

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2018.0103

李振涵 张文强 雷沛 等. 2018. 巢湖西部河口区沉积物氮磷分布特征与原位扩散通量估算[J]. 环境科学学报, 38(8): 2974-2982

Li Z H, Zhang W Q, Lei P, et al. 2018. Distribution of nitrogen and phosphorus in sediments and estimation of the diffusion fluxes at river mouths of Western Chaohu Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 38(8): 2974-2982

巢湖西部河口区沉积物氮磷分布特征与原位扩散通量估算

李振涵^{1,2}, 张文强¹, 雷沛^{1,2}, 单保庆^{1,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2017-12-28

修回日期: 2018-02-27

录用日期: 2018-02-27

摘要: 选取巢湖西部重污染入湖河口区, 研究表层沉积物氮磷污染特征, 并运用 Fick 定律估算沉积物-水界面氮磷原位扩散通量. 结果表明: 南淝河、派河、十五里河河口表层沉积物总氮平均含量达到 2208.17 mg·kg⁻¹, 氮形态以有机氮为主, 占比达到 90% 以上. 表层沉积物总磷平均含量为 704.59 mg·kg⁻¹, 其中铁铝结合磷、活性有机磷和钙镁结合磷分别占比 27%、28% 和 18%. 河口区水体氨氮浓度从上覆水到孔隙水中总体呈上升趋势, 沉积物表层(0~5 cm)孔隙水中氨氮平均浓度为 25.42 mg·L⁻¹, 是上覆水中的 7 倍. 沉积物孔隙水中硝氮与正磷酸盐浓度在垂向上随深度的增加呈先上升后降低的趋势, 在沉积物-水界面附近达到浓度最高值. 3 个河口沉积物孔隙水中氮磷营养盐均向上覆水扩散, 其中氨氮扩散通量分别为 25.87、74.85 与 18.08 mg·m⁻²·d⁻¹. 硝氮与正磷酸盐扩散通量较低, 范围分别在 1.38~2.78 和 0.011~0.024 mg·m⁻²·d⁻¹ 之间. 总体上看, 巢湖西部河流入湖河口区表层沉积物氮污染严重, 且存在较高的氮磷营养盐释放风险, 应是巢湖富营养化控制过程中重点关注的区域.

关键词: 巢湖; 河口; 沉积物; 营养盐; 扩散通量

文章编号: 0253-2468(2018)08-2974-09

中图分类号: X522

文献标识码: A

Distribution of nitrogen and phosphorus in sediments and estimation of the diffusion fluxes at river mouths of Western Chaohu Lake

LI Zhenhan^{1,2}, ZHANG Wenqiang¹, LEI Pei^{1,2}, SHAN Baoqing^{1,*}

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 28 December 2017;

received in revised form 27 February 2018;

accepted 27 February 2018

Abstract: River mouths of western Chaohu Lake were selected to study the characteristics of nitrogen and phosphorus pollution in the surface sediments, meanwhile the diffusion flux at the sediment-water interface was estimated by using Fick's law. The results show that the average concentration of total nitrogen in surface sediments of Nanfei River, Shiwuli River and Paihe River mouths was 2208.17 mg·kg⁻¹, and the organic nitrogen was the major form of nitrogenous substances, accounting for more than 90% of TN. The average concentration of TP in surface sediments was 704.59 mg·kg⁻¹, among which NaOH-Pi, NaOH-Po and Ca-P account for 27%, 28% and 18% of TP, respectively. The concentration of ammonia in water shows an uptrend with the increasing depth at river mouths, and the average concentration of ammonia in the pore water was 25.42 mg·L⁻¹, which is seven times higher than that in the overlying water. Vertically, the content of nitrate nitrogen and orthophosphate in the pore water tends to increase until reaching to the maximum near the sediment-water interface and then decrease. The nitrogen and phosphorus in all the sediments at three river mouths release from pore water to overlying water, and the ammonia fluxes were 25.87, 74.85 and 18.08 mg·m⁻²·d⁻¹, respectively. The fluxes of nitrate nitrogen and orthophosphate were lower, ranging from 1.38 to 2.78 and 0.011 to 0.024 mg·m⁻²·d⁻¹, respectively. Overall, the results in this paper indicate a serious pollution status of nitrogen and a high risk of nutrients release in surface sediments at river mouths, which should pay more attention in eutrophication control of Chaohu Lake.

Keywords: Chaohu Lake; river mouths; sediments; nutrients; diffusion fluxes

基金项目: 中国科学院重点部署项目(No.ZDRW-ZS-2017-3)

Supported by the Key Deployment Project of Chinese Academy of Sciences (No.ZDRW-ZS-2017-3)

作者简介: 李振涵(1992—) 男, E-mail: zhli_st@rcees.ac.cn; * 责任作者 E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

Biography: LI Zhenhan(1992—), male, E-mail: zhli_st@rcees.ac.cn; * Corresponding author E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

1 引言(Introduction)

巢湖是我国东部地区重度富营养化湖泊,其西部湖区水体富营养化程度尤为严重.近年来,国内学者针对巢湖流域水污染过程、湖泊富营养化机制及内外源污染控制等方面开展了多项研究,其中,内源释放问题颇受关注.一般而言,相对于深水湖泊,巢湖等浅水型湖泊沉积物更易受到水体扰动的影响,沉积物与上覆水之间的物质交换更加频繁,营养盐释放风险更高(Søndergaard *et al.*, 2003).已有研究结果均提出巢湖沉积物存在较高的营养盐释放风险,如姜霞等(2009)对巢湖进行了调查,估算其西部湖区沉积物氮释放通量在 $13.06 \sim 32.94 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 约为东部湖区的 2 倍;刘成等(2014)在巢湖西北部湾区测算的氮释放通量高达 $128.24 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,磷通量在 $0.07 \sim 13.00 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间.上述研究主要关注巢湖开阔湖区的营养盐释放情况,但对于水体藻华现象严重且沉积物环境更易受扰动的入湖河口区尚无类似研究.

河流入湖河口因其特殊的地理位置及多变的水流条件,往往成为湖泊富营养化控制的重点区域.河口区承接上游城镇来水,氮、磷营养盐随水流汇入河口发生沉降、累积,同时河口区水较浅,容易受到风浪的扰动和人为活动的干扰,沉积物悬浮扩散与营养盐释放容易发生且过程比较复杂(Nedwell *et al.*, 1999; 许志波等, 2011).相较于开阔湖区较为平稳的水流环境,巢湖入湖河口区因通航、围隔设施建设及河道疏浚等干扰较大,沉积物环境极不稳定,内源污染释放风险不可忽视,引起了广泛的关注(Chen *et al.*, 2012; 闫兴成等, 2016).此外,河口区具有水流条件多变、沉积物易累积和内源环境高干扰的特点,有关动力过程影响下扩散边界层和沉积物-水界面扩散通量变化的研究同样是国内外学术界持续关注的热点(汪嘉宁等, 2012; Jian *et al.*, 2016; 张文慧等, 2017).在一定程度上,河口区营养盐释放过程对水污染控制工程的开展十分关键.综上所述,无论是针对巢湖富营养化过程认识的加深,或是对于河口区内源污染的有效治理,研究巢湖入湖河口区沉积物营养盐分布与释放特征都是有必要的.有鉴于此,本研究选取南淝河、派河、十五里河入湖河口作为研究区域,分析其表层沉积物中氮磷原位分布特征及上覆水与孔隙水中营养盐垂向变化趋势,并利用一维孔隙水扩散模型估算巢湖

西部河口区氮磷扩散通量,探明沉积物对上覆水体富营养化污染的贡献,扩展对河口区内源释放过程的认识,以期为巢湖河口区水体富营养化治理提供参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 研究区域概述

巢湖入湖河流众多,有丰乐-杭埠河、南淝-店埠河、派河、炯炆河、白石山河、柘皋河等,其中汇入西部湖区的南淝河、派河与十五里河主要流经合肥市主城区,承接了大量的城市生活污水与工业生产废水,是巢湖主要的营养物质来源(王书航等, 2011; 刘妹等, 2012).水质监测资料表明,南淝河水体污染主要以总氮、总磷和氨氮为主,沉积物中有机质含量较高(纪岚等, 2006; 张彦辉等, 2016).派河流经工业区,沿河排污口较多,干流水质总体为劣 V 类,水体主要超标污染物为氨氮、总磷、化学需氧量(张广萍等, 2014).十五里河水量来源中污水厂尾水占比达一半以上(刘路等, 2007; 李如忠等, 2010),主要污染因子为氨氮与总磷.本方案选取上述 3 条河流入湖河口作为研究区域进行样品采集,考虑到 3 条河流入湖河口较窄,河口区面积较小,以河口岸线为基准,将采样点布设于向上游延伸 100 m、向湖区方向延伸 200 m 范围的区域内.

2.2 样品采集与前处理

2016 年 9 月上旬对南淝河、派河、十五里河河口区进行实地调查,采用手持式 GPS 定位仪导航,使用自重力柱状采泥器(Corer 60, Uwitec, Austria)采集沉积物样品.分别于河口向上游方向延伸的河流末端处与河口向湖区方向延伸的水面处设置 2 个采样点,采样点位置间隔不小于 100 m,在每个采样点处采集 3 根沉积柱.沉积柱采集后静置 24 h 以消除采样和移动过程中的干扰.其中一根沉积柱弃去上覆水与深层沉积物,仅取 0~5 cm 深度的沉积物样品置于聚乙烯袋中保存,用于分析氮磷含量与形态.剩余两根沉积柱在稳定后,用虹吸管移取上覆水并转移至聚乙烯塑料小瓶中保存,随后用采样器配带的切割装置将沉积柱按照 0~10 cm 范围每层 1 cm、10 cm 以下范围按每层 2 cm 进行分层,直至分割完毕.其中南淝河与派河的沉积柱分层深度为 20 cm,派河河口由于沉积物淤积较浅,沉积柱分层深度为 16 cm.考虑到分层沉积物样品中孔隙水量较少,为满足测定多项化学指标的要求,将两根沉积

柱相同深度的分层样品混合装入 50 mL 离心管中保存.所采取的表层沉积物、上覆水及分层沉积物样品

均冷冻保存并尽快运回实验室进行分析.

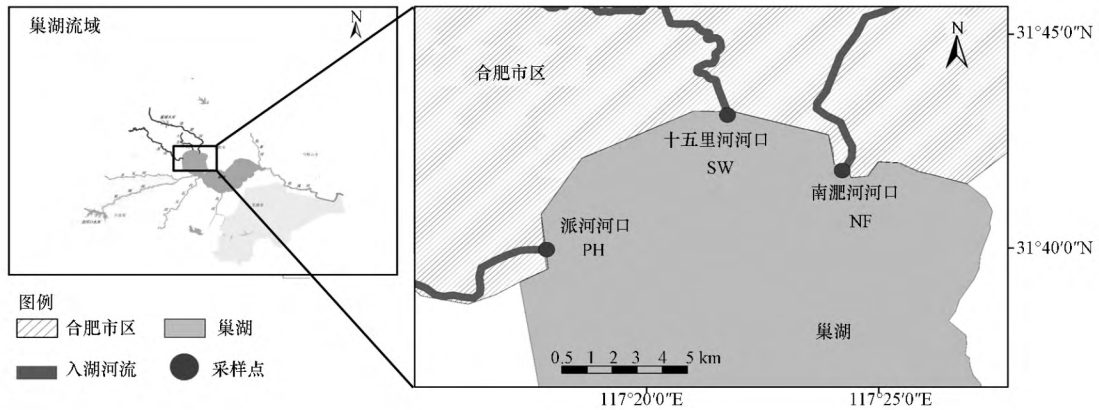


图 1 巢湖沉积物采样点位置分布示意图

Fig.1 Distribution of sediment sampling sites at Chaohu Lake

2.3 样品分析

分层沉积物样品在高速离心机 (J2-HS , Beckman) 中于 $3200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下进行 20 min 离心处理 ,上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜得到孔隙水.使用全自动化学分析仪 (Smart Chem 200 , AMS , USA) 测定上覆水和孔隙水中氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 、硝氮 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 与正磷酸盐 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 浓度.

表层沉积物样品冷冻干燥后 ,挑拣出其中砂石、贝壳及植物碎屑 ,研磨后过 100 目尼龙分样筛用于氮磷分析.其中 ,表层沉积物总氮 (TN) 与碳氮比 (C/N) 用元素分析仪测定.表层沉积物样品经 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钾溶液浸提后 ,提取液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤

膜 ,用连续流动分析仪 (SEAL , AutoAnalyzer 3 , Germany) 测定氨氮与硝氮浓度.

表层沉积物样品在微波消解仪 (CEM MARS Xpress , 6 mL , USA) 中经王水与氢氟酸 (3:1) 高温消解后 ,用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES , OPTIMA 2000DV , Perkin Elmer , USA) 测定总磷 (TP) 含量.沉积物磷形态分级参考 Hielajes 等 (1980) 提出的连续浸提法 ,将沉积物磷逐级分为易解析磷 (KCl-P) 、铁铝结合磷 (NaOH-Pi) 、活性有机磷 (NaOH-Po) 、钙镁结合磷 (Ca-P) 和惰性磷 (Res-P) ,样品测定采用全自动化学分析仪 (Smart Chem 200 , AMS , USA) ,具体步骤如图 2 所示.实验

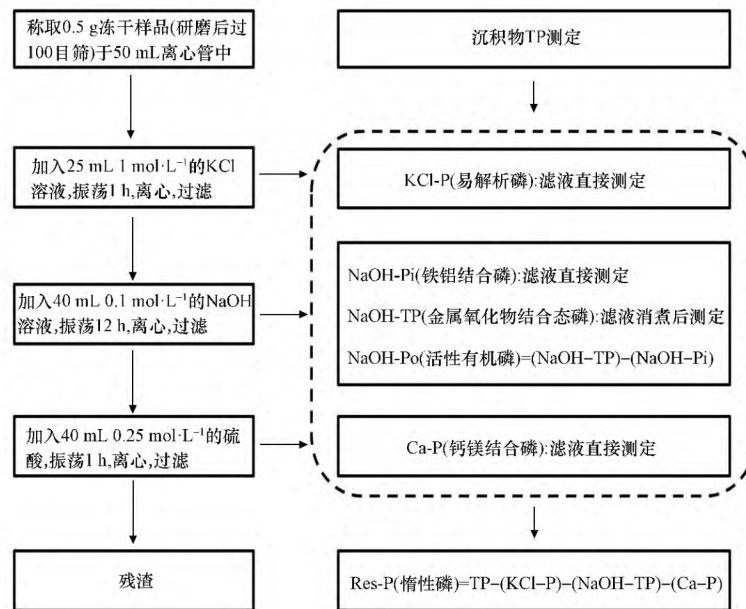


图 2 沉积物磷形态分级提取方法(参考自 Hielajes *et al.* , 1980)

Fig.2 Extraction schemes of sediment phosphorus fractions

分析过程中详细的操作方法参照《水和废水监测分析方法(第四版)》(国家环境保护总局, 2002)与《土壤农业化学分析方法》(鲁如坤, 2000). 测定过程中所用试剂均为优级纯, 所用的水均取自超纯水仪(Milli-Q Advantage A10, Millipore, USA), 各样品重复测定 3 次取平均值. 采用 Excel 2013 软件统计分析实验数据, ArcGIS 10.4 软件绘制采样点位置分布示意图, 数据图形使用 Origin 8.5 软件绘制.

2.4 孔隙水氮磷扩散通量估算模型

运用 Fick 第一定律估算氮磷扩散通量(Lavery *et al.*, 2001), 计算公式如下所示.

$$F = \varphi \times D_s \times \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

式中, F 为沉积物-水界面的物质扩散通量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); $\frac{\partial c}{\partial x}$ 为沉积物-水界面的物质浓度梯度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); D_s 为考虑了沉积物弯曲效应的实际分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 其与沉积物孔隙度之间的经验关系式(Ullman *et al.*, 1987) 为:

$$\begin{aligned} D_s &= \varphi D_0 (\varphi < 0.7) \\ D_s &= \varphi^2 D_0 (\varphi > 0.7) \end{aligned} \quad (2)$$

式中, D_0 为无限稀释溶液的理想扩散系数, 在 25 °C 时取 $D_0(\text{NH}_3\text{-N}) = 19.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_0(\text{NO}_3^-\text{-N}) = 19.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_0(\text{HPO}_4^{2-}) = 7.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

(Falcão, 1998; Krom, 1980; Warnken, 2000). φ 为沉积物孔隙度(Urban, 1997), 其计算方法为:

$$\varphi = \frac{[W_w - W_d]}{[W_w - W_d] + W_d / \rho} \quad (3)$$

式中, W_w 为沉积物鲜重(g), W_d 为沉积物干重(g), ρ 为表层沉积物平均密度与水密度的比值, 一般取 2.5(古小治等, 2010).

3 结果 (Results)

3.1 河口区表层沉积物氮磷分布

南淝河、派河、十五里河入湖河口表层沉积物总氮含量平均值分别为 2105.43、3014.80 与 1504.32 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 1), 参考美国国家环境保护局对湖泊沉积物污染状况的评价标准(U.S.EPA, 2002), 南淝河、派河河口区表层沉积物总氮含量在 2000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 达到重度污染水平, 十五里河河口区表层沉积物总氮含量在 1000 ~ 2000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 属于中度污染水平. 河口区表层沉积物中总磷含量平均值分别为 1311.64、411.30 与 390.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 南淝河河口区表层沉积物总磷含量达到 EPA 重度污染标准值(650 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 2 倍以上, 派河与十五里河河口区表层沉积物总磷含量低于 EPA 标准中产生中度污染的磷含量范围(420 ~ 650 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 处于正常水平.

表 1 表层沉积物氮磷含量分布

Table 1 Distribution of nitrogen and phosphorus concentration in surface sediment samples

河口名称	表层沉积物氮含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				表层沉积物磷含量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)					
	TN	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	C/N	TP	KCl-P	NaOH-Pi	NaOH-Po	Ca-P	Res-P
南淝河河口	2105.43	16.92	44.99	11.16	1311.64	2.10	268.93	508.07	20.59	511.95
派河河口	3014.80	135.52	145.03	9.59	411.30	1.24	128.80	98.80	102.44	80.02
十五里河河口	1504.32	25.96	5.62	8.24	390.83	34.48	122.09	86.96	116.03	31.28

河口区表层沉积物中氮形态主要以有机氮为主, 占总氮的比率达到 90% 以上. 氨氮与硝氮含量较低, 占总氮的比率均不足 5% (图 3). 其中, 南淝河河口沉积物无机氮形态主要以硝氮为主, 占总氮的 2.14%, 十五里河河口沉积物无机氮则以氨氮为主, 占总氮的 1.73%. 派河河口沉积物中氨氮与硝氮含量相当, 占总氮的比率分别为 4.49% 和 4.81%.

表层沉积物磷形态分布如图 3 所示. 南淝河河口表层沉积物中活性有机磷(NaOH-Po)、惰性磷(Res-P)与铁铝结合磷(NaOH-Pi) 3 种形态占总磷比率分别达到 39%、39% 和 21%, 钙镁结合磷(Ca-P)与易解析磷(KCl-P) 含量不足总磷的 2%. 派河河

口表层沉积物中铁铝结合磷、活性有机磷、钙镁结合磷与惰性磷分别占总磷的 31%、24%、25% 和 19%, 易解析磷占比不足 1%. 十五里河河口表层沉积物中各形态磷所占总磷比率自高至低依次为铁铝结合磷(31%)、钙镁结合磷(30%)、活性有机磷(22%)、易解析磷(9%)和惰性磷(8%).

3.2 河口区氮磷垂向分布

巢湖西部河口区氮磷垂向分布如图 4 所示, 沉积物孔隙水和上覆水中氨氮、硝氮与正磷酸盐浓度均表现出了随深度而上升的趋势, 沉积物孔隙水中营养盐浓度整体高于上覆水中营养盐浓度.

河口区沉积物孔隙水中氨氮浓度在垂直方向

上呈随深度递增的趋势.南淝河、派河与十五里河河口区沉积物上覆水中氨氮浓度较为稳定,平均值分别为 4.47、7.39 和 0.48 mg·L⁻¹,而在沉积物-水界面下 2 cm 深度内的孔隙水中则分别上升到 18.85、42.65和 7.73 mg·L⁻¹.随着深度的增加,沉积物孔隙

水中氨氮浓度同步上升,在沉积物-水界面下 10 cm 处,孔隙水中氨氮浓度分别上升至 31.85、57.99 和 13.73 mg·L⁻¹.河口沉积物孔隙水中氨氮平均浓度的大小排序为派河>南淝河>十五里河.

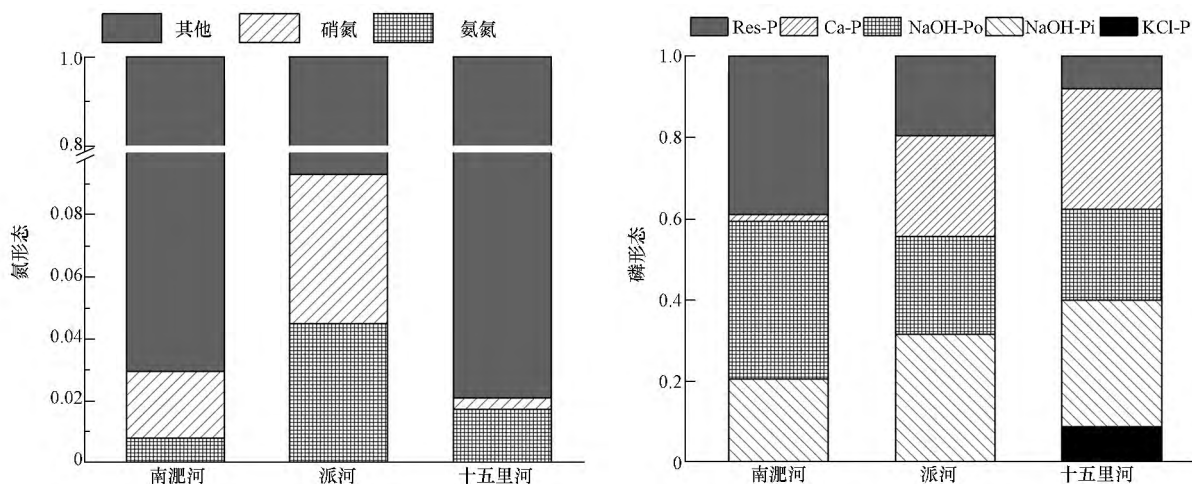
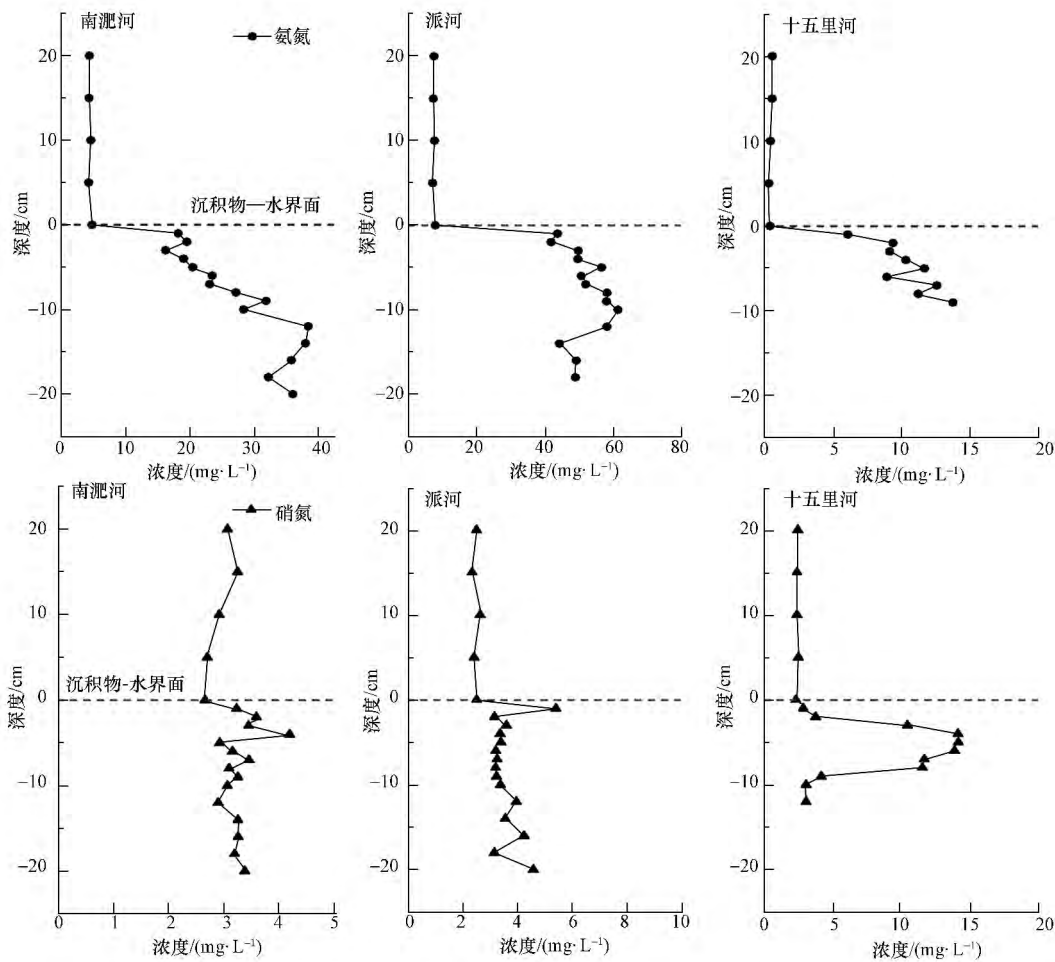


图 3 表层沉积物氮磷形态分布

Fig.3 Distribution of nitrogen and phosphorus fractions in surface sediment samples



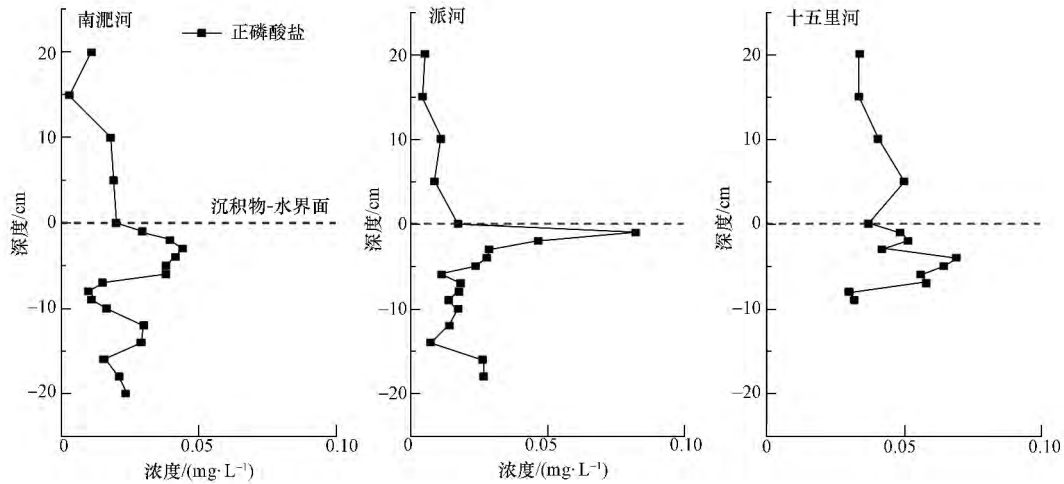


图 4 河口区沉积物上覆水与孔隙水中氮磷含量垂向分布

Fig.4 Vertical distribution of nitrogen and phosphorus concentration in sediments overlying water and pore water at river mouths

河口区沉积物孔隙水中硝氮浓度垂向分布趋势总体表现为先增大后减小。沉积物上覆水中硝氮浓度较为稳定,沉积物-水界面以下的孔隙水中硝氮浓度先呈现出升高趋势,在达到峰值后逐渐随深度增加而降低并渐趋稳定。以十五里河河口为例,其上覆水硝氮浓度平均值为 $2.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在垂直方向上未随水深的增加产生明显变化,在沉积物-水界面以下,沉积物孔隙水中硝氮浓度逐步升高,在界面下 4 cm 处达到峰值($14.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),随着深度的持续增加,孔隙水中硝氮浓度转而降低,并在界面下 10 cm 处下降至 $3.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。南淝河与派河河口区沉积物孔隙水与上覆水中的硝氮垂向分布也呈现出相近的变化规律。

河口区沉积物孔隙水中正磷酸盐垂向分布趋势与硝氮相似,总体上也呈现先增大后减小的变化特点,正磷酸盐浓度在表层孔隙水中达到峰值。以派

河河口为例,正磷酸盐浓度由浅层上覆水中的 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐渐升高至沉积物-水界面上 1 cm 处的 $0.017 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在界面下 1 cm 处的孔隙水中达到最高值 $0.082 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,之后随沉积物深度增加逐渐降低并保持稳定。南淝河与十五里河河口正磷酸盐浓度垂向变化趋势与派河类似,正磷酸盐浓度最大值分别出现在界面下 3 cm 与 4 cm 深处,但浓度变化幅度略小于派河河口。

3.3 河口区氮磷扩散通量估算

巢湖河口区氮磷营养盐均表现为由沉积物孔隙水中向上覆水中扩散(表 2),表明河口区沉积物存在营养盐释放风险。其中氨氮扩散通量最高,硝氮与正磷酸盐扩散通量相对较低。

由于河口水体流速较低,沉积物-水界面上下的物质浓度梯度引起的扩散是造成氮磷营养盐释放的主要过程。南淝河、派河与十五里河河口区沉积物-

表 2 河口区氮磷扩散通量估算

Table 2 Estimation of nitrogen and phosphorus diffusion flux at river mouths

河口名称	分析指标浓度梯度 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$D_s / (\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1})$	孔隙度	扩散通量 / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	
南淝河河口		7.37	7.749×10^{-5}	0.45	25.87
派河河口	氨氮	16.97	8.687×10^{-5}	0.51	74.85
十五里河河口		4.47	8.318×10^{-5}	0.49	18.08
南淝河河口		0.47	7.436×10^{-5}	0.45	1.57
派河河口	硝氮	0.33	8.335×10^{-5}	0.51	1.38
十五里河河口		0.72	7.982×10^{-5}	0.49	2.78
南淝河河口		0.01	2.908×10^{-5}	0.45	0.013
派河河口	正磷酸盐	0.01	3.259×10^{-5}	0.51	0.024
十五里河河口		0.01	3.121×10^{-5}	0.49	0.011

水界面物质浓度梯度存在一定的差异性(表3),其中氨氮浓度梯度最高的区域为派河河口,达 $16.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,其次为南淝河($7.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),十五里河最低,为 $4.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 硝氮浓度梯度大小排序为十五里河($0.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、南淝河($0.47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、派河($0.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). 3个河口正磷酸盐浓度梯度相差不大,均为 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

河口区氨氮扩散通量在 $18.08 \sim 74.85 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间,其中派河河口扩散通量最高,与表层沉积物氨氮含量分布情况基本一致. 硝氮与正磷酸盐同样表现为由沉积物向上覆水扩散,其中硝氮扩散通量在 $1.38 \sim 2.78 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间,平均值为 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,正磷酸盐为 $0.011 \sim 0.024 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,平均值为 $0.016 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 硝氮与正磷酸盐扩散通量最高的区域分别为十五里河与派河河口.

4 讨论(Discussion)

巢湖西部河口区表层沉积物总氮污染严重,有机氮是主要存在形式. 本研究中测定的河口区表层沉积物总氮平均含量为 $2208.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于李强等(2013)报道的巢湖表层沉积物总氮平均含量($918.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),同时是Liu(2008)测定的巢湖西部湖区沉积物总氮平均值的3倍、东部湖区平均值的6倍,表明巢湖西部河口区的表层沉积物可能是巢湖最大的总氮蓄积库之一. 同时,河口区表层沉积物有机氮占总氮的比率达到90%以上,与Liu等2008年报道的巢湖湖区有机氮占总氮比率(94%)相近. 这可能与河口区沉积物中有机质的大量累积相关. 研究表明,沉积物碳氮比能够揭示有机质可能的来源(Meyers, 1994),巢湖西部河口区表层沉积物碳氮比在8~12之间,介于藻类与陆生植物所代表的碳氮比值之间,据此可推断巢湖河口沉积物中有机质来源同时受上游输入和河口区藻类沉降累积的影响. 南淝河、派河与十五里河由于流经合肥市,水污染受上游城市影响极大,来自工业与生活源的污染输入占比接近90%(奚姗姗, 2016),大量颗粒态氮与溶解性有机氮随水流汇入河口区发生沉降. 另一方面,巢湖西北部湾区藻华现象严重,藻类在死亡后落入沉积物中腐烂分解,产生了大量的有机质与溶解性有机氮(Kaushal *et al.*, 2014),导致巢湖河口区沉积物中有机氮的大量赋存.

河口区沉积物总磷平均含量为 704.59

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其中南淝河口沉积物总磷含量远高于另两个河口,与王绪伟等(2007)、温胜芳等(2012)的研究报道相似,这可能与南淝河流经工业发达、人口众多的城区,接纳大量工业生活污水输入的磷污染有关(纪岚等, 2006). 河口表层沉积物中NaOH提取态磷(包括铁铝结合磷与活性有机磷)占总磷比率分别为59.24%、55.34%和53.49%,略高于温胜芳等(2012)所报道的42%. 铁铝结合磷与活性有机磷是沉积物总磷中活性较高的组分,是河口区潜在的磷释放源. 钙镁结合磷较为稳定,很难被生物利用,释放风险不大(Slomp *et al.*, 1996; Spears *et al.*, 2006). 河口区沉积物总磷含量虽然整体处于中等水平,但考虑到易解析释放的铁铝结合磷和活性有机磷占比较高,依然存在着较高的内源释放风险.

河口区沉积物氮磷营养盐的分布易受氧化还原条件的影响. 高扰动带来的高溶氧使得氮磷循环过程比较快速,营养盐转化过程强烈,易造成上覆水中的营养盐浓度相应偏低. 同时,扰动造成的再悬浮促使松散的沉积物颗粒将磷释放,使得浅层孔隙水中正磷酸盐浓度上升. 溶解氧含量上升同样也促进了硝化作用的发生,导致孔隙水中的硝氮浓度升高(潘延安等, 2014; 张淑珍等, 2016). 但随着深度的增加,沉积物受扰动影响减少,还原条件下硝化作用则趋弱,孔隙水中氨氮易累积保存,造成浓度持续上升(Cermelj *et al.*, 1997; 范成新等, 2000). 随着深度增加反硝化作用加强,孔隙水中硝氮减少(Korom, 1992),致使深层沉积物中硝氮浓度下降到较低水平.

河口区复杂的水动力条件以及高扰动的环境亦能对沉积物氮磷营养盐扩散造成影响. Søndergaard等(1992)与Reddy等(1996)最早通过实验证明动力悬浮产生的可溶性营养盐浓度增加可达到原先的数10倍. 逢勇等(2008)在太湖开展的研究同样发现动力扰动引起沉积物再悬浮所带入水体的营养物质质量远大于静释放量,成为浅水湖泊内源释放极为重要的部分. 而Fick定律计算的扩散通量只考虑了分子在沉积物-水界面上下的浓度梯度及沉积物孔隙度、颗粒阻碍因子对溶解态营养盐迁移扩散的影响,对微生物扰动、风浪造成的紊流扩散和营养盐在水体中的水平迁移扩散等其他因素在这个模型中未得到完全体现,因此,Fick定律计算的通量结果要低于实际的扩散通量(李宝等, 2008). 孙飞跃于2012年通过实验室模拟培养法测

算的巢湖河口氮释放通量在 $0.41 \sim 19.32 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间, 低于本研究估算的原位扩散通量, 这可能与实验室条件无法完全重现自然状态下河口区域的环境有关。而考虑到本研究在样品采集时避开了大风天气与行船清淤的干扰, 因此可以推测: 巢湖入湖河口区实际的营养盐扩散通量应高于本研究根据 Fick 定律估算的数值。

综上所述, 巢湖西部河口区表层沉积物氮磷营养盐具有较高的富集水平, 同时由于河口扰动和氧化还原条件变化的影响, 氮磷营养盐在界面区的浓度梯度明显, 河口区具有较高的营养盐释放风险。高扰动过程则可能进一步加速营养盐的释放污染过程。因此, 在河口区开展施工建设时, 应尽量减少对表层沉积物的扰动, 对河道进行疏浚时也应合理设定清挖淤泥的深度, 避开释放风险最高的浅层区域, 建议清淤后对沉积物进行覆盖或固定处理, 必要时减少或暂停河口区的通航活动, 为河口区沉积物环境保持稳定提供条件, 降低营养盐释放污染的风险。同时, 为尽量降低河口区沉积物氮磷营养盐的累积, 必须对入湖河流上游排污实行严格的管控, 减少氮磷与有机质负荷输入, 从而从根本上控制河口区的内源释放过程。

5 结论(Conclusions)

1) 巢湖西部湖区主要入湖河流南淝河、派河、十五里河河口表层沉积物总氮平均含量为 $2208.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其中有机氮为总氮的主要赋存形态, 占比达到 90% 以上。表层沉积物中总磷平均含量为 $704.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 铁铝结合磷和活性有机磷是沉积物中活性磷的主要形态。

2) 河口区沉积物孔隙水中氨氮浓度呈现出随深度增加逐渐上升的趋势, 表层孔隙水中氨氮平均浓度为 $25.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是上覆水浓度的 7 倍以上。硝氮浓度垂向分布显示出先升高后降低并逐渐趋于稳定的趋势, 孔隙水中硝氮平均浓度为 $4.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 约为上覆水平均浓度的 2 倍。正磷酸盐垂向分布同样呈现出先升高后降低的趋势, 在沉积物-水界面下的孔隙水中正磷酸盐平均浓度为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与上覆水中浓度 ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 相比未出现明显变化。

3) 南淝河、派河与十五里河河口区氨氮均表现为由沉积物孔隙水中向上覆水释放, 根据 Fick 定律估算 3 个河口氨氮扩散通量分别为 25.87 、 74.85 与

$18.08 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。河口区硝氮与正磷酸盐同样表现为由孔隙水向上覆水释放, 扩散通量分别在 $1.38 \sim 2.78 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.011 \sim 0.024 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间。巢湖西部 3 条入湖河流河口区沉积物氮磷营养盐释放风险较高, 应重点关注。

参考文献(References):

- Cermelj B, Bertuzzi A, Faganeli J. 1997. Modelling of Pore Water Nutrient Distribution and Benthic Fluxes in Shallow Coastal Waters (Gulf of Trieste, Northern Adriatic) [M]. The Interactions Between Sediments and Water. Springer Netherlands
- Chen Y, Liu R, Sun C, *et al.* 2012. Spatial and temporal variations in nitrogen and phosphorous nutrients in the Yangtze River Estuary [J]. Marine Pollution Bulletin, 64(10): 2083-2089
- Cieniawski S, Macdonald D D, Ingersoll C G. 2002. EPA-905-B02-001-A, A Guidance Manual to Support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Ecosystems [S]. Chicago, Illinois, United States: Great Lakes National Program Office
- Falcão M, Vale C. 1998. Sediment - water exchanges of ammonium and phosphate in intertidal and subtidal areas of a mesotidal coastal lagoon (Ria Formosa) [J]. Hydrobiologia, 373-374: 193-201
- 范成新, 杨龙元. 2000. 太湖底泥及其间隙水中氮磷垂直分布及相互关系分析 [J]. 湖泊科学, 12(4): 359-366
- Grenz C, Denis L, Pringault O, *et al.* 2010. Spatial and seasonal variability of sediment oxygen consumption and nutrient fluxes at the sediment water interface in a sub-tropical lagoon (New Caledonia) [J]. Marine Pollution Bulletin, 61(7/12): 399-412
- 古小治, 张雷, 柏祥, 等. 2010. 南四湖湿地沉积物及孔隙水基本特性研究 [J]. 环境科学, 31(4): 939-945
- Hieltjes A H M, Lijklema L. 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments I [J]. Journal of Environmental Quality, 9(3): 405-407
- Huang J, Xi B D, Xu Q J, *et al.* 2016. Experiment study of the effects of hydrodynamic disturbance on the interaction between the cyanobacterial growth and the nutrients [J]. Journal of Hydrodynamics, 28(3): 411-422
- 纪岚, 杨立武, 李菁. 2006. 南淝河水污染现状与可持续发展对策研究 [J]. 安徽大学学报(自然科学版), 30(4): 91-94
- 姜霞, 钟立香, 王书航, 等. 2009. 巢湖水华暴发期水-沉积物界面溶解性氮形态的变化 [J]. 中国环境科学, 29(11): 1158-1163
- Kaushal S S, Delaney-Newcomb K, Findlay S E G, *et al.* 2014. Longitudinal patterns in carbon and nitrogen fluxes and stream metabolism along an urban watershed continuum [J]. Biogeochemistry, 121(1): 23-44
- Krom M D, Berner R A. 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments [J]. Limnology & Oceanography, 25(2): 327-337
- Lavery P S, Oldham C E, Ghisalberti M. 2010. The use of Fick's First Law for predicting porewater nutrient fluxes under diffusive conditions [J]. Hydrological Processes, 15(13): 2435-2451

- 李宝,丁士明,范成新等. 2008. 滇池福保湾沉积物-水界面微量重金属扩散通量估算[J]. 环境化学, 27(6): 800-804
- 李强,霍守亮,王晓伟等. 2013. 巢湖及其入湖河流表层沉积物营养盐和粒度的分布及其关系研究[J]. 环境工程技术学报, 3(2): 147-155
- 李如忠,洪齐齐,罗月颖. 2010. 巢湖十五里河沉积物污染特征及来源分析[J]. 环境科学研究, 23(2): 144-151
- 刘成,邵世光,范成新等. 2014. 巢湖重污染汇流湾沉积物营养盐分布与释放风险[J]. 环境科学研究, 27(11): 1258-1264
- Liu J, Ye L, Pan C, et al. 2008. Study on nitrogen forms in Chaohu Lake and Wabu Lake sediments[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 36(32): 14260-14261
- 刘路,洪天求,潘国林等. 2007. 巢湖十五里河口沉积物污染特征研究[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 30(3): 364-366
- 刘姝,孔繁翔,蔡元锋等. 2012. 巢湖四条入湖河流硝态氮污染来源的氮稳定同位素解析[J]. 湖泊科学, 24(6): 952-956
- Meyers P A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. Chemical Geology, 144(3/4): 289-302
- Nedwell D B, Jickells T D, Trimmer M, et al. 1999. Nutrients in Estuaries[J]. Advances in Ecological Research, (8): 43-92
- 潘延安,雷沛,张洪等. 2014. 重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算[J]. 环境科学, 35(5): 1727-1734
- 逢勇,颜润润,余钟波等. 2008. 风浪作用下的底泥悬浮沉降及内源释放量研究[J]. 环境科学, 29(9): 2456-2464
- Reddy K R. 1996. Resuspension and diffusive flux of nitrogen and phosphorus in a hypereutrophic lake[J]. Journal of Environmental Quality, 25(2): 363-371
- Slomp C P, Van der Gaast S J, Van Raaphorst W. 1996. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments[J]. Marine Chemistry, 52(1): 55-73
- Søndergaard M, Kristensen P, Jeppesen E. 1992. Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed Lake Arresø, Denmark[J]. Hydrobiologia, 228(1): 91-99
- Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes[J]. Hydrobiologia, 506-509(1/3): 135-145
- Spears B M, Carvalho L, Perkins R, et al. 2006. Spatial and historical variation in sediment phosphorus fractions and mobility in a shallow lake[J]. Water Research, 40(2): 383
- 孙飞跃. 2012. 巢湖西半湖底泥氮释放通量的估算[D]. 淮南: 安徽理工大学
- Ullman W J, Sandstrom M W. 1987. Dissolved nutrient fluxes from the nearshore sediments of Bowling Green Bay, central Great Barrier Reef Lagoon (Australia) [J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 24(3): 289-303
- Urban N R, Dinkel C, Wehrli B. 1997. Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers[J]. Aquatic Sciences, 59(1): 1-25
- 汪嘉宁,赵亮,魏皓. 2012. 潮滩动力过程影响下扩散边界层和沉积物-水界面扩散通量的变化[J]. 科学通报, 57(8): 656-665
- Warnken K W, Gill G A, Santschi P H, et al. 2000. Benthic exchange of nutrients in Galveston Bay, Texas [J]. Estuaries, 23(5): 647-661
- 王书航,姜霞,金相灿. 2011. 巢湖入湖河流分类及污染特征分析[J]. 环境科学, 32(10): 2834-2839
- 王绪伟,王心源,封毅等. 2007. 巢湖沉积物总磷含量及无机磷形态的研究[J]. 水土保持学报, 21(4): 56-59
- 温胜芳,单保庆,张洪. 2012. 巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究[J]. 环境科学, 33(7): 2322-2329
- 奚姗姗. 2016. 巢湖水体氮、磷结构特征、环境效应与防控对策研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学
- 夏守先,杨丽标,张广萍等. 2011. 巢湖沉积物-水界面磷酸盐释放通量研究[J]. 农业环境科学学报, 30(2): 322-327
- 许志波,卢信,胡维平等. 2011. 风浪作用下入湖河口内源释放特征[J]. 水科学进展, 22(4): 574-579
- 闫兴成,杨晓薇,黄焱茜等. 2016. 太湖主要入湖河口表层沉积物重金属分布特征及风险评价[J]. 生态环境学报, 25(9): 1515-1521
- 张广萍,周美正,张延等. 2014. 安徽派河流域水污染特征及原因分析[J]. 人民长江, 45(18): 20-24
- 张民,孔繁翔. 2015. 巢湖富营养化的历程、空间分布与治理策略(1984-2013年)[J]. 湖泊科学, 27(5): 791-798
- 曾逢宇,霍守亮,席北斗等. 2010. 巢湖近代沉积物及其间隙水中营养物的分布特征[J]. 环境科学学报, 30(10): 2088-2096
- 张淑珍,赵钰,单保庆等. 2016. 滢阳河表层沉积物氮分布特征和界面无机氮扩散通量估算[J]. 环境科学学报, 36(5): 1774-1781
- 张文慧. 2017. 水动力对太湖营养盐循环及藻类生长的影响[D]. 北京: 中国环境科学研究院
- 张彦辉,朱慧雯,吴蕾等. 2016. 南淝河水污染综合治理对策[J]. 安徽农业科学, 44(24): 49-52