的. 3 号点处于靠近磨山风景区位置, 附近有一些村落, 受生活污水排放及农业面源影响, 其总磷含量大于 2 号点.

对比 3 个样点可以看到, 1 号点由于近年来湖区周边实施了环湖截污工程, 原有的入湖排污口被截除, 此处污染负荷得以明显降低, 致使其表层沉积物总磷明显下降, 反之对应 3 号点, 由于周边地区旅游活动日益频繁, 由此带来的外源性入湖污染也增强, 表层沉积物总磷含量呈现逐年加速上升的趋势, 甚至在表层已经和 1 号点持平, 这应引起足够的重视. 2 号点虽然处于湖心, 沉积物中总磷含量也呈逐年增加的态势, 说明东湖水体污染态势仍有进一步加剧的可能. 对于东湖水体, 外源磷的输入中正磷酸盐占很大比重(58.8%)^[8], 因此, 1 号点上覆水中的 SRP 远远大于 2 号点和 3 号点. 在沉积物 15cm 以下, 3 个采样点的 SRP 含量则基本相同. 3 号点表层 2cm 的 SRP 含量最高可能是在强风浪的作用下, 沉积物表层发生了复杂的物化作用转化, 导致其 SRP 含量增加^[9].

2.3 氮形态在垂直与水平分布上的差异

TN NH_4^+-N 及 NO_3^--N 在 3 个采样点的分布分别见图 5, 图 6 和图 7. 与磷的垂直分布不同, 氮形态在垂向分布上表现出截然不同的特点. 在图 5 中可以看到, 1 号点 TN 含量最高, 但表层的总氮含量明显下降. 2 号点 TN 含量虽然最低, 但是增加的速率较快, 在沉积物表面已经接近 1 号点和 3 号点的浓度水平. 由此也说明东湖水体富营养化态势仍然有进一步加剧的可能. 对于 3 号点, 由于受周围农业

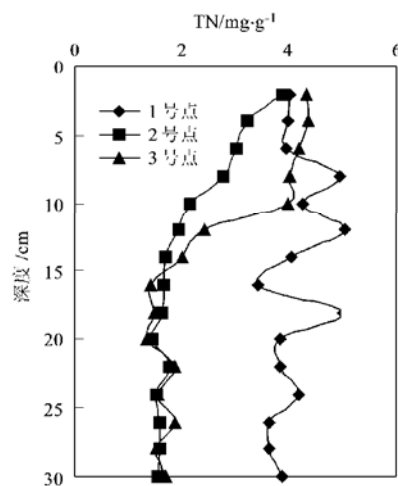


图 5 3 个采样点沉积物 TN 的垂直分布

Fig. 5 Vertical profiles of TN in sediments of three sampling sites

面源污染及生活污水的排放,致使其总氮含量上升迅速,在沉积物表层,其总氮含量已经比 1 号点还高.而在沉积物 15cm 以下的深层部分,2 号点和 3 号点的总氮含量则趋于一致并保持不变,这也从一个侧面反映了 3 号点表层总氮含量的迅速增加是由于周边环境的影响所致.

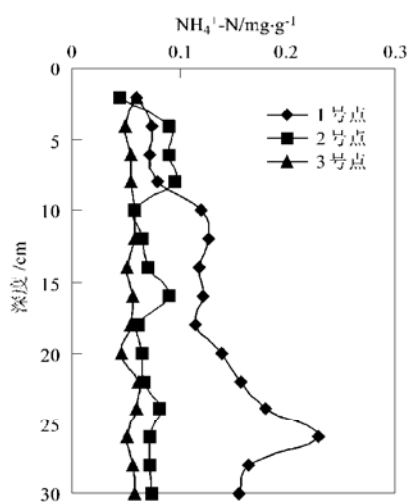


图 6 3 个采样点沉积物氨氮的垂直分布

Fig. 6 Vertical profiles of DNA in sediments of three sampling sites

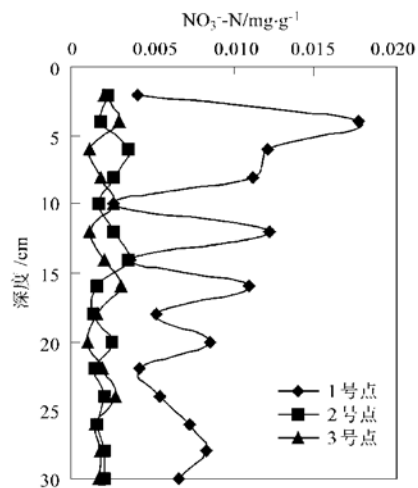


图 7 3 个采样点沉积物硝酸盐氮的垂直分布

Fig. 7 Vertical profiles of DNN in sediments of three sampling sites

随着沉积物深度的增加 1 号点氨氮含量呈不断增加的趋势(图 6).直至 25cm 深时才略有回落,但含量仍然很高.2 号点和 3 号点氨氮含量较低,且垂直分布无明显变化.沉积物和水界面研究表明,沉积物中的溶解物质主要是通过扩散作用经表面扩散层进入上覆水体的^[10,11].1 号点上覆水中的氨氮含量很高,但是其表层沉积物中的氨氮含量并不高,基本和 3 号点相同.其原因可能是氨氮极易溶于水,在上覆水和沉积物表面进行着大量物理的,化学的和生

物的交换作用,加之 3 个采样点表层沉积物中的总氮含量及 pH 大致相当,从化学反应动力学角度而言,其氨氮含量因而也大致相当.随着沉积物深度的增加,3 个采样点的氨氮含量发生了巨大的变化,1 号点由于沉积物深层仍然含有大量的氮,在大量氨化细菌的作用下,有机质分解速度加快,其氨氮含量就大于 2 号和 3 号点,同时随着深度的增加,沉积物中的氧含量也不断减少,此时硝化作用将被大大地抑制,产生的大量的氨氮无法转化成其它形态的氮,更是加剧了氨氮的增加.对于 2 号和 3 号点,由于其底层总氮含量已经很低并基本相等,因此,其氨氮含量就小于 1 号点并保持基本相同.

在图 7 中可以看到,1 号点的硝态氮变化剧烈,其垂直分布中各层含量也远远高于 2 号点和 3 号点.2 号点和 3 号点的硝态氮含量在垂直分布上则变化不大.这同样是由于 1 号点处于严重污染的湖湾区,从湖湾区排入东湖的氮,约有 70% 为无机氮^[2].大量的无机氮积累于水体中,使得沉积物在各种微生物作用下,经过硝化作用形成的硝态氮不易扩散到水体中,这些硝态的氮最终还是通过溶解于沉积物中的间隙水中,向沉积物内层迁移.这样就使得 1 号点沉积物的硝态氮含量很高.而对于 2 号和 3 号点,由于其氨氮含量本身就很低,因此氨氮经过硝化作用而形成硝态氮的量也就很低了.

2.4 氮磷比

根据 Redfield 的假设,一个典型藻类的分子式应为 $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)$,也就是说,临界的氮磷比按重量计应为 7.2:1^[12].实际应用中,由于藻类生长所需要的氮、磷均为可溶性的,一般认为当氮磷比大于 10 时,磷可考虑为藻类生长的限制因素.由于许多蓝藻具有从大气中同化氮气的的能力,因此在缺氮的情况下蓝藻会比其它藻类生长更快^[13].

通过对 3 个采样点氮磷比的分析(如表 2 所示),可以看出,在沉积物的上覆水中,3 个采样点的氮磷比都超过 10,2 号点更是达到 40.6.这说明在东湖中,磷仍然是最主要的限制因子.但是特别值得注意的是,在 3 个采样点的沉积物当中,氮磷比在垂直与水平分布上各点均低于 10.对比张水元等在 1982 年到 1984 年的对东湖 I 站和 II 站的研究资料,当时沉积物中的总氮及总磷含量也很高,其中 I 站总氮平均为 15.9mg/g,氮磷比为 13.47,II 站总氮平均为 14.0mg/g,氮磷比为 16.47^[14].可以看出在过去的 20a 当中,东湖沉积物中的氮磷比已经发生了很大的变化.导致这种变化的一个重要原因就

是沉积物中总氮的含量明显降低. 这从杨洪对东湖 I 站和 II 站沉积物中总氮的研究中也可以发现^[15]. 引起这种变化的原因, 一方面可能是因为参加氮循环的各种微生物的作用, 特别是硝化作用和反硝化作用, 将氮最终以气态的 N₂ 或是 N₂O 的形式释放到大气中^[16]. 另一方面, 聚磷菌能以硝酸盐作为替代氧的电子受体进行分解 PHA, 吸收磷的过程, 在缺氧的条件下磷的摄取速度与硝酸盐的浓度有关, 浓度越高速度越快^[17]. 此外, 有些反硝化细菌也具

有聚磷作用^[18]. 至于究竟是单一微生物种群的作用, 还是几种微生物种群的协同作用, 则有待于进一步的研究. 可以设想, 如果采用恰当方法, 在抑制了氮营养盐向水体迅速大量释放的条件下, 向沉积物中强化加入硝酸盐氮等形态的氮元素, 对抑制沉积物中磷的释放必将会有积极的作用, Wauer 等发明了一种贮存硝酸盐和三价铁的复合体, 投入湖底后, 在实验室及中试水平上显著地减少了沉积物中磷的释放^[19].

表 2 东湖 3 个采样点上覆水及沉积物中的氮磷比

Table 2 N/P ratios of overlying water and sediments of three sampling sites in Lake Donghu

位置	1 号点	2 号点	3 号点
上覆水	31.7	40.6	15.7
沉积物	2.5~ 3.9(平均 2.94)	2.6~ 6.8(平均 3.58)	1.9~ 4.4(平均 3.04)

3 结论

(1) 东湖 3 个采样点的 pH 均小于上覆水 pH 并在垂向分布上具有同步变化的趋势, 其大小随深度的增加而逐渐下降并最终趋于稳定.

(2) 东湖 TP 与 TN 在垂直分布上基本相同, 1 号点大于 3 号点大于 2 号点. SRP 在垂直分布上同样表现为 1 号点大于 3 号点大于 2 号点, 但其在 15cm 以下 3 点之间则基本相同. 氨氮和硝态氮在垂直分布上 1 号点都明显偏高很多, 2 号点和 3 号点基本相同并且在垂直分布上变化不大.

(3) 由于实施了环湖截污工程, 原有的入湖排污口被截除, 致使 1 号点表层沉积物 TP, TN 明显下降, 同时, 3 号点由于受到面源污染的影响, 表层沉积物 TP, TN 上升很快, 在表层已经和 1 号点持平甚至超过 1 号点.

(4) 磷仍然是东湖最主要的限制性营养元素, 但是受硝化与反硝化作用及聚磷菌影响沉积物中的总氮含量在近 20a 中却下降很大, 沉积物中的氮磷比在 3 左右.

参考文献:

[1] 彭近新, 陈慧君. 水质富营养化与防治[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988. 94~ 112.

[2] 刘建康. 东湖生态学研究(一)[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 4~ 25.

[3] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[4] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 1999.

[5] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. (第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

[6] Montigny C, Prairie Y T. The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment [J]. *Hydrø Biologia*, 1993, **253**: 141~ 150.

[7] Wan Xi, Wan Guojiang, Snozzi M. Microbiological Denitrification and Denitrifying Activity of *Paracoccus Denitrificans*[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2000, **19** (2): 186~ 192.

[8] 谢丽强, 谢平, 唐汇娟. 武汉东湖不同湖区底泥总磷含量及变化的研究[J]. *水生生物学报*, 2001, **25**(4): 305~ 310.

[9] 范成新, 张路, 秦伯强. 风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算[J]. *中国科学(D 辑)*, 2003, **33**(8): 760~ 768.

[10] Archer D, Emerson S, Smith C R. Direct measurement of the diffusive sublayer at the deep sea floor using oxygen microelectrodes[J]. *Nature*, 1989, **340**: 623~ 626.

[11] Glid R N, Gundersen J K. Effects of the benthic diffusive boundary layer imposed by microelectr odes[J]. *Limnology and Oceanography*, 1994, **39**(2): 462~ 467.

[12] Vollenweider R A. Elemental and biochemical composition of plankton biomass; some comments and explorations [J]. *Archiv. fur. Hydrobiologie*, 1985, **105**: 11~ 29.

[13] 李小平. 美国湖泊富营养化的研究和治理[J]. *自然杂志*, 2003, **24**(2): 63~ 68.

[14] 张水元, 刘衢霞, 黄耀桐. 武汉东湖营养物质氮、磷的主要来源[J]. *海洋与湖沼*, 1984, **15**(3): 203~ 213.

[15] 杨洪, 易朝路, 谢平, 等. 武汉东湖沉积物碳氮磷垂向分布研究[J]. *地球化学*, 2004, **33**(5): 507~ 514.

[16] Frette L, Gejlsbjerg B, Westermann P. Aerobic denitrifiers isolated from an alternating activated sludge system [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1997, **24**(4): 363~ 370.

[17] 邹华, 阮文权, 陈坚. 硝酸盐作为生物除磷电子受体的研究[J]. *环境科学研究*, 2002, **15**(3): 38~ 41.

[18] 周康群, 黄小丹, 杜林, 等. 反硝化聚磷一体化设备中的聚磷菌[J]. *环境污染与防治*, 2002, **24**(3): 132~ 143.

[19] Wauer G, Gonsiorczyk T, Kretschmer K, *et al.* Sediment treatment with a nitrate storing compound to reduce phosphorus release[J]. *Water Research*, 2005, **39**(3): 494~ 500.