

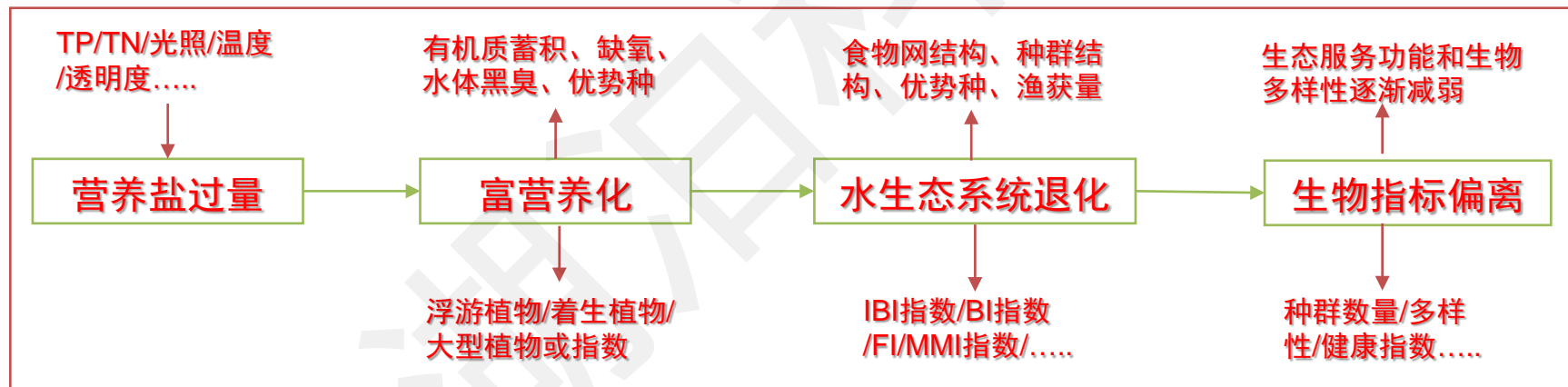
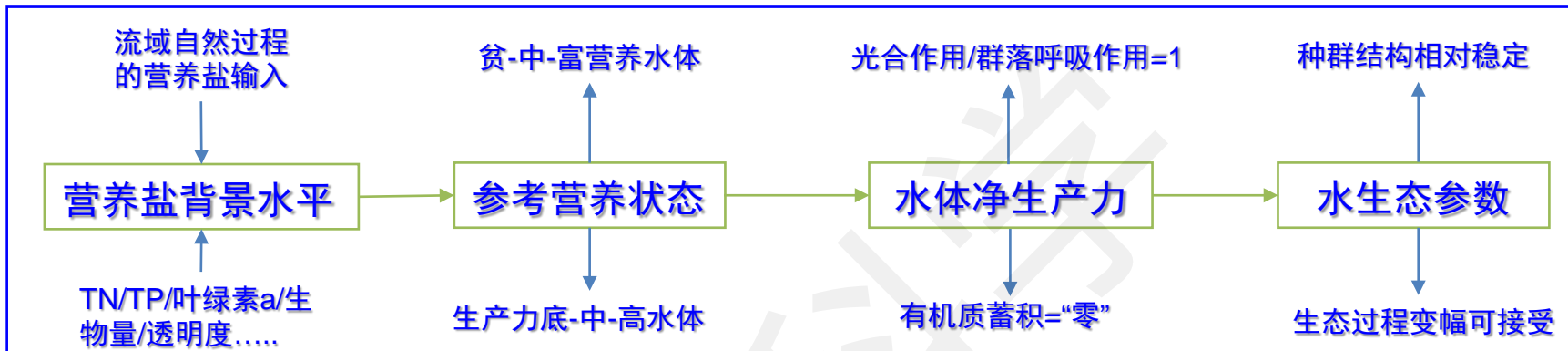
文献综述：中国浅水湖泊营养盐通量及负荷分析

王子健

生态环境研究中心水质学实验室 研究员
北京大学环境科学与工程学院 教授(兼)
中科水质生态环境物联网研究中心 主任



由营养盐背景水平决定水体营养状态，高山湖泊通常属于贫营养水体，初级生产力显著低于中或富营养状态的平原湖泊。营养状态偏离参考状态时称之富(或贫)营养化。



简化营养状态指标，如叶绿素a

Analyte	Oligotrophic	Mesotrophic	Eutrophic	Hypereutrophic
Chlorophyll-a ($\mu\text{g/L}$)	≤ 2	>2 and ≤ 7	>7 and ≤ 30	>30

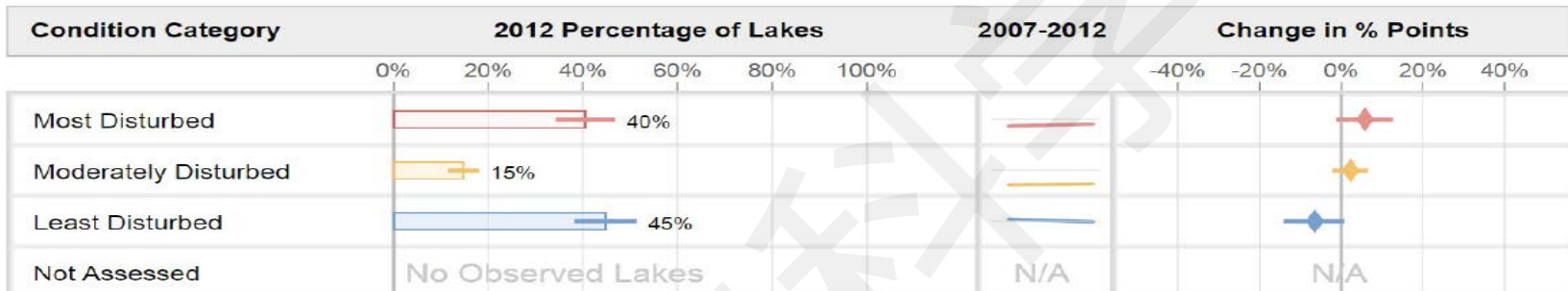
贫营养化

参考状态

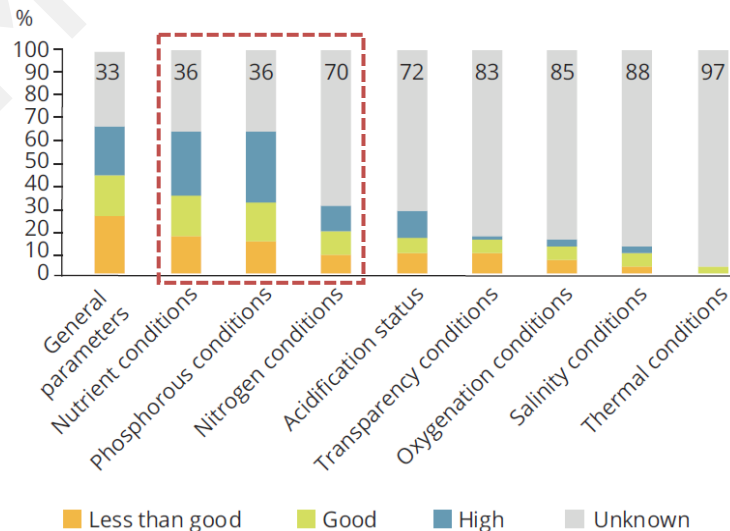
富营养化

美国和欧盟成员国湖泊水质现状与修复策略(以生物条件的参考状态为评价基础, 偏离参考营养状态的湖泊是受损湖泊, 通过归因分析判断其中营养盐污染的湖泊百分数)

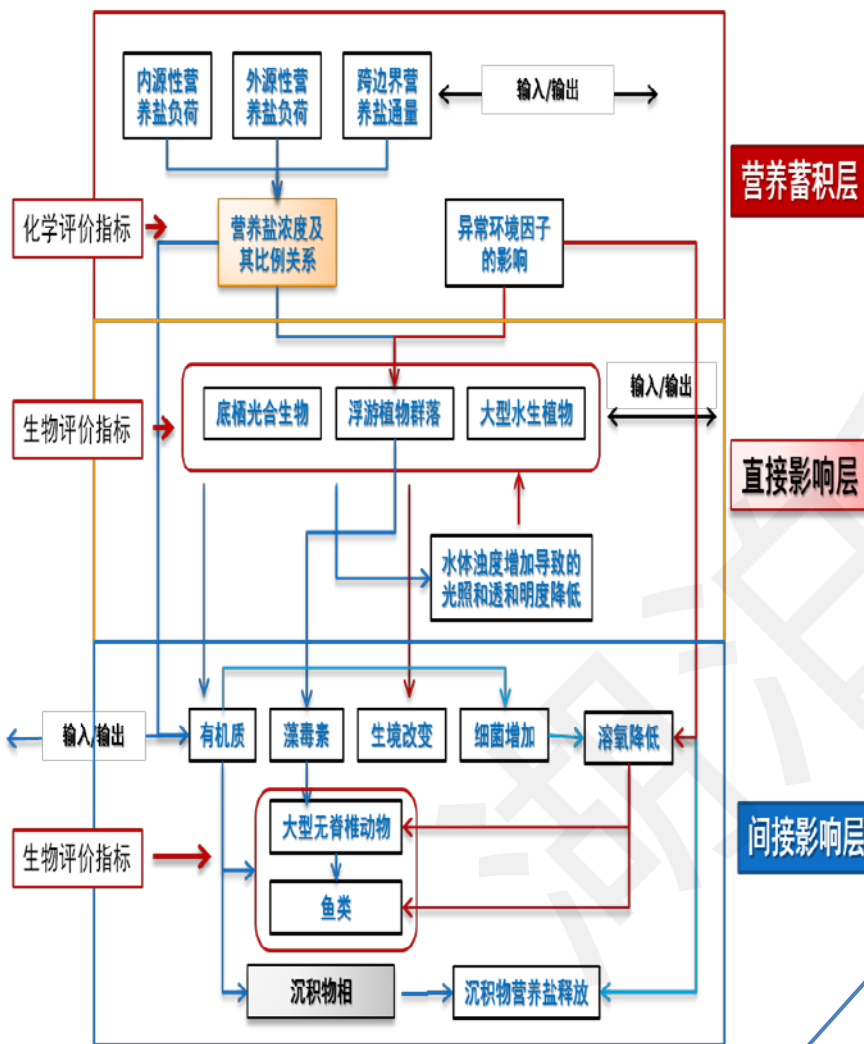
- **2012年美国湖泊生态质量调查数据: 21%的湖泊为超营养化的湖泊**(ChLa >30 $\mu\text{g/L}$), 34%富营养化, 35%是中营养(Chla 2~7 $\mu\text{g/L}$), 只有10%属于寡营养型。受损湖泊中大约35%的湖泊氮超标, 40%的湖泊磷超标。主要控制策略是**最大日负荷计划**(TMDLs)。



- **欧盟成员国(2015): 湖泊水体中, 光合植物生长异常湖泊占40%**, 其中营养盐超标湖泊占评估湖泊的28%, 透明度差的湖泊为60%。
- 主要污染源中, 城市污水占12%, 雨水径流占4%, 工业源5%, 农业和面源占34%。
- 主要采用**负荷量削减策略**, 例如磷肥用量从2000年的7 kg/ha降到2013年的3 kg/ha, 河流活性磷浓度从1992年0.095 mg/L降低2016年的0.04mg/L。



水生生态系统响应：人类活动所导致的营养盐输入负荷大幅度增加根本改变了营养盐的通量过程，并因此改变了水体营养状态和初级生产力，进而引起水生生态系统偏离亚稳态。



胁迫因子：**自然过程和人类活动导致的营养盐输入量。**

营养盐输入：工业点源、城市污水、地表径流、农业面源、大气沉降、水土流失、水体内源等。概化为人口、产值、污水排放量、畜禽养殖数量、化肥用量、底泥释放量……

直接响应：水体氮和磷的浓度，氮磷比值，影响到叶绿素a、透明度、溶解氧含量、pH、酸中和容量等。

间接响应（水化学/生物质量评价指标）：

- 湖泊水体：光合群落、底栖动物群落和鱼类群落、生物量等生物完整性参数，最常用的是叶绿素a和溶氧匮乏；
- 河流水体：底栖光合植物、大型植物和底栖动物，推荐采用底栖硅藻指数和湖面植物覆盖度和溶氧匮乏；
- 过渡带水体：一般认为过渡带水体与营养盐压力相关的生物指标应该是光合植物、大型藻类和被子植物，推荐使用生物量、藻华发生频度；
- 海岸带水体：浮游植物生物量是最直接指标，其次是底栖动物群落组成相关指标；
- 海湾水体：在大部分情况下用藻华发生频次和溶氧匮乏指标，欧盟推荐同时采用大型植物生物量和底栖软体动物组成参数。

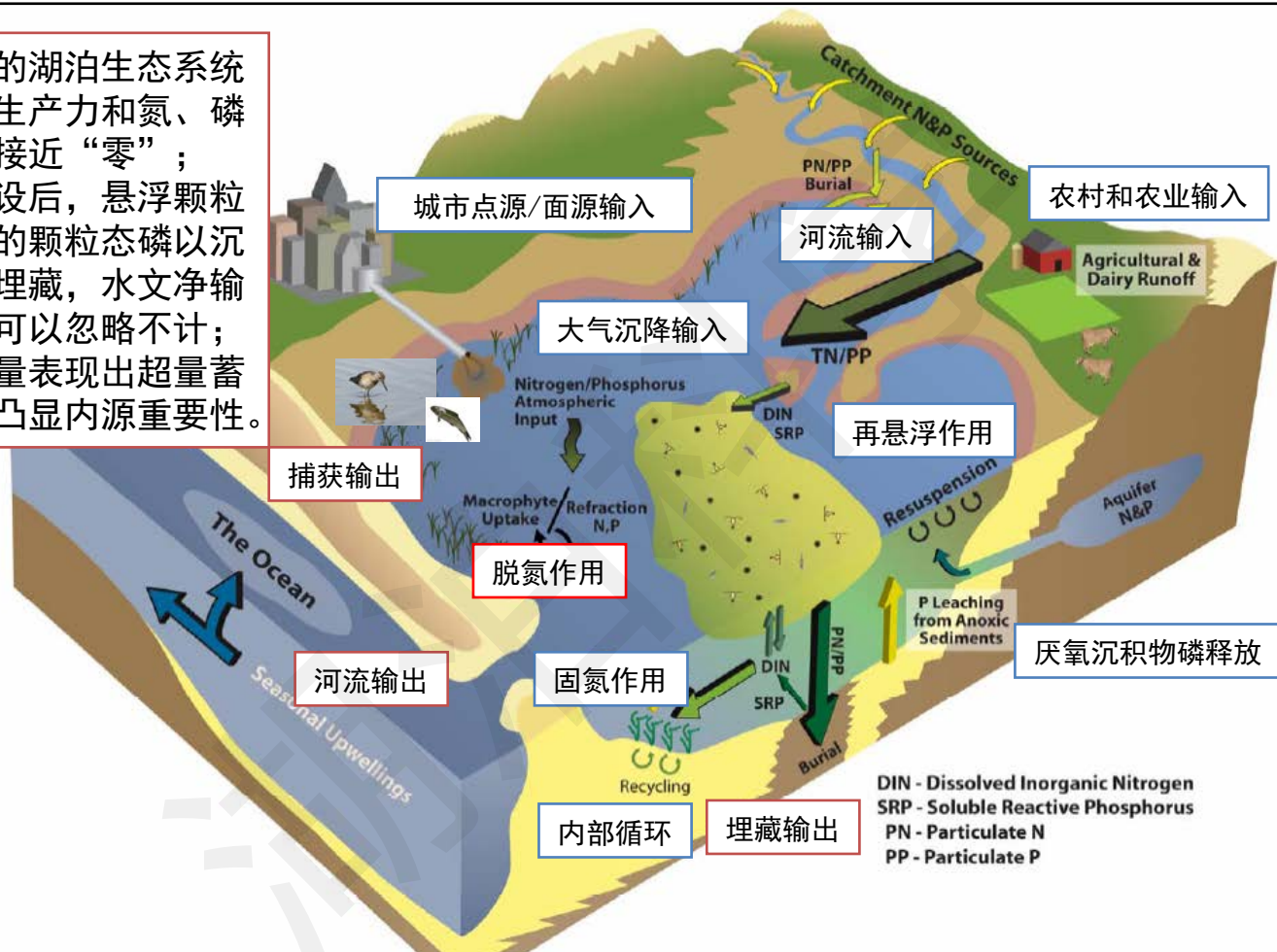
胁迫和直接/间接响应的相互关系(评价和治理方案)：

- 外源营养盐输入与水体氮、磷浓度之间的关系；
- **流域尺度净通量方法或营养盐输入-输出平衡**
- 溶解氧匮乏与营养盐输入量的关系；
- 生物量的水质-初级生产耦合模型和非参数方法；
- 生物条件与营养盐浓度或营养盐输入量的关系。

受损湖泊水体的生态修复措施主要是污染负荷削减和生境修复，目前的生物操纵技术尚不成熟。

通量和负荷：流域尺度上氮和磷的输入和输出路径和负荷量的定量分析能够揭示出湖泊水体营养盐的长周期蓄积状态和制定负荷削减策略

- 亚稳态的湖泊生态系统中的净生产力和氮、磷净通量接近“零”；
- 水坝建设后，悬浮颗粒物携带的颗粒态磷以沉积作用埋藏，水文净输出几乎可以忽略不计；
- 当净通量表现出超量蓄积时，凸显内源重要性。



- **生境变迁对湖泊营养盐通量的影响包括：**(1) 上游的水利工程导致入湖泥沙大幅度减少，磷的输入/埋藏量降低；(2) 出湖口大坝拦截作用显著降低磷的输出量；(3) 种群衰退导致通过捕获输出量降低；(4) 堤岸工程破坏水陆交错带和径流拦截；(5) 水位调节改变浅水区沉水植被群落。

太湖梅梁湾沉积物剖面的元素含量变化(林琳等, 湖泊科学, 2008)显示营养盐的蓄积起始于1950年, 对应有机质蓄积和营养盐蓄积, 铁元素没有蓄积表明存在强烈的氧化还原反应

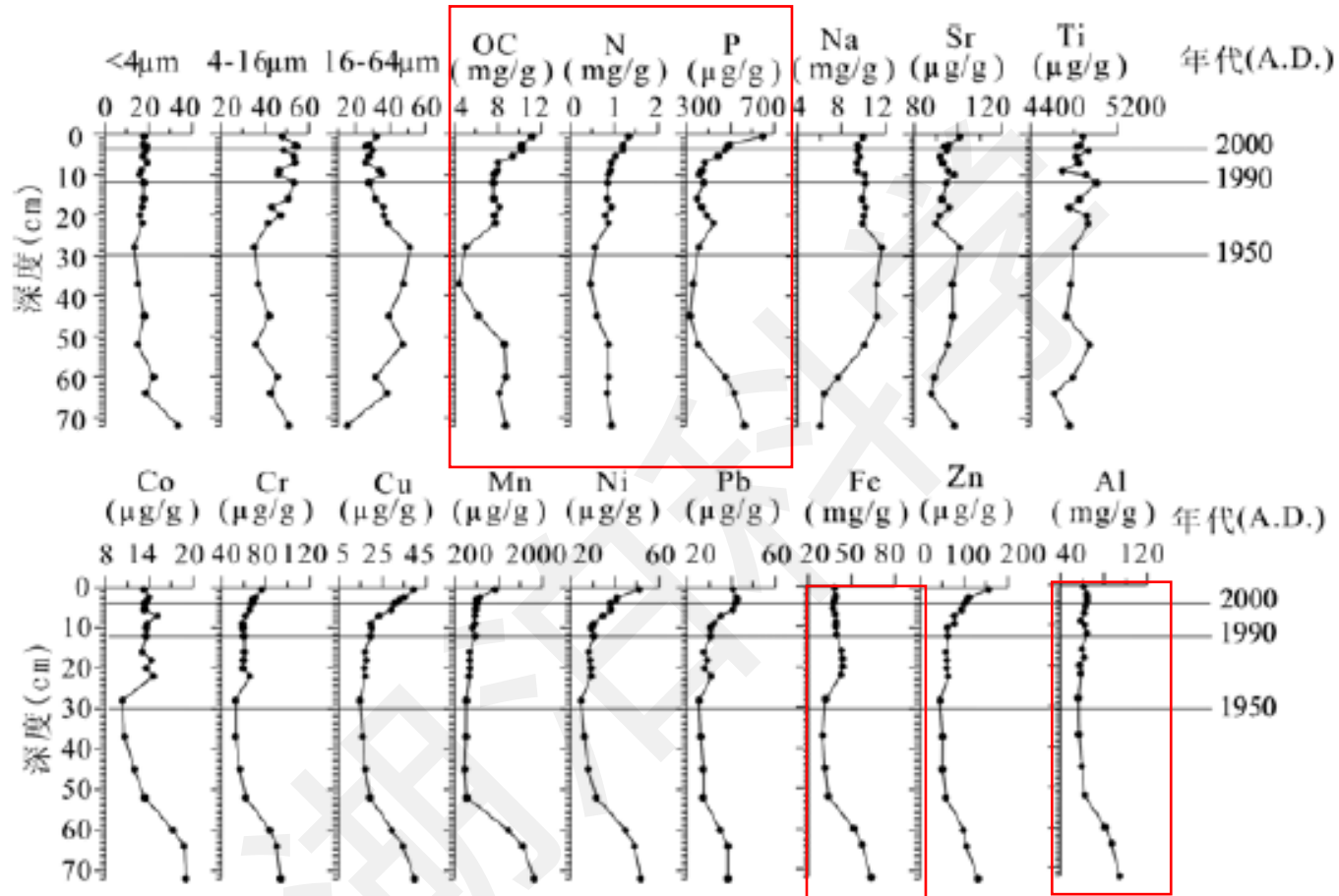


图2 沉积岩芯粒度及元素含量随深度变化

Fig. 2 The distribution with depth of grain size and element concentrations of the sediment core

- 大部分元素的富集始于60年代, 90年代以来氮的积累量增加了150%; 磷的积累量增加了200%!
- 表层沉积物的C/N比值是8, 略小于藻类组成的C/N比值6.5, 推测80%的沉积物氮是有机氮;
- 表层沉积物的N/P比值是2.3, 远小于藻类组成的N/P比值6.3, 推测64%的沉积物磷是无机磷形式。

太湖江苏省入河河流污染物的输入量分析(历史数据)显示了截至2010年,太湖营养盐污染负荷中,仅有氨氮削减效果显著。一般而言,通量监测数据是通过模型估算和通量监测站数据(河网和海口地区的通量站设计不同于常规监测站,需要考虑双向流水文条件)。

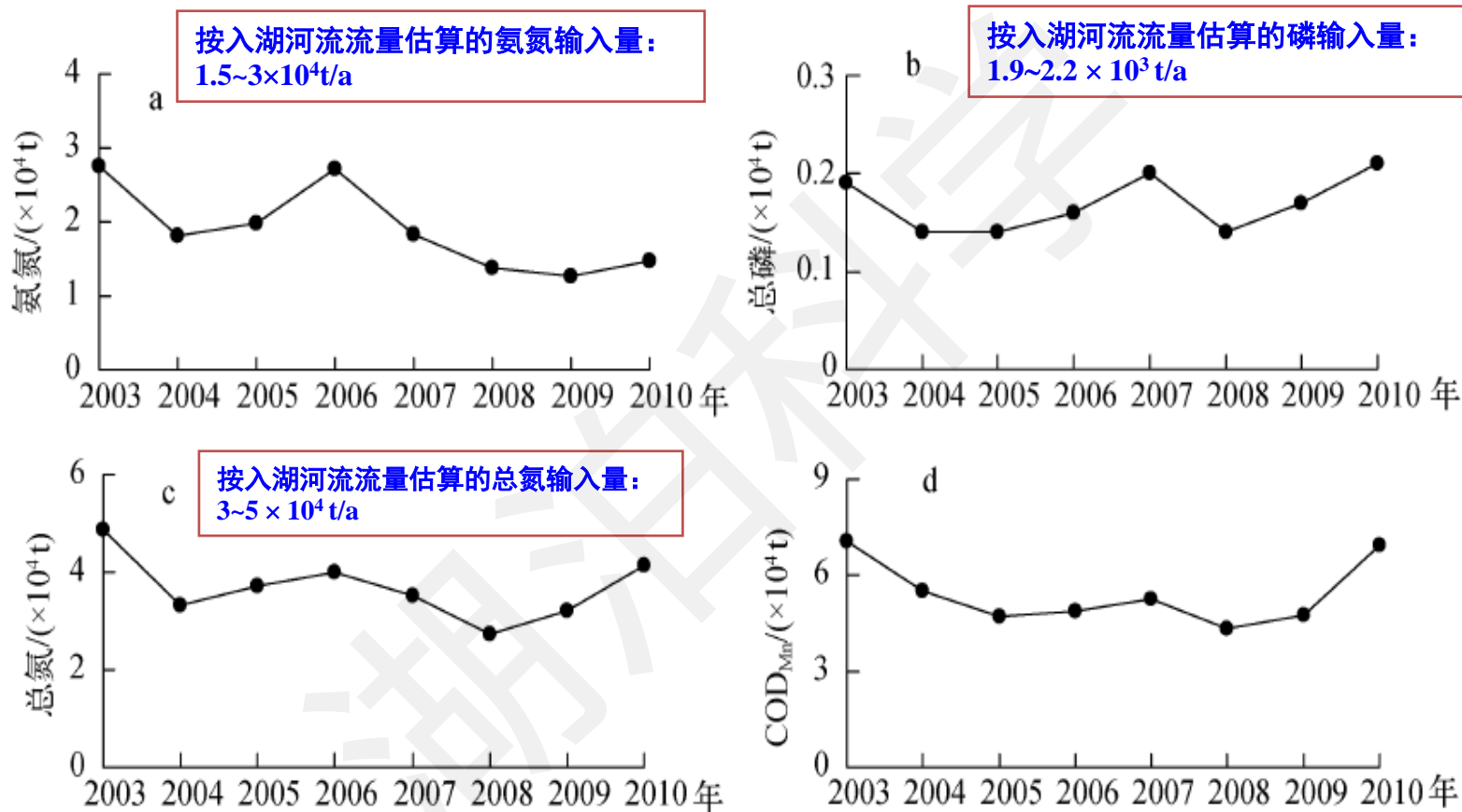


图1 江苏省环太湖河道入湖污染物量变化(2003—2010年)

太湖入湖河流与入湖口水体营养盐浓度的动态变化与相互关系(易娟等, 2016)显示2007年以后的治理措施对总氮和氨氮的削减有一定效果, 但是对总磷的控制效果十分有限...

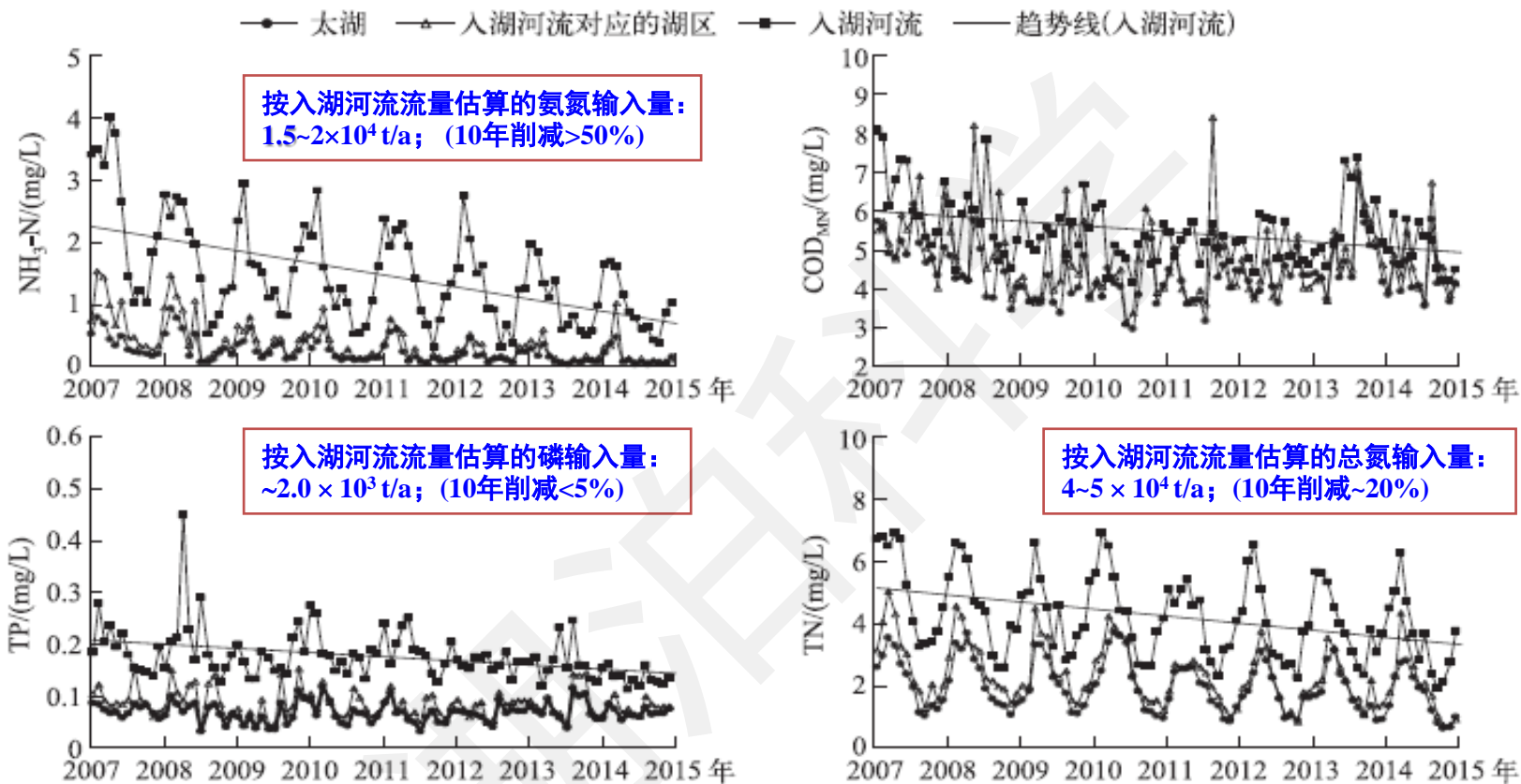


图 6 2007—2014 年 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 COD_{Mn} 、TP 和 TN 月均浓度对比变化

1. 根据阮晓红氮同位素分析(未发表惠赠数据), 河流水体中的氨氮主要来自污水、硝氮主要来自农业面源, 由此估算得到入湖河流总氮输入量5万吨, 污水占30%, 农业面源贡献70%。
2. 氨氮、总氮浓度: 河流与湖泊变化规律相似; 湖口与湖区差异较小, 说明河流输入影响不大;
3. 总磷浓度: 河流明显高于湖泊, 湖口区与全湖区几乎无差异, 说明湖区总磷主要受内源影响。

太湖入湖河道和开放湖区营养盐的时空分布规律(查慧铭等, 2018)显示了叶绿素a含量与水质参数的同步变化规律(尽管文章选择TP和TN等并不恰当)。根据这个规律, 当叶绿素含量 $<35 \mu\text{g/L}$ 时(富-超营养状态界限)时, (冬季的)TN $<2.4 \text{ mg/L}$ 和TP $<0.10 \text{ mg/L}$, 应该是水质控制的极限值。

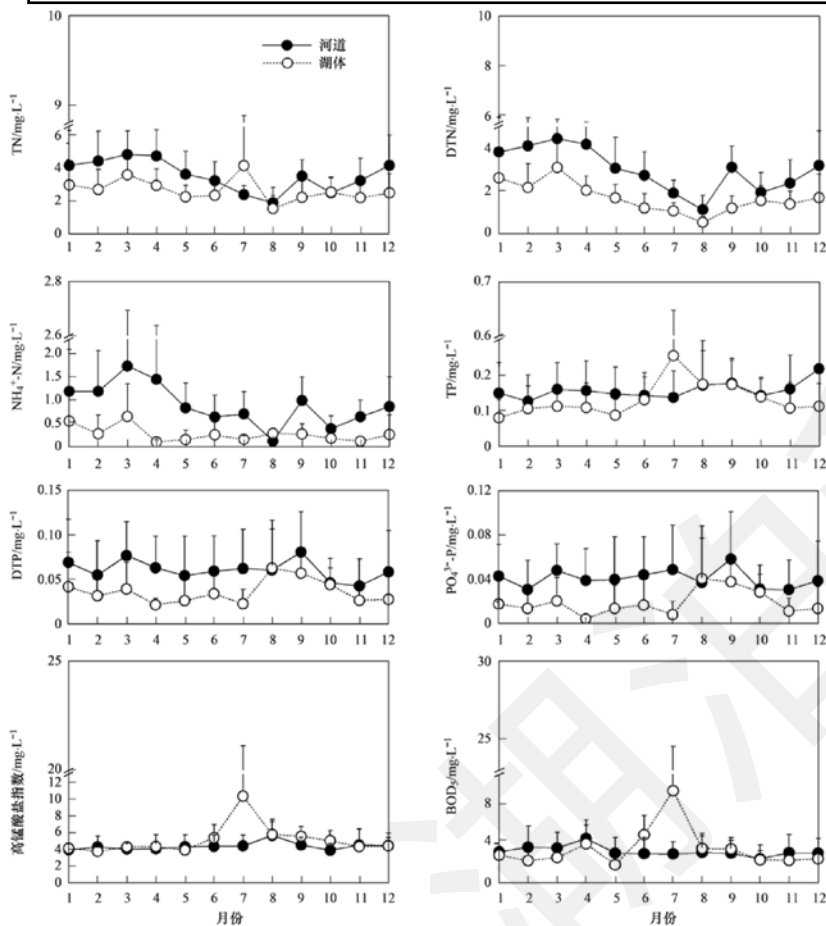


图2 太湖环湖河道及湖体各营养盐指标逐月变化

Fig. 2 Monthly average concentrations of nutrients in the inflow rivers and the lake at Lake Taihu

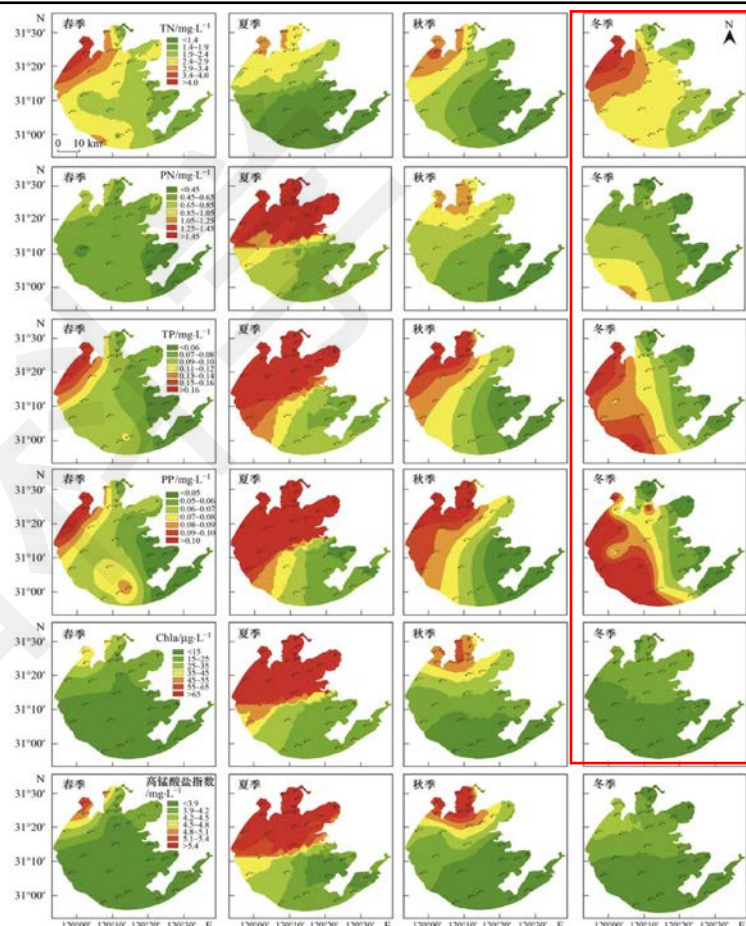
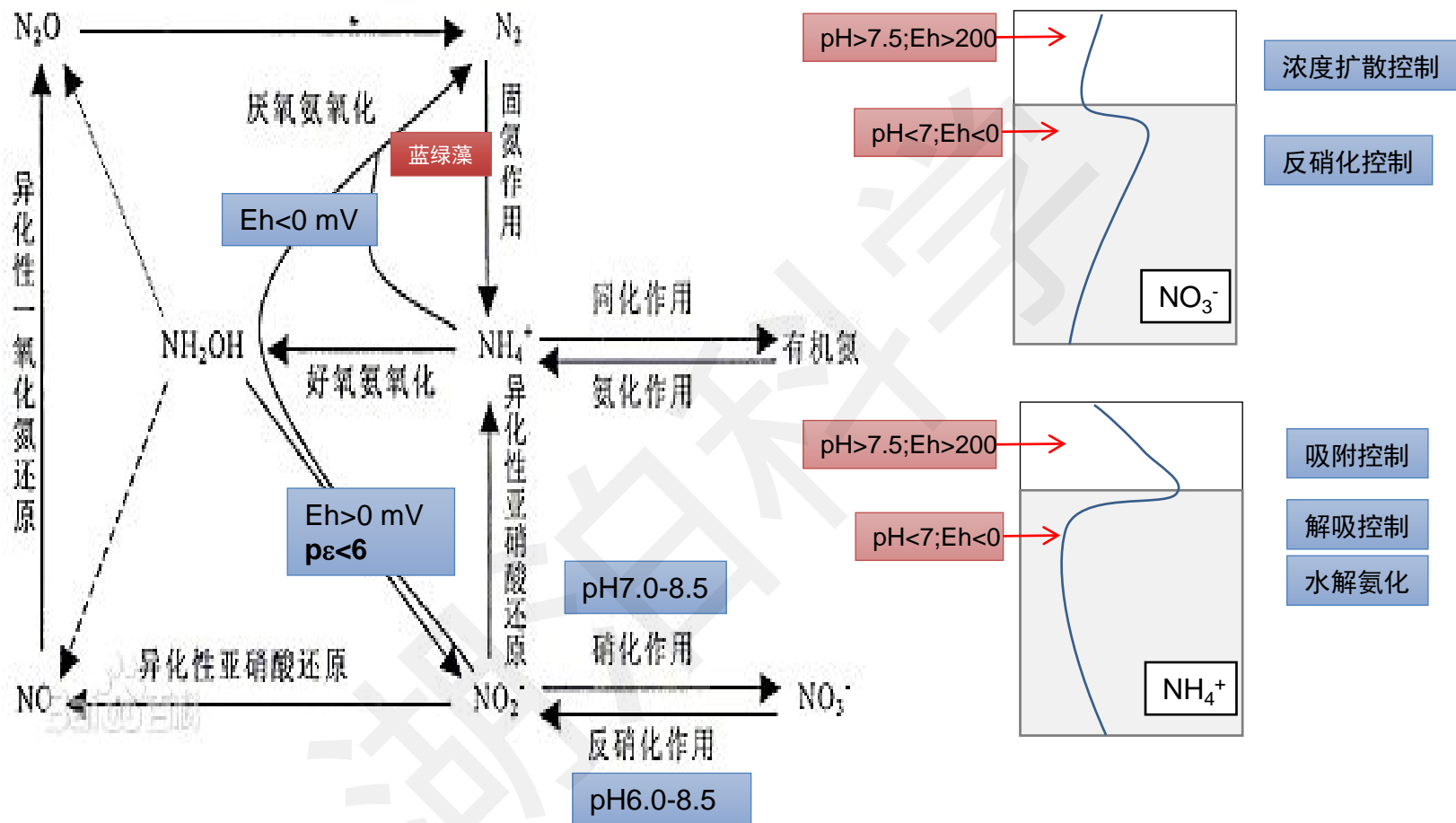


图3 太湖湖体营养盐指标的空间异质性

Fig. 3 Spatial distribution of nutrients for 32 sites in Lake Taihu

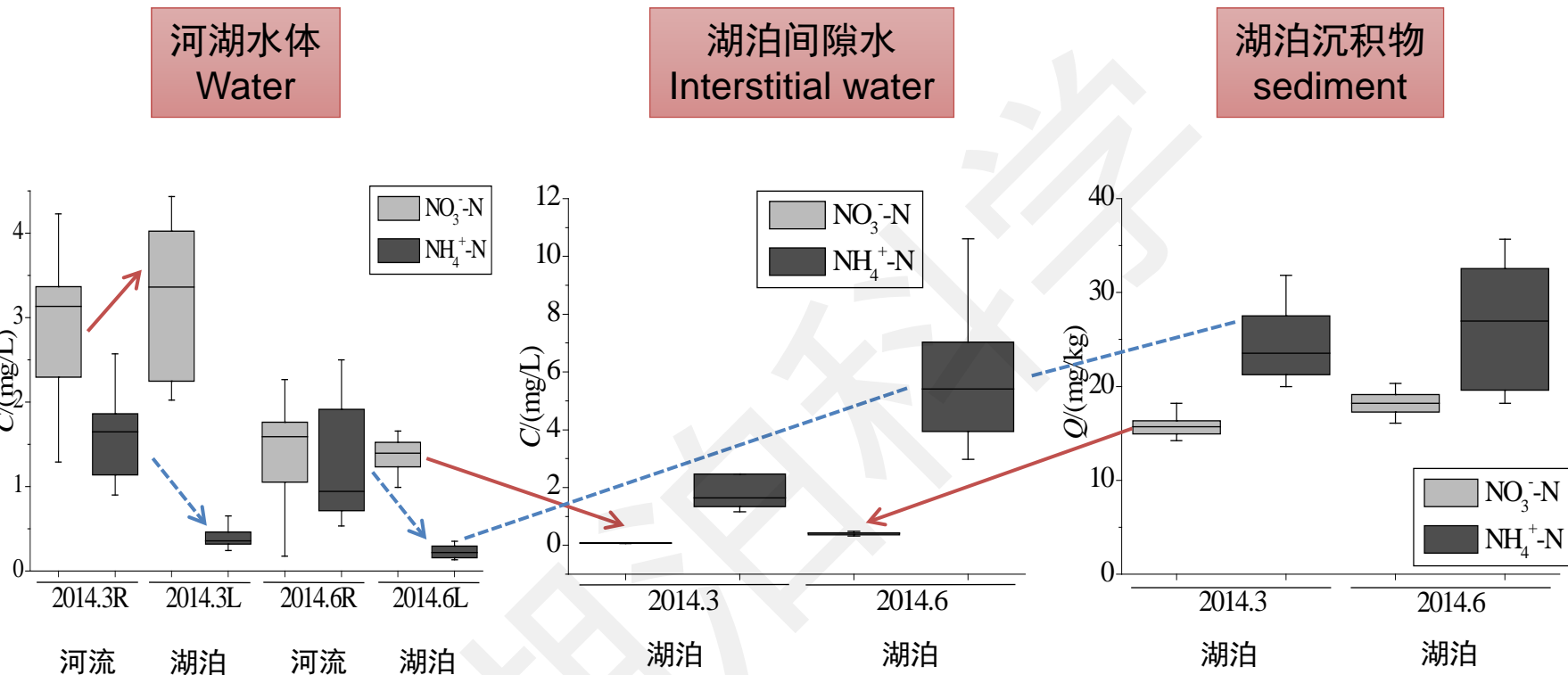
- 绝大部分湖区按照美国湖泊营养状态标准为富营养($7\sim30 \mu\text{g/L}$)和超营养($>30 \mu\text{g/L}$)；
- 时间序列数据来自2016年16条入湖河流和32个湖区监测点的月均值, 无一致性变化规律；
- 空间序列数据来自4个季节, 其中的叶绿素a与营养盐浓度无一致性变化规律。

富营养化水体及沉积物界面含氮化合物的生物地球化学过程是决定水体氮素浓度水平的关键，虽然对水体氮的形态转化过程有深入研究，但是针对具体湖泊的定量描述却不多见.....



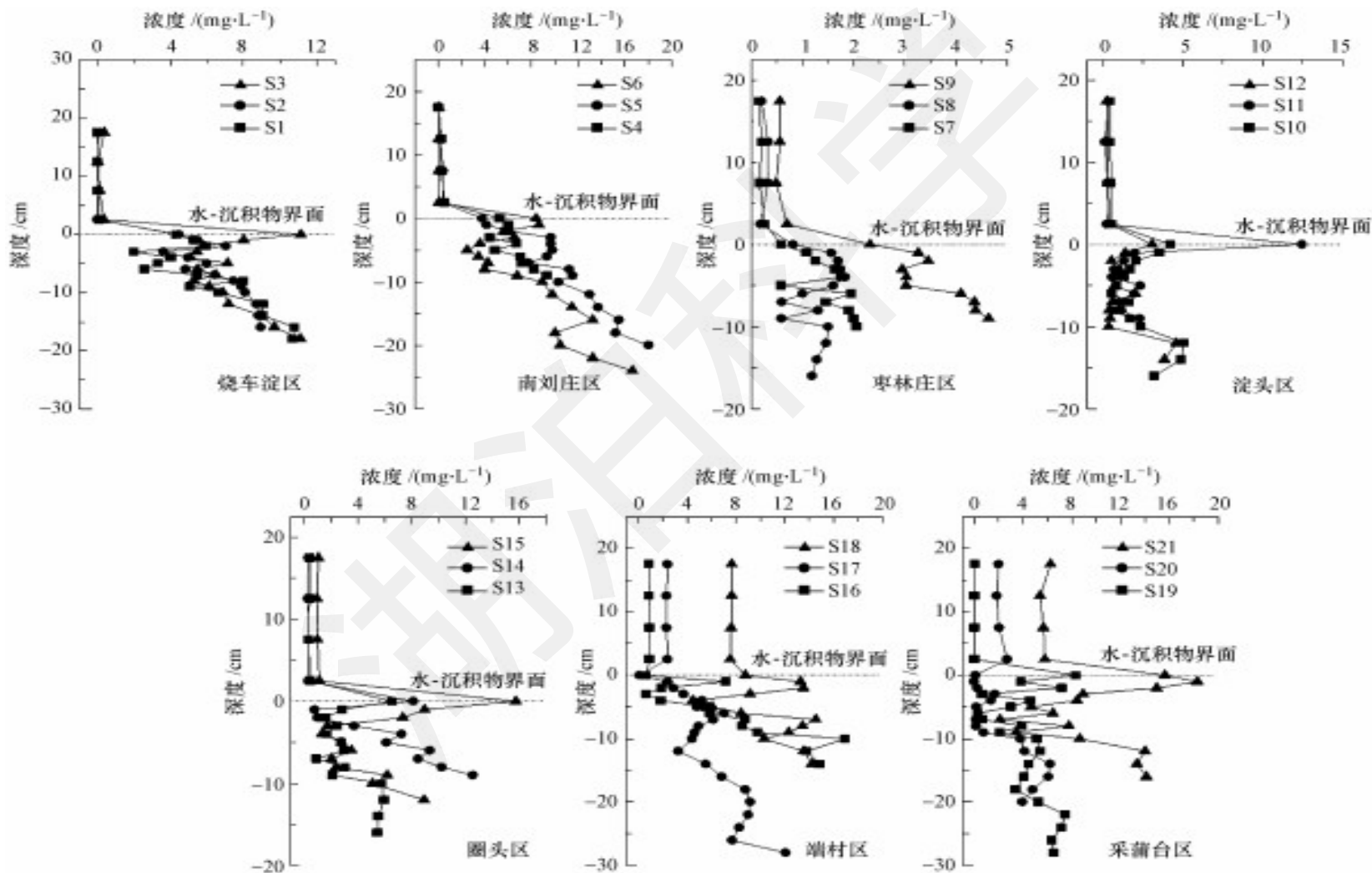
氮的水化学过程：(1) 厌氧条件下，有机氮水解/氨化加强，间隙水氨氮浓度升高，向上扩散进入水体，并在有氧条件下氨氧化成硝酸盐；(2) 在沉积物和颗粒物界面的反硝化作用是主导过程，导致沉积物界面或水体硝酸盐浓度降低，水相硝酸盐向下扩散；(3) 厌氧产酸过程导致界面pH降低，硝化过程停止，阳离子类型的吸附态铵解吸，大量扩散进入水体。

太湖西部入湖河流和湖区含氮污染物分布规律(吴庆乐等, 2015; 阮晓红, 2019)研究显示了入湖河流所携带的硝态氮和氨氮在湖口区1公里距离内迅速降低, 湖区水体的氨氮则主要来自沉积物释放.



- 河流输入的氨氮在湖泊中很快转化为硝酸盐, 导致水体氨氮下降、硝酸盐升高;
- 湖泊间隙水中的氨氮明显高于水体, 说明存在有机质矿化形成新的氨氮;
- 湖泊间隙水中的硝酸盐很低, 说明水-沉积物界面有强烈的反硝化作用;
- 79%的河流入湖氨氮在短距离内转化为硝酸盐并反硝化, 太湖沉积物脱氮潜力为5.2 g/kg;
- 湖体氨氮主要来自沉积物有机氮氨化, 硝态氮主要来自沉积物释放氨氮的氧化。

底泥有机氮转化为无机氮的过程称之矿化。底泥中的有机氮主要来自水生植物和水生动物的残体，以蛋白质氨基酸形式存在。有氧条件下好氧微生物将氨基酸氧化成酮基酸和氨，厌氧条件下专性厌氧菌和兼性厌氧菌将氨基酸还原成饱和脂肪酸和氨。白洋淀水体水和沉积物界面氨氮的通量过程研究表明沉积物有机氮矿化后形成高浓度间隙水氨氮，进而通过浓度梯度扩散进入水体...



实际上，反硝化过程除了在水-沉积物界面发生外(兼性的氧化还原条件和充足的有机质碳源)，还可以发生在水体颗粒物的微界面(其内部空隙是兼性的氧化还原条件)。在鄱阳湖水体悬浮颗粒物反硝化速率及对氮通量贡献的模拟研究中清楚地表明这个过程的重要性…

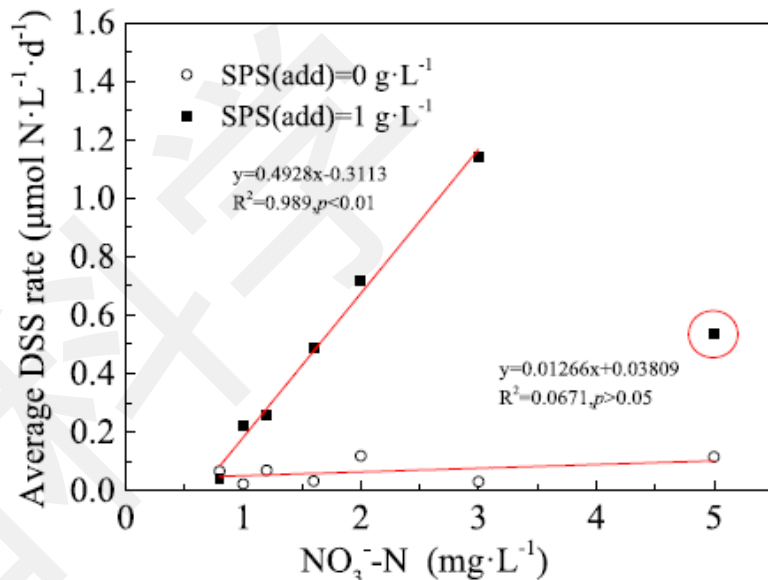
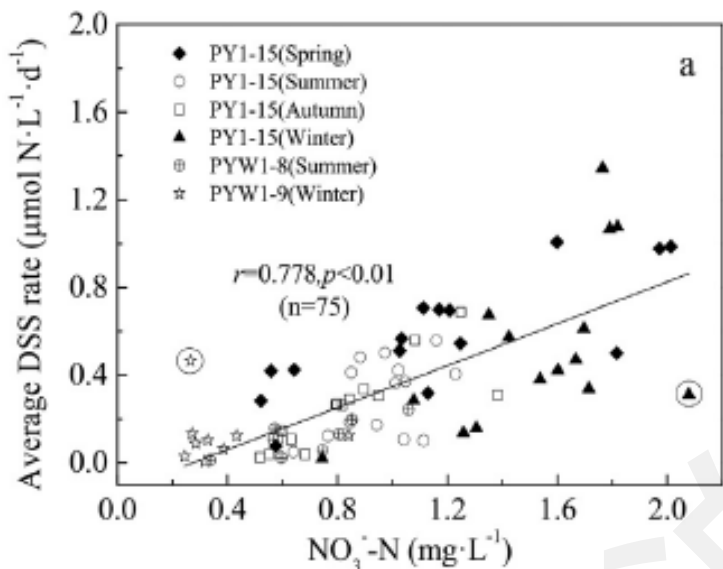


Table 4
Estimation of annual nitrogen (NO_3^- -N) removal.

Season	SPS concentration($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Average WD(m)	Area (km^2)	Lake volume ($\times 10^8\text{m}^3$)	Denitrification rate ($\mu\text{molN}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	Nitrogen Removal(t)
Spring(3-5)	28.4 ± 22.8	12.0	1643	27.9	0.63 ± 0.24	2240 ± 853
Summer(6-8)	19.8 ± 17.7	16.8	3112	163	0.29 ± 0.17	6020 ± 3530
Autumn(9-11)	95.8 ± 74.8	14.4	2747	73.4	0.25 ± 0.18	2340 ± 1650
Winter(12-2)	108.1 ± 101.7	8.4	115.2	2.96	0.52 ± 0.37	196 ± 75.4
Yearly	65.2 ± 42.7	12.9	2369	47.9	0.42 ± 0.30	$10,800 \pm 6090$

*Average or average \pm SE.



•相当于氮总输入量的2.8%~9.9%
•大约是沉积物反硝化脱氮的39%

关于太湖氮通量过程中的固氮作用研究并不充分。藻类只有在极低溶解无机氮(DIN)时为了取得竞争优势才会固氮(因为固氮消耗的能量极大)。有关低氮条件诱导束丝藻产生异型胞并富集氮素的因果关系分析结果能够一定程度阐述湖泊水体固氮发生的前提条件,但是深入的机理性研究尚需要水华过程中高分辨的时间序列数据…

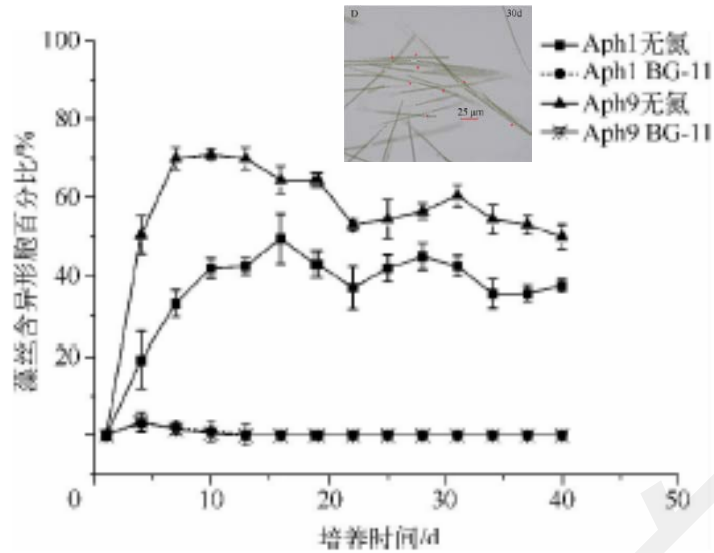


图2 无氮诱导藻丝异形胞分化特征

Fig. 2 Heterocyst characteristics of *A. flos-aquae* induced in N-free status

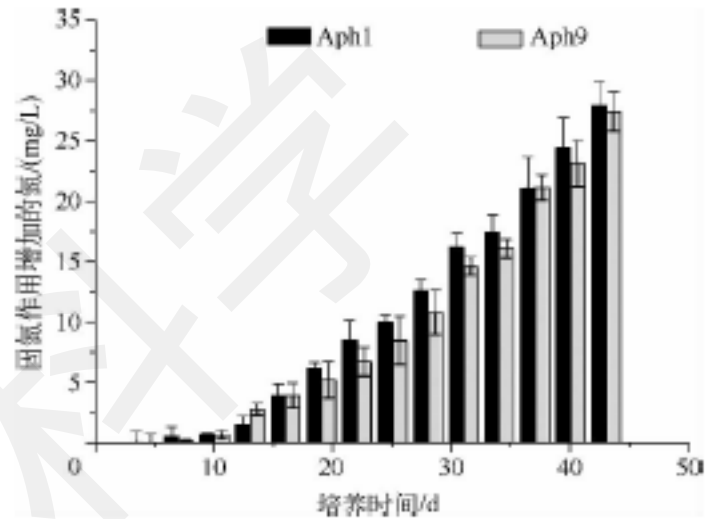


图4 两株水华束丝藻固氮特征

Fig. 4 Nitrogen fixation characteristics of the two strains of *A. flos-aquae*

1. 固氮藻中的异性胞出现的条件是无氮或低氮(左图)。在无氮条件下培养43天后溶液总氮增加到30mg/L(右图)(吴艳龙等, 湖泊科学, 2014)。结果说明具有固氮能力的藻在低氮浓度下具有明显的竞争优势。
2. 当湖泊中正磷酸盐浓度(SRP) ≥ 0.01 mg/L、溶解性无机氮(DIN)浓度 ≤ 0.1 mg/L时, 固氮蓝藻出现, 并且低的氮磷比是表征水体中固氮蓝藻出现的重要指标(叶琳琳等, 湖泊科学, 2014)。
3. 微囊藻水华形成时间滞后于束丝藻水华; 同时春季到夏季, 太湖水体氮磷比值从约20升高到约40, 伴随着从鱼腥、束丝藻过渡到微囊藻优势种群, 暗示微囊藻生长的部分氮源可能来自束丝藻的固氮作用。
4. 束丝藻固氮作用十分明显, 高达总氮的80%。因此, 水体氮磷比升高的原因应该是水体氮增加和磷耗竭的共同结果。
5. 近年来, 我国太湖、滇池、巢湖蓝藻水华中均出现固氮和非固氮蓝藻的演替过程: 首先是固氮蓝藻如鱼腥藻、束丝藻在春季形成水华, 随后是没有固氮能力的微囊藻在夏季形成水华, 或者束丝藻和微囊藻交替出现。不同藻种可以发挥各自对营养盐利用策略、优势互补各自的氮或磷养分的不足, 形成相互依存和排它的关系。

比较太湖不同湖区在不同季节的水体固氮潜力，可以发现固氮潜力高的湖区也可能是富营养区域，或传统认识层面的氮磷重污染区。比较富营养状态与贫营养状态湖泊的固氮能力，也会发现固氮作用更加可能发生在富营养化湖泊。有关机理研究有待深入...

表 2 太湖水体与其他水系统的固氮作用比较

Table 2 The comparison of nitrogen fixation between Taihu Lake and the other water systems

系统名称	固氮速率/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)	参考文献
海洋		
Pacific Ocean	0.002	Carpenter, 1983
Atlantic Ocean	0.011	Staal <i>et al.</i> , 2007
Baltic Sea	0.3	Stal and Walsby, 1998
贫营养湖泊		
Lakes Superior	0.0003	Mague and Burris, 1973
Experimental Lakes Area, L239	0	Flett <i>et al.</i> , 1980
中营养湖泊		
Lake Washington	0.013~0.017	Tison <i>et al.</i> , 1977
Windermere	0.20	Home and Fogg, 1970
富营养湖泊		
Lake Erie	0.23	Mague and Burris, 1973
Clear Lake	2.60	Home and Goldman, 1972
Lake Victoria	1.8~23.1	Mugidde <i>et al.</i> , 2003
Lake Erken	0.50	Granhall and Lundgren, 1971
Rietveld dam, South Africa	9.2	Ashton, 1981
太湖	0.0046	本研究

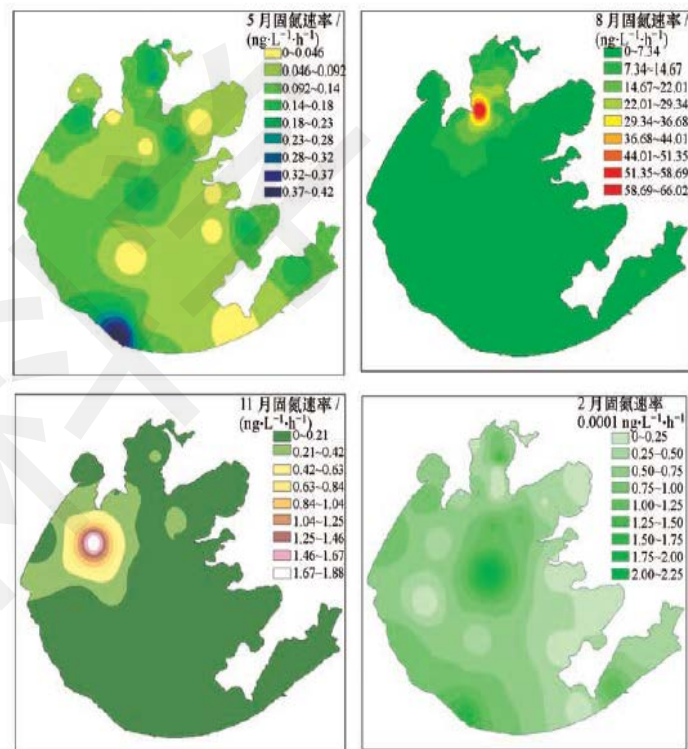


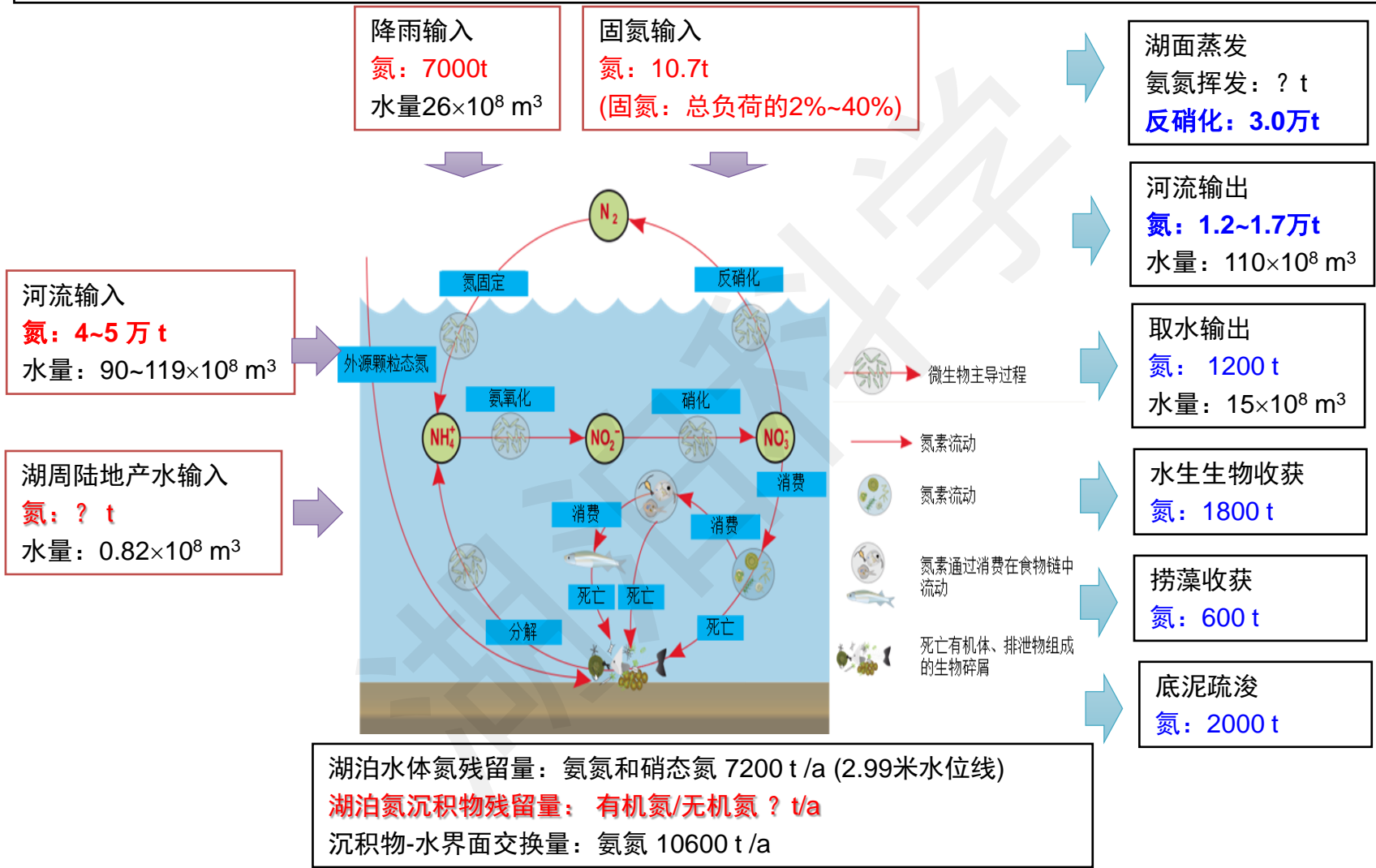
图 3 太湖水体固氮速率

Fig.3 The nitrogen fixation rate of the water in Taihu Lake

张波等, 环境科学学报, 2016.

* 文章数据仅计算了真光层的固氮, 不包括暗反应的固氮作用

掌握湖泊营养盐的关键通量过程和净负荷量是湖泊治理的科学基础，几乎所有湖泊治理中都将营养盐负荷估算的不确定性作为治理能否成功的依据。根据文献资料估算的太湖氮通量分析数据来自过多的文献资料，而缺乏系统性的调查研究和高精度的流域模型。本图汇总的数据只能参考...



根据已经发表的文献数据整理（张亚平等，2016），太湖总氮的通量估算值有很大不确定性。

掌握湖泊营养盐的关键通量过程和净负荷量是湖泊治理的科学基础，其次讨论的是富营养化中氮限制、磷限制、或氮磷双重限制问题。根据文献资料估算的太湖磷通量分析数据来自分散的文献资料和监测数据，而缺乏系统性的通量研究、流域模型和以治理为目的的通量监测和负荷管理策略。



总磷数据与不同规范样品前处理方式有关，但是采用沉降前处理方式显然会低估通量。

根据吴浩云等(湖泊科学, 2021)发表的太湖流域管理局监测数据, 1998年~2007年入湖TP负荷1658 t/a, 净负荷1145 t/a, 残留513 t/a(31%)。2008~2019年入湖TP负荷2160 t/a, 净负荷1145t/a, 残留1050 t/a(47%)。作者认为2008~2019年入湖TP负荷增加主要是由于入湖水量的增加(+43%)。图中205年以来的负荷数据表明尽管城市污水和工业废水得到有效控制, 面源和雨水污染并没有得到有效控制, 成为制约太湖净负荷减量的关键污染源。

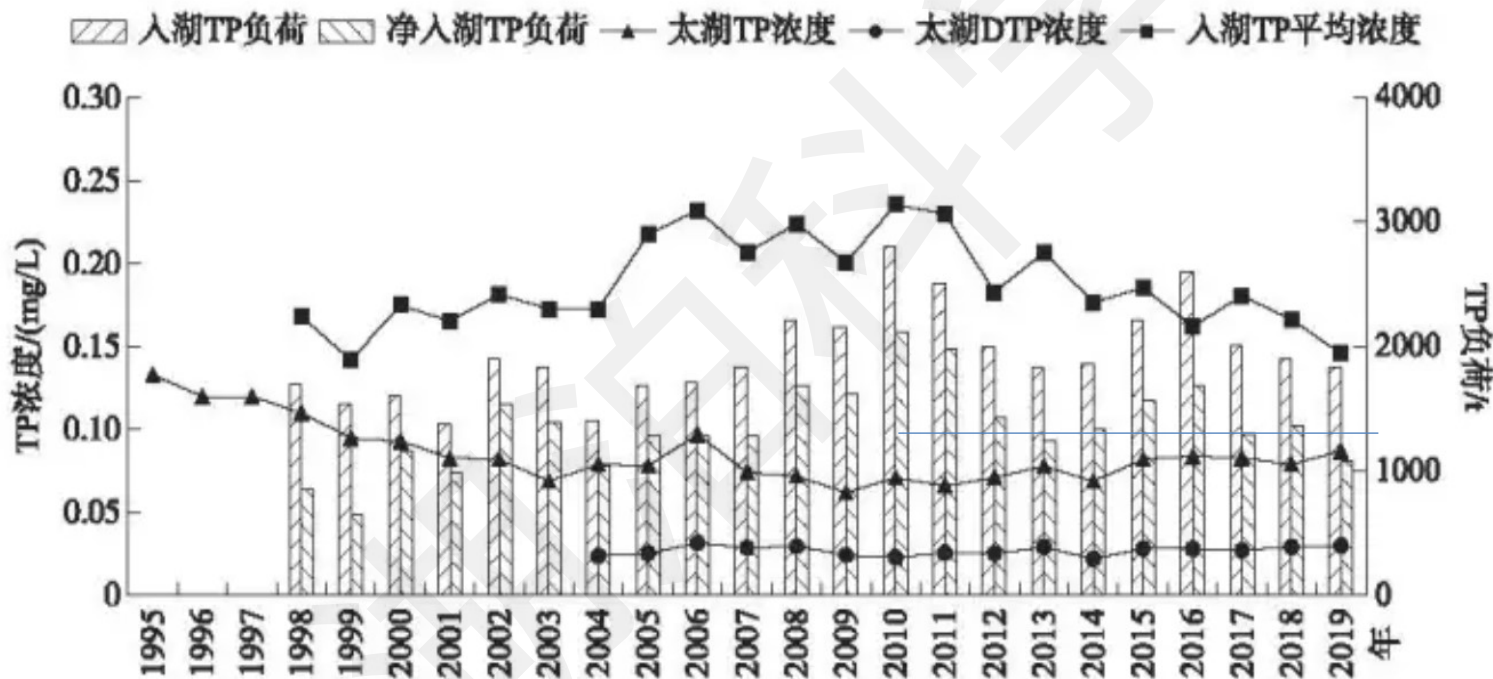


图 8 太湖、入湖河流 TP 浓度和入湖 TP 负荷的关系

Fig.8 The relationship among the TP concentration of Lake Taihu and the rivers entering the lake and the TP load entering the lake

扰动较小湖泊(或参考状态)的入湖和出湖水量、水文和水动力学条件能够保持营养盐的通量过程处于亚稳态平衡或净通量为“零”(年际的波动可以被生态系统的韧性、柔性和弹性特征所缓解)。大部分情况下,洪水期间输入泥沙(磷的主要形态)的沉积作用非常轻微,并不断被覆盖和埋藏...

表 4 鄱阳湖和太湖入、出湖水量及污染物通量对比

Tab. 4 Comparison of water quantity and pollutant fluxes between Lake Poyang and Lake Taihu

	入湖				出湖			
	水量/ ($\times 10^8 \text{ m}^3$)	COD _{Mn} / (t/a)	TP/ (t/a)	NH ₃ -N/ (t/a)	水量/ ($\times 10^8 \text{ m}^3$)	COD _{Mn} / (t/a)	TP/ (t/a)	NH ₃ -N/ (t/a)
鄱阳湖(2008—2012 年年均)	1234	304398	9175	53063	1532	367436	8452	45814
太湖(2001—2002 水文年)	80	37571	1029	—	97	35431	668	—
太湖(2000—2002 年年均)	89	58567	1557	—	80	30267	350	—
太湖(2009 年)	88	50957	1918	13198	93	44697	1103	8893
鄱阳湖/太湖(2001—2002 水文年)*	15.4	8.1	8.9	—	15.8	10.4	12.7	—
鄱阳湖/太湖(2000—2002 年年均)*	13.8	5.2	5.9	—	19.1	12.1	24.1	—
鄱阳湖/太湖(2009 年)*	14.0	6.0	4.8	4.0	16.5	8.2	7.7	5.2

* 表示量纲,无单位.

刘发根等, 湖泊科学, 2014

- 目前主要湖库的通量数据有很大的不确定性,原因之一是监测数据并不服务于湖库治理;
- 水利部门监测的TP是未过滤水样,环保部则是沉淀半小时水样,后者会低估净通量数据;
- 鄱阳湖多年入湖磷负荷虽然是太湖的6.5倍,但是净通量(包括其他输出方式)接近“零”;
- 根据水利部门监测数据估算的太湖磷净负荷361~1207吨/年,占输入量35.8~77.5%;
- 如果因鄱阳湖湖口建坝而改变水文节律,营养盐通量平衡势必会彻底改变,逐渐富营养化。

滇池水体氮磷通量估算及其源汇解析的模型模拟和实际测量值估算(2003年数据)

Flux level of nutrients in Dianchi Lake as modeled and monitored in 2003

表 1 滇池氮、磷年存量和通量的平衡关系

Tab.1 N and P storage and cycling fluxes in Lake Dianchi

主要过程	通量/t		
	TN	TP	
输入	大气沉降	152.20	8.70
	固氮	91.37	—
	陆域输入	5164.29	359.14
	氮底泥释放	2213.05	—
输出	磷酸盐底泥释放	—	82.39
	出湖河流输出	344.00	40.19
	反硝化	3741.25	—
	颗粒有机态沉降	2102.02	269.65
	藻类沉降	1450.04	119.73

TN 的年总输入量为7620.92t/a，陆域流入占总流入的67.76%，其次是底泥释放过程，氨氮和硝态氮共占29.04%，大气沉降和固氮作用共占3.2%。

TN的总输出量为7637.31t/a。主要为反硝化和沉降，共占总去除量的95.5%，其中反硝化48.99%，沉降为46.51%。

TP 的年总输入量为450.23t/a，陆域流入过程占总流入量的79.77%，其次是磷酸盐底泥释放作用，为18.03%。

TP从水体的总移除量为429.57t/a，其中**河流输出不到10%**，颗粒态磷沉降占62.77%，藻类沉降占27.87%。

- 根据对8个湖体常规监测点位的数据计算滇池TP输入量450t，蓄积量为410t；TN输入量5163t，输出量4086t，蓄积量1077t(大致计算的N:P=2.6，磷主要以无机磷形式)。
- TN和TP浓度随湖体垂直深度的变化巨大(有分层?)，在藻类暴发期间表现为强烈的释放作用，TP日最大释放值达到24.2t，是湖体中磷酸盐的主要来源之一。(邹锐等，湖泊科学，2016)。

长江三峡及宜昌段不同形态磷浓度及其与水动力条件之间的关系研究结果显示水库建设将流动水体改造成静止水体(或重度改造水体)后,库区的水化学特征也逐渐转化为湖泊水体水化学特征,溶解磷的浓度开始受沉积物内源释放控制…

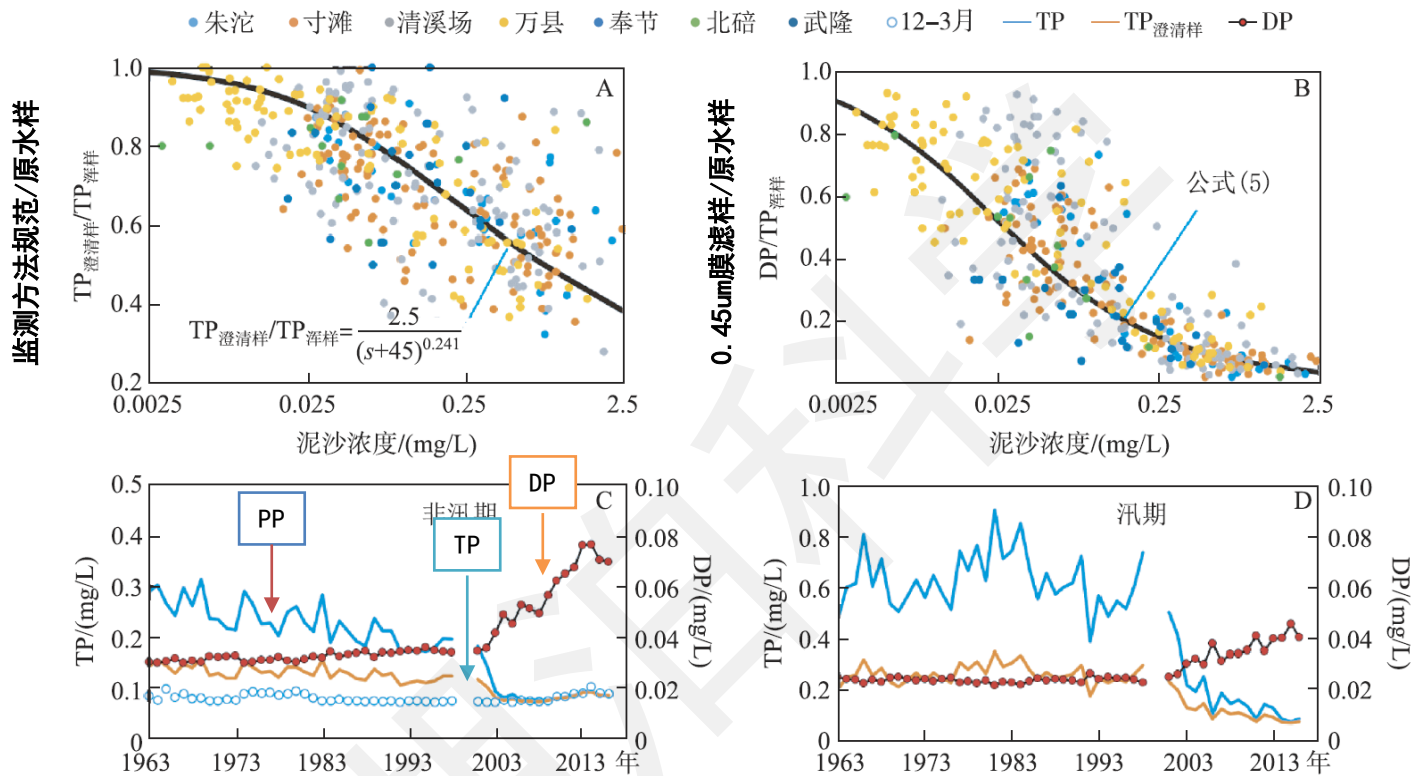
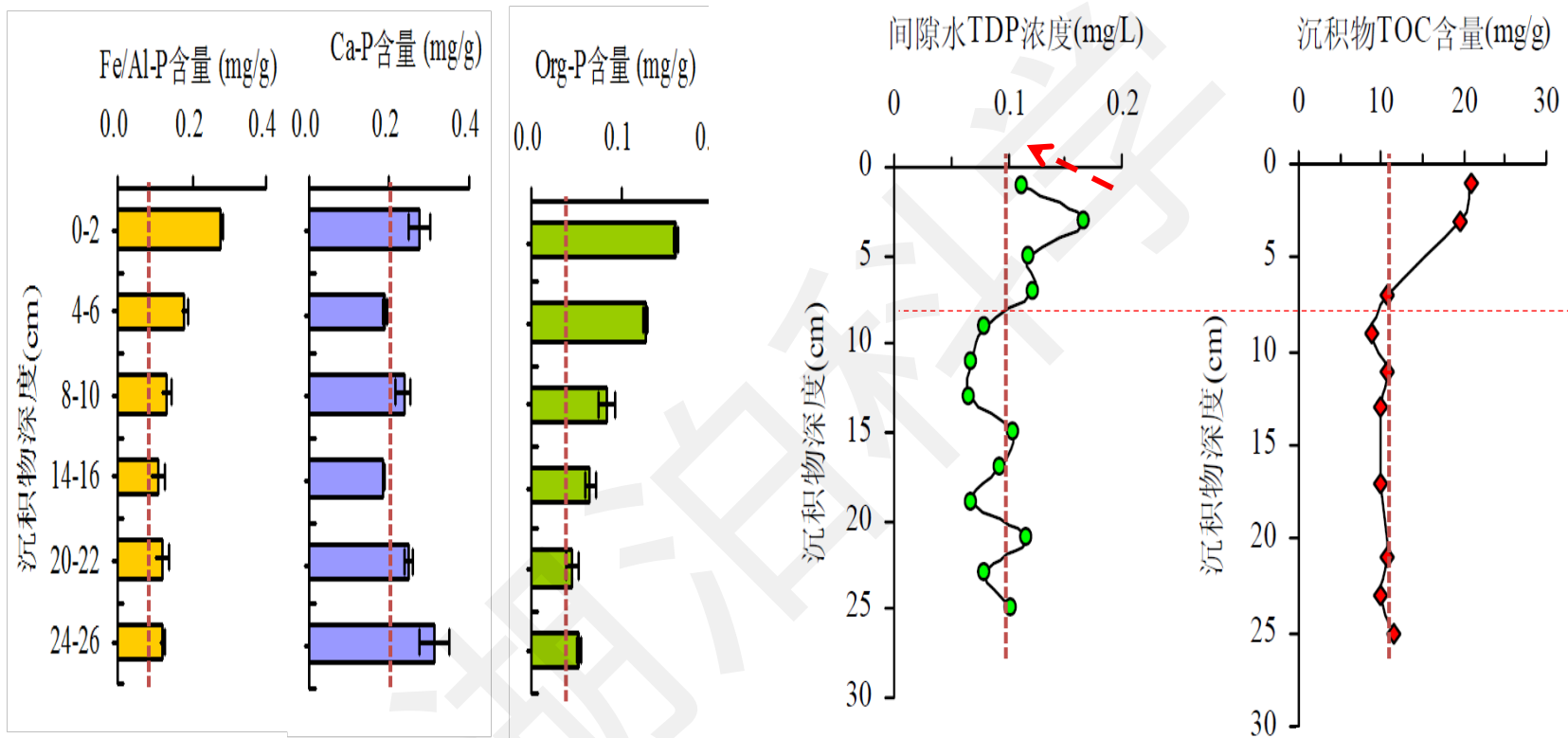


图4 根据三峡库区多断面采样资料得到长江澄清样总磷($TP_{\text{澄清样}}$)(A)、溶解磷(DP)(B)占全沙总磷($TP_{\text{浑样}}$)比例与泥沙浓度之间关系和根据模型3计算1963年以来宜昌非汛期(C)和汛期(D)下泄全沙总磷、澄清样总磷和DP浓度变化情况

- (1) 澄清样与原水样中磷浓度比例随泥沙浓度增加而减少,测试规范的TP严重低估了磷通量;
- (2) 三峡建库后TP降低伴随DP升高,与水动力条件改变有关;
- (3) 长江水的总颗粒态磷对沿江湖泊是严重磷污染源;
- (4) 水土流失导致汛期磷通量显著高于非汛期(周建军等,湖泊研究,2018)。

有关太湖沉积物是磷源亦或磷汇的讨论很多，黄清辉(博士论文，2005)曾经分析过某个具体具体样点沉积物中磷的形态及其在界面的溶解/扩散。当沉积物表层间隙水中溶解磷浓度呈现降低趋势(图中的红色箭头)时，表明沉积物-水之间存在强烈的物质交换(或浓度梯度主导的扩散)。



黄清辉博士论文，2005

- 0~2cm表层沉积物中的无机磷大约占78%，深层无机磷占比升高到88.5%，主要是磷酸铁和磷酸钙；
- 沉积物间隙水的溶解磷高于水体浓度并扩散进入水体，在水-沉积物界面有强烈释放作用；
- **沉积物的无机磷中，钙磷的释放受沉淀/溶解控制；而铁铝磷则受氧化/还原条件改变控制。**

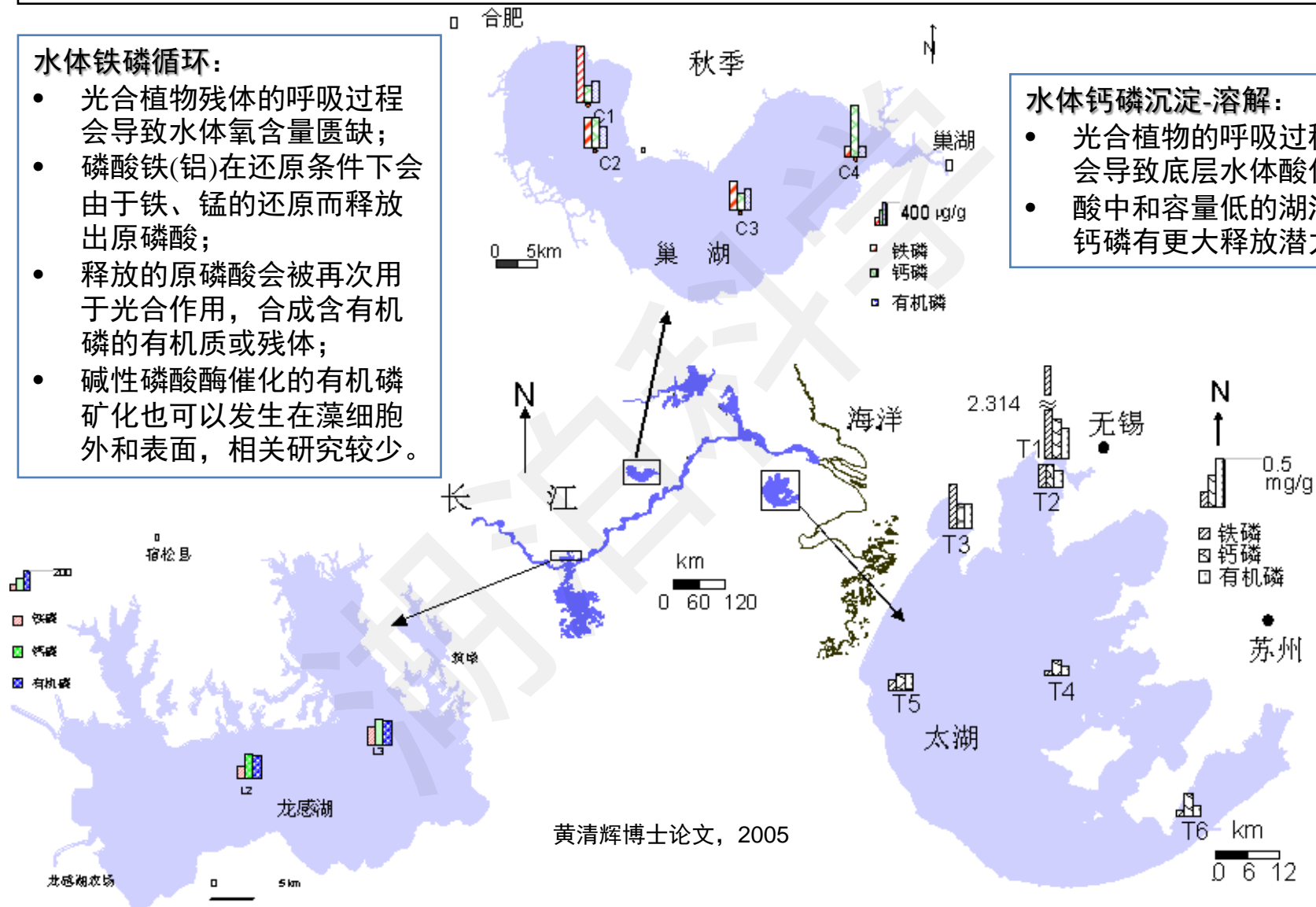
采用选择性化学萃取方法可以大致判断沉积物中磷的结合形态。在严重富营养化湖区，磷主要以磷酸铁(在表层应该是三价铁盐)形式存在。当藻华发生后，藻残体的呼吸作用导致严重的缺氧和酸化，三价铁还原释放出正磷酸。在较少扰动湖区的磷酸钙的释放受pH控制，酸中和容量低时释放作用明显...

水体铁磷循环:

- 光合植物残体的呼吸过程会导致水体氧含量匮乏;
- 磷酸铁(铝)在还原条件下会由于铁、锰的还原而释放出原磷酸;
- 释放的原磷酸会被再次用于光合作用,合成含有机磷的有机质或残体;
- 碱性磷酸酶催化的有机磷矿化也可以发生在藻细胞外和表面,相关研究较少。

水体钙磷沉淀-溶解:

- 光合植物的呼吸过程会导致底层水体酸化;
- 酸中和容量低的湖泊钙磷有更大释放潜力



表层沉积物中无定形铁/铝氧化物分布及其与沉积物磷酸铁/铝稳定性关系研究认为入湖口或污水厂排放的磷与同步排放的铁、铝形成无定形的磷酸铁或磷酸铝并沉淀在排污口附近，非常不稳定。因此这类区域通常是藻华爆发的起点或高风险区。

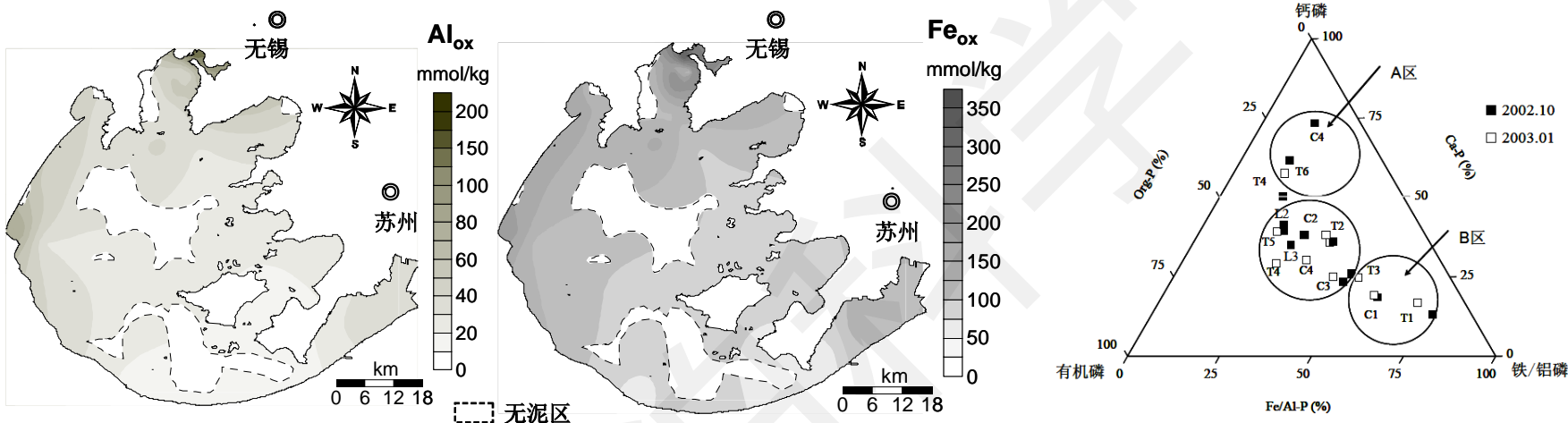


图 3.7 湖泊沉积物中磷形态百分比分配三角图

A 区：靠近湖水出湖区；B 区：城市污水入湖区

活性铝

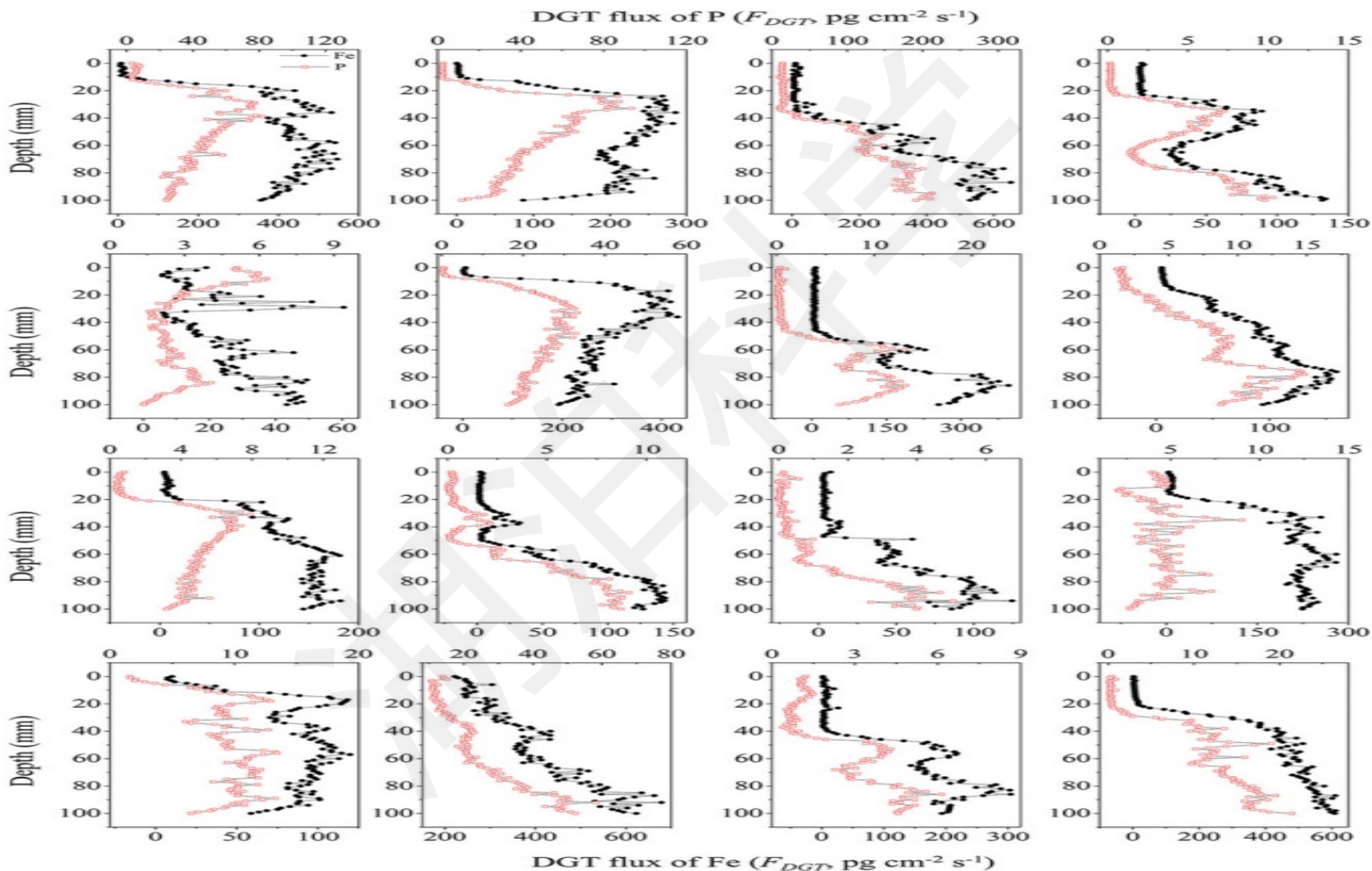
活性铁

A区：出湖区或低风险区

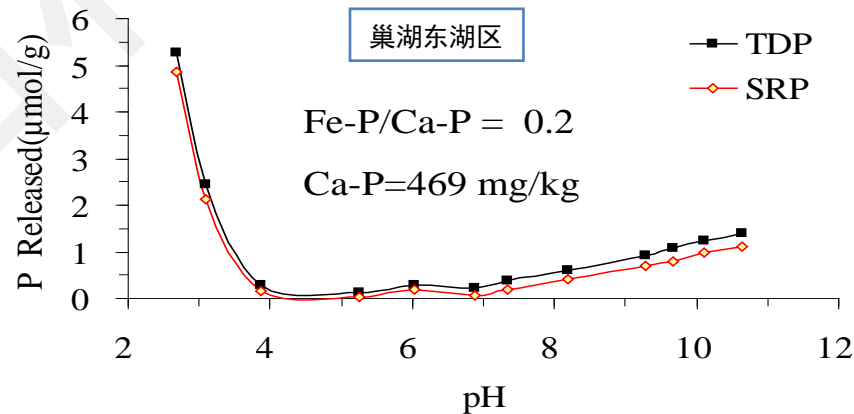
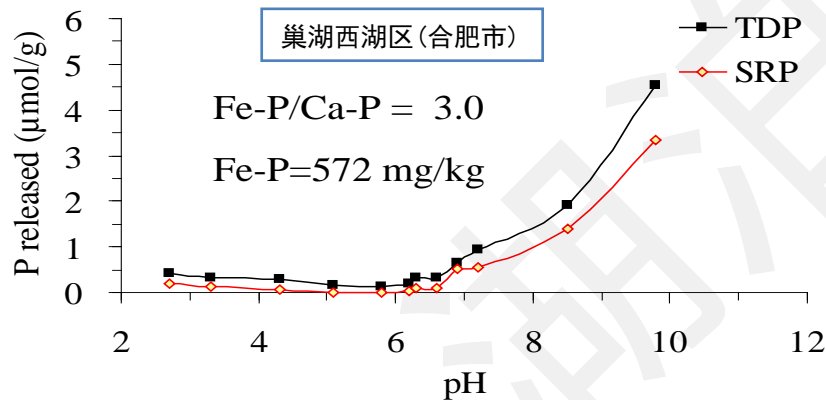
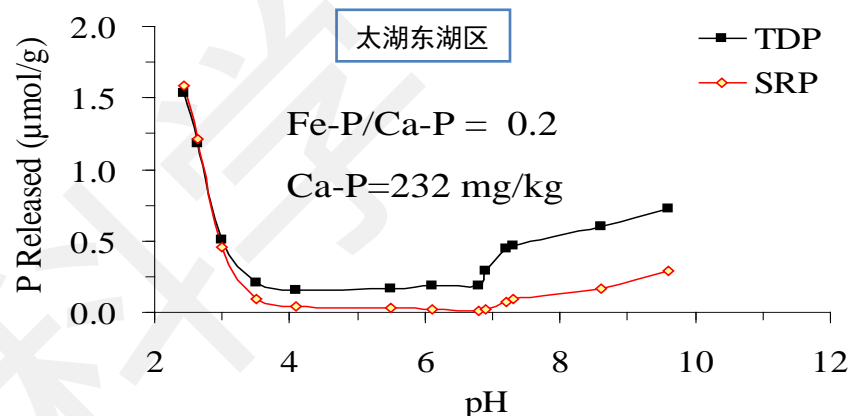
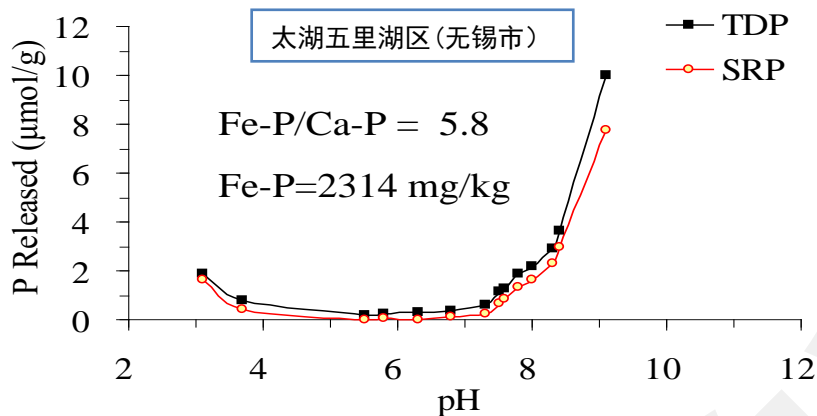
B区：入湖区或高风险区

- 城市污水排放伴随着铁盐排放，入湖后形成无定型的磷酸高铁/磷酸铝沉淀，释放受藻华过程影响；
- 人类干扰较小湖泊或湖区沉积物中主要是磷酸钙，磷的释放作用与水体酸中和能力相关；
- 沉积物深部埋藏的主要应该是相对稳定的磷灰石类矿物和相对稳定的磷锰矿和蓝铁矿。

在高风险湖区，沉积物间隙水中的溶解磷酸盐和活性铁的浓度同步，表明铁磷的溶解和溶解磷酸盐的梯度扩散是同步发生的，显示内源磷的释放作用受到铁还原反应影响。水-沉积物界面(20~60 mm处)存在十分强烈的扩散迁移作用，据此可以计算得到内源磷释放的定量数据。

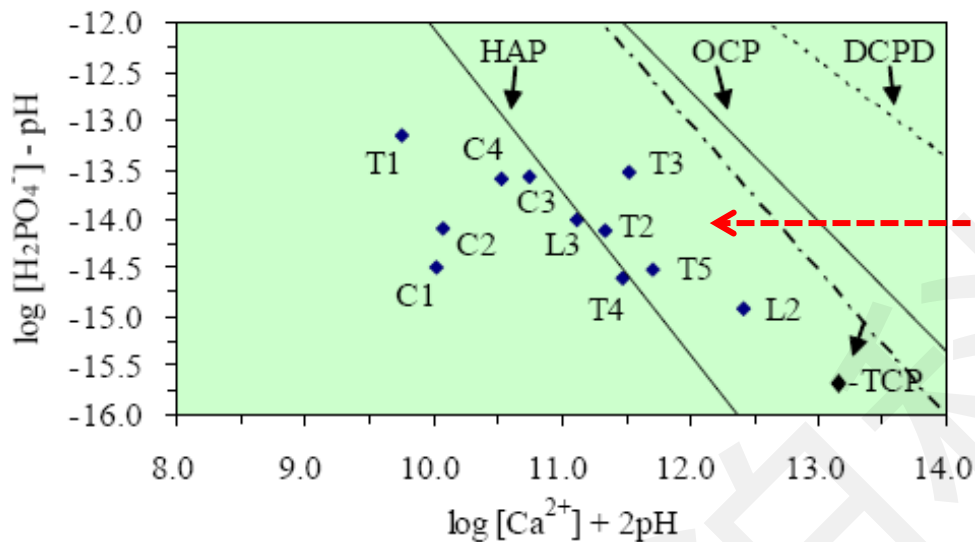


由于钙盐不受氧化还原反应调控，因此钙磷的释放作用受pH影响。光合作用是一个碱化过程，而呼吸作用则是一个产酸过程。水体对呼吸作用释放酸度的耐受能力因湖而已，通常用酸中和容量(ANC)表征。因此，只有在ANC较低的湖泊，藻华发生后(湖泛期间)钙磷释放作用才会显著发生。

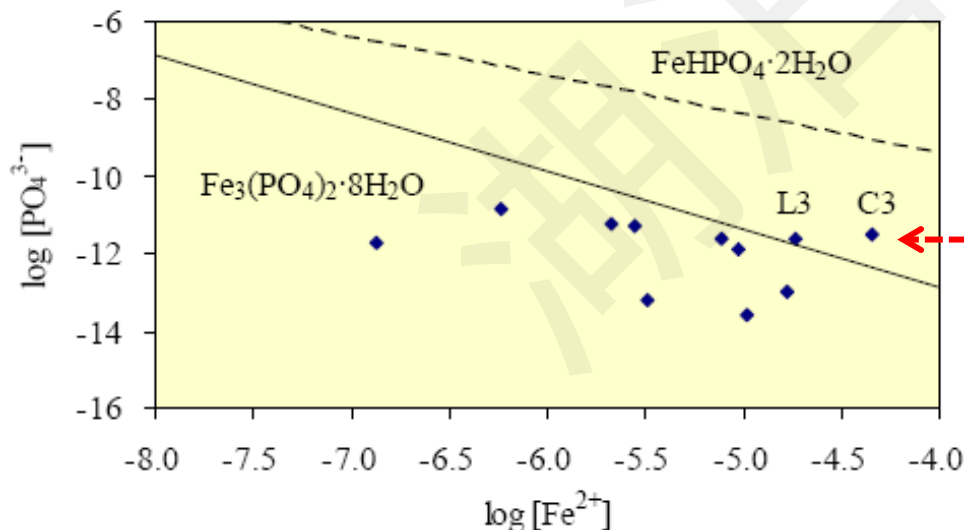


- 以铁磷为主要结合形态的沉积物中，pH值在大于7后磷的释放作用快速增强(藻华期间表层pH升高)；
- 以钙磷为主要结合形态的沉积物中，pH值小于4时磷酸钙沉淀的溶解显著(藻华期间底层pH降低)；
- pH影响下的释放作用强度取决于水体酸中和能力(国内文献资料没有东部湖泊的ANC参数)。

含铁盐和高溶解氧水体中磷的溶解度限值是 $2.5 \mu\text{g/L}$ ，接近参考湖泊(如阿尔卑斯高山湖泊，其沉积物中少有有机淤泥)的背景值浓度。验证富营养化湖泊沉积物中的无机磷是否稳定，可以采用X射线衍射分析、MINTEQA3方程或水化学平衡计算。对太湖、巢湖、龙感湖沉积物间隙水中磷酸盐的沉淀/溶解平衡和饱和度估算可以得出沉积物中钙磷和铁磷的释放潜力....



共有4个样点处于**羟基磷灰石**(溶解度： 0.4 mg/L)的过饱和状态，但是X射线衍射分析没有发现羟基磷灰石特征谱，表明钙磷沉淀物应该是无定形磷酸钙。



样品有磷铁矿和磷锰矿。三个湖泊中仅有2个样点的**蓝铁矿**(FeHPO_4)处于过饱和状态；沉积物中存在多种含二价和三价含铁磷矿物，但是尚无晶体实验证据。

尽管无分层的浅水湖泊(如果水动力学条件由风成流主导)底部通常不会缺氧,但是在静风天气的藻华发生后期(湖泛)湖泊底部依然会缺氧。底部氧匮乏的直接后果是磷的释放量急剧增加...

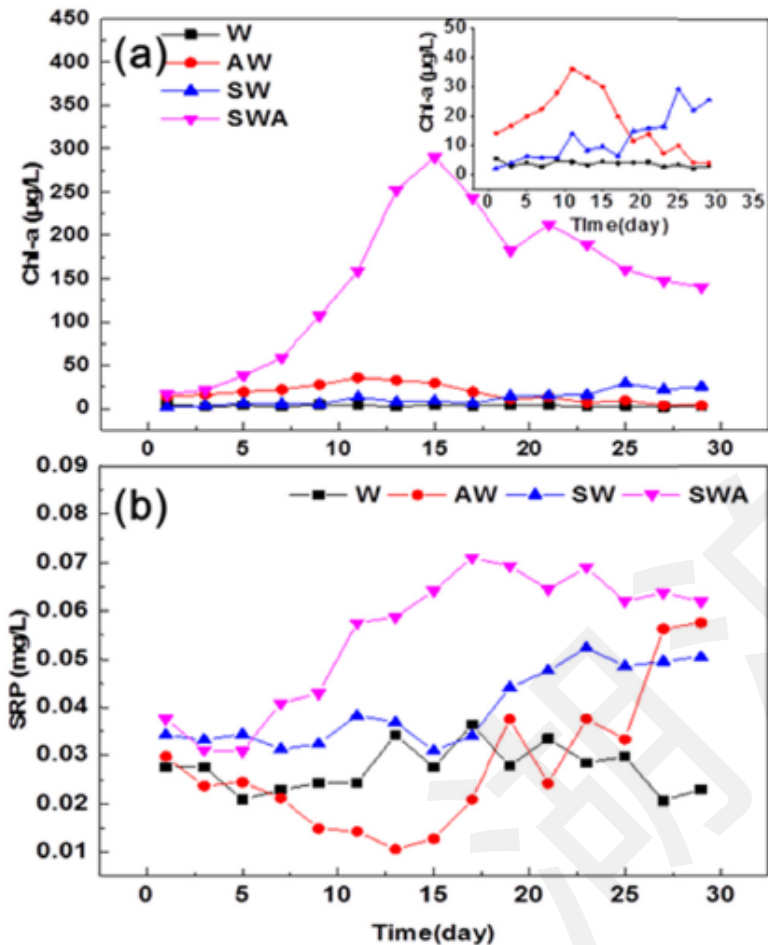


Fig. 1. (a) Changes in Chl-a contents in the full stage of cyanobacterial blooms for SWA, SW, AW, and W. SWA = mean sediment plus lake water inoculated with cyanobacteria. SW = sediment plus lake water. AW = lake water inoculated with cyanobacteria. W = lake water only. (b) Concentration of SRP in the overlying water under these four conditions during the development of cyanobacterial blooms.

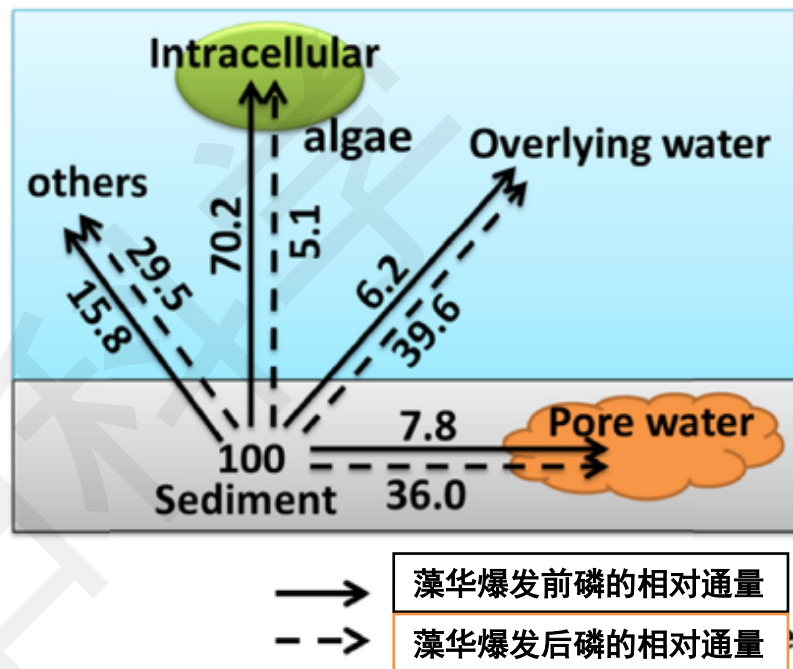
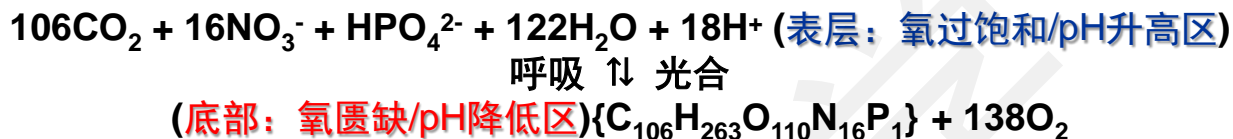


Fig. 3. A schematic diagram of P mobility in cyanobacteria, overlying water, pore water, and sediments. The solid lines represent the quantitative migration during the outbreak of cyanobacterial bloom. The dotted lines represent quantitative migration after a cyanobacterial bloom cycle.

W: 24L滇池水样(过滤)
 AW: 水样 + 铜绿微囊藻
 SW: 水样 + 沉积物
 SWA: 水样 + 沉积物 + 铜绿微囊藻

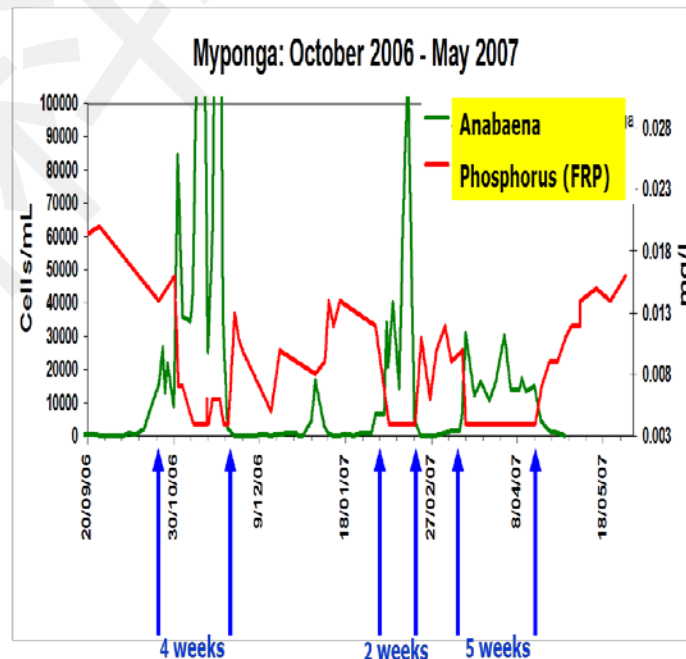
较少扰动湖泊的初级生产增加通常会伴随水体营养盐的耗竭，因此每年都会重复出现细胞密度与可利用磷含量之间的反相变化，波动周期大约是2-5周。富营养化湖泊如果不能观察到这种周期性变化，则预示水体可利用磷源充足。以此推论，微囊藻在最佳生长条件下的分裂周期大约是10天，生命周期一般在30天，磷的年均重复利用率应该是4-10次/a，表现为全年连续的藻华现象。



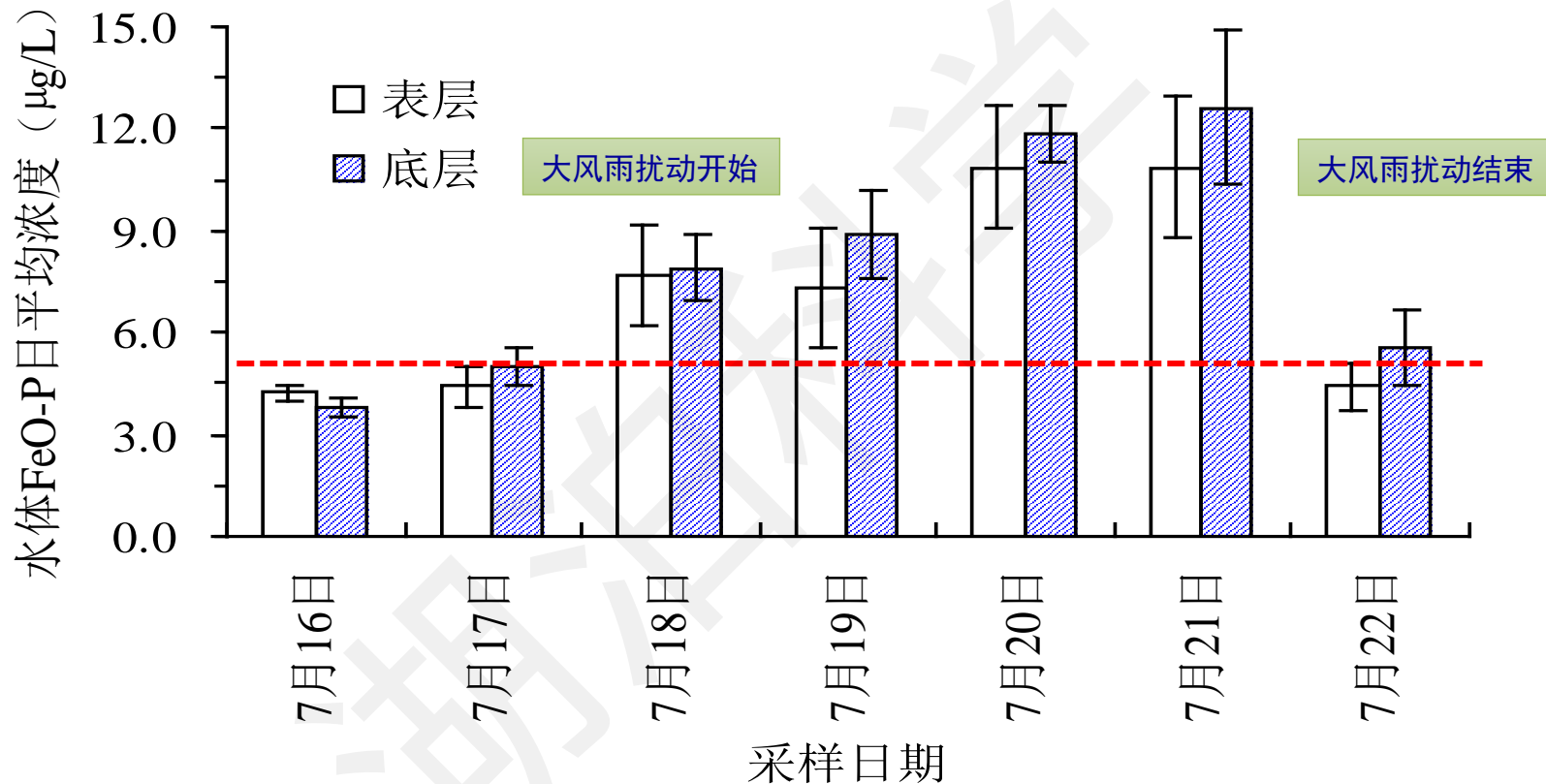
在中国东部浅水湖泊(3米水深)，某个磷原子一旦进入水环境，将不断在水体和沉积物之间巡游(无机磷-有机磷-无机磷...)，同时吸收大气中的CO₂和部分吸收N₂来合成生物质。在净生产力大于1的湖泊生态系统，由于光合作用大于呼吸作用而不断累积C、N、磷等营养物质。

在光合-呼吸全过程中，碳来自大气二氧化碳并通过呼吸作用重新回到大气；氮可以来自陆源、底泥和大气固氮，并通过反硝化回归大气；唯有磷一旦进入水体就不能回到大气，净通量的后果表现出更加明显的湖泊磷库存量增长速率。

浮游植物的个体寿命在若干小时和数十日之间，生长周期内细胞可以多次增殖，吸收了大量营养物质并导致水体营养盐匮乏。因此，当观察到开放湖区(很少受到陆源污染源输入的影响)，持续的藻华现象预示水体营养盐来自内源。



风浪作用下水体表层和底泥溶解活性磷酸盐浓度 (SRP) 变化规律研究揭示出风浪作用对可利用活性磷浓度的影响。活性磷主要来自表层沉积物间隙水中溶解磷酸盐的释放速率加快。理论上, 风浪作用会平衡底部的氧匮乏和增加浊度, 对底泥活性磷释放和光合有抑制作用。



风浪作用下导致水体SRP浓度大约升高了1.5~2.5倍, 其原因可能是:

- 扰动表层底泥和底层水导致间隙水磷的扩散速度加快;
- 再悬浮沉积物导致颗粒物吸附态磷在水柱中的溶解/解吸作用;
- 不同深度磷浓度差异表示溶解或解吸过程和基于浓度梯度扩散作用的相对重要性。

天然湖泊生态系统之所以能够维持营养盐通量的亚稳态平衡，除了由于稳态的水动力学条件(无闸坝调控时的冲刷作用)和沉积埋藏作用外(沉积学和成矿作用)，磷的主要输出方式是人类和鸟类作为磷素的搬运工。这个现象在海洋生态系统非常明显，鸟岛上堆积的鸟粪(石)是重要的磷矿资源。



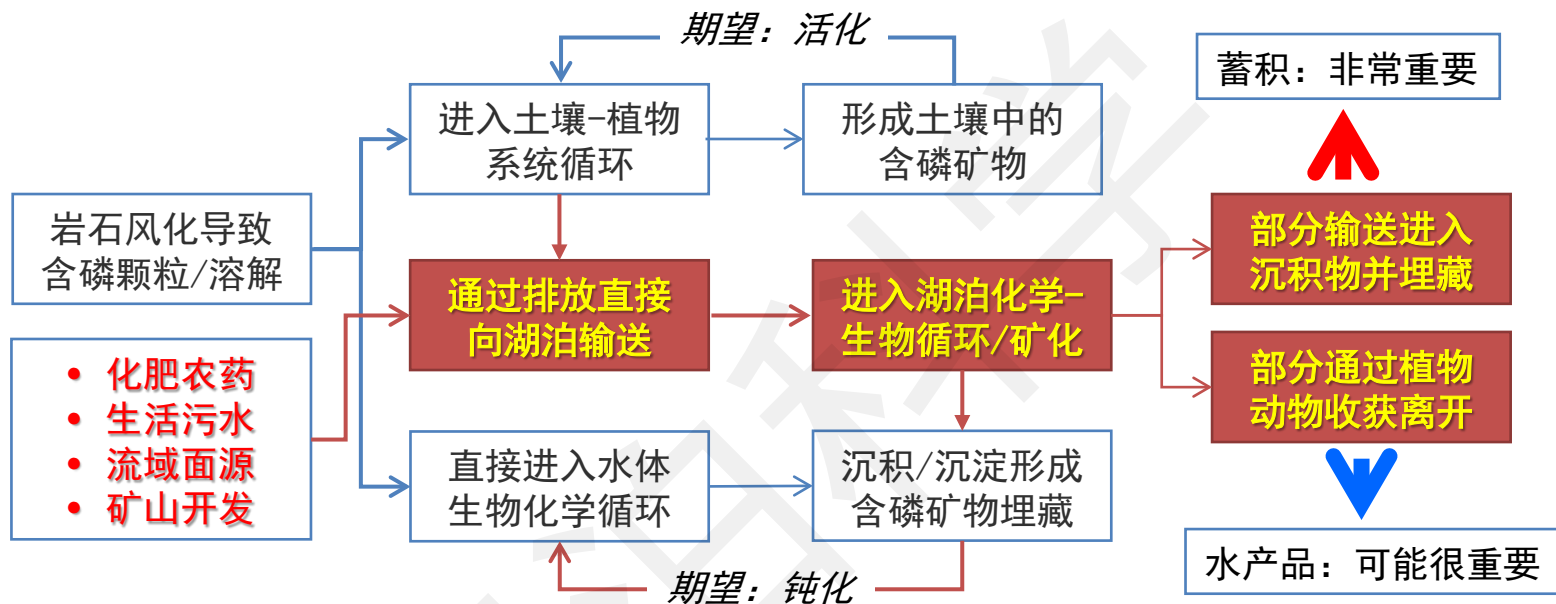
太湖投放鱼苗时引来的鸟



鄱阳湖迁徙飞来越冬的鸟

生态学：(鸟)处于水生食物链顶端，通过粪便形式将磷从水体转移到陆地(鸟粪)。
营养学：(人)吃鱼骨头可以补钙和磷，鱼(干重)的65%是骨头，骨头的70%是磷酸钙。
水产学：每年捕鱼40万公斤(干重)，相当于移出20万公斤磷酸钙或40吨磷！

外源输入-化学/生物过程-蓄积-释放主导的湖内磷循环导致有机物蓄积



有关水体营养盐的关键数据分析:

- 湖泊磷转化循环过程中1 mg P能够合成大约0.1 g干重的藻, 对应的生物质(或TOC)大约为40 mg, 主要来自大气二氧化碳。浅水湖泊磷的利用率大约是8~10次/年, 每年固定约200 mg/L的生物质。这部分生物质是可生化的BOD, 其中难降解部分最终形成腐殖质(惰性DOC)。
- 根据藻类N/P比值, 有机质携带1 mg/kg磷的同时携带了6.3 mg/kg氮, 部分可能来源于固氮作用。
- 根据C/N比值, 亚热带浅水湖泊水体的碳通量中97%以上来自光合浮游植物(吸收大气二氧化碳)。例如, 巢湖表层沉积物有机碳主要来自浮游植物的光合作用(何延召等, 湖泊科学, 2016),
- 浅水湖泊水体通常没有分层现象, 内源磷释放影响远比深水湖泊强烈、相对环境条件变化更加脆弱。

富营养化水体演化中水化学变化的实验证据(黑河水库)。图中数据显示分层水体存在严重的底部缺氧状态，导致大量磷素、氮素释放进入水体；有机氮(预计来自藻类残体)转化为氨氮发生在湖体中部。

水温升高是初级生产开始的信号，叶绿素增加

叶绿素增加伴随底部DO下降，出现DO分层

溶氧降低伴随底部TP升高、而表层水的磷耗竭

藻华期间出现的高TN，预示底泥氮释放增强

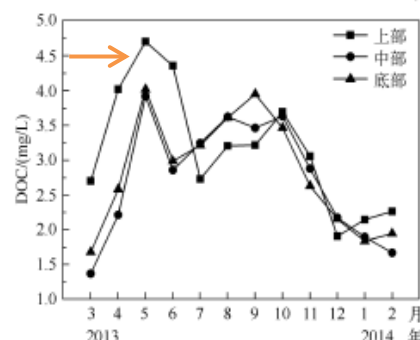
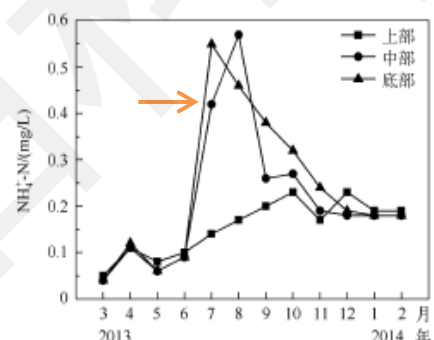
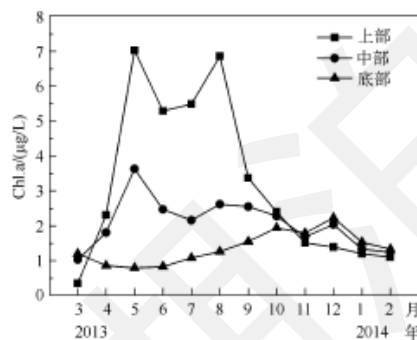
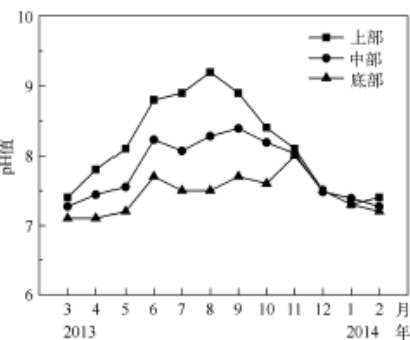
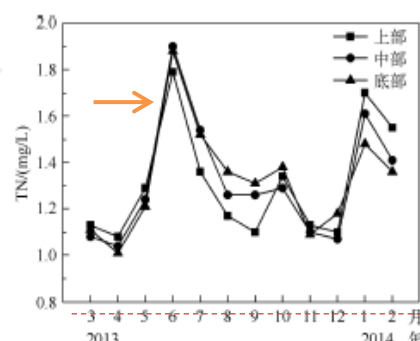
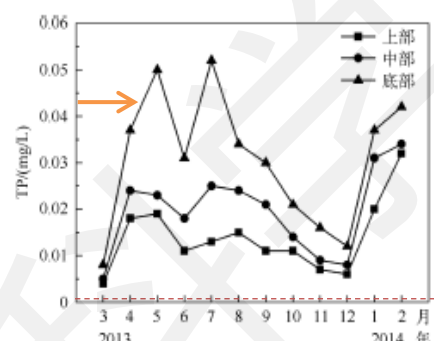
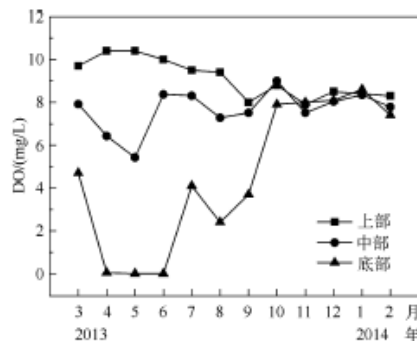
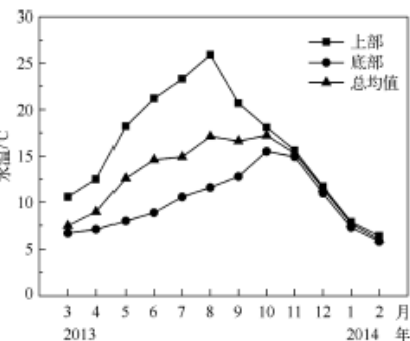


图3 黑河水库 S1 点位水温、DO、pH 值和 Chl. a 浓度的时空分布

Fig. 3 Spatial and temporal distribution of water temperature, DO, pH and chlorophyll-a concentration in the water column of S1 site of Heihe Reservoir

图4 黑河水库 S1 点位水体 TP、TN、NH₄⁺-N 和 DOC 浓度的时空分布

Fig. 4 Spatial and temporal distribution of TP, TN, NH₄⁺-N and DOC concentrations in the water column of S1 site of Heihe Reservoir

叶绿素增加伴随顶部pH明显高于底部pH

水体表层叶绿素的增加与温度、TP基本一致

底、中部出现的高氨氮，表明厌氧藻腐败和氨化

藻华中高DOC是胞外分泌物，后期是藻腐败产物



根据Mengru Wang(Science of Total Environment, 2020)总结,太湖年均磷负荷在800~5230 t/a之间,相对可信的数据应该在1600~2600 t/a,与前面所总结的数据大致相同。按照太湖平均面积换算得到的单位负荷是0.7~1.1 g/m²/a,因此需要测算太湖治理中的磷污染负荷削减量。

Excess nutrient loads to Lake Taihu: Opportunities for nutrient reduction



Mengru Wang^{a,b,*}, Maryna Stokal^a, Peter Burek^c, Carolien Kroeze^a, Lin Ma^b, Annette B.G. Janssen^{a,*}

^a Water Systems and Global Change Group, Wageningen University & Research, Droevendaalsesteeg 4, 6708 PB Wageningen, the Netherlands

^b Key Laboratory of Agricultural Water Resources, Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Sciences, 286 Huaizhong Road, Shijiazhuang 050021, China

^c International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), Schlossplatz 1, 2362 Laxenburg, Austria

不同模型和野外观察数据估算的的太湖磷
临界负荷: 0.7~1.1 g/m²/a和1.6~2.6 KT/a

Table 1

Comparison of our modelled annual river export of total N and P to Lake Taihu with other studies. Our study is in the grey shaded row.

Studies	TN		TP		Temporal resolution	Type of study
	g/m ² /year	kton/year	g/m ² /year	kton/year		
Xu et al. (2015)	20 (17–23)	46 (41–54)	0.9 (0.8–1.1)	2.1 (1.8–2.6)	2007–2012	Measurements
Li et al. (2011a)	9.3–12*	21–27	0.4–0.5	0.8–1.2	2000–2005	Measurements
Liu et al. (2013)	14.7*	33	2.3	5.23	2008	Modelled results
Huang et al. (2018)	–	–	0.8	1.9	2014–2016	Modelled results, polders
Reidsma et al. (2012)	29.3*	66	0.7	1.6	2008	Modelled results
Lai et al. (2006)	17.8* (16.4–18.7)*	40 (37–42)	0.9 (0.8–0.9)	2.0 (1.8–2.0)	1995, 1998, 2002	Modelled results
This study**	27	61	0.9	2.0	2012	Modelled results

*Estimated from kton/year using the surface area of the lake. **In this study we model total dissolved N and P, which is the sum of dissolved inorganic and organic N and P.

临界负荷根据PCLake模型估算(假设:叶绿素a的临界浓度20 μg/L和容忍界限50 μg/L;假设:TN=TDN/0.9和TP=TDP/2)。

通过湖泊营养状态与磷临界负荷之间的关系分析(Vollenweider, 1973) 与水深或水动力学停留时间有关。假设太湖的整理目标是从超营养治理到富营养状态, 则年均磷负荷需要控制在 0.32 g/m^2 , 是现状负荷的 $1/2 \sim 1/4$, 或达到环境容量(510 t/a)至少需要削减60%以上。太湖换水周期不到1年, 要求更高。

平均水深(米)/水力学停留时间(年) (meters/year)	贫营养状态下的允许负荷(克/平方米/年) (grams/meter ² /year)	富营养状态下的临界负荷(克/平方米/年) (grams/meter ² /year)
-------------------------------------	--	--

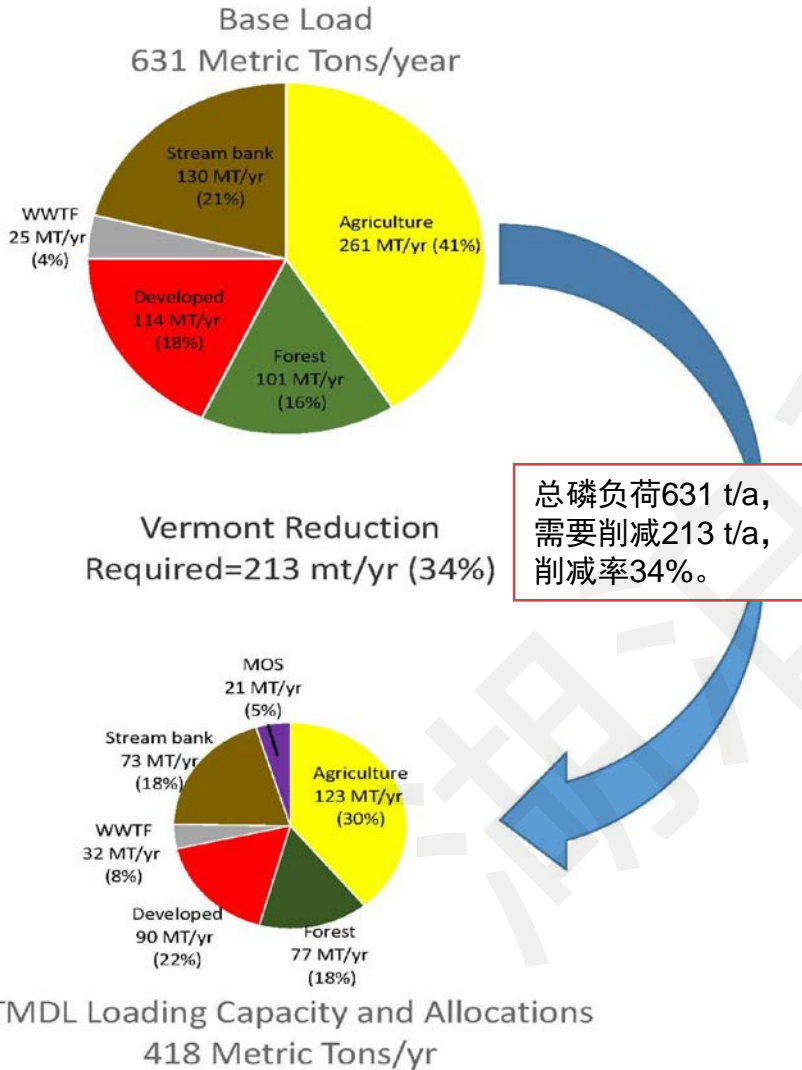
0.5	0.07	0.14
1.0	0.10	0.20
太湖: 2m	2.5	0.16
滇池: 5m	5.0	0.22
洱海: 14m	7.5	0.27
	10.0	0.32
	25.0	0.50
	50.0	0.71
	75.0	0.87
抚仙湖: 96m	100.0	1.00

现状负荷: $0.61 \sim 1.15 \text{ g/m}^2$



污染负荷削减策略主要包括源汇关系分析、负荷-(水质或生态)响应、污染负荷削减规模及其分配和污染源控制策略等。下图是美国CHAMPLAIN湖总磷现状负荷、削减需求分析和点、面源分担计划。

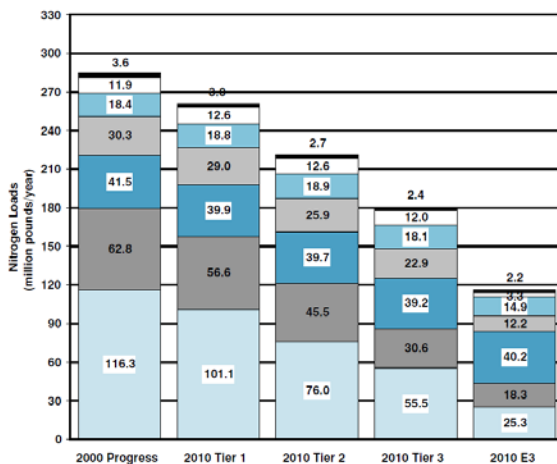
1991年分湖区磷负荷分析(总负荷734.3 t/a)



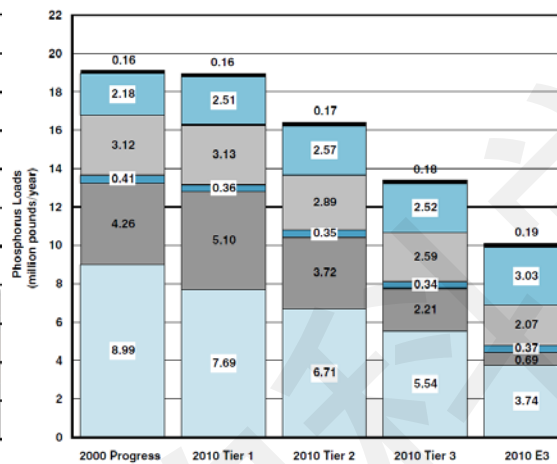
Lake Segment Watershed	1991 Measured Loads ¹			Preliminary Target Allocation ²			TMDL Total Loading Capacity
	Point	Nonpoint	Total	Point	Nonpoint	Total	
Vermont							
South Lake B	3.2	24.8	28.0	1.5	19.3	20.8	20.8
South Lake A	0.1	2.4	2.4	0.1	0.6	0.6	0.6
Port Henry	0.0	0.4	0.4	0.0	0.1	0.1	0.1
Otter Creek	62.8	58.9	121.7	7.1	49.0	56.1	56.1
Main Lake	27.7	60.3	88.0	18.3	58.2	76.6	76.6
Shelburne Bay	5.3	11.1	16.4	0.9	11.0	12.0	12.0
Burlington Bay	11.2	0.3	11.5	2.8	0.3	3.1	5.8
Malletts Bay	3.1	29.8	32.9	2.6	26.1	28.6	28.6
Northeast Arm	0.0	3.2	3.2	0.0	1.2	1.2	1.2
St. Albans Bay	0.8	7.2	8.0	2.4	7.0	9.5	8.0
Missisquoi Bay	6.9 ³	94.2 ³	101.1 ¹	5.3	104.4	109.7	58.3 ⁴
Isle LaMotte	0.0	0.6	0.6	0.0	0.3	0.3	0.3
	121.1	293.1	414.2	41.1	277.5	318.6	268.4
Quebec							
Missisquoi Bay	8.5 ³	57.7 ³	66.2 ³	(Included in Vermont Loads)			38.9 ⁵
Vermont/Quebec Total	129.6	350.8	480.4	41.1	277.5	318.6	307.3
New York							
South Lake B	3.9	24.3	28.2	1.9	24.3	26.2	23.9
South Lake A	9.6	3.5	13.1	7.4	2.0	9.4	11.2
Port Henry	1.8	2.6	4.3	0.7	1.8	2.5	3.4
Otter Creek	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Main Lake	7.1	31.8	38.9	4.3	30.8	35.0	33.7
Cumberland Bay	29.2	8.8	38.0	17.2	8.3	25.5	25.2
Isle LaMotte	7.4	20.9	28.3	2.0	19.5	21.5	22.3
	59.0	91.9	150.9	33.5	86.8	120.2	119.8
TOTAL	188.5	442.7	631.3⁶	74.6	364.5	439.1	427.1

Vermont的点源负荷121.1 t/a, 非点源负荷293.1 t/a, 总允许负荷268.4 t/a; 纽约州的点源负荷59.0 t/a, 非点源负荷91.9 t/a, 总允许负荷119.8 t/a。

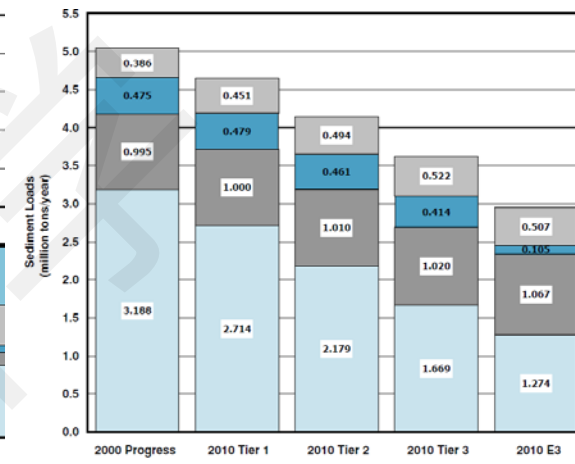
美国切萨皮克湾流域TMDL中总氮、总磷和沉积物负荷减量效果的情景方案



总氮



总磷



沉积物

流域内的主要污染源(自上而下): 水体大气沉降、混合型地、腐败物质、城镇、森林、点源、农业



营养盐管理

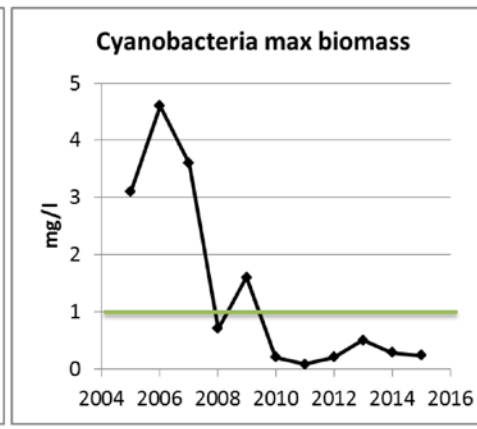
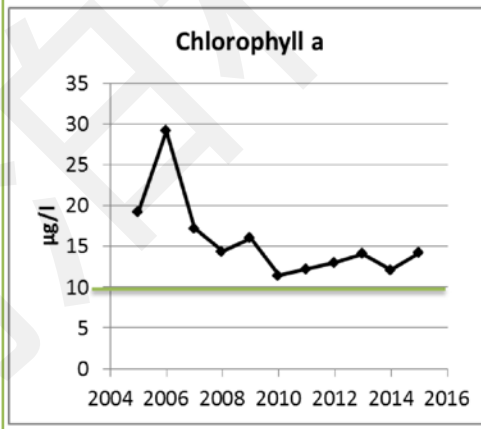
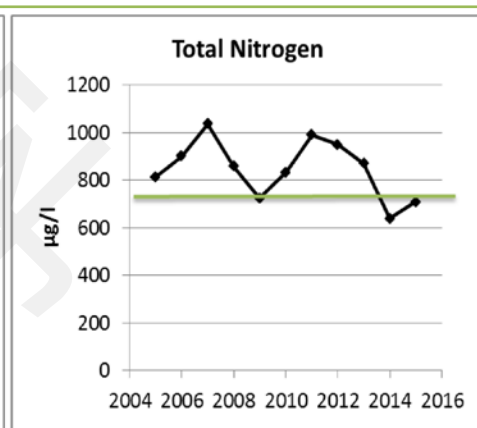
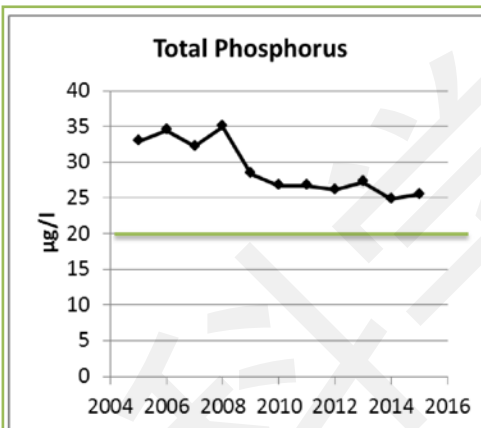
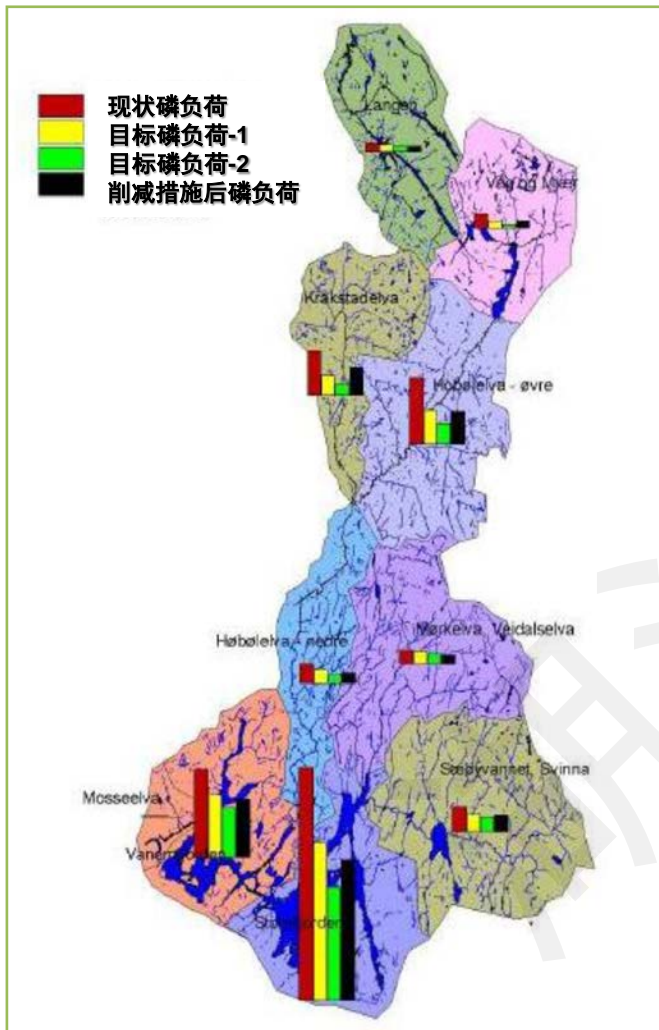


土地利用管理



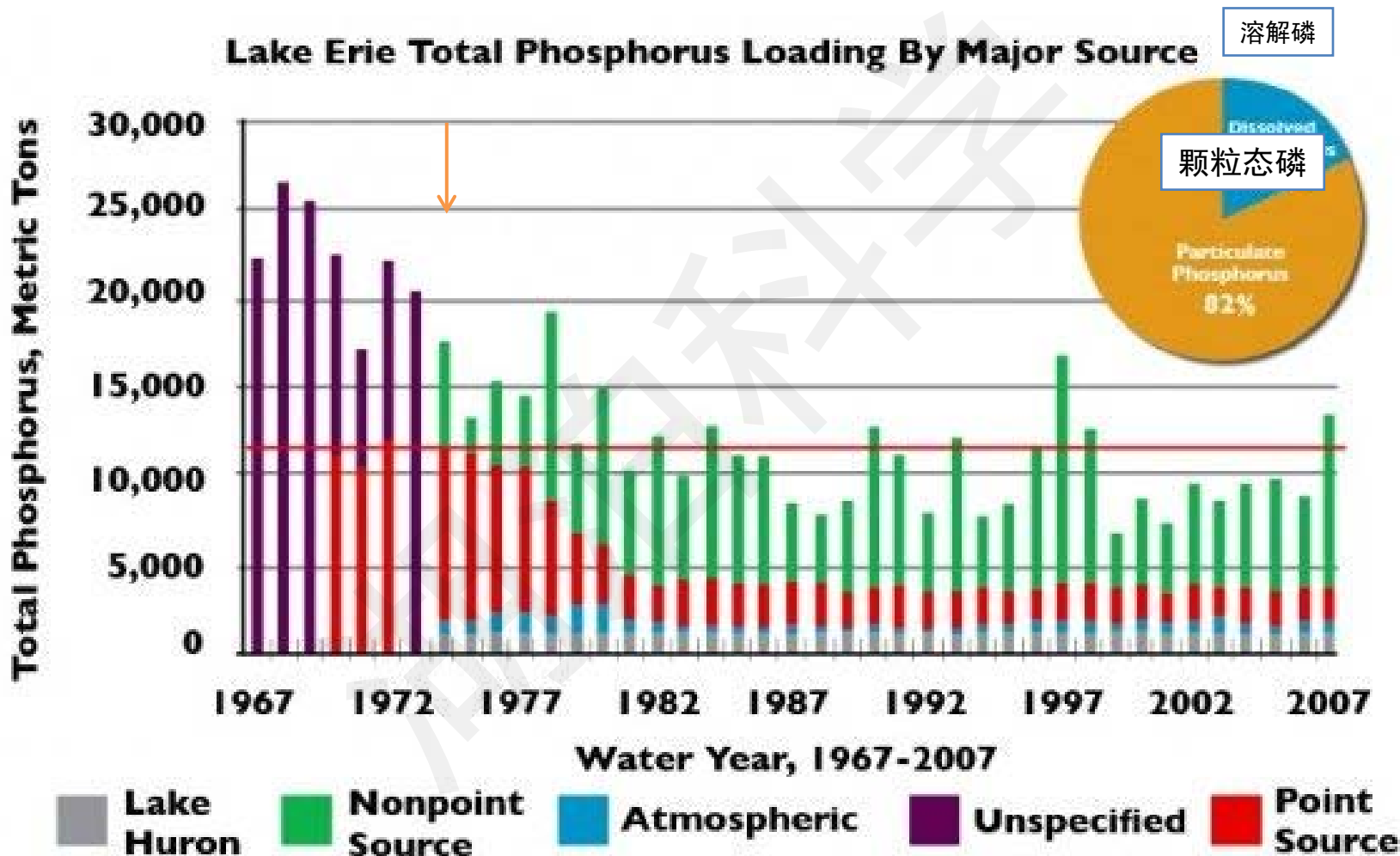
水产养殖管理

挪威Vansjø湖小流域RBM中根据生态状态目标值(EQR=良好)的营养盐负荷削减计划和12年趋势



水质目标：生态状态达到GM界限的水质要求(图中的绿色线条对应辨识模型预测得到的参考点及其**营养盐基线**)

通常，湖泊营养盐控制起始于点源控制，时间长度在10年左右。其次是面源和肥料控制，需要20年时间。再其次是溢流污水、径流雨水和大气沉降控制，需要更长时间。下图是美国ERIE湖40年流域营养盐控制中的点、面源削减分担。其中点源控制效果在1982年就已经达到极限，非点源负荷与降雨量相关，是最难以削减的污染源。总量削减在1987年达到60%以上，用时20年。



主要结论并欢迎批判(Critical Opinions)

- 太湖等富营养化湖泊中的氮通量基本平衡，但是是在高位运行；
- 富营养化湖泊的磷处于持续蓄积状态，藻华发生潜势越来越大；
- 藻华爆发期间的营养盐通量迅速转为内源控制，释放量急剧增加；
- 现阶段比较现实的降低输入量方式主要是控制农业面源和城市/农村地区的地表径流输出(暂无可靠通量数据)；
- 推荐采用城区最佳管理实践(urban-BMPs)和面源最佳管理实践(rural-BMPs)作为主流减排措施。

参考信息：2015年环太湖污水排放总量5.3亿吨计算，如果污水直接入湖的磷排放量总量会高达1670吨(TP=3.16 mg/L)，而实施最严格的污水减排措施后下降到95.4吨(TP=0.18 mg/L)。进一步的污水厂减量意义不大，应重点关注面源过程。

注：由于国标总磷测定前有静置沉淀处理，而磷主要以颗粒态形式迁移，因此本报告中基于环境部门数据估计的磷通量一个严重低估的数据。

关于污水的资料主要来自：Yan Sun et la. Journal of Cleaner Production, 2016和环太湖204个污水厂调查报告。