

藻类生长对滇池沉积物磷释放影响的研究

余天应 杨 浩

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所) 南京 210008)

摘要 室内对滇池沉积物进行藻类生长模拟试验, 结果表明, 以沉积物作为唯一 P 源进行培养, 滇池藻类依然可以正常生长; 沉积物在藻类生长的影响下, 具有较强的 P 释放潜力, 释放速率可达 $19.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 藻类生长对 P 的大量需求, 是通过 OH^- 对沉积物 Fe 结合态 P 阴离子置换, 和对金属离子 Fe 的有机螯合以增加被结合态 P 的解吸两种主要途径获得的, 藻吸收利用沉积物中 P 的形态主要为 Fe 结合态 P。

关键词 滇池; 沉积物; 藻培养; 磷释放

中图分类号 X524

滇池地处云贵高原中部, 位于昆明市西南, 属断陷构造型湖泊, 是云贵高原湖面最大的淡水湖泊。近几十年来, 滇池流域工农业的迅速发展, 造成大量的 N、P 营养盐入湖, 湖泊富营养化程度逐年加剧。由于滇池特殊的流域特征及地形条件, 输入滇池的营养盐输出量极少, 90%以上的入湖营养盐最终累积在沉积物表层^[1]。P 作为大多数富营养化湖泊藻类营养限制因子, 其水体中含量与湖泊的富营养化程度密切相关^[2,3]。在湖泊外源污染得到严格控制后, 湖泊底泥由湖水 P 的汇转而成为湖水 P 的源, 可以长期支撑着湖泊处于较高的初级生产力水平^[4], 给富营养化湖泊的治理和恢复带来极大的困难。

目前, 对沉积物 P 释放机理的研究, 主要集中在环境因子如 Eh、pH、温度等, 以及自然人为因素如扰动等方面, 相关的研究报道有很多^[5~8]。但单纯进行环境因子或自然人为因素对沉积物 P 释放影响的研究, 不结合富营养化湖泊普遍存在的藻花实际, 得到的结果往往带有局限性, 实际意义也不是太大。本文试图通过室内模拟试验, 来定量研究藻类生长暴发对滇池沉积物 P 释放的影响, 阐述可能存在的 P 释放机理, 为滇池治理提供依据。

1 材料和方法

1.1 样品的采集

试验底泥样采集: 采样点位于滇池外海西北角的西山附近。用重力取样器(奥地利产)采集 10 cm 的表层底泥, 混匀封入聚氯乙烯透明袋内带回实验室 4℃保存。分析测得的底泥基础参数见表 1。

试验藻样采集: 试验藻样用 25 号筛绢网在藻密

度最大的海埂船闸附近捞取, 装入塑料桶带回实验室 4℃保存。

表 1 试验底泥的基础参数表

Table 1 Basic parameters of the tested sediment

TOC (g/kg)	TN (g/kg)	TP (g/kg)	pH	含水量 (%)
70.7	6.1	1.86	7.12	85.8

1.2 试验用底泥和藻样准备

泥样准备: 称取 100 g 新鲜底泥放入 200 ml(横截面直径 6 cm) 的烧杯中, 准备 6 份平行样, 用蒸馏水注满后, 再用 25 号筛绢网将烧杯口密封, 浸入蒸馏水中数日, 直至上覆水澄清, 水土界面清晰。

藻样准备: 在试验前 3 天, 将取回的藻液过 100 目筛, 除去较大的颗粒, 将过滤后的藻液放入蒸馏水中和以上相同条件培养, 每天捞取漂浮在水面上的活藻, 重新转入蒸馏水中, 以保证所选藻的活性。

1.3 试验设计与布置

试验共设 4 个处理, 3 次重复。

处理 1: 全培养液(配方成份见文献[9]); 处理 2: 全培养液+新鲜底泥; 处理 3: 缺 P 培养液+新鲜底泥; 处理 4 缺 P 培养液。

在 6 L(横截面直径为 20 cm) 的透明塑料圆桶内, 按不同处理分别加入 5 L 全培养液或无 P 培养液, 对应放入装好底泥的烧杯, 再加入藻液 10 mL, 使水样中 Chl-a(叶绿素 a) 的含量为 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ (通过预备试验来调整藻母液浓度), 在 25℃, 光照 2000 lx, 光暗比为 12/12 h 的条件下静止培养 12 天。

1.4 测试项目及方法

测试项目包括 Chl-a、pH、总 P (TP)、可溶性

无机P(DIP)、总Fe(TFe)、可溶性Fe(DFe)、高锰酸盐指数(COD_{Mn})。

Chl-a: 90%丙酮提取分光光度法测定^[9]; pH:玻璃电极法测定; TP和DIP:钼锑抗分光光度法测定; TFe和DFe:邻菲啰啉分光光度法测定; COD_{Mn}:酸性法测定^[10]。

2 结果和讨论

2.1 沉积物对藻生长的影响

从图1可以看出,无P培养条件下代表藻生物量的Chl-a值从第3天开始显著下降,说明藻在经过3天的无P培养后逐渐开始死亡,前3天的正常生长可能是藻体内还有未被消耗P的缘故。

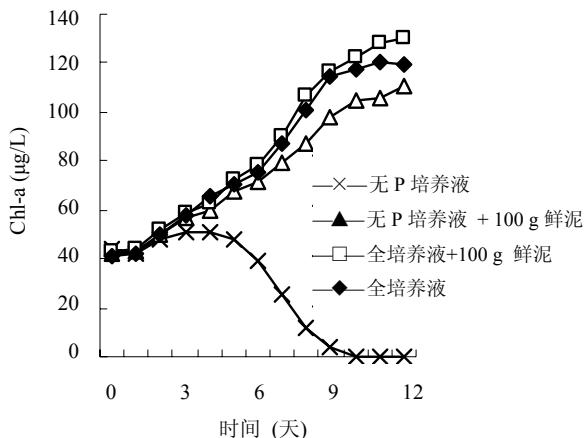


图1 不同处理藻类 Chl-a 随时间的变化曲线
Fig. 1 Variation curves of Chl-a with time under different treatments

分析全培养液和全培养液加鲜泥两处理藻体Chl-a的变化曲线,前10天基本吻合,从缓慢到快速生长。10天后全培养液处理曲线明显变平并稍有下降趋势,而加鲜泥处理Chl-a值呈继续上升趋势。可能原因一是全培养液中藻生长所需养分的快速耗尽;从图2中可以知道培养的第8天,全培养液中P的浓度已经为零,经过2天的消耗,藻体内通过奢侈吸收的养分此时已被耗尽;二是藻生长过程中排出体外的各种有害物质对藻生长的抑制,而加入的底泥对环境的急剧变化有缓冲作用,不仅可以持续供给养分,而且能吸附部分有害物质。

无P培养液加鲜泥处理,藻生长虽然比前两处理略为缓慢,但仍能正常生长,Chl-a最终能达到110.4 μg/L的较高水平,说明在缺P的环境中,藻通过吸收沉积物释放的P,仍能正常生长,发生藻花。

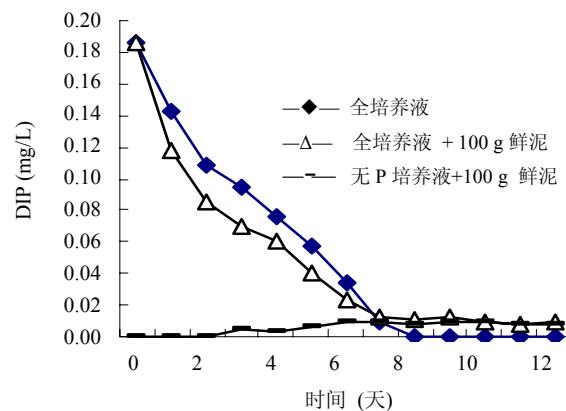


图2 有P培养体系中 DIP 与时间的关系
Fig. 2 Relationship between DIP and culturing time under P treatment

2.2 沉积物P的释放潜力

在其他条件充分满足而缺P的条件下,藻对底泥中潜在的生物有效P的利用能力非常强^[11]。本试验中,在新鲜底泥存在的条件下,对藻进行无P培养,以Chl-a为藻体生物量的指标值增加了1.62倍(图1)。

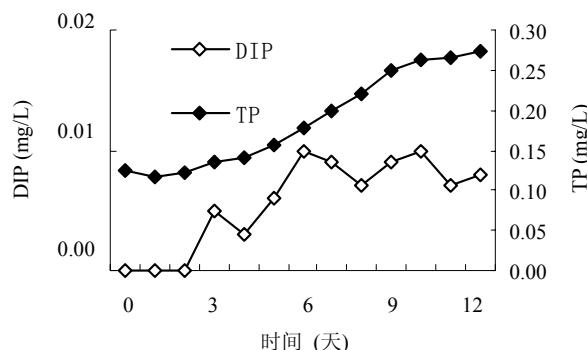


图3 以沉积物为磷源时 TP 和 DIP 的变化曲线
Fig. 3 Variation of TP and DIP in culture solution with sediment as the only P source

图3为无P培养液加底泥处理的水体DIP和TP动态变化曲线图。因为整个培养过程是在静止的条件下进行的,可以不考虑底泥颗粒P的再悬浮作用,TP的变化实际上是底泥释P的动态变化过程。从图3中可以得知,虽然DIP的含量很低(从第3天开始一直在接近0.01 mg/L的水平上波动),但TP的变化却是在直线上升;同时,整个过程中DIP含量的低值也说明了藻对DIP较强的吸收能力。对Chl-a和TP两个参数进行线性拟合,拟合方程为:

$$\text{Chl-a} = 422.67 \text{TP} - 2.1024 \quad (R^2 = 0.9747 \text{ } n = 12)$$

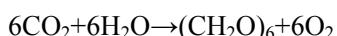
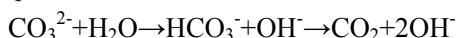
发现它们之间有很好的线性相关性,达到极显著线

性相关水平, 说明底泥释放 P 的数量是制约藻生长的主导因子。在整个无 P 培养周期中, 藻从底泥共吸收的 P 为 0.654 mg, 换算为底泥 P 的释放速率为 $19.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

2.3 沉积物 P 的释放机理

上面的分析结果可知, 藻类生长暴发时, 沉积物 P 的释放速率还是挺大的, 达到 $19.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 远远高于范成新等人^[12, 13]对骆马湖、五里湖测得的沉积物 P 静态释放速率(分别为 $0.054 \sim 0.531 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $(1.493 \pm 0.013) \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)。藻是通过什么途径来获取正常生长所需足够数量的 P? 本试验结果表明, 可能存在以下两种主要的吸 P 方式。

(1) OH⁻对金属结合态 P 的阴离子置换: 分析图 4 中 4 个处理的 pH 变化曲线, 除了无 P 培养液处理的曲线变化不同外, 其余 3 处理都呈先快速升高, 后逐渐趋于平稳的相同趋势。引起培养液 pH 变化的原因, 是藻的光合作用吸收体系中的 CO₂, 从而引起 pH 升高。简单化学过程可表示为:



随着光合作用的增强, 空气中补给的 CO₂量不足时, 便引起体系中 CO₃²⁻、HCO₃⁻的浓度降低, 导致 OH⁻浓度升高。

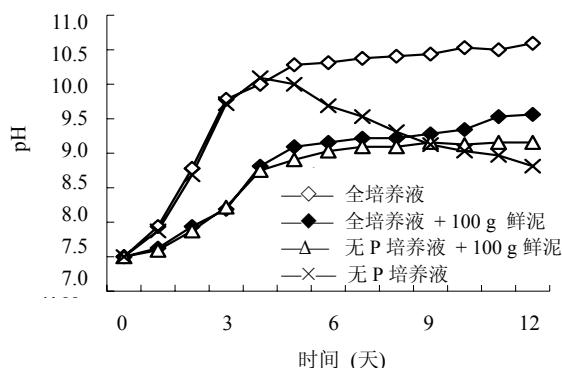


图 4 pH 随时间的变化曲线

Fig. 4 Variation of pH with time

在没有底泥的纯培养液中, 最终 pH 值受空气中 CO₂ 向水体扩散速率和藻光合作用的强度所控制, 在本试验中, pH 最高值达到 10.6。无 P 培养液处理 pH 值先升高后逐渐降低, 是因为前 3 天藻正常生长的光合作用所致, 随着藻的死亡, 水体中 CO₂ 逐渐被平衡, 所以导致 pH 值又慢慢回落。

从图 4 中可以看到, 加底泥的两处理曲线上升的幅度明显不及不加鲜底泥纯培养液处理, 最终差

值几乎达到 1.5 个 pH 单位。原因不难看出是因为加入底泥的作用, 底泥对环境酸碱的急剧变化有很强的缓冲能力, 通过 H⁺解吸或 OH⁻吸附等方式来平衡进入体系中的 OH⁻浓度, 从而对体系的 pH 变化起到缓冲作用。

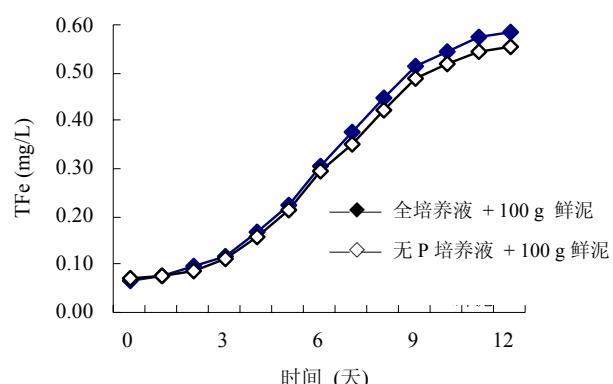


图 5 加沉积物处理 TFe 随时间的变化

Fig. 5 Variation of TFe with time under sediment treatment

从已有的研究^[5, 6, 8]中, 我们知道 pH 值升高有利于沉积物 P 的释放。高 pH 值时, 体系中的 OH⁻可与无定形 Fe-Al 胶合体中的磷酸根发生交换, 沉积物中 P 释放量的增加是水合氧化物负电荷数量的增加以及 OH⁻和磷酸根阴离子竞争吸附点位两者综合作用的结果^[14, 15]。通过同时对 TFe 参数的动态测定, 变化趋势如图 5 所示, TFe 的含量也是在逐渐升高, 说明 OH⁻对金属结合态 P 的阴离子置换作用是存在的。

(2) 有机酸对金属离子的络合: 从图 6 COD_{Mn} 的变化曲线可以得知, 随着藻的生长代谢, COD_{Mn}

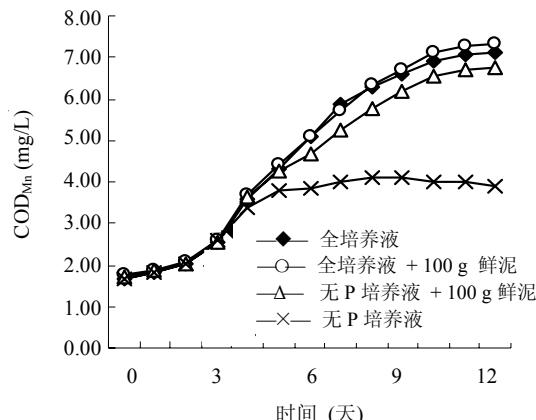


图 6 COD_{Mn} 随时间的变化曲线

Fig. 6 Variation of COD_{Mn} with time under different treatments

的值在逐渐升高。无P培养液处理中,藻在生长3天后开始死亡,其相应的COD_{Mn}值也不再增加,说明COD_{Mn}值是和藻的生命代谢过程相联系的,随着藻的生命代谢活动的增强,COD_{Mn}值也快速升高。据报道^[16], COD_{Mn}的主要来源为藻类新陈代谢过程中向体外分泌或排出的可溶性有机物质,通常称之为胞外渗出物或胞外产物,胞外产物中的强螯合基团如羟基、氨基等,对沉积物中Fe等金属离子具有极强的螯合作用,形成稳定的可溶络合物。

分析图7 DFe的变化曲线,DFe的含量是前3天直线下降,说明藻的生长也需要吸收DFe,而此时COD_{Mn}值很低;第5天开始,DFe值呈直线上升,此时COD_{Mn}值也处于快速上升阶段。藻的胞外产物对金属离子Fe等的螯合作用,可以提高沉积物难溶Fe化合物的溶解度,促使Fe结合态P的解吸,使颗粒中的Fe和P一起释放到水相。图3中之所以看不到DIP含量增加,是因为藻对DIP的快速吸收的缘故。

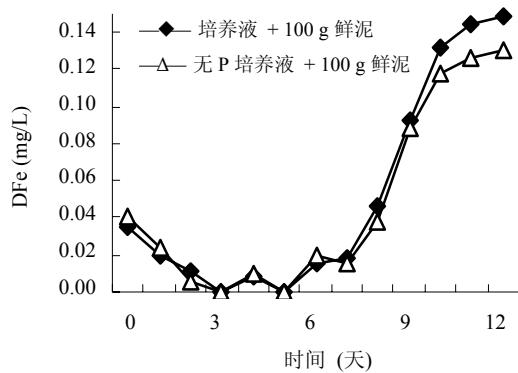


图7 加沉积物处理 DFe 随时间的变化
Fig. 7 Variation of DFe with time under sediment treatment

3 结论

滇池流域具有低纬度山原季风气候特征,气候温和,日照时间长,为滇池藻类的生长暴发提供了适宜的温光条件,水华的时间从每年的4月一直持续到11月。近年来,对滇池进行的大规模工业点源、农业面源污染治理,虽然很大程度上控制住了入湖污染物的输入量,但滇池每年的藻花现象依然存在,并没有减缓的趋势,究其原因,也就是沉积物作为内污染源的缘故。本试验研究表明,即使没有外源污染,水体DIP的浓度也非常低的情况下,滇池藻类依然可以正常生长,滇池沉积物在藻类生长的影响下,具有较强的P释放潜力,释放速率可达19.2

mg/(m²·d);滇池藻类生长时(不考虑其他释P条件的变化),对P的大量需求是通过OH⁻对沉积物Fe结合态P阴离子置换,和对金属Fe离子的有机螯合以增加Fe结合态P的解吸两种主要途径来获得的,藻吸收利用P的主要来源为沉积物中Fe结合态P。

参考文献

- 1 金相灿. 中国湖泊富营养化. 北京: 中国环境科学出版社, 1990, 50
- 2 Sharpley, Andrew N, Chapra SC, et al. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. *J. Environ. Qual.*, 1994, 23: 437~451
- 3 Correll DL. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27: 261~266
- 4 Kelderman P. Sediment-water exchange in Lake Grevelingen under different environmental conditions. *Netherlands Journal of Sea Research*, 1984, 18 (3/4): 286~311
- 5 尹大强, 覃秋荣. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响. *湖泊科学*, 1994, 6 (3): 240~245
- 6 王晓蓉, 华兆哲, 徐菱. 环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响. *环境化学*, 1996, 15 (1): 16~19
- 7 张路, 范成新, 秦伯强, 杨龙元. 模拟扰动条件下太湖表层沉积物磷行为的研究. *湖泊科学*, 2001, 13 (1): 35~42
- 8 汪家权, 孙亚敏, 钱家忠. 巢湖底泥磷的释放模拟实验研究. *环境科学学报*, 2002, 22 (6): 738~742
- 9 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范. 北京: 中国环境科学出版社, 1990, 278
- 10 国家环保局. 水和废水检测分析方法. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998
- 11 Fitzgerald GP. Aerobic lake muds for the removal of phosphorus from lake waters. *Limnol. Oceanogr.*, 1970, 15: 550~555
- 12 范成新, 张路, 杨龙元, 黄文钰. 湖泊沉积物氮磷内源负荷模拟. *海洋与湖沼*, 2002, 33 (4): 370~377
- 13 范成新, 秦伯强. 梅梁湖和五里湖水—沉积物界面的物质交换. *湖泊科学*, 1998, 10 (1): 73~78
- 14 刘凡, 介晓磊. 不同pH条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点. *土壤学报*, 1997, 34 (4): 367~374
- 15 赵安珍, 张效年. 磷酸盐吸附对可变电荷土壤正负电荷的影响. *土壤学报*, 1997, 34 (2): 123~129

- 16 杨逸萍, 宋瑞星, 胡明辉. 河口悬浮物与海洋近岸表层
沉积物中磷的海洋浮游藻类生物测定. 厦门大学学报
(自然科学版), 1996, 35 (4): 574 ~ 580

EFFECT OF ALGAL GROWTH ON PHOSPHORUS RELEASE FROM SEDIMENT IN DIANCHI LAKE

YU Tian-ying YANG Hao

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract Phosphorus release from sediments in Dianchi Lake with algal growing was simulated under lab conditions. The results showed that the algae from Dianchi Lake grew normally in the culture solution with the sediment as the only phosphorus source. The sediment had a high potential to release phosphorus under the influence of algal growth, with a max releasing rate of $19.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. When algae was growing, it absorbed a large amount of phosphorus, mainly in two ways. One is to replace phosphate ion existing in a form of Fe-bounded phosphorus in the sediment with OH^- , and the other is to increase desorption of Fe-bounded phosphorus by organic complex chelating metal Fe ion. The form of phosphorus absorbed by algae from sediment was mainly Fe-bounded phosphorus.

Key words Dianchi Lake, Sediment, Algal growth, Phosphorus release