南四湖现代沉积物中营养元素分布特征*

杨丽原^{1,2}, 沈吉³, 刘恩峰³, 季峻峰¹

(1: 南京大学 地球科学系, 南京 210093)

(2: 济南大学, 济南 250022)

(3: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘要: 对南四湖不同湖区 20 个表层沉积物和独山湖湖区沉积岩芯中营养元素进行了分析. 结果表明表层沉积物中南阳湖总磷最高, 独山湖次之; 独山湖总有机碳和总氮含量最高, 南阳湖次之; 而昭阳湖总有机碳、总氮和总磷含量较低. 沉积岩芯中 ^{137}Cs 数据表明南四湖独山湖区柱状沉积物上部 (0–18 cm) 沉积速率为 3.5 mm/a; 总有机碳、总氮和总磷含量主要集中在沉积岩芯 0–8 cm 内, 并呈现一致的垂向分布规律, 具有明显的三阶段分布特征, 反映了流域社会经济的发展导致营养元素的释放量增加, 造成了湖泊现代沉积物中营养元素的积累. 碳氮比值处于 7.6–11.4 之间, 有机质的选择性分解不明显, 指示沉积物中有机质主要来自无纤维束的陆源植物. 监测数据表明济宁市的城市生活污水、工农业废水排放进入南阳湖是南四湖有机质和 TP 富集的主要来源.

关键词: 南四湖; 沉积物; 营养元素

Characteristics of nutrients distribution from recent sediment in Lake Nansihu

YANG Liyuan^{1,2}, SHEN Ji³, LIU Enfeng³ & JI Junfeng¹

(1: *Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China*)

(2: *Jinan University, Jinan 250022, P. R. China*)

(3: *Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China*)

Abstract: Nutrients concentrations in surface and core sediments from Lake Nansihu were investigated. The results showed that sediments from Lake Nanyanghu had significantly higher TP concentrations than any other area of Lake Nansihu. Lake Dushanhu had from the highest TOC and TN content. Lake Zhaoyanghu had low TOC, TN and TP concentrations. The method of ^{137}Cs dating was used to derive accumulation rates of 3.5 mm/a for Dushanhu Lake. The historical profiles of Dushanhu Lake showed that TOC, TN and TP mainly enriched in 0–8 cm, and presented simultaneously changeable trends. The development of the Basin society and economy had resulted in nutrients release increasing, which made nutrients accumulation in recent sediment. C/N ratios varied slightly. They are 7.6 and 11.4 for the recent core. These characteristics suggested that organic matters in the sediments mainly originated from continental plants without cellulose and reserved variations in ecosystems resulted from continents. The monitored data indicated that the discharge of domestic, industry and agriculture from the lake basin directly into Nanyanghu Lake was the mainly source that made the enrichment of TOC, TN and TP in Lake Nansihu.

Keywords: Lake Nansihu; sediment; nutrients

氮、磷等是水生生物生长的必要营养元素. 污水排放, 地表径流注入以及湖泊内水生生物死亡残骸, 往往会致使湖泊沉积物中营养盐逐步积累起来, 形成湖泊营养盐内负荷^[1,2], 其中一部分被水生生物吸收利用, 一部分以各种形式存在于水中, 而大部分则通过物理的、化学的、生物的作用逐渐沉降到水体底部, 形成

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-348)、国家自然科学基金 (40672076) 及济南大学博士基金资助项目 (B0426) 共同资助. 2006–06–12 收稿; 2006–11–23 收修改稿. 杨丽原, 男, 1970 年生, 博士; E-mail: stu_yangly@nju.edu.cn.

“淤泥”^[3]. 因此,湖泊沉积物是湖泊营养盐的重要蓄积库. 许多湖泊调查资料表明^[4-8],当入湖营养盐负荷量减少或完全被截污以后,沉积物中的营养盐会逐步释放出来补充到湖水中,湖泊仍然可以发生富营养化. 因此在湖泊环境整治工作中,探明湖泊沉积物中营养盐的空间分布特征具有十分重要意义,同时也为去除沉积物中营养盐的治理工程提供科学依据.

南四湖位于山东省西南部(34°27′ - 35°20′N,116°34′ - 117°21′E),为南阳、独山、昭阳和微山四个相互连贯湖泊总称. 湖泊呈西北 - 东南向延伸,湖西平原为黄泛平原,地势平缓;湖东为山前冲积洪积平原. 该湖总面积 1266 km²,流域面积 30453 km²,平均水深 1.46 m. 自 1960 年在湖腰处建成二级坝后,把南四湖分成上、下级湖,坝北为上级湖,注入河流 29 条,集流面积 26934 km²,占总集流面积的 88.4%,目前入湖污染物主要集中于此. 本文主要通过对上级湖三个湖区 20 个表层沉积物和独山湖湖区沉积岩芯中营养元素分析,并结合调查资料,阐述沉积物中营养元素在空间分布上的差异;识别湖区受营养物质污染的重点区域,探讨其可能来源. 从而为南水北调东线南四湖段湖区生态环境整治与改善提供参考.

1 样品采集与分析方法

1.1 样品采集

在 2001 年 6 月,利用重力采样器在独山湖区内采集了柱状沉积岩芯(图 1a). 现场分样,表层 1 cm 厚的沉积物为第一个样品,其余岩芯以 0.5 cm 为间隔分样,每根沉积岩芯得到子样品 30 个(测年用岩芯分割样品是 36 个).

2002 年 4 月,利用重力采样器采集表层样品. 采取底泥表层 1 cm 厚的样品,1 - 4 号点位于昭阳湖区,5 - 13 号点位于独山湖区内,14 - 20 号点位于南阳湖区内(图 1b).

图 1 采样点图

Fig.1 Sites of surface and core sediments from the Upper Lake Nansihu

1.2 分析方法

样品在实验室里自然风干后,在 55℃ 温度下烘干,经研磨并过 100 目筛,加入 5% 稀盐酸多次搅拌浸泡一昼夜,用去离子水洗至中性(pH = 7),烘干后研磨,用 CE440 型元素分析仪测定样品中总有机碳(TOC)、总氮(TN).

样品经研磨,在 Berghofmws - 3 微波消解系统中反应,最后将溶液定容至 25 ml. 采用 ICP-AES 原子发射光谱仪测定总磷(TP). 为检查化学分析过程的可靠性,将标准参考材料同样品一起测试,分析结果与标准总值相吻合.

¹³⁷Cs 定年样品装盒、烘干,称重后,求出质量深度. 测量仪器是美国 OTEC 公司生产的高纯锗井型探测器与 OTEC919 型谱控制器构成的高纯锗低本底 γ 谱仪(外加 α 探头).

以上样品均在中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊沉积与环境开放重点实验室测定。

2 结果与讨论

2.1 表层底泥中营养元素分布结果与分析

表 1 数据显示上级湖三个湖区有机碳平均含量为 6.42% ,其中独山湖的有机碳含量最高,介于 4.99% - 14.31% ,平均值为 9.20% ;南阳湖的有机碳次之,介于 3.18% - 7.96% ,平均值为 5.21% ;昭阳湖的有机碳含量最低,介于 0.68% - 3.71% ,平均含量为 2.26% .

总氮的平均含量为 0.77% ,其中独山湖的含量最高,介于 0.57% - 1.76% ,平均值为 1.1% ;南阳湖次之,总氮含量介于 0.41% - 0.90% 之间,平均值为 0.62% ;昭阳湖的总氮含量最低,介于 0.11% - 0.46% 之间,平均值为 0.31% .

南阳湖总磷最高,平均值为 797.9 mg/kg,介于 670.5 - 968.3 mg/kg 之间;独山湖次之,平均值为 708.7 mg/kg,介于 461.4 - 893.0 mg/kg;昭阳湖的含量最低,平均值为 534.3 mg/kg,介于 413.4 - 641.0 mg/kg 之间.

表 1 不同湖区表层沉积物总有机碳、总氮和总磷的浓度最值及平均值

Tab.1 Summary statistics for nutrient concentrations of surface sediments

元素	昭 阳 湖			独 山 湖			南 阳 湖			总平均值
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	
TOC(%)	0.68	3.71	2.26	4.99	14.31	9.20	3.18	7.96	5.21	6.42
TN(%)	0.11	0.46	0.31	0.57	1.76	1.10	0.41	0.90	0.62	0.77
TP(mg/kg)	413.4	641.0	534.3	461.4	893.0	708.7	670.5	968.3	797.9	705.0

图 2 不同湖区的氮、磷和有机碳的分布

Fig. 2 Distributions of TOC, TN and TP in different lake area

图 2 显示了南四湖上级湖不同湖区有机碳、总氮和总磷的分布. 结合表 1 数据分析可见,在南四湖上级湖湖区独山湖总有机碳和总氮含量最高;南阳湖的总磷最高;而昭阳湖的总有机碳、总氮和总磷含量相比较低. 显然南阳湖和独山湖两个湖区的碳、氮和磷含量与昭阳湖湖区相比较而言,显示出一定程度富集.

长期监测资料表明,南四湖主要 13 条入湖河流均呈程度不等的有机类型污染,化学耗氧量超标率达 92.3% (济宁市环境质量年报 1990 - 1995). 据 1994 年调查结果,济宁、枣庄、菏泽三地排放的污水总量为 28.752×10^4 t. 这些废水大多未经处理直接排入河流最终汇入南四湖上级湖,这是导致上级湖水体整体恶化的重要原因^[9]. 济宁市的城市生活污水和工业废水排放进入南阳湖是南四湖有机质和 TP 污染的主要来源^[9]. 南阳湖总磷高于其它湖区除南阳湖区周围农业退水影响之外,还与济宁市及湖区居民使用含磷的洗涤剂有关.

独山湖是南四湖中水产养殖业发达地区,该湖区除航道外其余区域皆渔网密布,且生长大量的大型水生附着植物. 与南阳湖相比,较高的 TOC 和 TN 浓度可能与未分解的植物残体有关^[10],众多的大型水草对磷酸盐具有吸收作用^[11],当这些水草被本地居民打捞上岸上利用时,造成沉积物中 TP 相对南阳湖低的状况. 表层底泥中高 TOC、TN 而低 TP 含量的现象在太湖地区的东太湖湖区也有研究报道^[10].

相对南阳湖和独山湖而言,昭阳湖具有较低的营养盐含量,这与南四湖湖水是由南阳湖、独山湖汇流向昭阳湖有关,排入南阳湖的污水经南阳湖和独山湖的逐级沉淀净化,到达昭阳湖时湖水水质有所改善;另外,二级坝建设在昭阳湖中间,上级湖的昭阳湖部分与下级湖湖水的交换比较快,这也是造成上级湖昭阳湖区表层沉积物的营养盐污染减轻的原因之一.

2.2 柱状沉积物年代序列的建立

环境中存在的放射性核素是研究湖泊现代沉积过程的理想示踪剂^[12]. ¹³⁷Cs 作为人为活动(核试验)释放后通过大气扩散而沉降到地表的放射性核素,有 50 年左右的时间意义^[13]. 以湖泊沉积物垂直剖面中蓄积核素¹³⁷Cs 放射性强度峰值的位置作为绝对年龄的时标,可以与²¹⁰Pb 获得的沉积速率推算的年代进行对比^[12,14].

本研究中对独山湖柱状沉积物进行了¹³⁷Cs 测定,参照国际上¹³⁷Cs 时标^[12],南四湖上级湖独山湖区柱状沉积物上部(0 - 18 cm)的沉积速率为 3.5 mm/a. 根据平均沉积速率和分样间隔,该孔的每个样品可以代表 1.4 年的时间分辨率,获得了该孔约 43 年的连续沉积序列(1957 - 2000 年)^[15].

2.3 沉积物氮、磷的垂向分布结果与分析

独山湖是南四湖上级湖区湖水较深区域,沉积物保存相对完好. 沉积物中 TOC、TN 和 TP 含量的变化见表 2.

表 2 总磷、总有机碳、总氮的简要统计
Tab.2 Summary statistics for the nutrient elements of the core studied

测试项目	最小值	最大值	平均值
总磷 (mg/kg)	522	901	618.9
总有机碳 (%)	2.73	13.85	6.61
总氮 (%)	0.29	1.56	0.73
C/N	7.6	11.4	9.2

由表 2 数据显示,所采集的柱状岩芯中总磷的含量区别较大,最大值是最小值的 1.73 倍,岩芯的平均值为 618.9 mg/kg. 岩芯中有机碳的平均值为 6.61%,由最小值和最大值的差距来看,岩芯的最小值为 2.73%,最大值为 13.85%,两者之间的差距近 5 倍. 总氮的最大值是最小值的 5.38 倍,平均值为 0.73. 碳氮比的变化不大,平均值为 9.2.

南四湖柱状沉积物中的 TOC、TN 和 TP 剖面呈现出明显的三阶段分布特征(图 3):

第一阶段(4.0 - 0 cm),参照国际上¹³⁷Cs 时标,相当于 1991 年至 2000 年阶段. 这一阶段 TOC、TN 和 TP 处于稳定的高含量富集阶段,总磷、总有机碳和总氮含量呈在高水平上. 有机碳的平均值为 11.80%,是其最低值的 4.32 倍,总平均值的 1.79 倍;总氮的平均值为 1.32%,是其最低值的 4.55 倍,总平均值的 1.81

图3 柱状岩芯中磷、有机碳和总氮的浓度变化
Fig.3 Profiles showing variation of TP, TOC, TN concentrations with depth for the studied cores

图4 流域国民生产总值的变化
Fig.4 The changes of Gross National Product in the drainage basin

倍;C/N平均值为9.1,总磷的平均值为859 mg/kg,是其最低值的1.65倍.由统计资料知(图4),这个阶段是南四湖流域经济发展较快的阶段,营养元素的输入量增加较快(表3,图5).

第二阶段(8.0 - 4.0 cm),相当于1978年至1990年阶段.这一阶段为TOC、TN和TP含量处于稳步增加的趋势,垂向含量变化幅度增大.这一阶段,有机碳的平均值为5.11%,是其最低值的1.87倍,总平均值的0.77倍;总氮的平均值为0.56%,是其最低值的1.93倍,总平均值的0.77倍;C/N平均值为9.1;总磷平均值为599.8 mg/kg,是其最低值的1.15倍.由统计资料知(图4),这个阶段处于南四湖流域经济发展起步阶段,营养元素的输入量开始增加(表3,图5).

第三阶段(15.5 - 8.0 cm),相当于1978年之前.这一阶段TOC、TN和TP含量处于相对稳定、缓慢变化的阶段.总磷、总有机碳和总氮垂向含量变化幅度不大,岩芯在这一阶段总磷的平均值均维持在其最低含量值左右,为545.2 mg/kg,是其最低值的1.04倍;有机碳含量的平均值为4.46%,是其最低值的1.63倍,总平均值的0.67倍;总氮的平均值为0.48%,是其最低值的

1.66倍,总平均值的0.66倍;这一阶段的C/N平均值为9.3.由统计资料知(图4),这个阶段是南四湖流域经济发展较缓慢阶段.

在湖泊现代沉积过程中,柱状沉积物中的碳、氮和磷含量的多寡更容易受流域输入物质的影响.河流是湖泊最重要的营养盐输入源.2000年通过河流输入南四湖上级湖的总磷量为 382.06×10^3 kg,是1980 - 1984年间年平均值 54.39×10^3 kg的7.02倍^[16].河流磷的输入量变化最大的是洸府河和老运河(表3),洸府河是济宁市的排污河,其河水磷含量也由八十年代的0.16 mg/L升至2000年的1.13 mg/L(表3),使其2000年的人湖磷量达到113.2 t^[16].同样,老运河目前也是济宁市的一条排污河,其河水磷的含量由八十年代的平均0.33 mg/L,升至2000年的2.41 mg/L(表3).这两条河流磷主要来源于济宁市工业废水和生活污水.

表3 入湖河流及湖水中磷浓度的变化(单位:mg/L)
Tab.3 TP concentrations over time in the river and lake water

时间	泗河	洸府河	老运河	梁济运河	洙赵新河	万福河	东鱼河	白马河	湖水
1980年	0.01	0.009	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06	0.01
1982年	0.01	0.13	0.2	0.035	0.046	0.022	0.038	0.074	0.043
1983年	0.03	0.18	0.57	0.06	0.03	0.03	0.05	0.06	0.032
1984年	0.05	0.17	0.22	0.06	0.03	0.03	0.04	0.1	0.04
2000年	0.2	1.13	2.41	0.66	0.98	0.37	0.26	0.87	0.19

由于入湖湖水营养元素含量增加,导致湖水的磷和无机氮浓度也呈增高的趋势(表3,图5).湖水中磷

图5 南四湖湖水中无机氮的实测含量变化

Fig. 5 Monitored concentrations of inorganic nitrogen in water from Lake Nansihu

的含量由八十年代的 $0.01 - 0.043 \text{ mg/L}$, 升到 2000 年的 0.19 mg/L , 浓缩了数倍甚至是十几倍, 无机氮的浓度则由 1980 年的 0.159 mg/L 升至 2001 年的 3.92 mg/L (图 5), 反映了入湖营养元素逐年增加. 从入湖磷总量的绝对量上看, 绝大部分入湖磷沉积进入底泥, 存在于湖水中的磷仅为沉积入底泥磷的 $1.94\% - 13.7\%$ [16], 这也证明了柱状沉积物中磷含量由底部向顶部逐渐增加的趋势 (图 3).

湖泊沉积物是湖中营养盐的归宿. 湖水中的磷通过颗粒吸附、自生沉积及生物聚集沉淀等方式进入沉积物 [17]. 水体中磷的来源主要有两个方面, 一是在农业土地上的大量使用的作为肥料的磷酸盐矿物 (主要是磷灰石); 二是应用于洗涤剂的合成以及其它工业上的大量磷.

沉积物 TOC 和 TN 都是属于有机质分解过程中赋存状态易转化的元素 [18]. 湖泊沉积物中的总有机碳 (TOC) 含量, 是描述湖泊沉积中有机质多少的最基本的参数, 是判识湖泊环境的重要指标. 有机碳 (TOC) 对各种有机污染物的氧化率都很高, 比总需氧量 (TOD) 更能准确反映有机污染程度 [19]. 它来源于湖泊及其流域生物碎屑、水体浮游和底栖生物残骸、底栖微生物组织中的油脂、碳氢化合物、蛋白质等.

湖泊沉积物中有机质的 C/N 值反映了有机质的来源、类型、数量及降解程度 [18]. 通常有纤维束植物碎屑的 C/N 大于 20, 无纤维束植物 C/N 为 $4 - 12$, 湖泊中浮游动物的 C/N 低, 浮游植物的高, 许多湖泊表层沉积物的 C/N 为 $6 - 14$ [18]. 南四湖柱状沉积物中第一阶段的 TOC、TN 代表现代沉积过程中没有被矿化分解的有机质含量. 第二阶段和第三阶段, C/N 两个阶段平均值分别为 9.1 和 9.3, 证明有机质的选择性分解并不十分强烈. 南四湖沉积物 C/N 处于 $7.6 - 11.4$ 之间, 指示其有机质主要来自无纤维束陆源植物.

由以上分析表明, 南四湖沉积岩芯中 TP、TOC 和 TN 呈现很好的同步关系, 是由于流域社会经济发展产生的污染物直接排放进入南四湖造成的, 柱状沉积物中营养盐的含量由底部到顶部逐渐增大, 反映了流域人类活动逐渐增强.

3 结论

通过对南四湖上级湖表层沉积物与柱状沉积物分析结果, 可以得出以下结论:

(1) 在上级湖湖区, 独山湖总有机碳和总氮含量最高, 南阳湖次之; 南阳湖的总磷最高, 独山湖次之; 而昭阳湖的总有机碳、总氮和总磷含量与其它两个湖区相比为最低. 分析表明, 南阳湖和独山湖两个湖区的碳、氮和磷含量显示出一定程度富集.

(2) 济宁市的城市生活污水、农业退水和工业废水排放进入南阳湖是南四湖有机质和 TP 污染的主要来源.

(3) 南四湖现代沉积物中 C/N 没有大幅度的升降, 有机质的选择性分解不明显, 指示沉积物中有机质主要来自无纤维束的陆源植物.

(4) 柱状沉积物中营养元素具有较稳定的垂直分布, 并具有明显的三阶段分布特征, 反映了流域社会经济的发展导致营养元素的释放量增加, 造成了湖泊现代沉积物中营养元素的积累.

4 参考文献

[1] Prastka K, Sanders R, Jickells T. Has the role of estuaries as sources or sinks of dissolved inorganic phos-

- phorus changed over time? *Marine Pollution Bulletin*, 1998, **36**(9): 718 – 728.
- [2] Solmp C P, Thomson J, De Lange G J. Enhanced regeneration of phosphorus during formation of the most recent eastern Mediterranean sapropel (S1). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(7): 1171 – 1184.
- [3] 彭近新, 陈慧君著. 水质富营养化与防治. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 78 – 84, 153 – 157.
- [4] 徐 骏. 杭州西湖底泥磷分级分布. 湖泊科学, 2001, **13**(3): 247 – 254.
- [5] Michael R P, Martin T A, Eric L V *et al.* Phosphorus diagenesis in lake sediments: investigation using fractionation techniques. *Mar Freshwater Res*, 1995, **46**: 89 – 99.
- [6] De Casabianca M L, T Laugier E, Marinho-Soriano. Seasonal changes of nutrients in water and sediment in a Mediterranean lagoon with shellfish farming activity (Thau Lagoon, France). *ICES Journal of Marine Science*, 1997, **54**(5): 905 – 916.
- [7] Fan Chengxin, Zhang Lu, Qu Wenchuan. Lake sediment resuspension and caused phosphate release—a simulation study. *Journal of Environmental Sciences*, 2001, **13**(4): 406 – 410.
- [8] Gibson C E, Wang G X, Foy R H *et al.* The importance of catchment and lake processes in the phosphorus budget of a large lake. *Chemosphere*, 2001, **42**(2): 215 – 220.
- [9] 张祖陆, 孙庆义, 彭利民等. 南四湖地区水环境问题探析. 湖泊科学, 1999, **11**(1): 86 – 90.
- [10] Qu Wenchuan, Dickman M, Wang Sumin. Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentrations in sediments of Lake Taihu China. *Hydrobiologia*, 2001, **450**: 83 – 89.
- [11] Wetzel R G. Limnology. New York: CBS College Publishing, 1983: 767.
- [12] 万国江. 现代沉积年分辨率的¹³⁷Cs 计年——以云南洱海和贵州红枫湖为例. 第四纪研究, 1999, (1): 73 – 80.
- [13] 朱立平, 陈 玲, 李炳元等. 西昆仑山南红山湖沉积反映的过去 150 年湖区环境变化. 中国科学, 2001, **31**(7): 601 – 607.
- [14] Penning W, Cambrary R S, Fisher E M. Observation on lake sediment using fallout ¹³⁷Cs as a tracer. *Nature*, 1973, **242**: 324 – 326.
- [15] 杨丽原, 沈 吉, 张祖陆等. 近四十年来山东南四湖环境演化的元素地球化学记录. 地球化学, 2003, **32**(5): 453 – 460.
- [16] 杨丽原. 南四湖现代沉积环境的地球化学特征及污染分析[博士学位论文], 2004.
- [17] lean D R. Phosphorus dynamics in lake water. *Science*, 1973, **179**: 678 – 679.
- [18] 万国江, 白占国, 王浩然等. 洱海近代沉积物中碳氮硫磷的地球化学记录. 地球化学, 2000, **29**(2): 189 – 197.
- [19] 张玉清著. 河流功能区水污染物容量总量控制原理和方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2001: 18.