

337-342

好氧和厌氧条件对霞浦湖沉积物—水
界面氮磷交换的影响

p. 337, 3

范成新¹ 相崎守弘²

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008; 2. 日本岛根大学生物资源科学部)

摘要 在实验室控制条件下,研究了日本霞浦湖土浦湾和湖心区底泥中形态氮磷,在好氧和厌氧条件下水土界面交换量变化及差异。结果表明:好氧条件下, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 均有释放作用产生,量值多数较小,DTN和DTP则净释放作用接近零;厌氧条件下, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 呈负释放状态, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的释放速率是好氧条件下的2-8倍。比较实验柱样品中营养物含量和释放结果对应关系表明,沉积物中间隙水与湖水中营养物含量在水土界面所形成的浓度差是决定其在好氧或厌氧条件下释放作用大小的主要因素之一。

关键词 氮磷交换, 水土界面, 好氧和厌氧条件, 霞浦湖

湖泊, 沉积物

好氧和厌氧条件对营养物释放速率的影响被认为非常重要,所得的结论差异也较大^[1-3]。Span等人^[1]认为,水体底部的溶解氧可决定磷在水土界面交换中的转换方向。好氧条件,沉积物—水处于氧化状态,三价铁离子与磷结合,以磷酸铁形成沉积,释放受到抑制^[1]。厌氧条件,沉积物中的磷向水体扩散。Baudo等人^[2]认为,厌氧条件,不溶性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 变成可溶性的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,使与铁结合的磷大量释放进入水体,至少对浅水湖泊可加速其富营养化,但多数研究者认为,除厌氧条件释放磷外,好氧条件也释放磷,只不过释放量较小^[3-4]。

霞浦湖位于日本中部,面积167.6 km^2 ,最大水深7m,平均水深4m,霞浦湖水体中总氮、总磷含量1991年分别为1.3 mg/L 和0.068 mg/L ,水体中氮磷比为19:1^[5],接近于藻类生长最适比值(10:1-15:1),表现磷为营养限制因子。霞浦湖底堆积物多为冲积层和软性底质的砂和粘土,约5-50m不等,再往下是厚约1m的泥炭层^[6]。该湖诞生于1万年前的泥炭时期,具有明显的海迹湖特征,湖底表层底泥松软,20cm内的底泥由35-40年内沉积而成^[7]。由于湖水相对较深,夏季湖底处于缺氧状态,有时溶解氧甚至为零^[8]。本研究通过对霞浦湖底泥样品模拟实验,揭示好氧和厌氧条件对水土界面营养物交换的影响。

1 材料与方 法

1.1 材料及仪器

1.1.1 沉积物 1995年2月在霞浦湖西部土浦湾(N36°03'730, E140°14'166)和湖心(N36°02'028, E140°24'298)两测点,用大尺寸($\Phi 110 \times 500\text{mm}$)采样器各采集3个柱状样品,现场用

收稿日期:1996-10-02;收到彩改稿日期:1996-11-07。

作者简介:范成新,男,1954年生,副研究员。1987年南户大学环境化学专业硕士毕业,主要从事湖泊水污染与富营养化及水—沉积物界面物质行为研究。

原水样注满上层,上下用橡皮塞塞紧,垂直小心运回实验室,表层样品主要物化性质见表1。

表1 表层沉积物、湖水和间隙水性质(1995年2月)¹⁾

Tab 1 Characteristics of the superficial sediments, lake water and interstitial water (Feb., 1995)

样品	项目	土浦湾		湖心	
沉积物(0-2cm)	pH	7.57		7.48	
	Eh(mV)	-54.7		-31.2	
	TN(mg/g,干重)	2.6		7.5	
	TP(mg/g,干重)	0.8		1.2	
	TOC(mg/g,干重)	4.2		6.2	
样品	项目	湖水	间隙水	湖水	间隙水
水样(mg/L)	NH ₄ ⁺ -N	0.015	0.318	0.019	3.150
	NO ₃ ⁻ -N	0.588	0.008	0.022	0.309
	NO ₂ ⁻ -N	0.001	0.027	0.004	0.011
	DTN	1.046	0.346	1.123	4.590
	PO ₄ ³⁻ -P	0.002	0.042	0.004	0.746
	DTP	0.009	0.158	0.015	0.825
	Fe(II)	0.000	0.637	0.000	1.835

1) 其中TN、TP和TOC数据来源于文献[9]。

1.1.2 水样 于各采样点处与沉积物采样同时,取湖底上层水10L,运回实验室后立即用玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F)过滤,低温(4℃)保存备用;底泥柱状样按2cm间隔分层并离心(5000rpm,20min)得间隙水样,湖水样和表层间隙水样性质亦列于表1。

1.1.3 仪器 底泥采样器(Φ110×500,Riggo Co.);4通道离子流动注射仪(TRAACS 800 BRAN+LUEBBE);高压灭菌器(TOMY BS-325);溶解氧仪(Model 59 YSI);电极选择器(TOA ES-IV);pH计(HM-60V)。

1.2 实验部分

样品采集后6h内在20℃恒温室内蔽光进行实验,先用虹吸管小心抽去柱状样上层水样,用预先过滤好的原样点水样沿壁缓缓加入(不扰动沉积物表层)约1700mL左右,盖上上盖,量测上层水柱高度、计算体积;然后放入充气管于上层水中,开动充气泵,使上层处于好氧状态,用溶氧仪测量使达平衡(DO>6mg/L),出流气体由一引出管输入到装有0.1mol H₂SO₄的吸收瓶中,开启附于上盖的磁力搅拌器,调节转速使水柱中水体匀速转动,记录初始时间。

每次采样用针筒抽取近底层3cm处水样75-100mL,分析pH及ORP,再用原过滤水样补充同样体积,记录高度变化,水样及收集液样过滤后,立即冷冻(-20℃),集中分析,96h取样后,体系输入纯N₂气(含量99.999%),用溶氧仪测定处于厌氧状态(DO<0.70mg/L),停止充N₂,以下操作与好氧情况相同,实验于168h停止,土浦湾样和湖心样实验同步进行,释放量δ(mg)用下式计算:

$$\delta = \bar{V}(C_n - C_0) + \sum_{i=1}^n V_i(C_{i-1} - C_i) + \sum_{j=1}^n T(\text{NH}_3 - \text{N})_j \quad (1)$$

式中, \bar{V} 为实际柱中水样体积(L); C_n 为第n次采样时水中营养物质浓度(mg/L); C_0 为初始营养物质浓度(mg/L); V_i 为每次采样量(L); C_{i-1} 为第j-1次采样时水中营养物质浓度(mg/L); C_i 为添加原水后水体营养物质浓度(mg/L); $T(\text{NH}_3 - \text{N})_j$ 为j次采样时收集液中NH₃-N量(mg),当所考虑的营养物质非NH₃-N和DTN时,右边最后一项省略,释放速率r(mg/(m²·d))用

下式计算:

$$r = \delta/t \cdot A \quad (2)$$

式中, r 为释放时间(d); A 为与水接触的沉积物表面积(m^2).

2 结果与讨论

2.1 沉积物-水界面的形态氮磷交换

图1反映3种形态氮($NO_3^- - N$ 、 $NO_2^- - N$ 、 $NH_4^+ - N$)和 $PO_4^{3-} - P$ 在好氧和厌氧条件下水上界面的变化和释放情况, 分析表明:

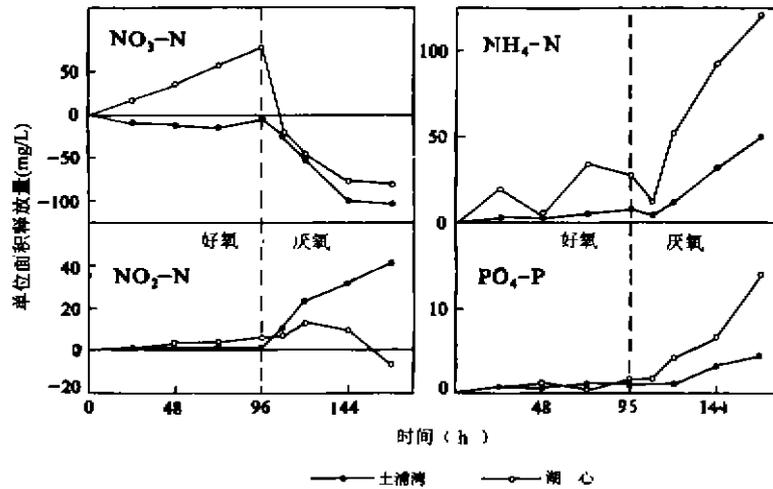


图1 好氧和厌氧条件下营养物释放(20℃)

Fig. 1 The variations of nutrient release under aerobic and anaerobic conditions(20℃)

(1) 在好氧条件下(0-96h), 三种形态氮和 $PO_4^{3-} - P$ 几乎均有释放作用产生, 其中形态氮的界面交换均以湖心区样品为强烈; $PO_4^{3-} - P$ 的释放, 土浦湾和湖心样间差异较小, 且强度较低. 当水体处于好氧状态时, 沉积物-水体系有较高的氧化还原电位(好氧初始土浦湾上覆水 $ORP = 174.3mV$, 湖心 $ORP = 188.78mV$), 从电化学角度而言, 此时有自还原态向氧化态转变的可能. 从微生物分析, 硝化细菌在这一变化中起到关键的作用, 从而使 $NO_3^- - N$ 含量逐渐增加. 氧化状态下, $Fe(III)$ 离子与磷结合, 以 $FePO_4$ 的形式沉淀湖底, 当水体 pH 中性至碱性时, 产生的 $\{Fe(OH)_3\}_x$ 胶体还会对水中游离性磷进行吸附, 从而抑制磷的释放. 图1中出现的土浦湾样 $NO_3^- - N$ 变化呈负值是与湖水原样中 $NO_3^- - N$ 含量明显高于间隙水中浓度有关, 此时浓度梯度矢量由水体指向沉积物, 吸附作用发生.

(2) 在厌氧条件下(96-168h, $ORP = -210$ 至 $-244mV$), 除 $NO_3^- - N$ 呈负释放状态外, $NO_2^- - N$ 、 $NH_4^+ - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 释放极为显著. 其中 $NH_4^+ - N$ 和 $PO_4^{3-} - P$ 在厌氧条件下由原来的好氧低释放状态转为持续稳定的高释放状态. 这是因为, 当体系溶氧下降至缺氧甚至厌氧环境时, 一方面厌氧微生物活性增加, 使3种形态氮在沉积物-水界面的行为发生很大变化; 另一方面, 厌氧所形成的还原状态使 $Fe(III)$ 还原成 $Fe(II)$, 胶体状的 $\{Fe(OH)_3\}_x$ 转化为可溶的 $Fe(OH)_2$, 使 PO_4^{3-} 脱离沉积物进入间隙水, 继而向上覆水扩散, 促使水体磷含量上升.

在湖水的上层^[2]和湖泊底泥表面,嫌气和兼性嫌气性微生物通常占优势,在游离氧缺乏时,它们只能利用氧化物中的氧作为氢的受体进行呼吸,反硝化作用是由兼性嫌气性微生物完成的,它是硝酸盐还原为 NO_2^- 、 N_2O 和游离 N_2 的过程,因此在本研究中,当体系进入厌氧状态后,反硝化作用开始发生, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 下降,中间产物 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累,初始表现为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 呈“负释放”和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ “释放”状态;随着上覆水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量下降,至 144h 处趋平缓, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 含量则约于 120h(湖心样)处起亦转下降,在 168h 结束时 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量仅为 0.003mg/L,而此时 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 相应为 0.002mg/L,在图 1 中的释放曲线显出下垂走势,其原因是,水溶液中的 NO_2^- 既是氧化剂又是还原剂,由于自身的不稳定性,当 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量减少,自身供应短缺,在缺氧状态下又不断向低价态氮物质(如 NO_2^- 和 N_2)转化^[11],因而导致释放强度下降,虽然在反硝化进程中,也有 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在水土界面的交换,但由于间隙水中两者浓度较低,甚至小于湖水中的浓度(表 1),这种交换在厌氧状态下对上覆水中各组份浓度的影响极小,故实际中的形态氮释放主要以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 形式为主,霞浦湖在好氧和厌氧条件下的氮磷释放见表 2 所示,经计算,厌氧条件下的底泥 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 释放速率约是好氧条件下的 2—8 倍。

表 2 好氧和厌氧条件下底泥氮磷释放速率(mg/(m²·d), 20℃)

Table 2 Nitrogen and phosphorus release rates of the sludge under aerobic and anaerobic conditions(20℃)

底泥样品	好 氧		厌 氧	
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$
土浦湾	1.598	0.381	7.672	0.757
湖 心	10.02	0.486	41.26	1.086

2.2 溶解性总氮(DTN)和溶解性总磷(DTP)释放

研究同一体系中霞浦湖底泥 DTN 和 DTP 的释放,土浦湾样品在好氧和厌氧全过程(168h)净释放作用几乎为零(图 2),仅于 72h 好氧状态时出现一次含量显著下降,观察湖心样品,在好氧条件下 DTN 和 DTP 与土浦湾样较为相似,但进入缺氧状态后,含量明显上升,释放作用加强,在 48h(96—144h)内,DTN 含量上升 1 倍多,DTP 则上升了 7 倍,后者结果与图 1 中的 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 释放非常相似,经计算,湖心样品的 DTN 和 DTP 在厌氧条件下平均释放量分别为 27.94mg/(m²·d)和 6.34mg/(m²·d),与表 2 中湖心样品厌氧释放结果比较,DTP 的释放速率比 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 约高出 60%,而 DTN 的释放速率则低于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,由于 DTN 是水体中各种可溶态氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和有机氮)的总和, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在厌氧反硝化过程中将有部分以 N_2 、 N_2O 和 NO 等气态形式逸出液面进入大气^[12],从而使释放的 DTN 损失。

2.3 沉积物、间隙水和湖水样间营养物含量差异对释放作用的影响

除间隙水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 外,湖心样品在表层沉积物、间隙水和上覆水营养物含量上均高于土浦湾样,其中以间隙水含量差异最为显著(表 1),对比表 2 中土浦湾和湖心两底泥氮磷释放速率大小不难看出,无论好氧和厌氧条件,后者释放强度均高于前者,以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为例,土浦湾表层沉积物间隙水与上覆水含量比值为 21.2;湖心 165.8,相应的好氧条件下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 释放速率分别为 1.598 和 10.02mg/(m²·d),厌氧条件为 7.672mg/(m²·d)和 41.26mg/(m²·d)。

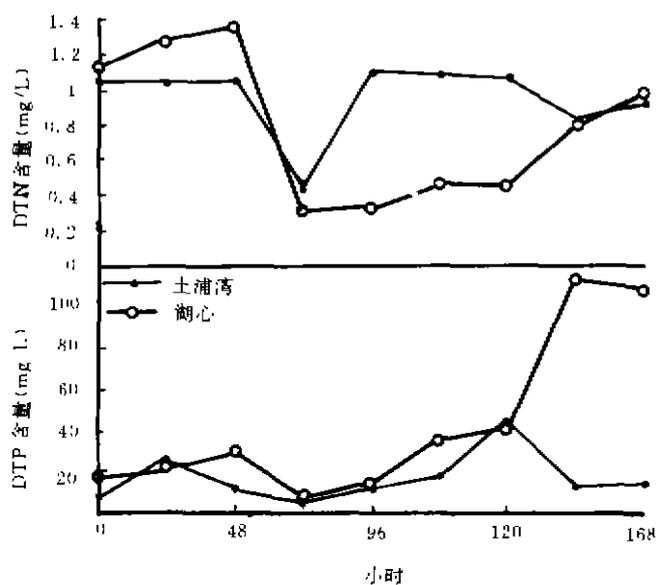


图2 上覆水中DTN和DTP含量变化

Fig. 2 Variations of DTN and DTP in the overlying water

d);湖心与土浦湾样品释放速率结果比值(湖心/土浦湾),好氧为6.27,厌氧为5.38,明显反映出 NH_4^+-N 在间隙水与湖水中的含量比值越大,其释放速率就越高。

氮、磷的释放,其机制各不同,前者取决于氮化合物分解的难易程度,主要与 O_2 含量、pH、ORP、微生物和温度有关,而后者则与其化学沉淀形态有关,影响作用除上述因素外,还与水动力条件密切联系,一般情况下自沉积物释放出的氮磷营养物首先是进入间隙水中,这一步骤通常被认为是营养物释放速率的决定步骤^[1,2,4-11];释放的物质向沉积物表面扩散以及进而向湖泊的上覆水混合扩散的过程,则主要是由浓度差支配^[12],本工作所研究的间隙水与湖水中营养物含量在水土界面形成的浓度差异,明显与好氧和厌氧条件下其释放速率有关的结论吻合,霞浦湖底泥表层极其松软,本实验分析的表层0-10cm含水量达80%以上,虽然水深较大(平均4m),但湖面风浪仍能搅动湖底,使底泥上层疏松物频繁上卷和搬运,从而不断破坏着沉积物-水界面的上覆水与间隙水中存在的营养物浓度梯度,因此实际情况是上覆水与间隙水中的营养物浓度梯度处于建立与被破坏的动态变化中,由此推断,物质释放过程将比本研究在室内建立的实验体系复杂得多。

致谢 在该研究的野外采样和室内分析过程中,得到了木幡邦男、田中秀之、杉山典子和朴济哲等日韩学者的协助,张辉玉同志帮助清绘插图,谨此致谢。

参 考 文 献

- Span D. et al. Variation of nutrient stocks in the superficial sediments of the Lake Geneva from 1978 to 1988. *Hydrobiologia*, 1990, 207: 161-166
- Baulo R et al. Sediments, chemistry and toxicity of in-place pollutants. Michigan: Lewis Publishers, 1990, 1s1-154
- 尹大强等. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响. *湖泊科学*, 1994, 6(3): 240-244.

- 4 范成新. 滇湖沉积物理化特征及磷释放模拟. 湖泊科学, 1995, 7(4): 341 - 350
- 5 Japanese National Institute for Environmental Studies. Comprehensive Assessment and Management of Aquatic Environment Based on the Notion of Carrying Capacity. Report of Special research From NIES SR-11-135, 1993, 1-52
- 6 Aizaki M, *et al.* Lake Kasumigaura. Kasumigaura Academic Circle. STEP, Tsukuba, Japan, 1994; 114-116
- 7 Otsubo K, *et al.* Characteristics of physical properties and nutrients distributions of mud in Lake Kasumigaura (1). Distributions of physical properties. *Res Rep Natl Inst Env Stud, Jpn*, No 51, 1984; 168-173
- 8 Fukushima T, *et al.* Characteristics of deposited matter at Takahama Bay in Lake Kasumigaura. *Res Rep Natl Inst Env Stud, Jpn*, No 51, 1984; 89-101
- 9 Aizaki M, *et al.* Characteristics of physical properties and nutrients distributions of mud in Lake Kasumigaura (2). Distributions of carbon, nitrogen and phosphorus contents. *Res Rep Natl Inst Env Stud, Jpn*, No 51, 1984; 175-188
- 10 H D 福斯著. 土壤科学原理. 唐耀光等译. 北京: 农业出版社, 1984. 238-245
- 11 Scholthess R V, *et al.* Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration. *Water Sci Technol* 1994, 30(6): 123 - 132
- 12 Lerman A. Migrational processes and chemical reactions in interstitial waters. In: Gohilberg, *et al* ed. *The Sea*, Vol 6. New York, Wiley-Interscience, 1997; 695-738

EFFECTS OF AEROBIC AND ANAEROBIC CONDITIONS ON EXCHANGE OF NITROGEN AND PHOSPHORUS ACROSS SEDIMENT-WATER INTERFACE IN LAKE KASUMIGAURA

Fan Chengxi Morihiro Aizaki

(1: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*

2: *Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, Japan*)

Abstract

The variations and difference of the formal nitrogen and phosphorus exchanges across the sediment-water interface in Tsuchiura Bay and the central part of Lake Kasumigaura were studied under a laboratorial control of aerobic and anaerobic conditions. the results show that in aerobic, the released $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ observed are smaller than in anaerobic. And the exchanged DTN and DTP were in fluctuation states, the net release nearing to zero. In anaerobic, an obvious release occurred for the most of nutrients, the release rates of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ were 2-8 times as much as in aerobic. By a comparison between the sediment samples in the corresponding nutrient concentrations and their release rates, a conclusion is drawn that the nutrient content ratio, at the sediment-water interface, namely the differentiation between the interstitial and the superficial lake water, was a decisive factor of the release rate in quantity.

Key Words Nitrogen and phosphorus exchange, sediment-water interface, aerobic and anaerobic conditions, Lake Kasumigaura