

# 贵州红枫湖底泥磷释放的模拟实验研究

张红<sup>1,2</sup>, 陈敬安<sup>1,\*</sup>, 王敬富<sup>1,2</sup>, 杨海全<sup>1,2</sup>, 计永雪<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**在实验室条件下,模拟了温度、溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)、pH、扰动、微生物等环境因子对红枫湖底泥磷释放的影响。实验结果表明:(1)底泥磷的释放量随温度的升高而增大,5℃时底泥磷的释放通量为 $0.59 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ;25℃和35℃时底泥磷的释放通量分别为 $1.25$ 和 $3.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。(2)厌氧( $\text{DO} < 2.0 \text{ mg/L}$ )条件下,底泥磷释放显著,释放通量在 $1.15 \sim 4.57 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间;好氧( $\text{DO} > 6.0 \text{ mg/L}$ )条件下,底泥磷的释放通量仅为 $0.82 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。(3)底泥磷的释放与上覆水pH值密切相关,且释放量随上覆水pH值的升高而增大,当 $\text{pH}=5.5$ 和 $\text{pH}=7.5$ 时,底泥磷的释放通量分别为 $1.15$ 和 $1.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ;当 $\text{pH}=9.5$ 时,底泥磷的释放通量为 $4.57 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。(4)扰动条件下的底泥磷释放通量( $2.62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )明显大于静置条件下的底泥磷释放通量( $1.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )。(5)微生物对底泥磷释放有明显影响,灭菌条件下的底泥磷释放量明显大于有微生物条件下的底泥磷释放量。综上所述,高温、厌氧、高pH值、强烈扰动均可促进红枫湖底泥磷的释放,微生物对底泥磷释放有明显抑制作用。基于红枫湖底泥磷释放模拟实验结果,计算了不同环境条件下红枫湖底泥磷的释放通量,在此基础上估算出红枫湖夏季热分层期间(6~9月)底泥磷释放量约为 $8.58 \text{ t}$ ,占红枫湖水体总磷负荷(约 $28 \text{ t}$ )的 $30.6\%$ ,表明红枫湖底泥内源磷释放对水体磷负荷和富营养化有重要贡献,亟待开展底泥内源污染治理。

**关键词:**红枫湖;底泥磷;释放量;释放通量

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2015)02-0243-09 doi:10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.02.015

磷是水体浮游藻类生长的限制性营养元素,其在水体中的含量与湖泊的富营养化程度密切相关<sup>[1]</sup>。水体富营养化是当前我国面临的最严峻的水环境问题之一,全国80%以上的湖泊、水库处于富营养化状态,滇池、太湖和巢湖等大型湖泊均出现严重富营养化<sup>[2]</sup>。湖泊水体中的磷既有外源的输入又有内源的释放。随着各类环保措施的相继实施和法制的不断完善,湖泊外源污染逐步得到有效控制,但湖泊水体富营养化仍未能有效控制。湖泊底泥内源磷释放是造成这一现象的重要原因,并因此日益引起广泛关注。

红枫湖是贵阳市及周边地区最重要的饮用水水源地,但其水质已由建库时的Ⅰ~Ⅱ类水质降至Ⅳ~Ⅴ类水质,“蓝藻暴发”、“黑潮”等突发性水质恶化事件时有发生,直接威胁着区域供水和生态安全<sup>[3]</sup>。近年来,各类水污染治理与生态恢复措施相继在红枫湖流域实施,外源污染逐步得到有效控制,但关于

底泥内源磷释放对湖泊水体营养盐负荷及富营养化的影响尚处于定性研究阶段,对底泥磷释放通量及各种环境因素对磷释放的影响缺乏定量研究。为此,本文在实验室条件下模拟了不同温度、溶解氧、pH、扰动、微生物活动等环境条件下磷的释放,旨在揭示红枫湖底泥磷的释放规律与控制因素,定量估算红枫湖底泥磷的释放通量,为该类型湖泊富营养化内源污染治理提供科学依据。

## 1 研究区概况

红枫湖( $106^{\circ}24' \sim 106^{\circ}43' \text{ E}$ ,  $26^{\circ}31' \sim 26^{\circ}34' \text{ N}$ )是我国西南地区典型的高原亚深水型人工水库,距离贵阳市区32 km,属乌江水系,位于长江水系上游支流一猫跳河的上游。红枫湖水面面积 $57.2 \text{ km}^2$ ,最大水深45 m,平均水深10.5 m,是贵阳市主要的饮用水源<sup>[4]</sup>。红枫湖以红枫湖大桥为界分为北湖、南湖两部分,主要入湖河流有羊昌河、麻线河、桃花源河和

收稿日期:2014-07-08;改回日期:2014-09-10

基金项目:国家自然科学基金(41173125)。

第一作者简介:张红(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为水体富营养化治理。E-mail: zhanghong@mail.gyig.ac.cn.

\*通讯作者:陈敬安(1973-),男,博士,研究员。E-mail: chenjingan@vip.skleg.cn.

麦包河等<sup>[5]</sup>(图1),猫跳河是其唯一的出口。

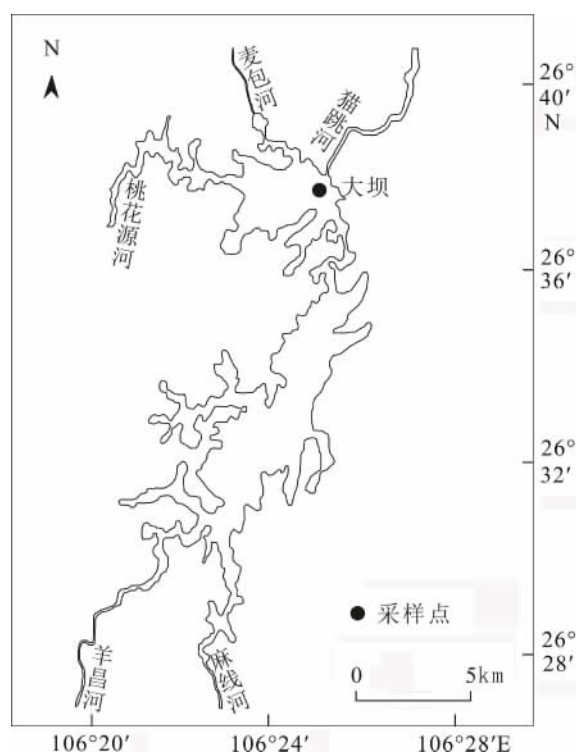


图1 红枫湖采样点分布图

Fig.1 Map of sampling sites in Lake Hongfeng

## 2 材料与方法

### 2.1 磷释放模拟实验

大量研究表明,底泥磷通过各种生物地球化学过程可释放到孔隙水中,然后再通过离子扩散等作用进入上覆水中,从而完成从底泥向上覆水体的释放过程。影响底泥磷向上覆水体释放的环境因子主要有:温度、溶解氧、pH、氧化还原电位、扰动和微生物活动等<sup>[6]</sup>。本文在实验室条件下模拟了不同温度、溶解氧、pH、扰动、微生物活动等对红枫湖底泥磷释放的影响。采用1000 mL的棕色广口瓶作为反应器,将采集于污染较重的红枫湖大坝湖区表层5 cm的新鲜底泥混合均匀后从反应器的顶部加入,底泥厚度约4 cm,虹吸法加入700 mL 0.45 μm混合滤膜过滤湖水,加水过程中尽量避免扰动底泥。模拟实验开始之前通过氮气吹脱去除上覆水体中的溶解氧,之后立即用橡胶塞塞紧并用凡士林密封瓶口,反应器避光放置。模拟实验于第0、2、4、6、8、11、14、17、20、28天取上覆水测定总磷(Total phosphorus, TP)含量。取水样时,卸掉反应器上部的橡胶塞,用注射器抽取,每次取水样60 mL。为保持上覆水体积不变,每次取样后加入相同体积的过滤湖水,利用公式(1)计算底泥磷的释放通量 $R$ <sup>[7]</sup>:

$$R = [V(C_n - C_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(C_{j-1} - C_a)] / A \cdot t \quad (1)$$

式中: $R$ 为释放通量( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ); $V$ 为上覆水体积(L),取 $V=0.7$  L; $C_n$ 、 $C_0$ 、 $C_{j-1}$ 为第 $n$ 次、初始和第 $j-1$ 次取水样时上覆水磷浓度( $\text{mg/L}$ ),其中 $C_0=0.017$   $\text{mg/L}$ (进行本次模拟实验时红枫湖大坝湖区表层水体TP浓度); $C_a$ 为添加过滤湖水后上覆水磷浓度( $\text{mg/L}$ ); $n$ 为取水样的次数; $V_{j-1}$ 为第 $j-1$ 次取水样体积(L),取 $V_{j-1}=0.06$  L; $A$ 为与上覆水接触的底泥面积( $\text{m}^2$ ), $A=0.0064$   $\text{m}^2$ ; $t$ 为释放时间(d)。

(1)温度调节:将实验装置放入生化恒温培养箱中,在不同温度条件下进行模拟实验。通常,红枫湖夏季水体温度较高(约20~25 °C),底泥磷的释放较显著。为模拟上覆水温度对底泥磷释放的极端影响,本次选择5 °C、25 °C、35 °C三个温度进行模拟实验。

(2)DO控制:将自制的充气管置于上覆水中,通过控制通入气体的种类(氧气和高纯 $\text{N}_2$ )和流速,使其体系处于好氧状态( $\text{DO}>6.0$   $\text{mg/L}$ )和厌氧状态( $\text{DO}<2.0$   $\text{mg/L}$ ),充气后立即用橡胶塞塞紧并用凡士林密封瓶口,反应器避光放置。

(3)pH值调节:红枫湖水体显微碱性,pH年平均值为7.5~8.5。为模拟上覆水pH值的极端影响,用0.5 mol/L的盐酸和0.5 mol/L氢氧化钠调节上覆水pH,使其初始值分别为5.5、7.5和9.5左右。

(4)扰动控制:用电动搅拌器(型号:JJ-1,功率:100 W,生产商:常州赛普实验仪器厂)每天按60 r/min搅动上覆水10 min,并设置一组不搅拌的样品进行对照。

(5)微生物活动控制:将反应器置于高压灭菌锅中121 °C条件下灭菌30 min,并设置一组不灭菌的样品进行对照。

### 2.2 分析测试方法

上覆水采用过硫酸钾消解后利用钼酸盐分光光度法(700 nm)测定总磷(TP)含量,最低检出浓度为0.01  $\text{mg/L}$ ,检测上限为0.6  $\text{mg/L}$ 。上覆水pH值及DO利用双通道多参数数字化分析仪(HACH, HQ40d 5300000, America)测定。底泥粒度利用Malvern激光粒度分析仪(Mastersizer 2000, Germany)测定。底泥主量元素含量利用X射线荧光光谱(XRF)分析仪(Axios, PW4400, PANalytical B.

V.)测定;底泥磷的赋存形态采用 Hupffer 等发展建立的化学连续提取法测定<sup>[8]</sup>。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 底泥的主要物理化学性质

模拟实验所用底泥的主要物理化学性质见表 1。所采集的大坝湖区的底泥呈灰黑色,并伴有恶臭等刺激性气味。主量元素分析结果表明,该湖区底泥的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等,底泥的 Fe、Mn 含量分别高达 7.54% 和 0.10%。粒度分析结果表明,该湖区底泥具有粒径小、径距及比表面积大等特点,因而具有较强的表面吸附能力<sup>[9]</sup>。

表 1 底泥的主要物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the sediment

MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	比表面积	粒径范	d(0.9)	径距
/%	/%	/%	/%	/(m <sup>2</sup> /g)	围/ $\mu\text{m}$	/ $\mu\text{m}$	/ $\mu\text{m}$
0.10	50.7	15.3	7.54	0.21	0.02~2000	65.8	2.06

#### 3.2 底泥磷的赋存形态及含量

模拟实验所用底泥中磷的赋存形态及含量见表 2。按照 Hupffer 等建立的化学连续提取法可将底泥磷分为弱吸附态磷( $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ )、BD 结合态磷(BD-P)、NaOH-活性磷(NaOH-SRP)、NaOH-非活性磷(NaOH-NRP)、HCl 结合态磷(HCl-P)、有机态磷及其他耐火物质中的磷(Rest-P)等六种赋存形态。从含量上看,大坝湖区表层底泥总磷和不同形态磷含量普遍高于太湖、巢湖、鄱阳湖、洞庭湖、滇池等大型浅水湖泊,如太湖的底泥 TP 含量约为 300~800 mg/kg<sup>[10-12]</sup>。从组成上看,该湖区底泥磷主要以 NaOH-SRP 和 Rest-P 形式存在,分别占 TP 含量的 47.3%~60.0%(平均值:53.7%)和 15.0%~18.3%(平均值:16.7%)。从活性上看,该湖区底泥磷以弱吸附态形式存在的  $\text{NH}_4\text{Cl-P}$  化学活性最强,也最容易释放到孔隙水中,并在磷浓度差的作用下释放进入上覆水体中。总体上红枫湖底泥中可释放磷含量较高,具有较高的内源磷释放风险。

表 2 底泥磷的赋存形态及含量

Table 2 Forms and content of the sedimentary phosphorus

深度	mg/kg							Total P
	$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	BD-P	NaOH-SRP	NaOH-NRP	HCl-P	Rest-P		
1	25.6	102.3	738.2	209.3	202.0	285.4	1561.9	
3	17.4	88.5	786.0	233.2	190.1	265.0	1570.2	
5	21.6	111.0	170.0	140.3	216.3	293.0	1950.2	

#### 3.3 温度对底泥磷释放的影响

从图 2 可知,底泥磷的释放量随温度的升高而增大,且在每一温度段均呈现先升高后降低的趋势。5℃时底泥磷的释放通量为  $0.59 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ; 25℃和 35℃时,底泥磷的释放通量分别为 1.25 和  $3.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (见表 3),上覆水总磷浓度分别从第 2 d 的 0.07 和 0.10 mg/L 增加到第 8 d 的 0.08 和 0.25 mg/L,增加幅度分别为 14% 和 150%。已有研究表明,温度升高提高了体系中离子的活性,促进了离子交换反应,加快了磷酸盐的溶解以及扩散过程,最终促使了底泥磷向上覆水的释放<sup>[13]</sup>。25℃和 35℃时底泥磷的释放量达到最大后并不稳定下来,而是逐渐下降直至第 17 d 达到平衡,此时上覆水总磷平衡浓度分别为 0.02 和 0.07 mg/L。这可能是由于在该温度条件下,微生物处于最佳的生活环境,吸收上覆水中的磷酸盐而使其含量降低的缘故<sup>[14]</sup>。该现象也表明底泥磷的平衡释放量随温度的升高有明显的增大,这与许多学者的研究结果相一致<sup>[15]</sup>。温度的升高使微生物活动加强,一方面促进底泥中有机质的降解,使有机态磷分解并释放,增加上覆水 TP 及 DRP (Dissolved Reactive Phosphorus) 含量<sup>[16-17]</sup>;另一方面,有机质的降解导致孔隙水中溶解氧消耗,使其环境由氧化状态向还原状态转化,加速了  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  的转化,  $\text{Mn}^{4+}$  向  $\text{Mn}^{2+}$  的转化,促使底泥中铁锰结合态磷的释放。前人的研究和本次模拟实验结果均表明,温度升高有利于底泥磷的释放。

就红枫湖而言,夏季湖水温度较高(约 20~25℃),藻类大量繁殖,水体磷大量消耗,结果在湖泊水-底泥界面就产生了磷浓度差,从而促使底泥中大量的磷向上覆水释放,故红枫湖夏季底泥磷的释放应明显高于其他季节。红枫湖底泥磷释放的季节性变化特征与国内外其他湖泊特征类似,夏季底泥磷的释放通量明显增加,其他季节偏低。如西湖当温度为 30℃时,底泥磷释放通量为  $0.20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,而 10℃时仅为  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ <sup>[18]</sup>。

#### 3.4 溶解氧(DO)对底泥磷释放的影响

从图 3 可知,厌氧条件下,底泥磷释放显著,释放通量在  $1.15 \sim 4.57 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  之间(见表 3),在第 6 d,厌氧实验组上覆水总磷浓度最大,达 0.09 mg/L,高于好氧实验组上覆水总磷浓度(0.06 mg/L);好氧(DO>6.0 mg/L)条件下,底泥磷的释放通量仅为  $0.82 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,这是因为溶解氧

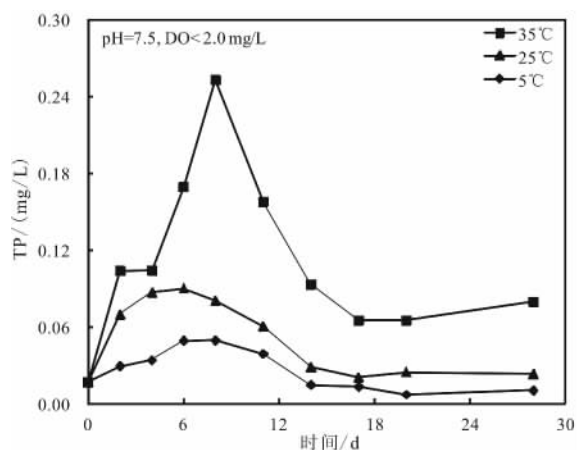


图2 在 pH=7.5、DO<2.0 mg/L 及不同温度条件下上覆水中 TP 浓度变化

Fig. 2 Variations of TP concentration under pH=7.5, DO<2.0 mg/L at different temperatures

表3 底泥磷释放通量的估算

Table 3 Estimate on the release flux of the sedimentary phosphorus

温度(°C)	溶解氧/(mg/L)	pH	水动力条件	磷释放通量/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )
5	< 2.0	7.5	静置	0.59
25	< 2.0	7.5	静置	1.25
35	< 2.0	7.5	静置	3.68
25	> 6.0	7.5	静置	0.82
25	< 2.0	5.5	静置	1.15
25	< 2.0	9.5	静置	4.57
25	< 2.0	7.5	扰动	2.62

水平决定了湖泊水-底泥界面的氧化还原状态。当上覆水中有足够的溶解氧时,湖泊水-底泥界面处于氧化状态,Fe<sup>3+</sup>与磷酸盐结合,以磷酸盐(FePO<sub>4</sub>)的形式沉淀吸附在底泥表面,可溶性的磷酸盐也易被氢氧化铁胶体吸附;当溶解氧下降直至厌氧状态时,湖泊水-底泥界面处于还原状态,有助于Fe<sup>3+</sup>向Fe<sup>2+</sup>转化,使氢氧化铁胶体( $\{ \text{Fe}(\text{OH})_3 \}_\chi$ )转化成可溶性的氢氧化亚铁(Fe(OH)<sub>2</sub>),最终导致铁及被吸附的磷酸盐转变成溶解态而析出<sup>[14]</sup>。

通过向深层水曝气的方式,可以提高湖泊水-底泥界面的溶解氧,达到有效改善其氧化还原条件的目的,因而曝气充氧技术在目前的水环境修复领域中得到了广泛的应用<sup>[19]</sup>。一方面,该技术可以改变水体、尤其是湖泊水-底泥界面的氧化还原条件及相关物质组成,有效控制底泥氮磷等营养物质的释放<sup>[20-21]</sup>,另一方面,该技术还可通过氧化作用改变水体中铁锰等金属离子的存在形态以及悬浮物的

物化性质,强化对水体中磷的吸附作用,然后通过沉降作用将磷从水体转移到底泥中<sup>[22]</sup>。与水体相比,底泥不仅含有丰富的铁锰等金属离子,而且蕴含大量细小的无机颗粒物质,因此若将底泥扰动,将显著增加水体中铁锰金属离子以及细小无机颗粒物质含量,在此过程中,曝气充氧技术有利于将进入水体的铁锰离子氧化,从而增加水体中磷被吸附去除的可能性<sup>[19]</sup>。红枫湖属于高原亚深水型湖泊,夏季水体普遍存在热分层,天然氧气难以向下渗透至底层水,使湖泊水-底泥界面处于缺氧或者厌氧状态,最终导致大量的底泥磷向上覆水体释放,因此,研究建立适宜的曝气充氧技术对改善湖泊水质具有重要意义。

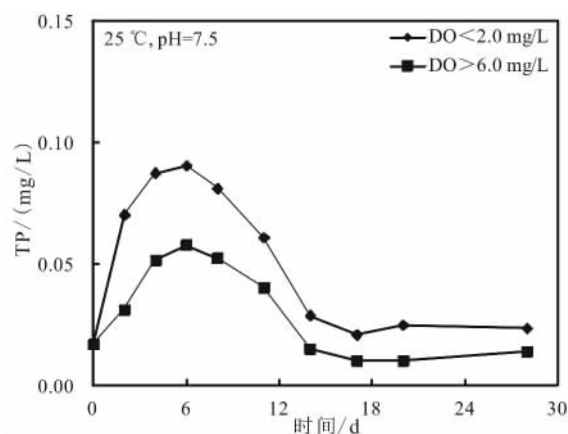


图3 在 T=25 °C、pH=7.5 及不同溶解氧(DO)条件下上覆水中 TP 浓度变化

Fig. 3 Variations of TP concentration under T=25 °C, pH=7.5 with different DO

### 3.5 pH对底泥磷释放的影响

从图4可知,底泥磷的释放与上覆水pH值密切相关,且释放量随上覆水pH值的升高而增大,当pH=5.5和pH=7.5时,底泥磷的释放通量分别为1.15和1.25  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (见表3),从第2天到第6天,上覆水总磷浓度增加幅度分别为23.0%和28.6%;当pH=9.5时,底泥磷的释放通量为4.57  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (见表3),在第6天,上覆水总磷浓度最大,达0.25 mg/L,高于pH=5.5和pH=7.5时上覆水总磷浓度(分别为0.08和0.09 mg/L)。这与杨永琼<sup>[23]</sup>对红枫湖大坝湖区底泥磷的释放研究得到的结果基本一致,其原因可能是红枫湖大坝湖区底泥中NaOH-P含量较高,在碱性环境下释放量大<sup>[24]</sup>。

已有研究表明,pH值升高有利于底泥磷的释

放,且与水体 pH 影响磷酸盐的存在形式有关<sup>[25]</sup>。当 pH 为 3~7 时,磷主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在;当 pH 为 8~10 时,磷主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在。当以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  为主要存在形式时,底泥的吸附作用最大,此时,底泥中的镁盐、硅酸盐、铝硅酸盐以及氢氧化铁胶体都参与吸附作用。此外,pH 值升高使水体中大量的  $\text{OH}^-$  与底泥中 Fe/Al-P 中的  $\text{PO}_4^{3-}$  发生离子交换作用,从而使更多的  $\text{PO}_4^{3-}$  释放到上覆水中<sup>[26]</sup>。根据化学热力学计算,水体 pH 值大于 8.17 时将会发生  $\text{OH}^-$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  竞争 Fe(III) 的配体,从而促使磷释放行为的发生<sup>[27]</sup>。红枫湖水体显微碱性,pH 年平均值为 7.5~8.5,尤其在藻类活动频发的夏季,光合作用强烈,导致水质碱化,pH 值升高,更有利于底泥磷向水体释放,因此红枫湖底泥磷在其水环境中具有较大的释放潜力。

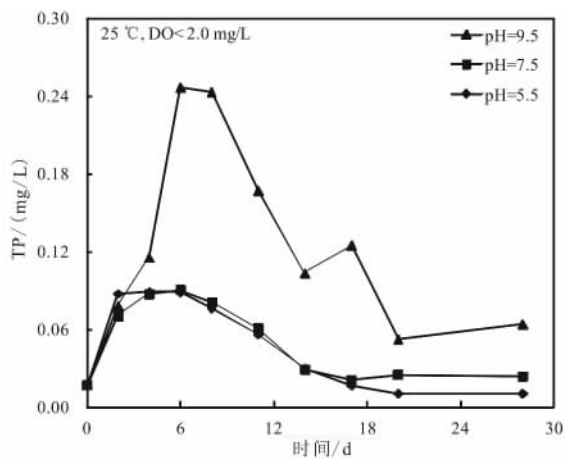


图 4 在  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$  及不同 pH 下上覆水中 TP 浓度变化

Fig. 4 Variations of TP concentration under  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$  with different pH

### 3.6 扰动对底泥磷释放的影响

从图 5 可知,扰动条件下的底泥磷释放量明显大于静置条件下的底泥磷释放量,其释放通量分别为  $2.62$  和  $1.25\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (见表 3)。在第 8 天,扰动实验组上覆水总磷浓度高达  $0.19\text{ mg/L}$ ,而静置实验组上覆水总磷浓度仅为  $0.08\text{ mg/L}$ ,说明扰动造成的紊动扩散比静置时的静态扩散具有更大的磷释放量<sup>[28-29]</sup>。当上覆水的磷含量达到最大值之后,即使再施以扰动作用,磷含量变化不大甚至有所下降,这表明扰动对底泥磷释放的影响只是暂时的,当底泥和悬浮物中的磷向水体的释放与水体中的磷向底泥和悬浮物上的沉积和吸附达到一种动态平衡后,扰动对底泥磷的释放就没有作用了。只有

在水体中磷含量较低的情况下,底泥磷的释放才显著<sup>[14]</sup>。

扰动在湖泊水体中是经常发生的,尤其是浅水型湖泊,是影响湖水—底泥界面反应的重要物理因素。风浪及船只行驶作用等的扰动能使底泥中的颗粒磷再悬浮,同时也加速了底泥孔隙水中磷的扩散<sup>[30]</sup>。从理论上说,虽然扰动增加了湖水—底泥系统内的溶解氧,应该不利于底泥中磷的释放,但是扰动却促进了底泥和湖水之间的混合与交换,而这种混合交换作用对底泥释磷的影响要比单纯溶解氧的影响更重要<sup>[14]</sup>。

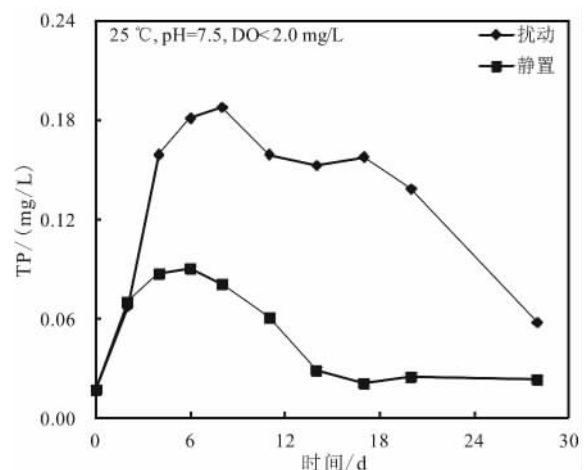


图 5 在  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=7.5$ 、 $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$  及扰动条件下上覆水中 TP 浓度变化

Fig. 5 Variations of TP concentration under  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.5$ ,  $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$  with disturbed condition

### 3.7 灭菌对底泥磷释放的影响

从图 6 可知,灭菌处理大大促进了厌氧底泥磷的释放,灭菌实验组上覆水总磷浓度从第 2 天的  $0.07\text{ mg/L}$  增加到第 11 天的  $0.40\text{ mg/L}$ ,增加幅度高达 471%,之后略有下降。底泥中存在大量微生物,而微生物活动又会影响底泥磷的释放。金相灿等人提出上覆水—底泥—生物相三相模式,认为生物相是湖水—底泥界面的重要组成部分<sup>[31]</sup>;叶琳琳等人通过湖泊水—底泥界面的好氧厌氧模拟实验,揭示微生物对巢湖水体—底泥界面磷循环起着重要控制作用,可以直接或间接影响生物可利用磷向各形态磷的迁移与转化<sup>[32]</sup>。不灭菌实验组中存在多种细菌,细菌的生命代谢可吸收水体 DRP,从而降低水体 DRP 含量<sup>[33]</sup>,上覆水的磷浓度变化则主要取决于底泥磷的释放速率与微生物对磷的消耗速率的对比;当底泥磷的释放速率大于微生物对磷的消耗速率时,上覆水的磷浓度增加,反之则下降。灭菌实验

组底泥磷释放量相对不灭菌实验组增加,这与孙晓杭<sup>[34]</sup>、汪家权<sup>[14]</sup>等人对底泥中磷的释放研究得到的结果相反,其原因可能是:(1)红枫湖底泥中的微生物等虽可促进底泥磷的释放,但其消耗量大于因自身代谢活动引起的底泥磷的释放量,因此,在微生物活动影响下,上覆水的磷含量相对灭菌实验组要低很多。(2)高温灭菌可能破坏了底泥的结构及其物理化学性质,增强了底泥磷的活性,从而增加了底泥磷的释放量。

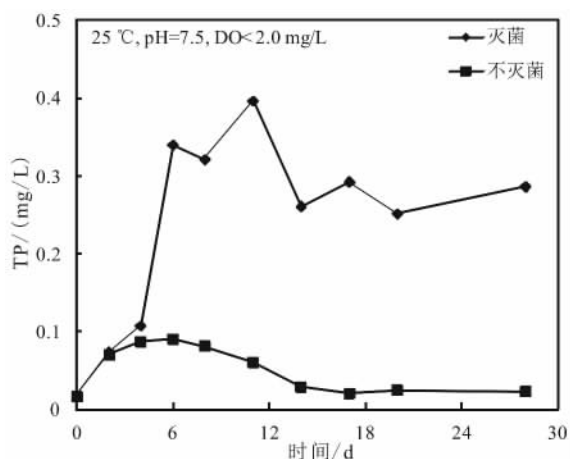


图6 在  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=7.5$ 、 $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$  及灭菌条件下上覆水中 TP 浓度变化

Fig. 6 Changes of TP concentration under  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=7.5$ ,  $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$  with sterilized condition

### 3.8 红枫湖底泥磷释放通量的估算

大量研究表明,即使湖泊外源污染得到有效控制,底泥内源磷的释放仍可使湖泊持续保持富营养化状态<sup>[35-36]</sup>。定量评估红枫湖底泥磷的释放通量对制定湖泊富营养化治理和生态系统修复策略具有重要意义。目前,底泥磷释放通量的估算方法主要有以下四种<sup>[37]</sup>。

#### (1) 底泥孔隙水浓度梯度估算法

通过测定底泥孔隙水和上覆水中的磷浓度,然后根据底泥的孔隙度算出磷的扩散系数,最后利用 Fick 第一定律计算出底泥磷的释放通量。该方法较简单,但是忽略了生物扰动、风浪扰动对底泥磷释放的影响。

#### (2) 上覆水营养盐质量平衡估算法

通过测定上覆水中磷的总输入和总输出,然后利用物质平衡原理来估算底泥磷的释放通量。该方法可以得到一个大范围水域底泥磷的释放通量,但是工作量大、准确率低<sup>[38]</sup>。

#### (3) 实验室培养法

通过室内培养未受干扰的底泥,每隔一定时间对上覆水中磷浓度进行测定,然后根据最终磷浓度的变化计算出底泥磷的释放通量。该方法结果与实际较接近,实验条件可控程度高,但是室内无法较准确模拟湖水—底泥系统的自然条件。

#### (4) 现场法

通过在研究区域进行围格试验,用搅拌器搅拌保证试验区水体的均匀,通过特定的采样口进行水样的采集,分析测定水体中磷浓度随时间的变化情况,从而计算出底泥磷的释放通量。该方法的实验条件与实际情况最为接近,但是费用高、技术要求高。

基于以上底泥磷释放通量估算方法的操作过程存在很多不确定性,最终得到的结果差异性也很大,有关红枫湖底泥磷释放通量的估算目前仅考虑了温度的影响,对其他环境因子缺乏系统考虑。根据红枫湖底泥磷释放模拟实验结果,我们第一次系统给出了不同环境条件下红枫湖底泥磷的释放通量(见表3)。考虑到红枫湖夏季水体普遍存在热分层,底层水体溶解氧低于  $2.0\text{ mg/L}$ ,我们计算出红枫湖夏季热分层期间(6~9月)底泥磷释放量约为  $8.58\text{ t}$ (见式2),占红枫湖水体总磷负荷(约  $28\text{ t}$ )的  $30.6\%$ (见式3),表明红枫湖底泥内源磷释放对水体磷负荷和富营养化有重要贡献,需开展底泥内源污染治理。

$$M = R \times S \times t \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中: $M$ 为底泥磷释放量( $\text{t}$ ); $R$ 为磷释放通量( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ),取  $R=1.25\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $S$ 为湖水面积,取  $S=57.2\text{ km}^2$ ;  $t$ 为释放时间( $\text{d}$ ),取  $t=120\text{ d}$ 。

$$M' = C \times S \times h + C \times Q \times 10^{-6} \quad (3)$$

式中: $M'$ 为水体总磷负荷( $\text{t}$ ); $C$ 为水体总磷平均浓度( $\text{mg/L}$ ),取  $C=0.025\text{ mg/L}$ ;  $S$ 为湖水面积,取  $S=57.2\text{ km}^2$ ;  $h$ 为平均水深( $\text{m}$ ),取  $h=10.5\text{ m}$ ;  $Q$ 为年出库水量,取  $Q=5.13 \times 10^8\text{ m}^3$ 。

## 4 结论

1) 底泥磷的释放量随温度的升高而增大, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时底泥磷的释放通量为  $0.59\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ;  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时底泥磷的释放通量分别为  $1.25$ 和  $3.68\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2) 厌氧( $\text{DO}<2.0\text{ mg/L}$ )条件下,底泥磷释放显著,释放通量在  $1.15\sim 4.57\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之

间;好氧( $DO > 6.0 \text{ mg/L}$ )条件下,底泥磷的释放通量仅为  $0.82 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

3)底泥磷的释放与上覆水 pH 值密切相关,且释放量随上覆水 pH 值的升高而增大,当  $\text{pH}=5.5$  和  $\text{pH}=7.5$  时,底泥磷的释放通量分别为  $1.15$  和  $1.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ;当  $\text{pH}=9.5$  时,底泥磷的释放通量为  $4.57 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

4)扰动条件下的底泥磷释放通量( $2.62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )明显大于静置条件下的底泥磷释放通量

( $1.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )。

5)微生物对底泥磷的释放有明显的影 响,灭菌条件下的底泥磷释放量明显大于有微生物条件下的底泥磷释放量。

6)红枫湖夏季热分层期间底泥磷释放量约为  $8.58 \text{ t}$ ,占红枫湖水体总磷负荷(约  $28 \text{ t}$ )的  $30.6\%$ ,表明红枫湖底泥内源磷释放对水体磷负荷和富营养化有重要贡献,需开展底泥内源污染治理。

## 参 考 文 献

- [1] 柳健生. 九江甘棠湖底泥磷释放研究[J]. 环境科学与技术, 1988(1):12-14.
- [2] 范成新, 张路. 太湖一沉积物污染与修复原理[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [3] 万国江. 云贵高原深水湖库环境过程及水源保护途径[J]. 中国工程科学, 2009(5):60-71.
- [4] Chen J A, Zhang W, Zhang R Y, *et al.* Time and spatial distribution characteristics of nitrogen and phosphorus in the sediment of Lake Hongfeng[C]. China Environmental Science Society, eds. Proceedings of 13th World Lake Conference. Beijing: China Agricultural University Press; 2009, 2 226-2 230.
- [5] 万国江, 万恩源, 陈敬安, 等. 深水人工湖环境生物地球化学过程研究: 以贵州红枫湖-百花湖为例[J]. 地球与环境, 2010, 38(3):262-270.
- [6] 范成新. 高湖沉积物理化特征及磷释放模拟[J]. 湖泊科学, 1995, 7(4):341-350.
- [7] 《全国主要湖泊水库富营养化调查研究》课题组. 湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987.
- [8] Hupffer M, Gfichter R, Giovano R, *et al.* Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis[J]. Aquatic Sciences, 1995, 57(4):305-324.
- [9] 杨永琼, 陈敬安, 王敬富, 等. 改性沸石的沉积物磷钝化效果研究[J]. 地球与环境, 2013(3):288-295.
- [10] 朱广伟, 秦伯强, 张路. 长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量[J]. 中国科学 D 辑地球科学, 35(增刊 1):24-32.
- [11] 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.
- [12] 袁和忠, 沈吉, 刘恩峰. 太湖不同湖区沉积物磷形态变化分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(11):1 522-1 528.
- [13] 张健, 郑西来, 董慧, 等. 河口表层沉积物中磷酸盐释放的动力学特征[J]. 海洋地质前沿, 2012(3):1-6.
- [14] 汪家权, 孙亚敏, 钱家忠, 等. 巢湖底泥磷的释放模拟实验研究[J]. 环境科学学报, 2002(6):738-742.
- [15] 林荣根, 吴景阳. 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J]. 海洋学报, 1994, 16(4):82-90.
- [16] Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, *et al.* Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes[J]. Hydrobiologia, 1992, 235/236:731-743.
- [17] 丁建华, 王翠红, 周新春, 等. 环境因子对晋阳湖沉积物磷释放的影响[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2013, 31(4):626-629.
- [18] 尹大强, 覃秋荣, 阎航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. 湖泊科学, 1994, 6(3):240-245.
- [19] 李勇, 李大鹏, 黄勇, 等. 曝气对重污染河道底泥吸收和滞留磷的影响[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011(3):388-392.
- [20] Frank L B. Case study: Automatic reservoir aeration to control manganese in raw water Maryborough town water supply Queensland, Australia[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(2):301-308.
- [21] Prepas E E, Burke J M. Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality in Amisk Lake, Alberta, a deep, eutrophic lake with high internal phosphorus loading rates[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1997, 54(9):2 111-2 120.
- [22] 李大鹏, 黄勇, 李伟光. 底泥再悬浮状态下生物有效磷形成机制研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7):1 824-1 830.
- [23] 杨永琼. 高原亚深水湖泊沉积物内源磷释放特征与控制途径研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2013.

- [24] 金相灿, 王圣瑞, 庞燕. 太湖沉积物磷形态及 pH 值对磷释放的影响[J]. 中国环境科学, 2004(6):707-711.
- [25] 焦念志. 关于沉积物磷问题的研究[J]. 海洋湖沼通报, 1989(2):80-84.
- [26] 金相灿, 屠清英. 中国湖泊富营养化调查规范[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1985.
- [27] 范成新, 张路, 包先明, 等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化: 2. 磷释放的热力学机制及源-汇转换[J]. 湖泊科学, 2006, 18(3):207-217.
- [28] Protielje R, Lijklema L. Estimation of sediment-water exchange of solutes in Lake Veluwe, the Neherlands[J]. Water Research, 1999, 33(1):279-285.
- [29] Qin B Q, Hu W P, Gao G, *et al.* The dynamics of resuspensions and conceptual mode of nutrient releases from sediments in large shallow Lake Talhu, China[J]. Chinese Sciences Bulletin, 2004, 49:54-64.
- [30] Holdren G C, David E. Armstrong, factors affecting phosphorus release from intact lake sediments cores[J]. Environ. Sci. Technol, 1980, 14(1):79-87.
- [31] 金相灿, 王圣瑞, 姜霞. 湖泊水-沉积物界面三相结构模式的初步研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(SI):1-5.
- [32] 叶琳琳, 朱燕, 徐圣友. 微生物对巢湖沉积物生物可利用磷的稳定性影响[J]. 资源环境与工程, 2007, 21(3):339-343.
- [33] Jiang X, Jin X C, Yao Y, *et al.* Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China[J]. Water Research, 2008, 42(8): 2 251-2 259.
- [34] 孙晓杭, 张昱, 张斌亮, 等. 微生物作用对太湖沉积物磷释放影响的模拟实验研究[J]. 环境化学, 2006, 25(1):24-27.
- [35] Ramm K, Scheps V. Potentially mobile P balance of a polytropic shallow lake with consideration of P release[M]. Hydrobiologia, 1997, 342-343:43-53.
- [36] Carpenter S R. Eutrophication of aquatic ecosystems: Bistability and soil phosphorus[J]. National Academy Sciences, 2005, 102:10 002-10 005.
- [37] 陈友震. 杜塘水库沉积物-水界面氮磷释放通量研究[D]. 福建: 福建师范大学, 2011.
- [38] Hammond D E, Fuller C, Harmon D, *et al.* Benthic flux in San Francisco Bay[J]. Hydrobiologia, 1985, 129:69-90.

## A Simulation Study on the Release of Phosphorus from Sediments in Lake Hongfeng, Guizhou Province, China

ZHANG Hong<sup>1, 2</sup>, CHEN Jingan<sup>1, \*</sup>, WANG Jingfu<sup>1, 2</sup>,  
YANG Haiquan<sup>1, 2</sup>, JI Yongxue<sup>1, 2</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese academy of sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A simulation study on the release of phosphorus from sediments in Lake Hongfeng, Guizhou Province, China was conducted by controlling temperature, dissolved oxygen (DO), pH, disturbance and microbial activities. Our results show that: (1) the amount of sedimentary phosphorus release increases with rising temperature. When  $T=5^{\circ}\text{C}$ , the flux of sedimentary phosphorus release is  $0.59 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . When  $T=25^{\circ}\text{C}$  and  $T=35^{\circ}\text{C}$ , the flux of sedimentary phosphorus release is 1.25 and  $3.68 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , respectively; (2) Under anaerobic condition ( $\text{DO} < 2.0 \text{ mg/L}$ ), the sediment obviously releases phosphorus to the overlying water; the flux of sedimentary phosphorus release is  $1.15-4.57 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . Under aerobic condition ( $\text{DO} > 6.0 \text{ mg/L}$ ), the flux of sedimentary phosphorus release is only  $0.82 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ; (3) The release of sedimentary phosphorus is closely related to pH of the overlying water and the amount of sedimentary phosphorus increase with rising pH. When  $\text{pH}=5.5$  and  $\text{pH}=7.5$ , the flux of sedimentary phosphorus release is 1.15 and  $1.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , respectively. When  $\text{pH}=9.5$ , the flux of sedimentary phosphorus release is  $4.57 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ; (4) Under disturbed condition, the flux of sedimentary phosphorus release ( $2.62 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ) is higher than the undisturbed one ( $1.25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ).



$d^{-1}$ ); and (5) Microbes influence the release of sedimentary phosphorus to the overlying water significantly. Under sterilized condition, the amount of sedimentary phosphorus release is larger than the microbial influence. In summary, high temperature, anaerobic condition, high pH, and intense disturbance could stimulate release of sedimentary phosphorus. Notably, microbes significantly inhibites sedimentary phosphorus release to the overlying water. Based on results of the laboratory simulation study, the fluxes of sedimentary phosphorus release under different environmental conditions were calculated and the estimated amount of sedimentary phosphorus release during summer thermal stratification(6—9 months) was 8.58 t, accounting for 30.6% of total phosphorus load of the water body(about 28 t) and indicating that the release of sedimentary phosphorus make an important contribution to phosphorus load and eutrophication of the water body. It is therefore urgent to manage the polluted sediment in Lake Hongfeng.

**Key words:** Lake Hongfeng; sediment phosphorus; amount of release; flux of release