

骆马湖泥-水界面磷铁硫原位同步变化特征

林建宇^{1,2}, 苏雅玲¹, 韩超^{1*}, 唐皓³, 王兆德¹, 许笛¹, 柯凡¹ (1.中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.中交上海航道局有限公司江苏交通建设工程分公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 利用薄膜梯度扩散(DGT)原位采样装置获取了骆马湖全湖 8 个典型湖区泥-水界面(SWI)活性磷(P)、铁(Fe)、硫(S)垂向分布信息,据此定量估算三者交换通量.结果表明,骆马湖沉积物剖面 P、Fe、S 浓度范围分别为 0~2.05、0~11.10 和 0.01~0.63mg/L,并在微小尺度呈高度空间异质性.在水平方向上活性 P、Fe 主要表现为西北湖区高于东南湖区,而活性 S 则未表现出明显的分布规律;就垂直剖面而言,活性 P、Fe、S 自界面向下呈升高趋势,并在 60mm 深度内出现峰值,且活性 P 和 Fe 剖面呈明显的同步变化特征;活性 P、Fe 在多数点位具有显著的正相关性($r>0.65$, $P<0.01$),且各采样点沉积物中的总铁与总磷比值 $[w(\Sigma\text{Fe})/w(\Sigma\text{P})]$ 均高于 15,这表明 Fe 的地球化学循环过程对于骆马湖内源磷释放起重要控制作用;8 个采样点样品中活性 P、Fe、S 交换通量分别为 0.066~0.698、1.671~5.592 和 0.007~0.071mg/(m²·d),表明 P、Fe、S 由沉积物向水体释放.西北湖区表现出较高的 P 通量和活性 P 浓度,这可能会增加南水北调过程中水质污染的风险,应予以重视.以上结果支持了 P、Fe 耦合释放机制,明确了骆马湖 SWI 的活性 P、Fe、S 迁移特征.

关键词: 泥-水界面; 铁-磷-硫循环; 原位; 高分辨; 交换通量; 薄膜梯度扩散(DGT)

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)12-5637-09

***In situ* and combined variations of phosphorus, iron and sulfur across the sediment-water interface of Lake Luoma.** LIN Jian-yu^{1,2}, SU Ya-ling¹, HAN Chao^{1*}, TANG Hao³, WANG Zhao-de¹, XU Di¹, KE Fan¹ (1.State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.CCCC Shanghai Dredging Co. Ltd., Jiangsu Traffic Construction Engineering Branch, Nanjing 210000, China). *China Environmental Science*, 2021,41(12): 5637~5645

Abstract: This study firstly obtained 8 typical profiles of labile phosphorus (P), iron (Fe), and sulfur (S) in the sediments of Lake Luoma using the *in situ*, diffusive gradients in thin films (DGT) technology, and then quantitatively calculated the combined fluxes of P, Fe and S across the sediment-water interfaces (SWI). Our results demonstrated that highly heterogeneous distributions of DGT-measured labile P, Fe and S in the sediment profiles, with the concentration ranges from 0 to 2.05mg/L, 0 to 11.10mg/L and 0.01 to 0.63mg/L, respectively. Generally, the concentrations of labile P and Fe in the northwest lake area were higher than those in the southeast lake area, while the variations of labile S showed no significant regularity. For all the profiles collected, the variations of labile P, Fe, and S exhibited a similar shape reflected by downward increases in concentration with sediment depth, and appear concentration peaks were observed within 60mm depth. Moreover, there was a significant positive correlation($r>0.65$, $P<0.01$) between labile P and Fe, and the ratio of total iron to total phosphorus $[w(\Sigma\text{Fe})/w(\Sigma\text{P})]$ was higher than 15, which disclosed that the geochemical cycle of Fe played an important role in controlling the release of endogenous phosphorus in Lake Luoma; The fluxes of labile P, Fe and S across the SWI were 0.066~0.698mg/(m²·d), 1.671~5.592mg/(m²·d) and 0.007~0.071mg/(m²·d), respectively, indicating that P, Fe and S of Lake Luoma were released from sediments to water. It may increase the risk of water pollution during the South-to-North Water Diversion and accordingly should be taken seriously. The above results supported the coupled release mechanism of P and Fe, and clarified the migration characteristics of active P, Fe and S in SWI of Lake Luoma, providing reference and theoretical basis for water quality control of Luoma Lake.

Key words: sediment-water-interface (SWI); phosphorus-iron-sulfur cycle; *in situ*; high resolution; exchange flux; diffusive gradients in thin-films (DGT)

泥-水界面(SWI)作为陆地表层系统最重要的环境界面之一,是湖泊中控制物质分配、输移、消减和转化等行为的关键带,几乎所有的水环境污染和生态风险问题均与 SWI 过程或效应有关^[1].因此,对 SWI 物质流过程的研究,被认为是深入和系统地了解水生态系统变化,乃至其结构和功能响应的切入

点之一.SWI 是一个复合污染体系,界面过程由两种及以上污染物和多因素耦合作用形成,共存的污染

收稿日期: 2021-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41773087458,4190071874);江苏省自然科学基金资助项目(BK20171075,BK20180109);中国科学院重点部署课题(ZDBS-LY-DQC018)

* 责任作者, 副研究员, chan@niglas.ac.cn

物在地球化学行为上密切相关并相互影响^[2].了解化学物质在沉积物中的分布对于理解目标元素的潜在环境行为非常重要.

磷(P)、铁(Fe)、硫(S)等生源要素是湖泊生态系统物质和循环的重要部分,尤其是在湖泊环境质量演化和生命过程中扮演重要作用^[3].其中 P 对水体营养状态和生态系统结构发挥着十分关键的调控作用^[4];Fe 是最普遍的氧化还原敏感金属,研究^[5]提出的铁-磷耦合机制认为:在好氧条件下,FeO(OH)对无机磷有着较强的吸附能力,在厌氧条件下,伴随着 FeO(OH)的还原溶解,吸附的磷会被释放出来,因此 Fe 的形态转化对于磷在水中的丰缺程度有着关键调控作用^[4];过量的可溶性硫化物对水生生物有毒,并且硫化物影响金属的循环过程及生物有效性^[6].由上可知,沉积物中 P、Fe、S 循环过程的相互作用会影响它们各自的流动性和可利用性.然而由于 SWI 具有强烈的交换特征,环境敏感元素(P、Fe、S)在空间分布上存在很大差异^[3],因此原位高分辨获取其空间分布信息是深入研究三者耦合关系的关键.以往多数研究都是基于界面破坏性的异地分析方法,从湖底采集沉积物柱样,然后脱离原位后进行分层和离心获取间隙水,这很容易改变样品的原始特性,从而造成较大的分析误差^[7].DGT 技术是一种以 Fick 第一定律为基础的原位被动采样技术^[8],能够最大限度的减小传统采样存在的操作繁琐、分析误差较大等缺点,并且该技术在原位、高分辨等方面也具有独特优势^[9],目前已被广泛应用于水体、沉积物和土壤中活性元素含量的测定^[10];近些年快速兴起的复合 DGT (如 ZrO-Chelex 和 ZrO-AgI 等)更是提高了该技术同步获取多种目标分析物的能力^[9,11],这使其成为研究关键元素生物地球化学过程的有力工具.

骆马湖作为江苏省四大淡水湖泊之一,当前已成为一个兼具水库、防洪、灌溉、航运、渔业以及旅游业的大型综合性湖泊,是南水北调东线沿线城市重要的饮用水和工农业用水水源地,其水质质量状况极为重要^[12].近些年,由于非法采砂、围网养殖等入湖污染增加的影响,骆马湖水体已处于中度营养化状态^[13].目前针对骆马湖的研究多基于分辨率较低且破坏式采样方式研究沉积物或水体中氮(N)\P 营养盐、重金属等污染物时空分布特征^[12,14],

尚未见到关于骆马湖 SWI 活性 P、Fe、S 同步变化规律及空间分布的系统报道.本研究利用 DGT 多物质同步获取技术,结合 CID 技术和二维切片-提取-微量比色方法,在国内首次精细获取骆马湖全湖不同点位 SWI 活性 P、Fe 和 S 的同步空间变化信息,并同时测定了沉积物中的总磷(TP)和 Fe,探讨 P-Fe-S 耦合循环过程及迁移转化机制,以期阐明沉积物内源磷释放机制以及骆马湖水水质治理预控提供参考.

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

骆马湖(34°00'~34°11'N,118°06'~118°18'E)位于江苏省北部,京杭大运河中段,北面通过中运河与山东南四湖相连,南与洪泽湖相连,继而与长江水系相通.该湖长约 27km,最大宽约 20km,平均宽约 9.63km,水域面积达 375km²,容积约 9.18 亿 m³,年换水次数在 10 次左右,是典型过水型湖泊.入湖河流主要有沂河水系、南四湖水系和邳苍地区共 40 多条支流,多集中于西北部湖区.出湖河流主要有 3 处,一经嶂山闸入新沂河,一经皂河闸入中运河,一经洋河滩闸入六塘河.

1.2 样品采集与处理

综合考虑骆马湖的地理地貌、围网养殖、采砂、入湖/出湖河流等实际情况,本研究在入湖处(LM3、LM4、LM5、LM6)、出湖处(LM1、LM7、LM8)及湖心(LM2)附近共选取了 8 个采样点,具体位置如图 1 所示,其中入湖河流接纳上游城市污水,LM3、LM4 及 LM5 位于养殖区附近,LM2 周围有少量水生植物分布.于 2019 年 4 月,选择风浪较小天气,利用重力式柱状采泥器($\phi 90\text{mm} \times 500\text{mm}$)采集 30~35cm 之间深度的沉积物柱芯,将采集的柱芯包裹黑色塑料袋并运回实验室,采样及运输过程中尽量保持沉积物柱芯顶部悬浮层不受扰动,无损失且界面清晰.用抓斗式采样器采集表层沉积物,样品分别放在酸洗过的聚乙烯塑料袋中,然后转移到实验室-20℃保存作进一步分析.

1.3 室内模拟培养实验

将采集的骆马湖沉积物柱样置于流动培养装置内,在与原位温度相近的条件(平均温度为 15.7℃)下进行静态释放模拟培养.预先稳定 72h 确保柱样

沉积物及上覆水界面达到一个动态平衡。

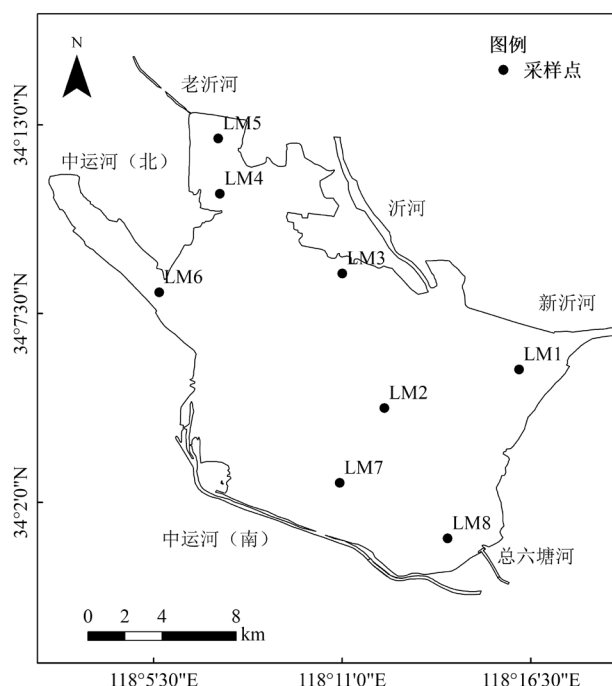


图1 骆马湖地理位置及采样点分布

Fig.1 The location of Lake Luoma and sampling sites

1.3 DGT 原位监测装置的制备

本研究中采用两种 DGT 技术,即 ZrO-Chelex DGT(同步测定 P 和 Fe)和 AgI-DGT(测定 S),均由固定膜、扩散膜、滤膜和固定外壳载体(2.5cm×18cm)四部分组成,其中,ZrO-Chelex 和 AgI 两种固定膜的制备参照 Xu 等^[15]和 Ding 等^[11]描述的方法,扩散膜采用聚丙烯酰胺根据 Zhang 等^[16]的方法制备,步骤如下:在固定外壳的底板上从下到上依次叠加放置 ZrO-Chelex 或 AgI 固定膜、扩散膜、滤膜(Whatman, 0.45μm pore size),轻轻赶出膜之间的气泡后,盖上盖板固定,最后将组装好的装置浸泡在浓度为 0.01mol/L 的 NaCl 溶液中并连续充氮气 16h 后备用。

1.4 DGT 装置的应用

使用时,将 ZrO-Chelex DGT 和 AgI-DGT 背对背并联后缓慢投放至预培养 72h 的柱状沉积物中,其中约 2cm 暴露于上覆水中;待平衡 24h 后,取出 DGT 装置,然后用超纯水冲洗掉附着物,防止保存过程中渗透和再吸附影响。冲洗数次后,将 DGT 装置拆解,并取出 DGT 固定膜,快速装入湿润封口袋中密闭冷藏保存,待进一步分析。

DGT 测定活性 P、Fe 和 S 浓度分析方法主要参考文献[3]。回收后的 ZrO-Chelex 固定膜利用陶瓷

分割器按照 4mm 精度进行分层,然后将得到的切片依次浸没于 1.0mol/L 的 HNO₃ 中 24h 以提取膜上吸附的 Fe;浸没于超纯水 2h 以除去膜上残留的 HNO₃ 洗脱液;浸没于 1.0mol/L 的 NaOH 中以浸提固定膜吸附的 P。提取液中的 P 和 Fe 浓度利用 Epoch 超微量微孔板分光光度计(美国 BioTeK 公司)进行微量比色测定^[17]。DGT 中活性 S 的浓度主要通过电脑密度成像计量技术(CID)确定^[11]。

1.5 沉积物中 TP 和 Fe 的测定

沉积物样品中的 TP 和 Fe 浓度根据《湖泊沉积物调查规范》^[18]的描述进行测量。对于 TP 测量,称取 0.25g 沉积物和 2g NaOH 至镍坩埚中,于马弗炉中加热至 400℃,反应结束后用 3mol/L H₂SO₄ 和去离子水清洗坩埚,然后用钼蓝分光光度法测定;重金属采用氢氟酸-高氯酸-硝酸联合微波消解法提取重金属,然后通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo Fisher Scientific)分析。

1.6 数据处理

1.6.1 DGT 测定活性 P、Fe 和 S 浓度计算 根据公式(1)得到 DGT 测定出的污染物浓度 C_{DGT} (mg/L)。

$$C_{DGT} = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times T} \quad (1)$$

式中: M 是 DGT 中目标分析物的累积量,mg; Δg 是扩散膜和滤膜的总厚度,cm; D 是目标物质在扩散膜中的扩散系数,cm²/s; A 是 DGT 装置的窗口面积,cm²; T 是放置时间,s。

1.6.2 泥-水界面交换通量估算 SWI 活性 P、Fe 和 S 的净交换通量(F)可根据 Fick 第一定律进行估算^[11],公式为(2):

$$F = F_s + F_w = (-\phi D_s \frac{\partial c_s}{\partial x_s}) + (-D_w \frac{\partial c_w}{\partial x_w}) \quad (2)$$

式中: F 为 SWI 处的物质交换通量,mg/(m²·d); F_s 和 F_w 分别为沉积物和上覆水中的扩散通量,mg/(m²·d); $\partial c_s / \partial x_s$ 和 $\frac{\partial c_w}{\partial x_w}$ 分别表示沉积物和上覆水中的浓度梯度,其中, c (mg/L)为离子浓度, x (cm)为沉积物深度。 D_s (cm²/s)为沉积物中物质扩散系数,可以由水中分子扩散系数 D_w 和表层沉积物孔隙度(ϕ)计算得出^[15,19]。

1.6.3 数据处理与分析 全文数据利用 Origin 9.0 软件绘图,统计分析采用 SPSS 23 软件,对 DGT 测定活性 P、Fe、S 相互关系进行了 Pearson's

相关性分析.

2 结果与分析

DGT 测定的活性 P、Fe 和 S 分布信息同步变化

特征如图 2 所示.很明显,所有点位沉积物剖面活性 P、Fe、S 浓度分布呈剧烈的波动变化,尤其是在 SWI 附近,总体上三者浓度在垂向上表现出随着深度的增加而增加趋势.

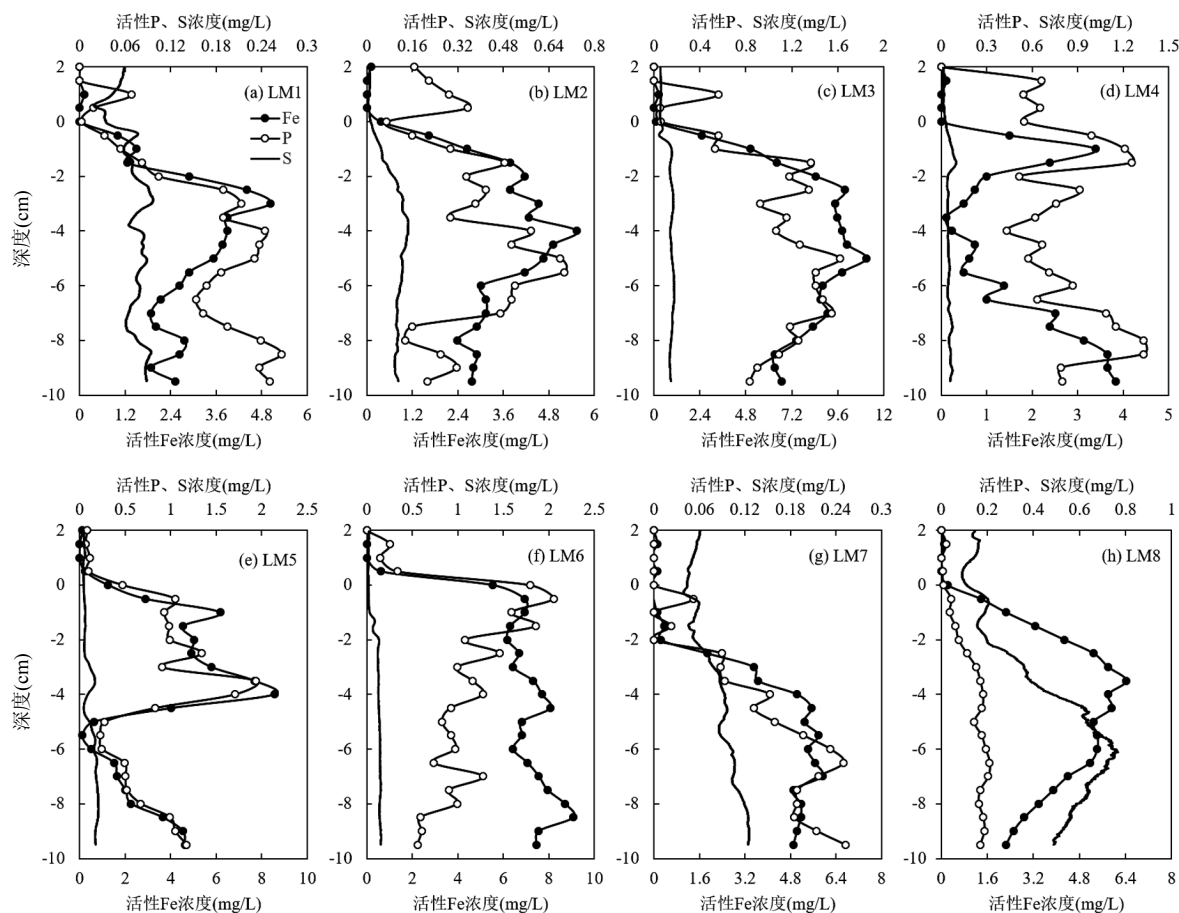


图 2 泥-水界面活性 P、Fe 和 S 剖面分布

Fig.2 Distributions of the labile P, Fe and S across the SWI

2.1 骆马湖不同位点 SWI 活性 P 空间分布信息变化特征

骆马湖沉积物剖面活性 P 浓度范围为 0~2.05mg/L,在垂直分布上,上覆水中活性 P 浓度总体比较稳定,平均值为 0.15mg/L;表层 0~6cm 段间隙水活性 P 波动较为剧烈,而后随着深度的增加,活性 P 含量呈下降趋势且逐渐稳定,且活性 P 的浓度峰值均出现在 SWI 以下 2~4cm 或 6~8cm 附近.就水平分布而言,取各点位沉积物中活性 P 平均浓度进行比较,结果表明骆马湖西北湖区沉积物中(LM3, LM4, LM5, LM6)活性 P 的浓度(1.00 ± 0.39)mg/L 明显高于东南部湖区(LM1, LM2, LM7, LM8)的活性 P 浓度(0.215 ± 0.145)mg/L,其中活性 P 平均浓度最高点位于

沂河入湖口附近(LM3).

2.2 骆马湖不同位点 SWI 活性 Fe 空间分布信息变化特征

骆马湖沉积物剖面活性 Fe 浓度范围为 0~11.10mg/L,在垂直分布上与活性 P 有着类似的趋势,在 SWI 以 0~6cm 段会出现典型的峰值,其中 LM2~LM6 的活性 Fe 浓度在界面下 0~2cm 内即达到较高水平.同样对各点位沉积物中活性 Fe 浓度做均值处理进行比较,结果表明骆马湖沉积物中活性 Fe 浓度较高点主要位于沂河和中运河(北)入湖口附近(LM3, LM6),其活性 Fe 浓度高出其它采样点 2~4 倍.

2.3 骆马湖不同位点 SWI 活性 S 空间分布信息变化特征

骆马湖沉积物剖面活性 S 浓度含量范围为 0.01~0.63mg/L, 尽管其含量整体处于较低水平, 但在 SWI 以下亦表现出一定的波动性, 除 LM7 外, 其余点位均呈现先增大后减小的趋势; 并且与 P、Fe 浓度垂向分布图对比可以发现, 在活性 S 高值区形成的位置, P、Fe 浓度也会出现一个高值。就水平分布而言, 骆马湖沉积物中活性 S 含量最高值出现在六塘河出湖口附近(LM8), 最低点出现在湖心区域(LM2), 未表现出明显的空间差异性。

3 讨论

3.1 骆马湖 SWI 活性 P、Fe、S 空间分布规律

由图 2 可知骆马湖沉积物剖面上活性 P、Fe 和 S 浓度呈现剧烈的波动, 这表明沉积物活性 P、Fe 和 S 分布具有明显的异质性, 该结果进一步强调了高分辨监测技术的必要性。尽管如此, 在沉积物中三者变化趋势呈明显的一致性, 随着深度的增加三者的浓度逐渐增加, 并且在 SWI 以下相近的位置出现峰值, 这与先前在巢湖^[3,20]、太湖^[21]、淡水河^[22]沉积物剖面 P、Fe 和 S 浓度分布特征研究结果相似。峰值表明该位置孔隙水中目标活性元素浓度骤然增加或沉积物释放目标活性元素能力增强^[10]。以往研究表明, 局部有机质的强烈降解被认为是氧化铁还原溶解和局部磷高浓度释放的主要原因^[22-23]; 活性 S 高值区的形成可能与该处硫酸盐还原菌的规模增殖有关, 硫酸盐还原菌可以将硫酸盐还原为可溶性硫^[11,24]。在表层沉积物中, 厌氧环境以及较为丰富的新鲜有机质为铁还原细菌和硫酸盐还原细菌提供了适宜的生长环境, Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 作为电子受体被还原为 Fe^{2+} 和 S^{2-} , 铁结合磷也伴随铁氧化物的溶解而被释放到间隙水中^[25], 这可能是沉积物剖面中呈现出活性 P、Fe、S 峰值的重要原因。

通过对各点位沉积物中活性 P 浓度均值进行比较可以发现, 骆马湖沉积物活性 P 浓度主要表现为西北湖区高于东南的趋势。骆马湖西北湖区有中运河及沂河客水汇入(LM3, LM6), 而这两条河流接纳上游排污; 加之围网养殖和圈圩(LM4, LM5)影响, 因此活性 P 浓度较高的点位集中于西北湖区。在唐金玉等^[13]和胡婷婷等^[14]的研究中, 骆马湖水体 TP 和 DRP 也表现出同样趋势。然而在王永平等^[26]关于骆马湖沉积物中 TP 含量的研究中却发现湖心区域表

现出更高的浓度, 这表明仅考虑 TP 含量并不能准确反映 P 在沉积物中的潜在迁移性, 因此对研究区域沉积物中 P 的活性组分及其相关的再活化机制进行深入研究十分必要。活性 Fe 总体上与 P 的分布类似, 但受入湖河流的影响更为明显, 在中运河及沂河入湖口附近明显表现出更高的浓度。骆马湖沉积物剖面活性 S 含量则整体处于较低水平, 与南淝河相关研究结果接近, 但明显低于太湖发生湖泛时水体的相关研究结果^[3]。已有研究表明硫酸盐还原供体不足是造成淡水中活性 S 含量较低的主要原因^[24,27]。此外, 在缺氧环境下, 微生物会利用其它氧化剂进行无氧呼吸, 且电子受体优先顺序依次为溶解氧、硝酸根离子、高价态铁锰、硫酸根离子^[28]。骆马湖的活性 Fe/S 高达 85, 这意味着 SO_4^{2-} 在竞争电子中可能处于劣势, 从而也会抑制 S^{2-} 的积累。

3.2 骆马湖 SWI 活性 P、Fe、S 交换通量特征

根据 DGT 测定 SWI 附近活性 P、Fe、S 高分辨浓度分布计算得到相应的界面交换通量, 结果如图 3。骆马湖沉积物 SWI 活性 P、Fe、S 的交换通量均为正值, 这表明骆马湖 SWI 三者呈现明显的释放特征。本研究骆马湖 SWI 的 P、Fe、S 交换通量在空间分布上具有明显差异性。具体而言, 活性 P 的交换通量范围在 0.066~0.698mg/(m²·d), 平均值为 (0.271±0.228)mg/(m²·d), 并且与东南湖区点位相比, 入湖口(LM3, LM5, LM6)及水产养殖区附近(LM4)表现出更高的交换通量(0.453±0.18)mg/(m²·d)。活性 Fe 的扩散通量为 1.671~5.592mg/(m²·d), 在空间分布上与 P 大致表现出类似的趋势, 其入湖口附近(LM3、LM5、LM6)的交换通量(4.112±1.302)mg/(m²·d) 要高于其它点位(2.167±0.316)mg/(m²·d)。活性 S 的扩散通量范围在 0.007~0.071mg/(m²·d), 总体上处于较低水平(0.041±0.024)mg/(m²·d), 其最高值位于六塘河出湖口附近(LM8)。

SWI 物质交换通量是指示湖泊质量的关键环境参数, 可以判断受污染的沉积物是湖泊污染的“源”还是“汇”^[29]。本研究发现骆马湖沉积物具有较高的 P、Fe 交换通量, 表明骆马湖通过 SWI 向水体释放能力强烈。并且与多数湖泊相比骆马湖沉积物 P 释放特征明显, 这有可能会加速水体的富营养化进程^[25]。Li 等^[22]的研究表明受污染较重的区域会表现出更高的 P 交换通量, 当前研究在骆马湖西北湖区观察到更高的 P、Fe 释放通量。骆马湖西北部湖区由

于受沂河、中运河等入湖河流以及围网养殖影响,外源污染更强更重^[30-31],伴随饵料等有机质的耗氧分解,部分有机磷会被释放,同时该过程会增强湖底的还原环境,这更有利于铁氧化物的还原溶解和铁结合态磷的释放.同时结合图 1 与图 3 可以看出,自西北部入湖口区域至东南湖区出湖口,P 交换通量呈逐渐降低的趋势,说明骆马湖沉积物沿水流方向有从磷源向磷库转变的趋势^[10],对于入湖河流和围网养殖产生的污染有着缓冲作用.而活性 S 则由于含量较低,易受环境因素干扰,如 FeS 沉淀的形成,从而其通量未表现出明显的空间分布规律.

骆马湖作为南水北调东线沿线城市重要的饮用水和工农业用水水源地,其沉积物质量应引起特别关注.本研究发现,骆马湖西北部湖区的沉积物中具有较高的活性 P 浓度和 P 释放通量.其西北湖区采样点沉积物中活性 P 平均浓度为 $(1.00 \pm 0.39) \text{ mg/L}$,远高于邻近湖泊洪泽湖^[29] ($0.005 \sim 0.300 \text{ mg/L}$),与污染较重的南淝河活性 P 浓度 $(0.756 \pm 0.161) \text{ mg/L}$ 相当^[10],交换通量 $(0.453 \pm 0.18) \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 与富营养化湖泊如太湖 $(-0.21 \sim 0.65) \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[21]和巢湖 $(0.008 \sim 0.532) \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[3]受藻类污染区域达到相近水平,这意味着骆马湖沉积物的内源磷释放能力较强.南水北调过程中的南部来水均要经过骆马湖北上进入中运河北段,因此西北湖区较高的活性 P 浓度和活性 P 释放通量极有可能会增加南水北调过程中水质污染的风险,应引起足够重视.

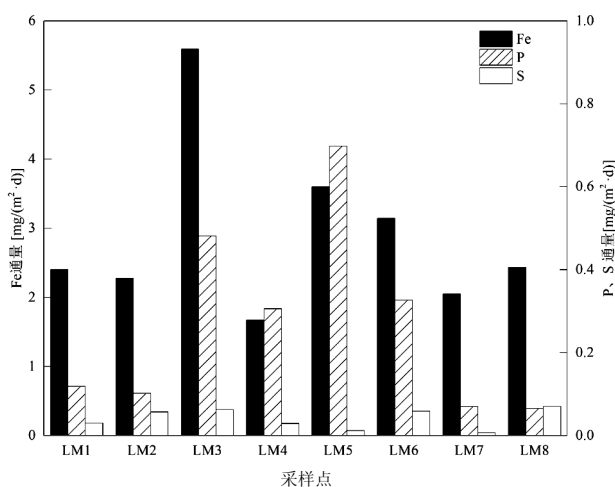


图3 泥-水界面活性 P-Fe-S 交换通量

Fig.3 Fluxes of labile P, Fe and S across the SWI

3.3 骆马湖泥-水界面 P, Fe, S 耦合作用分析

为深入探讨沉积物 P、Fe 和 S 三者相互作用关系,对骆马湖沉积物剖面活性 P、Fe、S 浓度进行了相关性分析,结果如图 4.除 LM6 外,各剖面上 P 和 Fe 均呈显著正相关($r > 0.65$, $P < 0.01$),与上文中剖面分布变化图观察到的结果较为一致,这进一步明确了 P、Fe 耦合释放机制.而活性 P、S 相关性分析结果表明两者仅在 LM3 和 LM7 处达到显著正相关, r 值分别为 0.665 ($P < 0.01$)和 0.437 ($P < 0.05$),其它点位相关性均未达到显著水平.同样活性 S 和 Fe 相关性在各点位呈正负交替变化,仅在 LM3、LM4 点位呈显著正相关.

泥-水界面 P、Fe、S 的生物地球化学循环受多种因素的影响,包括环境条件(温度、溶解氧、pH 值、氧化还原电位等)、微生物铁还原菌、硫酸盐还原菌以及有机质矿化^[32],不同的沉积环境下,P、Fe、S 的循环途径以及 P 的释放量会有所差别^[33].已有报道表明,富铁沉积物中 P 的释放受 Fe 循环的控制,且 P、Fe 释放具有同步性^[34-35];Jensen 等^[36]提出:表层沉积物中总铁与 TP 含量的比值 $[w(\Sigma \text{Fe})/w(\Sigma \text{P})]$ 是判断沉积物中磷释放潜力的指标,若沉积物中 $w(\Sigma \text{Fe})/w(\Sigma \text{P})$ 大于 15,则铁控制磷的释放.骆马湖各采样点沉积物中 $w(\Sigma \text{Fe})/w(\Sigma \text{P})$ 范围为 32~233,均高于 15.因此,骆马湖各采样点沉积物高的 $w(\Sigma \text{Fe})/w(\Sigma \text{P})$ 和活性 P、Fe 显著的相关性共同表明:铁氧化物的还原溶解过程是影响骆马湖内源 P 释放的主导因素.

沉积物中溶解态硫化物的产生主要受硫酸盐还原作用的控制^[34],硫酸盐还原菌以有机质为电子供体,其代谢过程能将部分有机磷转化为活性磷;同时充分溶解的硫化物可使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 并形成硫化铁沉淀,从而促进铁结合磷的释放^[37-38],因此硫酸盐还原过程有助于铁结合磷的释放.然而沉积物是一个复杂体系,同时进行的多种生物化学过程之间会相互影响. Norgbey 等^[32]研究表明,硫酸盐还原过程和微生物铁还原过程在 SWI 对于 Fe^{3+} 还原溶解存在一定竞争关系; Ma 等^[39]也揭示,当活性 Fe 显著高于沉积物中溶解硫化物时,铁还原菌的微生物铁还原过程占主导地位.而骆马湖所有采样点沉积物中活性 Fe/S 高达 85,这是导致骆马湖沉积物中活性 S、Fe 之间低相关性的重要原因,并且当前研究中骆马湖活性 S 含量整体处于较低水平,这会

加剧 FeS 形成对 P、S 相关性削弱的影响,从而骆马湖大多数采样点位的 P、S 之间以及 S、Fe 之间未表现出明显相关性。尽管如此,在本研究中 P、S 相

关性系数较高的点位 P、Fe 亦表现出更高的相关性,这也间接支持了活性 S 可以通过与 Fe 的相互作用促进铁结合 P 的释放。

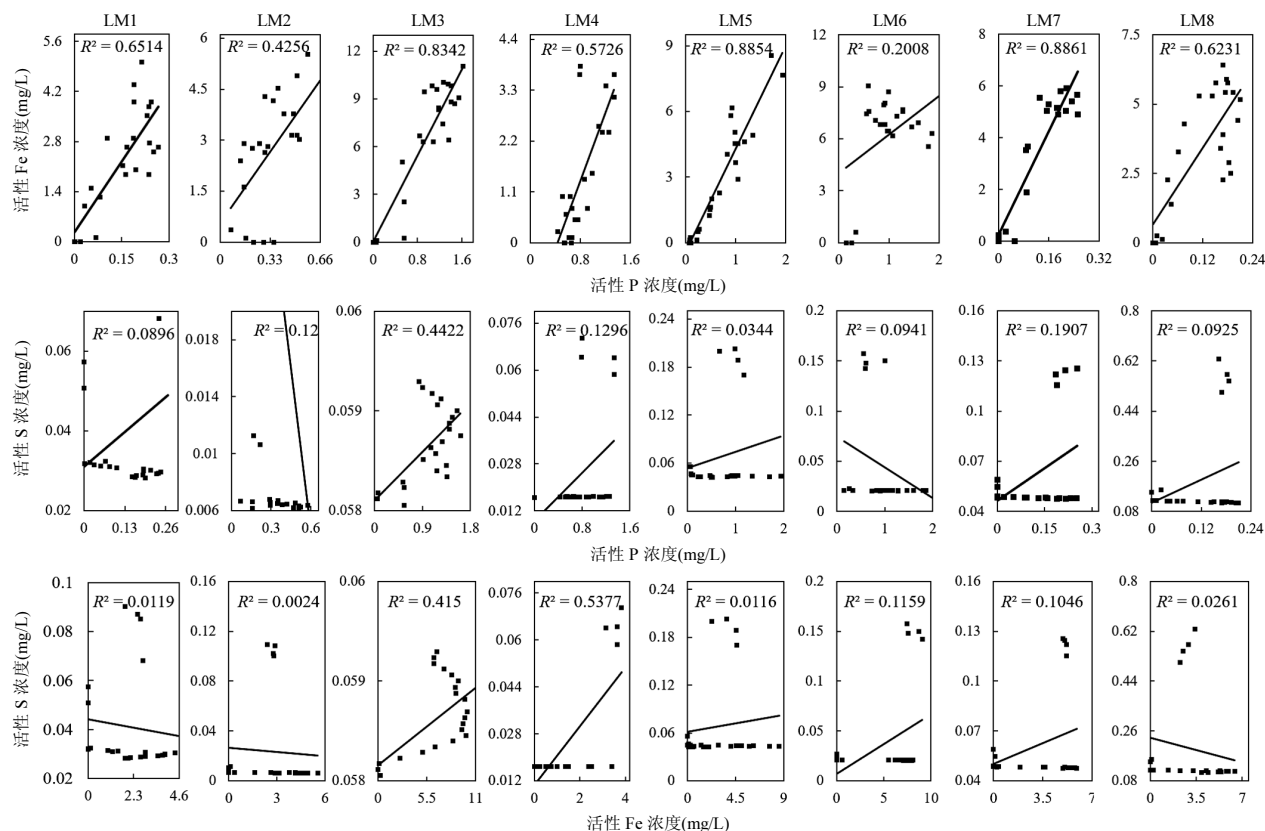


图4 泥-水界面活性 P-Fe-S 的相关性分析

Fig.4 The correlations of labile P,Fe and S across the SWI

4 结论

4.1 骆马湖沉积物中活性 P、Fe 和 S 在空间分布上具有明显差异性。在水平分布上,西北湖区由于受入湖河流和围网养殖的影响,总体上活性 P、Fe 浓度要高于东南部湖区,且处于较高浓度水平;而活性 S 含量整体较低(0.01~0.63mg/L),在水平分布上未表现出明显规律。垂直方向,骆马湖沉积物剖面上活性 P、Fe 和 S 浓度呈现剧烈的波动,且变化趋势表现出一致性。

4.2 沉积物中 P、Fe 的显著正相关性($r > 0.65$, $P < 0.01$)进一步支持了 P、Fe 耦合释放机理,且骆马湖表层沉积物中 $w(\Sigma \text{Fe})/w(\Sigma \text{P})$ 均高于 15,这表明 Fe 的地球化学循环过程对于骆马湖内源磷释放起着重要控制作用。

4.3 骆马湖各点位沉积物均表现为 P、Fe、S 的释

放源,且具有较强的自沉积物向水体释放活性 P 的能力,交换通量为 $0.066 \sim 0.698 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;内源 P 释放风险较大的区域集中在西北湖区,达到了富营养化湖泊的交换通量水平,应予以重视。

参考文献:

- [1] 范成新.湖泊沉积物-水界面研究进展与展望 [J]. 湖泊科学, 2019, 31(5):1191-1218.
Fan C X. Advances and prospect in sediment-water interface of lakes: A review [J]. Journal of Lake Sciences, 2019,31(5):1191-1218.
- [2] 陈洁,许海,詹旭,等.湖泊沉积物-水界面磷的迁移转化机制与定量研究方法 [J]. 湖泊科学, 2019,31(4):907-918.
Chen J, Xu H, Zhan X, et al. Mechanisms and research methods of phosphorus migration and transformation across sediment-water interface [J]. Journal of Lake Sciences, 2019,31(4):907-918.
- [3] Han C, Ding S, Yao L, et al. Dynamics of phosphorus-iron-sulfur at the sediment-water interface influenced by algae blooms decomposition [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,300:329-337.
- [4] 杨文斌,唐皓,韩超,等.太湖沉积物铁形态分布特征及磷铁相关

- 性分析 [J]. 中国环境科学, 2016,36(4):1145-1156.
- Yang W J, Tang H, Han C, et al. Distribution of iron forms and their correlations analysis with phosphorus forms in the sedimentary profiles of Taihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(4): 1145-1156.
- [5] Mortimer C H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes [J]. *Journal of Ecology*, 1941,29(2):280-329.
- [6] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, et al. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1992,26(1):96-101.
- [7] Stockdale A, Davison W, Zhang H. Micro-scale biogeochemical heterogeneity in sediments: A review of available technology and observed evidence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2009,92(1):81-97.
- [8] 李旭辉,蒙耿剑,朱伟刚,等.DGT 分析水中四环素类抗生素自由溶解态浓度 [J]. 中国环境科学, 2020,40(9):4058-4064.
- Li X H, Meng G J, Zhu W G, et al. Determination of the freely dissolved concentration of tetracyclines in water with diffusive gradients in thin-films technology(DGT) [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(9):4058-4064.
- [9] Xu D, Chen Y, Ding S, et al. Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47(18):10477-10484.
- [10] 王艳平,关庆伟,李超,等.巢湖沉积物有效态磷与硫的 DGT 原位同步分析研究 [J]. 环境科学学报, 2015,35(8):2512-2518.
- Wang Y P, Guan Q W, Li C, et al. A study of in situ synchronous measurement of available phosphorus and sulfur in the sediments of lake Chaohu by diffusive gradients in thin films (DGT) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015,35(8):2512-2518.
- [11] Ding S, Sun Q, Xu D, et al. High-Resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: the first observation of their simultaneous release in sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(15):8297-8304.
- [12] 钱奎梅,高明侠,孙玲.骆马湖浮游植物群落结构的区域差异研究 [J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2018,33(4):45-48.
- Qian K M, Gao M X, Sun L. Regional differences of phytoplankton community structure in Luoma Lake [J]. *Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition)*, 2018,33(4):45-48.
- [13] 唐金玉,覃宝利,吴春,等.骆马湖夏季水质空间分布特征及评价 [J]. 生态与农村环境学报, 2019,35(3):360-367.
- Tang J Y, Tan B L, Wu C, et al. Trophic assessment and water-quality spatial distribution of Luoma Lake during summertime [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019,35(3):360-367.
- [14] 胡婷婷,刘劲松,戴小琳,等.骆马湖水水质时空变化特征 [J]. 生态与农村环境学报, 2016,32(5):794-801.
- Hu T T, Liu J S, Dai X L, et al. Spatio-Temporal variation of water quality in Lake Luoma [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016,32(5):794-801.
- [15] Xu D, Ding S, Sun Q, et al. Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2012,438:334-341.
- [16] Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution [J]. *Analytical Chemistry*, 1995,67(19):3391-3400.
- [17] Laskov C, Herzog C, Lewandowski J, et al. Miniaturized photometrical methods for the rapid analysis of phosphate, ammonium, ferrous iron, and sulfate in pore water of freshwater sediments [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2007,5(1):63-71.
- [18] 范成新.湖泊沉积物调查规范 [M]. 北京:科学出版社, 2018: 299-301.
- Fan C. Specification for lake sediment survey [M]. Beijing: Science Press, 2018:299-301
- [19] Koschorreck M, Bozau E, Froemmichen R, et al. Processes at the sediment water interface after addition of organic matter and lime to an acid mine pit lake mesocosm [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41(5):1608-1614.
- [20] 李超,王丹,杨金燕,等.巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究 [J]. 环境科学, 2015,36(6):2077-2084.
- Li C, Wang D, Yang J Y, et al. In situ high-resolution analysis of labile phosphorus in sediments of Lake Chaohu [J]. *Environmental Science*, 2015,36(6):2077-2084.
- [21] Ding S, Han C, Wang Y, et al. In situ, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake [J]. *Water Research*, 2015,74:100-109.
- [22] Li R, Gao L, Wu Q, et al. Release characteristics and mechanisms of sediment phosphorus in contaminated and uncontaminated rivers: A case study in South China [J]. *Environmental Pollution*, 2021,268: 115749.
- [23] 钱宝,刘凌,肖潇,等.湖泊沉积物-水微界面上磷的释放过程研究 [J]. 水利学报, 2014,45(4):482-489.
- Qian B, Liu L, Xiao X, et al. The process of phosphorus release from lake sediments on the micro-interface [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2014,45(4):482-489.
- [24] 袁探,华玉妹,朱端卫,等.外源硫酸盐对武汉南湖表层沉积物磷形态的作用 [J]. 中国环境科学, 2012,32(4):666-673.
- Yuan T, Hua Y M, Zhu D W, et al. Effect of external sulfate on fraction of phosphorus in the surface sediment from Lake Nanhui in Wuhan [J]. *China Environmental Science*, 2012,32(4):666-673.
- [25] Sun Q, Sheng Y, Yang J, et al. Dynamic characteristics of sulfur, iron and phosphorus in coastal polluted sediments, north China [J]. *Environmental Pollution*, 2016,219:588-595.
- [26] 王永平,洪大林,申霞,等.骆马湖沉积物重金属及营养盐污染研究 [J]. 南水北调与水利科技, 2013,11(6):45-48,143.
- Wang Y P, Hong D L, Shen X, et al. Heavy metals and nutrients pollution in sediments of Luoma Lake [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2013,11(6):45-48,143.
- [27] Feng Z, Fan C, Huang W, et al. Microorganisms and typical organic matter responsible for lacustrine "black bloom" [J]. *Science of the Total Environment*, 2014,470-471:1-8.
- [28] 徐洋,陈敬安,王敬富,等.氧化还原条件对红枫湖沉积物磷释放影响的微尺度分析 [J]. 湖泊科学, 2016,28(1):68-74.
- Xu Y, Chen J A, Wang J F, et al. The micro-scale investigation on the effect of redox condition on the release of the sediment phosphorus in Lake Hongfeng [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016,28(1):68-74.
- [29] Yao Y, Wang P, Wang C, et al. Assessment of mobilization of labile phosphorus and iron across sediment-water interface in a shallow lake

- (Hongze) based on in situ high-resolution measurement [J]. *Environmental Pollution*, 2016,219:873-882.
- [30] 范成新,张 路,杨龙元,等.湖泊沉积物氮磷内源负荷模拟 [J]. *海洋与湖沼*, 2002,33(4):370-378.
- Fan C X, Zhang L, Yang L Y, et al. Simulation of internal loadings of nitrogen and phosphorus in a lake [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2002,33(4):370-378.
- [31] 黄文钰,许朋柱,范成新.网围养殖对骆马湖水体富营养化的影响 [J]. *农村生态环境*, 2002,18(1):22-25.
- Huang Y, Xu P Z, Fan C X. Effect of cage aquaculture on eutrophication in Luoma Lake [J]. *Rural Eco-Environment*, 2002, 18(1):22-25.
- [32] Norgbey E, Li Y, Ya Z, et al. High resolution evidence of iron-phosphorus-sulfur mobility at hypoxic sediment water interface: An insight to phosphorus remobilization using DGT-induced fluxes in sediments model [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,724: 138204.
- [33] Pan F, Guo Z, Cai Y, et al. High-resolution imaging of labile P & S in coastal sediment: Insight into the kinetics of P mobilization associated with sulfate reduction [J]. *Marine Chemistry*, 2020,225:103851.
- [34] Motelicaheino M, Naylor C, Zhang H, et al. Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003,37(19):4374-4381.
- [35] 高春梅,张中发,张 硕,陈崑滢.海州湾表层沉积物磷的吸附容量及潜在释放风险 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(8):3072-3078.
- Gao C M, Zhang Z F, Zhang S, et al. Adsorption capacity and potential release risk of surface sediments in Haizhou Bay [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(8):3072-3078.
- [36] Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, et al. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 1992,235-236(1): 731-743.
- [37] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002,47(5):1346-1354.
- [38] Wang J, Chen J, Ding S, et al. Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: A case study in Hongfeng Reservoir, Southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2016,219:858-865.
- [39] Ma W W, Zhu M X, Yang G P, et al. In situ, high-resolution DGT measurements of dissolved sulfide, iron and phosphorus in sediments of the East China Sea: Insights into phosphorus mobilization and microbial iron reduction [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017,124(1): 400-410.

致谢: 本实验的现场采样及分析工作由韩超老师课题组成员协助完成,在此表示感谢.

作者简介: 林建宇(1996-),男,山东临沂人,中国科学院南京地理与湖泊研究所硕士研究生,研究方向为新型原位监测技术开发与应用.发表论文 3 篇.

《中国环境科学》核心影响因子学科排名实现五连冠

根据中国科学技术信息研究所 2016 年 10 月 12 日发布的《2016 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》2015 年核心影响因子 1.812,在环境科学技术及资源科学技术学科排名继续位居第一,在统计的 1985 种中国核心科技期刊中排名 38 位.自 2011 年以来,《中国环境科学》影响因子排名一直保持学科榜首.

《中国环境科学》编辑部