

红枫湖沉积物内源磷释放通量估算方法的对比研究

王敬富¹, 陈敬安¹, 罗婧², 张红¹, 余萍萍³

(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 550081; 2.中国航天建设集团有限公司 北京 100071;
3.贵州大学 资源与环境环境工程学院, 贵阳 550025)

摘要: 湖泊沉积物内源磷是湖泊水体磷的重要来源,但目前对内源磷释放通量的科学估算缺乏定量研究。本文以贵州红枫湖为研究对象,对比研究了野外调查分析法、模拟实验法和扩散模型法等3种估算方法下的红枫湖沉积物内源磷释放通量。结果表明,野外调查分析法可宏观获取水体污染物来源的概况,但对采样点布设、采样频次和周期等要求较高,估算结果往往存在较大偏差和不确定性;模拟实验法可粗略获得沉积物磷释放通量,但由于取样和实验培养过程破坏了沉积物的物理化学结构,估算结果难以精确;扩散模型法可定量估算沉积物磷释放通量,但须与沉积物-水界面高分辨率观测数据相结合才能使结果可靠。红枫湖沉积物内源磷输入对水体磷污染的贡献较高(25.7%~46%),因此在富营养化治理过程中,一方面应继续强化外源污染治理,另一方面亟待加强对沉积物内源磷释放的有效控制。

关键词: 沉积物; 内源磷; 释放通量; 红枫湖

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2018)01-0001-06 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2018.46.001

磷是浮游植物生长所必需的营养元素,同时也是引起湖泊富营养化的关键限制性因子^[1]。对营养水平较低的湖泊而言,沉积物是水体磷的“汇”。但对富营养化湖泊而言,当环境条件(温度、溶解氧及pH等)适宜时,沉积物中的磷可发生再释放,造成湖泊水体磷浓度升高或稳定维持在较高的浓度水平,这时沉积物则成为湖泊水体磷的重要内源^[2-6]。

红枫湖是贵州省最大的人工水库之一,也是黔中地区重要的城市和工农业用水水源地,近年来富营养化问题日益突出^[7]。红枫湖水体氮磷比高达40:1,是典型的磷限制性富营养化湖泊。前人已对红枫湖水体磷的外源污染源及通量(工业废水排放、农业面源污染、城镇-农村生活污水等)进行了大量的调查研究^[8-10],但对沉积物内源磷释放通量及其贡献缺乏定量研究。因此,在科学确立红枫湖富营养化治理方向与治理措施方面未能取得一致认识。本文以红枫湖为研究对象,系统开展不同沉积物内源磷释放通量估算方法的对比研究,旨在定量估算红枫湖沉积物内源磷释放通量及其对水体磷的贡献比例,为红枫湖富营养化治理提供科学

依据。

1 研究区概况

红枫湖(106°19'E~106°28'E,26°26'N~26°35'N)是一座人工河道型深水水库,流域面积1596 km²,水面面积57.2 km²,最大水深45 m,平均水深10.5 m,入湖主要河流有4条,即羊昌河、麻线河、麦包河及桃花园河^[11]。红枫湖是贵州省省会城市(贵阳)最重要的居民饮用水水源地之一,兼具防洪、发电、旅游等多种经济和社会功能。红枫湖流域岩溶地貌发育,碳酸盐岩广布,石灰土、黄壤和水稻土是流域主要的土壤类型(图1)。

2 沉积物磷释放通量估算方法

湖泊沉积物内源磷是指湖泊沉积物通过沉积物-水界面的复杂物理-化学-生物作用向上覆水体释放的磷。目前,学者通常采用3种方法来估算沉积物内源磷释放通量,即野外调查分析法^[10]、模拟实验法^[10]和扩散模型法^[12]。因此,本文以红枫湖为例对3种估算方法进行对比研究。

2.1 野外调查分析法

野外调查法通过对流域工业废水、城镇生活污

收稿日期: 2017-04-29; 改回日期: 2017-06-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFA0601000); 贵州省科技计划项目([2015]2001, [2015]3014)。

第一作者简介: 王敬富(1983-)男,博士,副研究员,研究方向为湖泊环境。E-mail: wangjingfu@vip.skleg.cn.

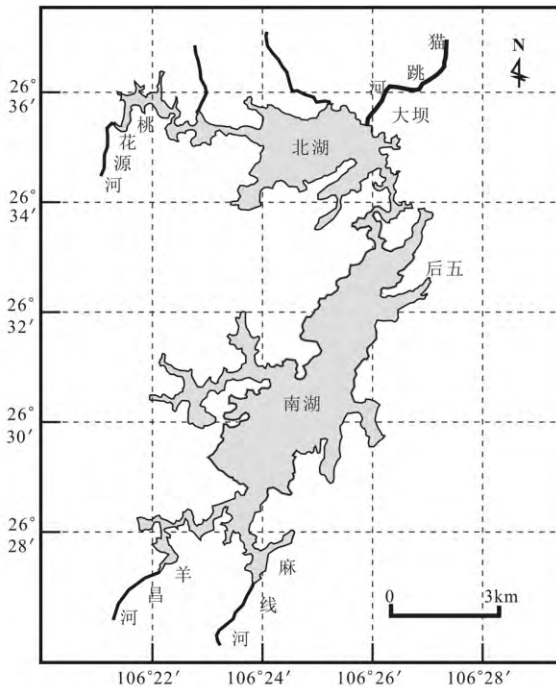


图1 红枫湖自然地理概况

Fig.1 Natural geography of Lake Hongfeng

水、农村生活污水、农业面源污染、大气沉降和畜禽养殖污染等的调查与分析,估算湖泊外源磷输入通量,同时利用差值法(或结合模拟实验法)估算沉积物内源磷释放通量。

2.2 模拟实验法

模拟实验法是通过采集原状沉积物柱芯,在实验室模拟不同条件下沉积物内源磷的释放,定量计算湖泊内源磷释放通量的方法。

2.2.1 实验方案

采集红枫湖大坝湖区新鲜沉积物,混合均匀后置于棕色广口瓶(1 L)内,沉积物厚度控制在4 cm左右,以过滤湖水为上覆水开展模拟实验。利用恒温培养箱进行温度控制,温度系列设定为5 °C、15 °C和25 °C。通过向体系中不断充入高纯N₂(>99.99%),将体系溶解氧浓度始终控制在2.0 mg/L以下,此浓度水平基本可以真实反映红枫湖底层水体溶解氧浓度^[12]。实验周期设置为30天左右,每隔一段时间用注射器采集一次上覆水,取样量约为60 mL,取样后向体系中补充相同体积的过滤湖水。利用钼锑抗分光光度法测定样品总磷含量。

2.2.2 释放通量估算方法

根据上覆水体磷含量的时间变化,可以计算获得沉积物磷释放速率:

$$R = [V(c_n - c_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(c_{j-1} - c_a)] / A \cdot t \quad (1)$$

式中 R 为沉积物内源磷释放速率 ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); V 为上覆水体积 (L); C_n 为第 n 次取样的水质磷含量 (mg/L); C_a 为添加过滤湖水后水质磷含量 (mg/L); V_{j-1} 为第 $j-1$ 次取样的水体体积 (L); A 为沉积物表面积 (m^2); t 为时间 (d)。

依据式(1)获得的沉积物磷释放速率,可以计算得到红枫湖沉积物内源磷的释放通量:

$$W = (r_1 \times t_1 + r_2 \times t_2 + r_3 \times t_3) \times A \quad (2)$$

式中 W 代表沉积物磷释放通量 (kg); A 为湖面面积 (m^2); r_1 、 r_2 、 r_3 分别为 5 °C、15 °C 和 25 °C 时沉积物磷的释放速率 [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; t 代表时间 (d),其中 $t_1 = t_3 = 90$,代表冬季和夏季的时间长度, $t_2 = 180$,代表春季和秋季的总时长。

2.3 扩散模型法

扩散模型法是借助 Fick 第一定律来计算沉积物-水界面磷扩散通量的方法。薄膜扩散梯度技术(以下简称 DGT 技术)是 1994 年由英国 Davison 教授建立的一套高分辨率原位被动采样技术^[16],可原位获得游离态离子等有效态的空间分布信息^[17]。Zhang 等^[18]以水铁矿为扩散层结合相发展的水铁矿凝胶 DGT,成功应用于沉积物孔隙水中活性磷的剖面分布分析。随后,Ding 等^[19-20]在前人的研究基础上发展了 Zr-oxide DGT,有效增加了 DGT 容量,并将监测结果从一维尺度拓展到二维尺度。本研究采用 Zr-oxide DGT 进行沉积物-水界面磷高分辨观测,并结合扩散模型法定量估算了红枫湖沉积物磷的释放通量。

2.3.1 实验方案

利用课题组自主研发的沉积物重力采样器采集红枫湖不同库区沉积物柱芯,带回实验室后将 DGT 装置(10 cm×1.5 cm)置于柱芯沉积物-水界面,静置 24 h,期间通过恒温培养箱和 N₂(>99.99%) 通入将柱芯环境条件控制为温度 20 °C 和 DO < 2.0 mg/L。DGT 取出后,利用钼蓝法显色(35 °C, 45 min)^[19-20]获取界面磷浓度的空间分布信息(空间分辨率为 0.45 mm×0.45 mm)通过色彩扫描法转化为灰度值矩阵。根据灰度与磷积累量的关系曲线,将灰度矩阵转化为原位上覆水/孔隙水磷浓度值,从而获得沉积物-水界面磷浓度的二维分布信息。

2.3.2 释放通量估算方法

基于获得的高分辨率磷浓度分布数据(图 2),

以界面 1 cm 范围(黄色虚线上、下各 0.5 cm 范围)的浓度变化,计算得到沉积物-水界面磷浓度梯度(dC/dZ) (表 1)。

表 1 红枫湖不同湖区沉积物-水界面的磷浓度梯度

Table 1 Concentration gradient of phosphorus at sediment-water interface of different lake regions in Lake Hongfeng

Lake Hongfeng			
研究点位	“浓度-距离”的线性关系 y , 沉积物深度/cm; x , DRP 浓度/(mg/L)	R^2	$\frac{dC}{dZ}$
北湖中部	$y = -0.1231x + 0.2276$	0.9745	-0.1231
大坝	$y = -0.138x + 0.404$	0.9794	-0.138
后五	$y = -0.2295x + 0.3112$	0.9793	-0.2295
南湖中部	$y = -0.3296x + 0.2884$	0.9949	-0.3296
羊昌河河口	$y = -0.6078x + 0.3749$	0.8988	-0.6078

湖泊沉积物-水界面的磷的释放通量(F_0)可通过如下公式计算获得^[6,18]:

$$F_0 = -\varphi D \frac{dC}{dZ} \quad (3)$$

式中 φ 代表沉积物孔隙率; D 为孔隙水中磷的扩散系数; dC/dZ 为计算获得的沉积物-水界面磷浓度梯度。

3 结果与讨论

3.1 野外调查分析法

已有一些研究^[8-10,13-15]借助于野外调查分析法对红枫湖水体磷不同来源磷的通量进行了初步解析,具体调查统计结果见表 2。

由表 2 可知,不同野外调查分析的结果存在明显差别。产生这一现象的主要原因是: 1) 通过野外调查法获得能够反映真实情况的调查结论,往往需要非常庞大的工作量,个体研究人员或科研团队很难完成这一系统和繁重的调查任务; 2) 采样点的确定、采样时间和频率的设置、样品分析测试方法的选择具有较大的主观性,这就造成不同人员调查结果存在较大差异。尽管前人对红枫湖不同来源磷

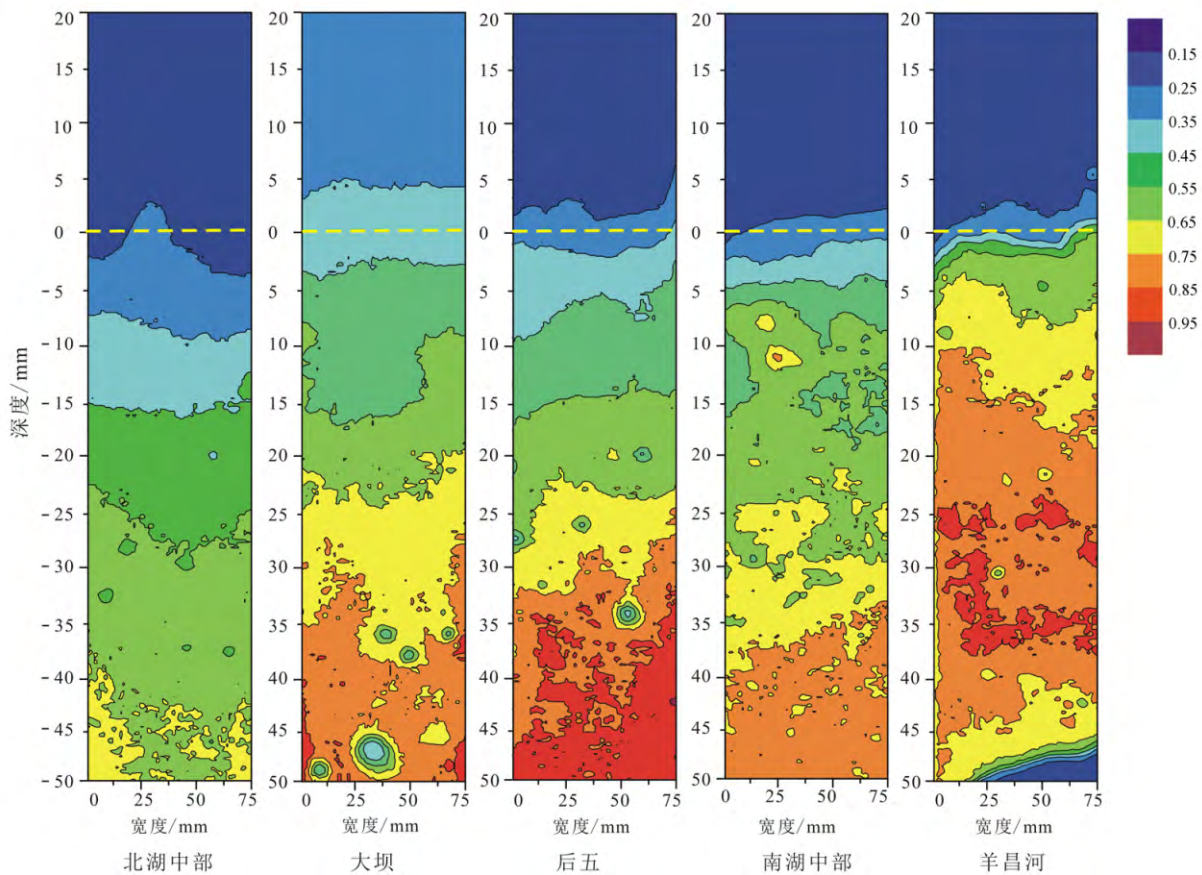


图 2 红枫湖不同湖区沉积物-水界面磷浓度的空间分布

Fig.2 Distribution of phosphorus concentration at the sediment-water interface of different lake regions in Lake Hongfeng

表2 红枫湖水体不同来源磷的通量估算

Table 2 Flux estimations of phosphorus from different sources in Lake Hongfeng

时间	外源磷输入量				内源磷输入量				参考文献
	工业排放/t	农业面源/t	城镇生活污水/t	农村生活污水/t	大气降水/t	其他/t	通量/t	占全湖比例/%	
2010	11.13	28.22	10.96	4.00	3.37	16.00	28.85 ^a	28.14	[10]
2008	115.0	26.6	43.0	23.2	8.72	16.0	—	—	[13]
2007	256.2	20.2	93.5	37.1	2.0	10.1	321.2	37.03	[14]
2007	—	—	—	—	—	28.1 ^b	—	—	[8]
2005	—	100.57	46.05	—	—	9.67 ^c	—	—	[9]
2005	334.2	20.2	100.6	46.1	2.7	11.0	357.8	41.00	[14]
1999	48.87	—	54.93	0.32	—	—	—	—	[15]

注: a, 底泥磷释放模拟实验获取的释放通量, 实验条件: pH=7.2, 温度为 18±2 °C, DO 未控制; b, 使用含磷洗涤剂排入红枫湖的磷总量; c, 畜禽养殖排入红枫湖的磷总量。

的输入量估算存在差异, 但通过对这些数据的分析仍可得到几点启示:

(1) 工业废水、城镇和农村生活污水磷输入量大, 是水体磷的重要来源。2008 年以来, 3 者的排放量逐渐降低, 表明此时期内政府对工业废水排放的控制是有效的, 这些调研数据也与近年来红枫湖水体磷含量总体下降的整体趋势相吻合。

(2) 农业面源污染磷输入量基本稳定在 20~28 t/a 的范围, 2005 年以来呈现增长趋势, 说明流域面源污染问题突出, 治理措施和力度亟待加强。

(3) 沉积物内源磷释放通量变化范围为 28.85~357.8 t/a, 是水体磷的重要来源之一, 在外源污染得到有效控制的前提下, 内源污染治理的必要性和紧迫性将日益凸显。

3.2 模拟实验法

根据模拟实验监测数据计算获得了不同温度下红枫湖沉积物内源磷的释放速率(表 3)。随温度的升高, 沉积物上覆水总磷含量明显升高(从 5 °C 时的 0.05 mg/L 逐渐上升至 25 °C 时的 0.09 mg/L)。计算可知, 不同温度条件下(5 °C、15 °C 和 25 °C)沉积物磷释放速率分别为 0.41、0.64 和 0.87 mg/(m²·d), 表明温度对沉积物内源磷释放速率和通量具有显著的影响^[14]。温度升高可促进沉积物磷释放, 特别是在内源污染严重的湖区, 短时期内强烈的内源释放可诱发藻类爆发、溶解氧骤降、死鱼等突发性水质恶化事件^[21]。

红枫湖水体总磷平均浓度约为 0.025 mg/L, 综合考虑水域面积和水深因素, 可粗略估算红枫湖水体磷的总负荷约为 28.5 t。通过模拟实验法计算获得的红枫湖沉积物磷释放通量为 12.9 t/a, 占红枫湖水体磷负荷的 46%, 说明红枫湖沉积物内源磷是水体磷至关重要的来源。

表3 不同温度条件下红枫湖沉积物磷释放速率

Table 3 Rates of phosphorus release from sediments of Lake Hongfeng under different temperature conditions

温度 /°C	溶解氧 / (mg/L)	pH	水动力条件	磷释放速率 / [mg/(m ² ·d)]
5	<2.0	7.5	静置	0.41
15	<2.0	7.5	静置	0.61
25	<2.0	7.5	静置	0.87

3.3 扩散模型法

在精确获取红枫湖代表性湖区沉积物-水界面磷浓度空间分布的基础上, 利用扩散模型法计算了红枫湖夏季分层期(120 d)沉积物内源磷释放通量(表 4)。结果表明, 红枫湖沉积物磷释放量为 7 335 kg, 占全湖水体总磷负荷的 25.7%。不同湖区沉积物磷释放通量差别较大, 其中南湖中部和羊昌河湖区沉积物磷释放通量明显大于其它湖区。红枫湖沉积物磷释放速率在 118~226 mg/(m²·a) 之间, 显著高于三峡库区沉积物磷释放速率(0.15~2.47 mg/(m²·a))^[22] 而低于滇池沉积物磷释放速率(550 mg/(m²·a))^[23]。

表4 红枫湖不同湖区沉积物磷释放通量
Table 4 Release fluxes of sediment phosphorus from different lake regions in Lake Hongfeng

项目	北湖中部	大坝	后五	南湖中部	羊昌河	释放总量
占全湖面积比例/%	25	15	15	30	15	
释放通量/kg	640	715	740	2 890	2 350	7 335

由于传统分样方法分样间隔较大(厘米级), 空间分辨率较低, 因而测得的磷释放通量往往变化范围较大, 准确度不高。本研究运用 DGT 方法, 可以准确获取沉积物-水界面附近高分辨率的磷浓度梯度, 从而大大提高了沉积物磷释放通量估算结果的精度。然而, 需要指出的是, 扩散模型法仅适用于

沉积物-水界面磷的静态释放通量估算,如深水湖泊内源磷释放通量估算。对于存在强烈风浪扰动的浅水湖泊内源磷释放通量的估算,除了扩散模型法估算的内源磷的静态释放通量之外,还需考虑水动力扰动造成的沉积物再悬浮和释放过程。

4 结 论

1) 利用野外调查法进行通量估算。在实际工作中很难满足该方法苛刻、繁重的调查采样工作要求,研究结果往往存在较大偏差。模拟实验法在取

样和实验培养过程中破坏了沉积物的物理化学结构,估算结果可能与实际情况存在一定偏差。扩散模型法与沉积物-水界面高分辨率观测数据相结合,是一种定量估算深水沉积物磷释放通量的有效方法。

2) 红枫湖内源磷污染对水体磷的贡献较高(25.7%~46%),是红枫湖水体磷的重要来源。要想从根本上抑制红枫湖水体富营养化,促进水质根本好转,在继续强化外源污染治理的同时,还必须重视沉积物内源污染的科学治理。

参 考 文 献

- [1] Carpenter S R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(32): 11039-11040.
- [2] Zhang R Y, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Characteristics of organic P fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 366-372.
- [3] Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506(1): 135-145.
- [4] Elsbury K E, Paytan A, Ostrom N E, *et al.* Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in Lake Erie [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3108-3114.
- [5] Ozkundakci D, Hamilton D, Gibbs M. Hypolimnetic phosphorus and nitrogen dynamics in a small, eutrophic lake with a seasonally anoxic hypolimnion [J]. *Hydrobiologia*, 2011, 661(1): 5-20.
- [6] 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.
- [7] 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 [R]. 13th World Lake Conference, 2009.
- [8] 刘汉林,张明时,王兴宁,等. 红枫湖、百花湖、阿哈水库流域使用有磷洗涤剂调查 [R]. 红枫湖、百花湖、阿哈水库水资源环境保护研讨会论文集, 2009.
- [9] 王震洪. 国外、国内和两湖一库农业农村面源污染和治理现状的比较 [R]. 红枫湖、百花湖、阿哈水库水资源环境保护研讨会论文集, 2009.
- [10] 王家齐. 高原深水湖泊磷污染源解析及控制技术研究—以贵州红枫湖为例 [D]. 南京: 南京大学, 2012.
- [11] 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.
- [12] 王敬富. 红枫湖沉积物-水界面磷的生物地球化学循环、驱动机制与生态环境效应 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2013.
- [13] 张明时, 杨家文, 腾明德, 等. 红枫湖、百花湖、阿哈水库流域污染负荷汇总 [R]. 红枫湖、百花湖、阿哈水库水资源环境保护研讨会论文集, 2009.
- [14] 岳佳. 红枫湖水安全评价 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2011.
- [15] 许德芝. 红枫湖水体富营养化防治措施对策探讨 [J]. *贵州环保科技*, 2004, 1: 24-27.
- [16] Davison W, Zhang H. In-situ speciation measurements of trace components in natural-water using thin-film gels [J]. *Nature*, 1994, 367(6463): 546-548.
- [17] 范洪涛, 隋殿鹏, 陈宏, 等. 原位被动采样技术 [J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1672-1678.
- [18] Zhang H, Davison W, Gadi R, *et al.* In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370(1): 29-38.
- [19] Ding S M, Sun Q, Xu D, *et al.* High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: the first observation of their simultaneous release in sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 8297-8304.
- [20] Ding S M, Xu D, Sun Q, *et al.* Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
- [21] 王雨春, 朱俊, 马梅, 等. 西南峡谷型水库的季节性分层与水质的突发性恶化 [J]. *湖泊科学*, 2005, 17(1): 54-60.
- [22] 牛凤霞, 肖尚斌, 王雨春, 等. 三峡库区沉积物秋末冬初的磷释放通量估算 [J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1308-1314.

[23] 毛建忠,王雨春,赵琼美,等. 滇池沉积物内源磷释放初步研究[J]. 中国水利水电科学研究学报,2005,3(3): 229-233.

Comparative Study on Quantitative Estimations of Phosphorus Release Flux from Sediments of Lake Hongfeng , Guizhou Province , China

WANG Jingfu¹ , CHEN Jingan¹ , LUO Jing² , ZHANG Hong¹ , YU Pingping³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. China Aerospace Construction Group Co. , Ltd , Beijing 100071 , China; 3. Guizhou University , College of Resources and Environmental Engineering , Guiyang 550025 , China)

Abstract: Phosphorus (P) released from sediments is considered to be an important source of P in lake waters , but currently quantitative researches on fluxes of internal-P loading are still lacking. In this study , comparative studies on the methods of flux estimation of internal P release , e.g. field survey analysis , simulating experiment and the diffusion model were investigated to accurately estimate the contribution of the internal P flux in Lake Hongfeng. Rough contributions of different pollutant sources could be obtained by field survey in macro scale , but the results often have big error and uncertainty , as the harsh requirements of the working method are hard to be met practically. Since the physical and chemical structure of the sediments is destroyed during the sampling and cultural experiment , it is difficult to estimate accurately by the simulating experiment method. The diffusion model method has advantages in quantitative flux estimations. It is worth noting that high-resolution data of P at the sediment-water interface is crucial for reliable and quantitative calculation based on the diffusion model method. Our estimation results show that the flux of internal P release in Lake Hongfeng is reasonably high , accounting for 22% ~ 46% of the total P in overlying waters. Therefore , in order to prevent the lake eutrophication fundamentally , it is necessary to 1) strengthen the external pollution governance , and 2) reduce the release of internal P earnestly.

Key words: sediment; internal phosphorus; release flux; Lake Hongfeng