

太湖梅梁湾上空颗粒态磷浓度 2003 年春季的变化*

罗 军¹, 王晓蓉^{1**}, 杨 翊², 郁建珍², 杨龙元³, 秦伯强³

(1: 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210093)

(2: 香港科技大学化学系, 香港九龙清水湾)

(3: 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

摘 要: 太湖水体氮磷营养盐的研究比较多, 但对大气营养物质的输入研究方面仍鲜有报道. 通过定期采集太湖梅梁湾地区上空颗粒物, 测定颗粒中各种形态磷(可溶性无机磷、有机磷、难溶性磷)浓度, 探讨大气磷输入对梅梁湾水质的磷的贡献. 结果表明 2003 年春季梅梁湾上空平均颗粒态磷浓度分别为 $0.157 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 其中水溶性无机磷的含量在 15.6%–51.0%. 最后估算了春季大气总磷输入量, 春季两次采样周期中大气磷沉降通量相差不大. 进一步估算了大气总磷的沉降通量最大为 $0.57 \text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ ($6.84 \text{t}/\text{a}$), 显示大气沉降对太湖水体的影响.

关键词: 磷; 富营养化; 太湖; 大气沉降; 梅梁湾

Concentrations of Aerosol Phosphorus in Spring, 2003 above Meiliang Bay, Lake Taihu

LUO Jun¹, WANG Xiaorong¹, YANG Hong², YU Jianzhen², YANG Longyuan³ & QIN Boqiang³

(1: State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093, P. R. China)

(2: Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, P. R. China)

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

Abstract: Lake Taihu is one of the five largest freshwater lakes and also one of the most-studied and better-understood water bodies in China. There have been many studies on nutrient distribution and concentrations in the water body; however, the amount and chemical forms of nutrients input from the atmosphere to Meiliang Bay are largely unknown. To fully understand and assess the impact of atmospheric P on water quality of Meiliang Bay, we have quantified the atmospheric input of P by measuring its concentrations in aerosols during spring of 2003. Aerosol samples were collected at eastern part of the lake for determination of phosphorus concentrations in the atmospheric aerosols. The aerosol P was speciated into soluble inorganic phosphorus, insoluble inorganic phosphorus, and organic phosphorus. The average concentrations of the total aerosol P in spring are $0.157 \mu\text{g}/\text{m}^3$. And about 15.6%–51.0% of atmospheric phosphorus is soluble inorganic phosphorus. Through estimating the flux of aerosol phosphorus to Meiliang Bay, we found that dry deposition of P has an important impact on the water quality of Meiliang Bay.

Keywords: phosphorus; eutrophication; Lake Taihu, aerosol, atmosphere; Meiliang Bay

梅梁湾是我国五大淡水湖之一的太湖北端的一较大水湾, 水域面积 120km^2 , 处于东南季风气候区. 在过去的二十年里, 梅梁湾水体逐渐富营养化, 在过去十年间几乎每年都有水华暴发^[1–3].

目前有关太湖水体氮磷营养盐的来源研究比较多, 普遍认为河流径流的和地表径流的输入以及沉积物的释放是太湖营养盐主要来源, 实际上大气也可能成为太湖水体营养物质的一个日益重要的来源. 例如, Paerl 和 Whitall^[4]对北美和西欧近海水体的研究表明大约有 20%–40% 的输入到海水的氮来自于大气; Duce^[5]的研究也表明某河水中新输入的磷大约有 10% 来源于大气. 然而关于大气干沉降对太湖水体营养盐

* 国家自然科学基金项目(40110734)和教育部科学技术项目(03079)联合资助. 2004–02–18 收稿, 2004–04–26 收修改稿. 罗军, 男, 1978 年生, 硕士研究生.

** 通讯联系人: 王晓蓉; E-mail: ekxr@nju.edu.cn.

贡献的研究则鲜有报道. 本文拟通过采集梅梁湾地区上空大气颗粒物样品, 测定颗粒物中总磷及 3 种磷形态的含量, 并估算梅梁湾地区颗粒物磷对水体营养负荷的贡献.

1 材料与方法

1.1 采样点设置

本试验采样点设置于中国科学院太湖湖泊生态系统研究站(简称太湖站)气象实验场(31.40°N, 120.22°E), 该场紧靠梅梁湾岸边, 其周围 50km 内没有诸如化工厂和造纸厂之类的高污染企业, 北部 1.5km 处有一个无污染企业的居民区, 人口约 800 人. 根据美国国家环保局大气采样纲要(US EPA Compendium Method IO-4.2)的规定, 此采样点的选择具有合理性.

1.2 样品采集

分别采用 Andersen 高流量 TSP 采样器来采集样品, 滤膜为 Pall Gelman 的石英滤膜(8×10 英寸), 流速大约为 700L/min, 每次采样时间为 24h, 采样年份为 2003 年, 具体采样频次分别是 1[#](2月27日), 2[#](3月3日), 3[#](3月7日), 4[#](3月11日), 5[#](3月15日), 6[#](3月19日), 7[#](3月23日), 8[#](4月14日), 9[#](4月18日), 10[#](4月22日), 11[#](4月26日), 12[#](4月30日), 13[#](5月4日). 其中 1[#]–8[#]为早春样品, 9[#]–13[#]为晚春样品. 雨水样品由太湖站按照国家标准(GB13580.2-92)负责采集.

1.3 样品分析

1.3.1 可溶性无机磷(SIP) 取一定大小的圆形样品(直径为 2.24 cm)置于聚乙烯的带封口的塑料瓶中, 并加入 10 ml 去离子水, 用超声波促溶 3h. 然后用分光光度法测定可溶性无机磷含量^[4], 本实验加标回收率为 97%–105%.

1.3.2 总磷(TP) 本文总磷的测定利用两种方法进行测定, 第一种方法参照 Murphy 和 Riley, Graham 等人, Migon 等人的研究^[6-8]. 取一定大小的样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5 ml 的 65% HNO₃(优级纯), 置于电热板 60℃下加热 4 h, 升温至 150℃连续加热 4h, 此时坩埚只剩下黑色的残余, 然后打开坩埚盖让酸挥发尽. 再加入 2 ml 65% 的 HNO₃(优级纯)和 3 ml 40% 的 HF(优级纯), 在 60℃下再加热 4 h 后, 在 150℃下连续加热 4h, 最后剩下白色的粉末状物质, 用 10 ml 的 1 mol/L HCl 溶解, 再由分光光度法测定磷浓度. 此法的准确性已由加拿大国家研究委员会(National Research Council, Canada)提供确认材料(MESS-1 and BCSS-2 sediment samples). 本实验加标回收率为 96%–103%. 此法所测总磷用 TP_{HNO₃} 标记.

第二种总磷测定法为过硫酸钾法(所测总磷用 TP_{persulfate} 标记), 取一定量的滤膜于 20 ml 比色管中, 加入 8 ml 10% 过硫酸钾溶液并定容至 10 ml, 置于灭菌锅中在 120℃温度下保持 30 min, 取出定容至 20 ml, 再由分光光度法测定磷浓度.

1.3.3 有机磷的测定(OP) 根据 Chen 和 Duce 等^[9]人的研究大气中有机磷最初是由生物的活动产生的. 但因为目前没有合适的方法直接测定有机磷, 本论文中有机磷是由总磷(TP_{persulfate})减去总无机磷所得^[9], 即 $OP = TP_{persulfate} - SIP$.

1.3.4 难溶性磷(RP) 把由消解法所得的总磷(TP_{HNO₃})和过硫酸钾法所得的总磷(TP_{persulfate})之差称为难溶性磷(RP), 即 $RP = TP_{HNO_3} - TP_{persulfate}$. 因为我们所使用的方法并不能使得样品中某些成分的磷溶解出来, 所以我们采用难溶性磷这个概念.

1.3.5 元素碳(EC) EC 由气溶胶碳分析仪(美国 Sunset 公司)对样品滤膜直接进行测定.

1.3.6 大气样品中钙离子的测定 取一定大小的圆形样品(直径为 2.24cm)置于聚乙烯的带封口的塑料瓶中, 并加入 10ml 去离子水, 用超声波促溶 3h. 然后用采用 Dionex[®]公司的 DX-300 离子色谱对钙离子进行测定.

1.3.7 雨水总磷 雨水中总磷的测定参照中华人民共和国水质标准中总磷的测定方法(GB11893-89)进行测量.

2 结果与讨论

2.1 两种测总磷方法比较

根据文献, 目前应用比较多的测总磷的方法为消解法和过硫酸钾法. 这也是本文采用的两种方法. 从

图 1 中可以看出这两种方法的相关性比较好,消解法所测总磷值大于过硫酸钾法所测总磷值. Newman^[10]指出消解法由于氢氟酸破坏晶格,把晶格中的磷释放出来,而过硫酸钾法则不会测出这部分磷,因而 TP_{HNO₃} 值稍高,而且这部分磷不会为生物吸收.

2.2 梅梁湾上空颗粒态磷浓度

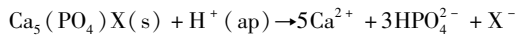
1 - 7 分别代表 2003 年早春的七次采样,8 - 13 分别代表 2003 晚春采样.

从图 2 和表 1 中可以看出大气颗粒磷中水溶性无机磷占总颗粒磷的 15.6% - 51.0%,这与实际情况比较符合. 因为大气中磷主要来自垃圾焚烧,发电厂等产生的废气,而这些废气中的磷经过高温后转变为无机磷. 其中水溶性无机磷直接为太湖水体中的藻类提供可直接利用的营养源,其它形态的磷亦可能转化为藻类的繁殖所需的营养元素.

从目前已发表的其它地区有关大气总磷浓度的报道,例如,西地中海地区和纽约城颗粒态总磷浓度,可以发现梅梁湾地区的总磷比前两个地区要高(表 2). 之所以存在这种现象,可能是因为太湖梅梁湾地区是中国工业比较发达的地区,空气污染比较严重.

为了探清太湖地区气溶胶态磷的主要来源,对水溶性磷(SIP)与元素碳(EC),和溶解性钙(Ca²⁺)进行相关分析(图 3). EC 来源于含碳燃料(煤炭,石油等)的燃烧,从图 3 可看出 SIP 与 EC 有很好的相关性,说明 SIP 来源于燃料的燃烧. 同时从图 3 还看出,SIP 与 Ca²⁺的相关性也很好,众所周知,Ca²⁺存在于粗颗粒上,这说明 SIP 又与气溶胶中的酸分解过程有关.

调查发现在采样点南边约 25 km 处有一个燃煤火力发电厂. 根据文献资料^[10],煤炭中的磷主要以磷灰石和一些复杂态磷存在. 在燃烧时磷不会以磷蒸气形态挥发而损失,而随着飞尘的排放而损失^[10]. 当飞尘排放到大气中时,由于它的比表面积比较大,故在空气中,气溶胶体系里有着强烈的化学反应^[11]. 通过化学反应,气溶胶里含有强酸如硫酸,硝酸等,在这些强酸的存在下气溶胶中的 P-Ca 结构被离解,形成了可溶性磷(SIP)和可溶性钙(Ca²⁺). 反应过程可用下列反应式表示:



上式中 Ca₅(PO₄)₃X(s)为磷灰石, X 代表 F⁻, Cl⁻, 或者 OH⁻, H⁺来自于大气中的强酸如硫酸,硝酸等.

这些反应加速了气溶胶的长大^[2,13]. 实际上半数以上的气溶胶的粒径大于 20μm,因此一些飞尘会降落在排放源周围^[4,15]. Newman^[10]指出煤炭中的磷在燃烧时不会气化而损失,而会附载于飞尘中排往大气中. 离太湖站大约 25 km 处有一个发电厂,这说明此发电厂对太湖站及梅梁湾地区有影响,也是可以解释所测磷浓度偏高的原因.

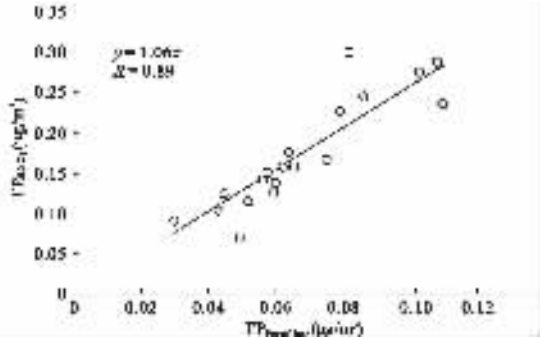


图 1 两种总磷的测定方法的比较

Fig. 1 Comparison of two methods to determine the total phosphorus

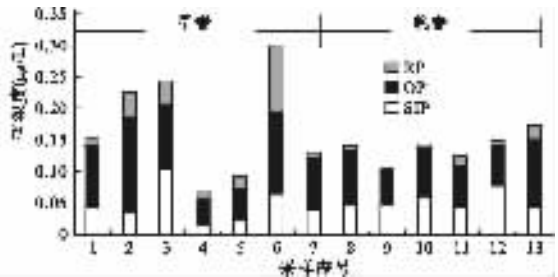


图 2 梅梁湾大气中各种形态磷浓度

Fig. 2 The concentrations of various species of phosphorus in atmosphere above Meiliang Bay

表1 各形态的磷所占百分比

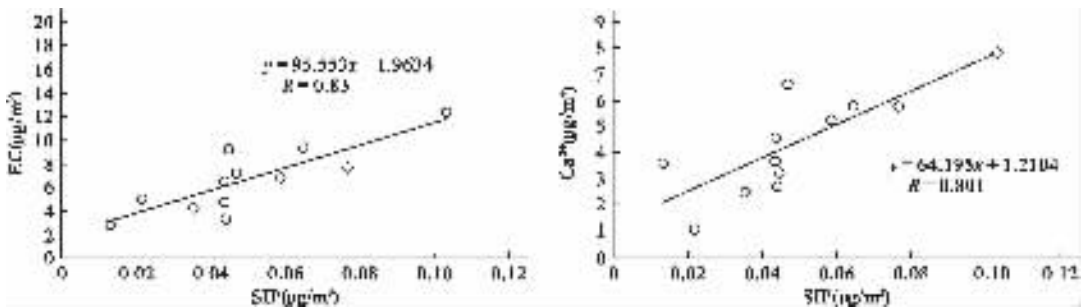
Tab. 1 Percentages of various species of aerosol phosphorus

	序号	月/日	采样时间 (h)	百分比(%)			TP _{HNO₃} (μg/m ³)
				SIP	OP	RP	
早 春	1	2/27	24	28.3	61.4	10.3	0.158
	2	3/03	24	15.6	68.9	15.5	0.227
	3	3/07	24	42.1	43.4	14.5	0.245
	4	3/11	24	19.1	60.8	20.1	0.069
	5	3/15	24	23.8	55.5	20.7	0.091
	6	3/19	24	21.5	44.4	34.1	0.300
	7	3/23	24	30.7	63.0	6.30	0.127
晚 春	8	4/14	24	33.8	61.3	4.9	0.138
	9	4/18	24	42.1	52.1	5.8	0.104
	10	4/22	24	41.3	54.6	4.1	0.142
	11	4/26	24	35.0	51.8	13.3	0.124
	12	4/30	24	51.0	41.7	7.3	0.150
	13	5/04	24	24.7	63.2	12.1	0.176
平均				31.5	55.6	13.0	0.158
标准偏差				10.6	8.6	8.4	0.065

表2 梅梁湾与西地中海, 纽约地区大气中总磷量的比较

Tab. 2 Comparison of aerosol total phosphorus over Meiliang Bay, Western Mediterranean and New York.

	TP (μg/m ³)	来源
梅梁湾	0.157	本文结果(TP _{HNO₃})
西地中海	0.051	Migon et al. ^[6]
纽约地区	0.1 - 0.13	Graham and Duce ^[7]

图3 大气样品中元素碳(EC)含量和钙离子(Ca²⁺)跟可溶性磷(SIP)浓度的线性相关Fig. 3 The plots of SIP vs. EC and Ca²⁺ concentration

2.3 气溶胶态磷的输入量

本文利用干沉降量的计算公式 $F = C \times V$, 其中 F 为干沉降的输入量 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, C 为空气中被测元素的含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), V 为沉降速度 (cm/s). 计算气溶胶态磷的输入量. 虽然沉降速度是个多元函数, 它是受多种因素的影响^[8-20]. 由于本文样品采用 TSP 大流量采样器, 样品中含有各种粒径的颗粒物, 因此若采用一个数值范围来进行估计可能更较接近实际情况. 本文假设 V 值的范围在 $0.1 - 0.5 \text{ cm}/\text{s}$ 之间, 对于粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒物沉降速度采用 $0.1 \text{ cm}/\text{s}$, 对于粒径大于 $1 \mu\text{m}$ 的采用 $0.5 \text{ cm}/\text{s}$ ^[8]. 这样就得出每次采样日的磷的干沉降量, 估算结果列于表 3.

从表 3 可看出,早春梅梁湾地区气溶胶态总磷的输入流量在 $15 - 75 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之间,晚春的输入流量 $12 - 60 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之间. 根据此沉降通量计算以及梅梁湾的水表面积为 120 km^2 ,梅梁湾地区春季干沉降大约为 $14 - 68 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (即为 $1.6 - 8.1 \text{ kg/d}$). 据此估算干沉降中每年磷的干沉降为 $0.04 - 0.24 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$.

本实验在采样同时还采集了降水,从 2002 年 8 月至 2003 年 7 月,共采集了 56 份雨水样品. 这些样品的总磷 TP 平均浓度为 $0.082 \pm 0.058 \text{ Pmg/L}$. 湿沉降的年通量为 $0.33 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$. 由于大气沉降包括干沉降和湿沉降,故大气总磷的沉降通量最大为 $0.57 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (6.84 t/a). 该结果与文献[21]所给出的梅梁湾每年的总磷输入量 286.42 t 相比还很小. 但根据国家有关部门提出“关停并转迁”的工业治理原则,要求该湖区总磷排放量低于 78 t/a ,甚至更低,而目前太湖地区主要强调的是废水,和固体废弃物的污染控制,大气污染源又是人们很少关注的一个环节,所以要达到国家要求,必须重视这部分大气输入这个重要来源. 所以可以说大气磷输入对太湖水体质量存在潜在影响.

另一方面可以看出,早春的输入量比晚春多一些,但不是很明显,可以看出在春季两次采样周期中总磷浓度没有明显差别.

表 3 太湖梅梁湾气溶胶磷干沉降通量计算

Tab. 3. Estimation of dry deposition flux of aerosol phosphorus into Meiliang Bay, Lake Taihu

	TP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		干沉降通量 ($\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)
	平均值	标准偏差	
早春	0.173	0.086	15 - 75
晚春	0.139	0.024	12 - 60
整个春季	0.157	0.065	14 - 68

3 结论

在太湖梅梁湾地区大气颗粒态磷的各种形态中,水溶性无机磷占总磷的 $15.6\% - 51.0\%$,该形态磷可为太湖梅梁湾水体中的藻类提供可直接利用的营养源. 其它各种形态磷的输入亦可转化为藻类繁殖所需的营养元素. 春季两次采样周期中大气磷沉降通量相差不大,年干沉降通量估算值为 $0.04 - 0.24 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,湿沉降为 $0.33 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,故大气总磷的沉降通量最大为 $0.57 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (6.84 t/a). 通过对总磷的输入流量的估算,发现大气磷的沉降相对于其它方式输入湖体磷的量还是比较小,但对于湖体水质存在潜在影响. 梅梁湾地区大气磷浓度比地中海以及纽约地区高出很多,应该对梅梁湾地区的大气磷污染有足够重视,特别是燃煤型的污染源,才能有利于控制湖体水质的恶化.

4 参考文献

- [1] 范成新, 陈宇炜. 夏季盛行风对太湖北部藻类水化分布的影响. *上海环境科学*, 1998, **17**(8): 4 - 6.
- [2] 秦伯强. 太湖水环境面临的主要问题. 研究动态与初步进展. *湖泊科学*, 1998, **10**(4): 1 - 9.
- [3] 蔡启铭. 太湖环境生态研究. 北京: 气象出版社, 1998: 19 - 29.
- [4] Paerl H W, Whitall D R. Anthropogenically-derived Atmospheric Nitrogen Deposition. Marine Eutrophication and Harmful Algal Bloom Expansion; Is there a Link? *Ambio*, 1999, **28**: 307 - 311.
- [5] Duce R A. The Impact of Atmospheric Nitrogen, Phosphorus, And Iron Species on Marine Biological Productivity, In: Buat-Menard P, ed. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. D. Reidel, Norwell, MASS, 1986: 497-529.
- [6] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1962, **27**: 31 - 36.
- [7] Graham W F, Piotrowicz S R, Duce R A. The sea as a source of atmospheric phosphorus. *Marine Chemistry*, 1979, **7**: 325 - 342.
- [8] Migon C, Sandroni V, Bethoux J P. Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions. *Marine Environmental Research*, 2001, **52**: 413 - 426.

- [9] Chen L, Duce R A. The sources of sulfate vanadium and mineral matter in aerosol particles over Bermuda. *Atmospheric Environment*, 1983, **17**: 2055 – 2064.
- [10] Newman E I. Phosphorus input to terrestrial ecosystems. *The Journal of Ecology*, 1995, **83**(4): 713 – 726.
- [11] 王晓蓉著. 环境化学. 南京: 南京大学出版社, 1993.
- [12] Markaki Z, and Oikonomou K. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnol & Oceanogr*, 2003, **48**(4): 1557 – 1568.
- [13] Spokes L J, Yeatman S G, Corneli S E *et al.* Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean: The importance of south – easterly flow. *Tellus*, 2000, **52B**: 37 – 49.
- [14] Aitken R L, Campbell D J & Bell L C. Properties of Australian fly ashes relevant to their agronomic utilization. *Australian Journal of Soil Research*, 1984, **22**: 443 – 453.
- [15] Alderliesten P T, H A van der Slot, & Plomp A. Relation between pulverized coal particle size distribution and fly ash quality as a function of coal characteristics and installation performance. paper presented at Proceedings of the 1987 International Conference on Coal Science, 1987.
- [16] Migon C, Sandroni V, B thoux J P. Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean during the oligotrophic season. *Marine Environmental Research*, 2001, **52**(5): 413 – 426.
- [17] Graham W F, Duce R A. Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, **43**: 1195 – 1208.
- [18] Duce R A, Liss P S, Merrill J T *et al.* The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, **5**: 193 – 259.
- [19] Dulac F, Buat – Menard P, Ezat U *et al.* Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean Sea; uncertainties in modeling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus*, 1989, **41B**: 362 – 378.
- [20] Migon C, Morelli J, Nicolas E *et al.* Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *The Science of the Total Environment*, 1991, **105**: 135 – 148.
- [21] 刘元波, 陈伟民, 范成新等. 太湖梅梁湾藻类生态模拟与蓝藻水华治理对策分析. 湖泊科学, 1998, **10**(4): 53 – 59.