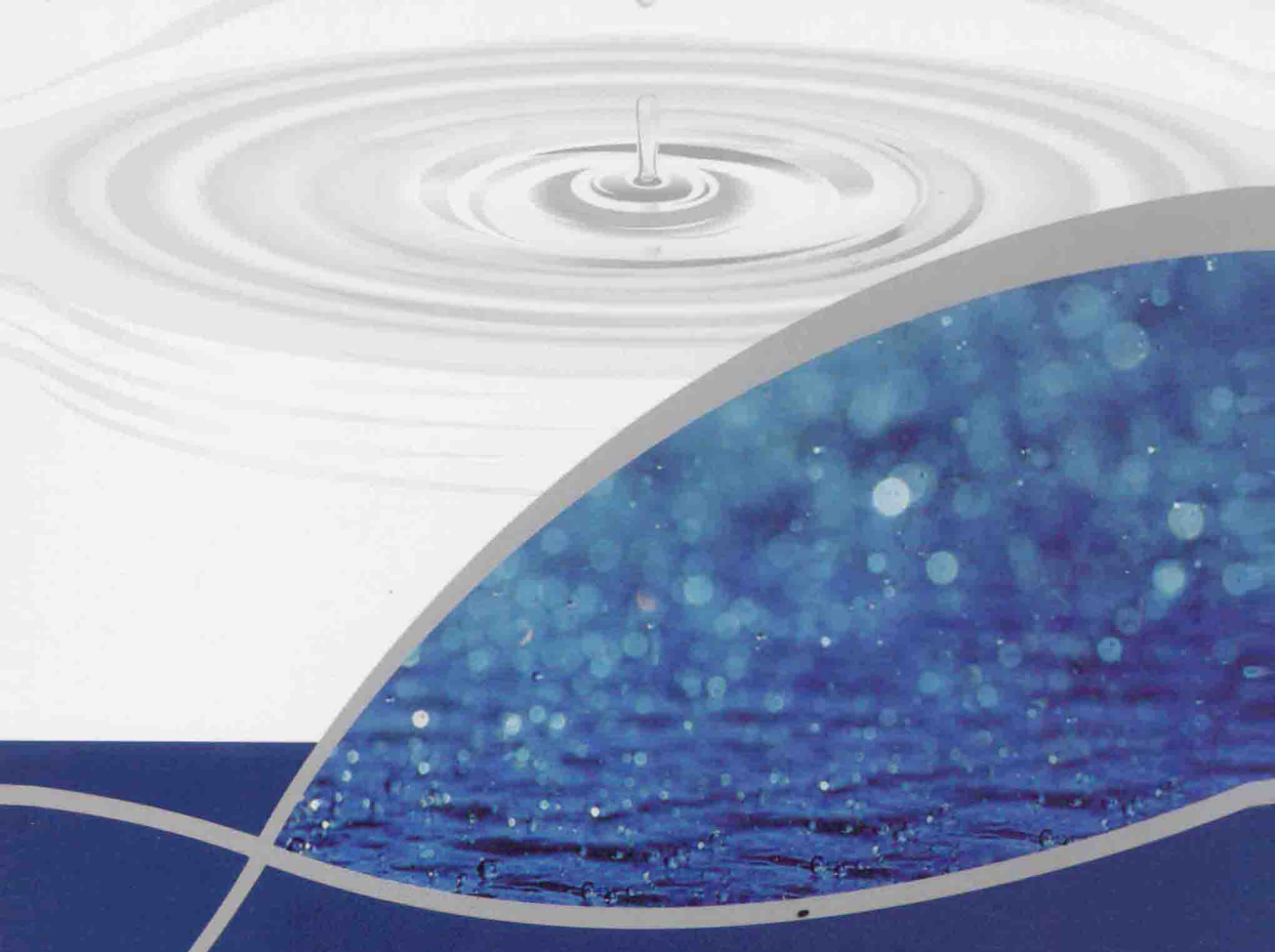




磷控型富营养化 ——机理与调控原理

黄怀曾 汪双清 等◎著



科学出版社

磷控型富营养化

——机理与调控原理

黄怀曾 汪双清 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者多年较深入地研究湖泊水库的磷控型富营养化的营养元素、生物、化学,温度、光照等物理诱因、过程以及控制因素,尤其是在固液相界面上,随着环境条件的变化,不同物相之间物质的交换对于富营养化的发生与发展的影响所取得的相关研究成果的总结。书中从诱发富营养化的主导因素磷入手,阐述了磷形态的变迁规律及其在磷污染物排放过程中通过生物、物理、化学综合作用控制水中磷浓度的机理,进而阐明其与藻类孕育、生长、消亡的关系;从基本原理出发,提出防治富营养化的方法。

本书既可供领导制定环境规划参考,又是从事水环境研究的专家与学者的一部简要而系统的参考资料,也可作为防治富营养化方面的实际工作者提供理论依据和治理方法。

图书在版编目(CIP)数据

磷控型富营养化:机理与调控原理/黄怀曾等著. —北京:科学出版社, 2014. 2

ISBN 978-7-03-039771-3

I. ①磷… II. ①黄… III. ①富营养化-研究 IV. ①X522

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第027527号

责任编辑:韦 沁/责任校对:朱光兰

责任印制:赵德静/封面设计:北京东方人华科技有限公司

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年2月第一版 开本:787×1092 1/16

2014年2月第一次印刷 印张:10 1/4

字数:221 000

定价:65.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者名单

黄怀曾 汪双清 袁红莉 许虹
孙青 何红蓼 杨永亮

序

我国一些湖泊和水库，如滇池、太湖、巢湖等湖泊富营养化已十分严重，甚至三峡库区的部分水域也开始出现水华。湖泊和水库的富营养化已严重威胁着我国水资源的安全和民生质量，影响着我国经济社会的可持续发展，应引起我们的高度重视。

湖泊和水库的富营养化是一个复杂的环境科学问题，国内外有关专家从不同角度，采用不同途径和方法开展了地表水富营养化研究，主要研究了污染物来源及其迁移转化机制、水华形成的生物学机理、藻类毒理学、污染的环境评价及防治等。

众所周知，地表水的磷是其富营养化的重要控制因素，富营养化是生物、物理、化学协同作用的结果。由于基础研究尚无重大突破和建树，因此，尚存在诸多有争议的问题，尤其在富营养化治理方面期待有新的突破。本书的作者们从探索湖泊、水库富营养化的基本原理出发，从磷作为诱发富营养化的主导因素入手，对北京市官厅水库进行了大量现场精细调查，获取了大量化学与生物的分析测试、模拟实验数据，以及水文、环境、气象方面的历史监测数据资料，依据环境科学、生物科学、地球科学和化学的原理和方法，开展了深入的综合研究，从不同形态磷在富营养化过程中的迁移转化及其被藻类吸收利用规律的角度对地表水体富营养化的机理进行了论述，获得了一些创新性的成果，为研究与解决地表水富营养化问题提供了新的研究思路和方法。

多年来，作者们深入研究了湖泊水库的磷控型富营养化的营养元素，探究了生物、化学、及温度、光照等物理诱因，分析了富营养化的过程以及控制因素。尤其是在固-液相界面上，随着环境条件的变化，不同物相之间物质的交换对于

富营养化发生与发展的影响方面,进行了研究成果的总结。其内容涵盖了磷污染源调查、污染史追踪、磷迁移转化规律、藻体的繁殖与发育、磷-藻体动力学模型和富营养化防治等。

本专著的亮点在于从诱发富营养化的主导因素磷入手,首次阐述了在水体和沉积物中磷形态的变迁规律,分析了在磷污染物排放过程中,生物、物理、化学、地质综合作用控制水中磷浓度的机理;进而阐明了其与藻类孕育、生长、消亡的关系,并从基本原理出发,提出了防治富营养化的科学思路。

本书以事实为依据,以实验为基础,将实际调查和实验分析相结合、微观研究和宏观研究相结合,深入揭示了磷活动的内涵,以及磷环境污染对于湖泊水库富营养化的真谛,在基础理论和研究方法上,对于地表水体富营养化研究都具有开拓研究思路和理论上的指导意义。

湖泊和水库富营养化影响面很广,危害性很大,是当前需要着力解决的一个重要的环境问题。本书对于水体及沉积物中磷的来源、赋存状态、分布特征及迁移转化规律,以及富营养化的成因机制,进行了深入的研究,概括出一些新的认识和新的研究思路,提出了防治磷污染的措施和建议。在举国上下高度重视优化生态环境的今天,这些研究成果尤其具有很大的推广和应用价值,它既可供有关部门制定环境规划参考,又可以供从事环境研究的专家、学者借鉴使用。作为一个长期关注生态环境的老地质工作者,我十分钦佩黄怀曾、汪双清等作者的责任心和科学精神,他们适应国家的需求,不辞辛劳,把长期调查研究的科学积累加以系统的归纳总结,上升为规律和理论,用以指导实践。热烈祝贺本书的编著,并希望早日出版面世,以发挥其更广泛的社会效益。

中国科学院院士



2014年元月三日

前 言

湖泊和水库富营养化已严重威胁到我国有限的淡水资源，在国际上也是一个严重的环境科学问题。国内外从不同途径、不同角度上开展了地表水富营养化研究，主要包括：①生物作用下湖泊或水库沉积物中磷的地球化学特性；②磷在沉积物-水界面上的循环；③磷迁移的动力学机制和生态效应；④水华形成的生物学机理与藻类毒理学；⑤氮、磷污染的环境评价及防治等。

众所周知，磷是富营养化的重要控制因素。在开放系统中，对于富营养化的微观与宏观研究既受繁杂自然因素的困扰，又受诸多分析测试和实验条件的制约，还往往因为历史资料匮乏而受到约束，以致在磷的污染机理和污染史演化方面仍有许多不清楚的地方，存在诸多有争议的认识性问题。如：

(1) 如何分辨不同来源的磷？水体中的磷以什么形态存在？哪些形态的磷可直接被导致富营养化水华的藻类生长所吸收利用？不同形态磷之间如何迁移转化？

(2) 磷、氮诱发富营养化的生物地球化学动力学过程如何？水华常出现在有效磷、氮积累高峰后的下降阶段，呈现出滞后现象，为什么水华爆发往往与水体中生物有效磷、氮积累的高峰期不同步？水华间歇性发生的每次迅猛爆发、快速消失，它的突爆机制是什么？

(3) 生物作用是水体中磷溶解、迁移、转化的重要驱动力，而该作用是以什么方式驱动的？生物与现实环境之间相互影响，呈什么样的互动反馈机制？

(4) 在水-沉积物界面上，不同微生物和藻类群落组成的具有特殊代谢作用的生物膜层造成了界面沉积物孔隙水中的溶解氧以及界面上下 pH 和氧化还原电位等的差异，它们与沉积物中磷的形态和浓度梯度变化的关系如何？

(5) 界面附近沉积物与空隙水和上覆水的化学组成的差异造成磷素的扩散和弥散,从而诱使沉积物中的物质与上覆水中物质进行交换,其速率与物理化学机制如何?

(6) 土壤等松散沉积物和岩石中蕴含丰富的磷,它的流失和固化过程对湖泊和水库磷污染究竟有多大影响?

(7) 水中磷、氮输入量和输出量的历史变化以及水量的变化与生物有效磷、氮浓度有何关系?

(8) 影响环境中磷、氮污染容量、自净化能力与污染物排放量三者之间平衡的内在因素和外界条件是什么?如何描述三者间的动态平衡?

(9) 哪些参数是富营养化预警预报的基础?如何建立三维水质动态模型,较准确地对富营养化进行预警和预报?

(10) 富营养化状态既然如此普遍,什么样的措施可以起到有效的防治效果?

如上所述,富营养化并非只是单纯的生物作用,而是与物理、化学作用紧密交织在一起的,是它们协同作用的结果,而其中某一因素或条件的变化,就会牵动一系列的连锁反应。由于基础研究尚无重大建树,对富营养化的不同阶段和不同过程中,不同形态磷之间随着环境条件变化而发生的相应水化学演化,复杂的物相间平衡与藻类生长、发育、繁殖的关系还不完全明了,以致现有的富营养化防治方法往往是“头痛医头,脚痛医脚”,难以产生实质性的效果,有时还诱发二次污染。

官厅水库建成后的头二十年间运行正常,它在供水、灌溉、发电、防洪等方面发挥了重大作用,一直是北京两大供水水库之一。从20世纪70年代起由于上游工业的发展,排污量增加,来水量减少,水体中氮、磷浓度增加,官厅水库水质逐年恶化。1982年官厅水库开始出现富营养化,此后水华断续发生。1986年9~10月以微囊藻为主的水华覆盖了库区水面的70%,库水透明度下降,北京门头沟、长辛店一带,以官厅水库为饮水水源的水中有异味。20世纪90年代初库区富营养化现象更为严重,库区藻密度1990年为2.38万个/L,1991年为786.3

万个/L, 1993 年为 238 万个/L。COD 从 1973~1979 年的平均值 3.23mg/L 上升到 1993 年的 5.10mg/L, 氨氮从 0.14mg/L 上升到 0.83mg/L, 且有不断上升的趋势; 1972 年以来虽加大了对上游河段治理的投资, 但污染并未得到有效控制, 库区富营养化程度继续加重, 岸边水草丛生, 总氮、总磷快速增加, 甚至超标。1997 年, 官厅水库被迫退出首都饮用水源系统, 使北京水资源紧缺问题更加突出。

我们研究了官厅水库磷的来源与输入历史以及不同形态磷的分布及其相互间的迁移转化, 又从生物地球化学角度和界面地球化学角度较系统地探讨了官厅水库水和沉积物中磷的循环, 并根据不同介质中磷的交换过程和质量平衡准则探讨建立水质动态模型、藻类生长模型和水华爆发模型。这些研究工作使我们对浅水湖泊磷的生物地球化学循环规律和浅水湖泊富营养化的形成机理有了更深刻的认识, 为富营养化预测奠定了基础, 进而对官厅水库提出了具有针对性的磷污染调控措施, 并结合自然界中稳定矿物磷灰石的成因, 提出将活性磷转为稳定磷, 以达到治理富营养化目的的思路。

本专著是对“国家重点基础研究发展规划项目”(973 项目)“首都北京及周边地区大气、水、土环境污染机理与调控原理”中的 09 课题(G1999045709)研究成果的总结, 由黄怀曾、汪双清主笔, 由汪双清统稿。参与研究的单位有国土资源部国家地质实验测试中心、中国地质大学(北京)、中国农业大学等。主要研究人员有黄怀曾、汪双清、袁红莉、许虹、何红蓼、孙青、杨永亮以及屈建航、胡明月、张静、李翠、李志萍、陈红军、李晶、罗峻凌等博士和硕士研究生。野外调查和样品采集、处理过程中得到储国强、杜贵森、李奇、罗松光、田中平、张玲金等以及北京市水务局官厅水库管理处的大力协助, 谨致以诚挚的谢意。

对官厅水库富营养化的综合研究, 虽使我们的认识得到了升华, 但在一定条件下的实验研究, 毕竟不同于自然界中复杂的开放系统, 这些认识不可避免地存在一定的局限性, 有的认识还有待于实践的检验, 重要的是发现了一些新问题,

明确了进一步深入研究的方向。由于研究内容涉及的领域较广泛，要将不同领域的研究成果有机地组合在一起，作出能使人信服的解释是十分困难的。加之这里所总结的研究成果的绝大部分是在 2005 年以前完成的，虽然在成果总结过程中基于对当前文献的调研对部分原有认识进行了完善，但部分内容可能还是有些过时。不过，作者想在这里奉献到您面前的，其实不仅是这些研究成果本身，更重要的是我们多年对于当前富营养化问题研究思路的审视与思考，希望能起到抛砖引玉的作用。鉴于我们知识水平有限，疏漏和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

作 者

2013 年 8 月

目 录

序

前 言

第 1 章 自然水体中磷的形态与分布	1
1.1 水体中磷的类型及其赋存形式	1
1.2 水体中磷的化学形态及其相互转化	4
参考文献	9
第 2 章 沉积物中磷的形态与分布	10
2.1 表层沉积物中磷的形态与分布特征	10
2.2 沉积物中磷的纵向分布特征	12
2.3 沉积环境对磷的形态分布的影响	19
2.4 沉积物粒度对磷的形态分布的影响	22
第 3 章 沉积物中磷的来源及其释放潜力	24
3.1 磷污染源调查	24
3.2 沉积物中磷的释放	36
3.3 官厅水库的磷污染历史分析	44
参考文献	49
第 4 章 生物活动与磷的迁移转化	51
4.1 磷与藻类生长	51
4.2 微生物的解磷和聚磷作用	69
4.3 水-沉积物界面上的生物作用	80
参考文献	85

第 5 章 水库系统中磷-藻动力学模型	88
5.1 水库生态系统的特点	88
5.2 水库水体溶解磷质量平衡模型	90
5.3 藻类生长模型	92
5.4 水华爆发的数学模型	96
5.5 水库水富营养化的预测和预警	100
参考文献	102
第 6 章 活性磷的固定与矿化	104
6.1 地壳中的无机磷酸盐	104
6.2 晶体生长原理	106
6.3 磷灰石的形成及其影响因素	108
6.4 方解石对溶解磷的消减作用	125
参考文献	132
第 7 章 磷污染的防治与调控措施建议	135
7.1 清理活性磷污染	137
7.2 堵截污染源	138
7.3 防止河道中磷释放	139
7.4 减少面源活性磷流失	140
7.5 阻滞沉积物中磷的释放	141
7.6 降低水中活性磷浓度	142
7.7 加强监管、合理配置、科学调节和利用水资源	142
第 8 章 结语	143

第 1 章 自然水体中磷的形态与分布

自然界中的磷从来不以单质出现，总是与其他元素结合在一起，从而形成缤纷多彩的物质组合，也就造就了多种化学形态的磷。另外，含磷化合物由于其赋存物态粒子的大小不同，形成了不同类别的物态分散系列，即粗分散系、胶体分散系和分子分散系。水中的含磷物资，既有可以用扩散、吸附和解析方式进行表征的物理作用，还可以形成不同的化学形态，或以离子溶解于水，或通过吸附与络合分散于颗粒物中，或与其他离子结合后以新的化合物形态积淀下来。自然水体中的磷，始终处于溶解与沉淀，吸附与解析，络合与解离的动态过程中，构成了不同形态磷之间的不断转化，并以悬浊液、乳浊液和真溶液为主要形式赋存。

1.1 水体中磷的类型及其赋存形式

自然水体中的磷按其赋存状态和粒度大小可分为真溶液磷、胶体磷和颗粒磷，与分子分散系、胶体分散系和粗分散系一一对应。严格说来，真溶液中含磷颗粒物的粒径小于 1nm，胶体磷的粒径介于 1~100nm，颗粒磷的粒径大于 100nm。人们在进行磷浓度的化学分析测试过程中，通常采用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤出含磷水溶液后进行测定，所测定的滤出水中的磷浓度与真溶液磷浓度是有差异的，但是，通常还是将滤水中磷的浓度视为溶解磷（DRP）浓度。同样，滤渣中的磷也不全是理论意义上的颗粒磷，但通常视其为颗粒磷（PP）。

因此，通常情况下测定的溶解磷其实包括两部分：能被藻类直接吸收的真溶液磷和不能被藻类直接吸收利用的视溶解磷。真溶液磷通常是溶解的正磷酸盐类

无机磷；视溶解磷包括粒径小于 $0.45\mu\text{m}$ 的无机磷和有机磷类颗粒，诸如矿物微粒、细菌和病毒中的磷等，以及一些溶解的有机磷、缩合磷酸盐类物质。

对官厅水库水样中悬浮颗粒物经扫描电镜分析和能谱分析（参见图 1.1），以及悬浮颗粒物解析实验的结果表明，颗粒磷主要分两部分：一部分是生物体内的磷（图 1.1 中 1）以及细小磷酸盐矿物或不定型含磷化合物（图 1.1 中 2），均为非活性颗粒磷；另一部分是被黏土矿物、生物体、动物胶、金属氧化物、氢氧化物颗粒和二氧化硅凝胶体等固态物质（图 1.1 中 3）所吸附的磷酸根离子、胶体磷酸盐类化合物和磷酸盐类络合物，即以吸附态磷（ADP）为主的可活化的潜在溶解磷。若将过滤出的颗粒浸入蒸馏水中，吸附态磷可重新析出（表 1.1），成为溶解磷。

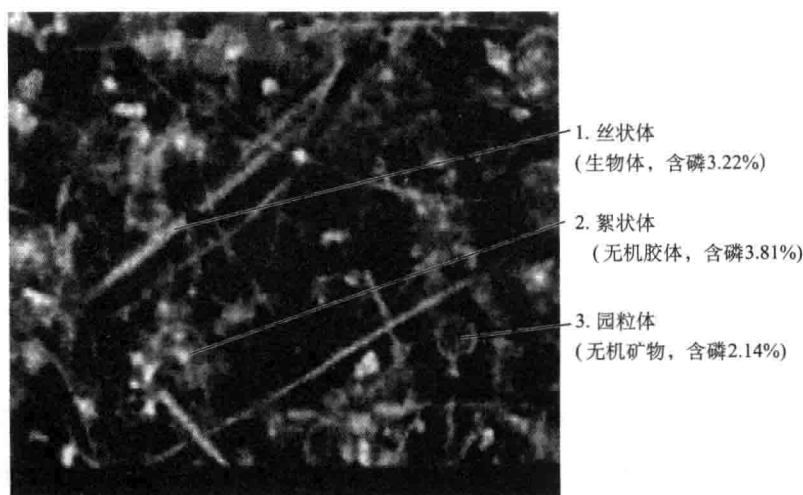


图 1.1 官厅水库水体悬浮颗粒物透射电镜照片

表 1.1 官厅水库水体悬浮颗粒物解析实验结果* （单位：mg/L）

原水样总磷浓度	过滤后清液中磷浓度	滤渣一次浸泡后的清液磷浓度
0.044	0.011	0.010
0.063	0.012	0.011
0.055	0.011	0.011
0.078	0.013	0.012

注： $0.45\mu\text{m}$ 孔径滤膜过滤后的清液和滤渣。

对富营养化藻类生长起主导作用的磷是真溶液磷和吸附态磷，两者共同构成生物有效磷，或称活性磷。前者为可被生物直接吸收利用的速效磷，后者为在水中经转化后可被生物利用的后备缓效磷。由于真溶液磷和吸附磷之间总是处在动态变化中，分析时常有人将这两者合二为一。在对水体中不同形态磷进行分析测试时，受分析方法的局限，在颇低的含量中，既要考虑到不同形态磷之间的不断相互转化，又要兼顾到精细和精确的形态划分，是难以实现的。溶解磷和吸附磷是两个最重要的参数，传统的测定方法是，将经 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤后的水，一份用浓 HNO_3 （或浓 H_2SO_4 ）消解，另一份不经酸消解处理，两者均采用孔雀绿法或钼蓝光度法测定其磷含量（张英等，2001；中华人民共和国环境保护部，2002），所得结果分别代表活性磷和溶解磷含量，两者之差即为吸附态磷含量。其实，实际测定的溶解磷和吸附态磷，并不等同于理论意义上的溶解磷和吸附态磷。

官厅水库水体中的磷以颗粒磷（PP）为主，分布并不均匀，含量在 $0.024\sim 0.108\text{mg/L}$ 波动，变化无规律，与悬浮颗粒物含量有关，随悬浮颗粒物含量增减而增减。溶解磷（DRP）的含量较低，大量分析测试的结果表明，其含量稳定在 $0.010\sim 0.013\text{mg/L}$ 的范围内（参见表 1.2）。显然，水体中溶解磷的浓度是受磷的溶解与沉淀、吸附与解析之间的平衡法则所控制的。

表 1.2 官厅水库水体中磷的含量

取 样 点	水深/m	磷含量/(mg/L)		
		原水	过滤水	滤后残留物
清水湾	0	0.060	0.012	0.051
	3.0	0.034	0.012	0.025
	6.0	0.050	0.012	0.038
	7.0	0.108	0.013	0.096
大坝	0	0.032	0.010	0.024
	3.0	0.050	0.011	0.034
	6.0	0.043	0.010	0.033
	9.0	0.054	0.013	0.040

1.2 水体中磷的化学形态及其相互转化

官厅水库中水的溶解磷，无机磷占 57.1%~81.8%，其余为有机磷。无机磷包括正磷酸盐和多聚磷酸盐，且以正磷酸盐为主。正磷酸盐和多聚磷酸盐又可进一步划分出不同形态。库水中各单一形态的磷含量颇低，况且不同无机磷形态之间，所遇条件稍有变化，即可相互转化。可见，磷的各形态分量是动态变化的，很难准确测定其相对含量。但是，我们可以通过理论计算、水化学分析和对比实验，界定不同形态磷的区间值及其变化的幅度，以分析和推断它们各自所起的作用。

正磷酸根包括 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 三种。在常温常压和不同 pH 背景下，可根据电离常数计算出正磷酸根各形态的百分含量（表 1.3）（林年丰，1991）。由于官厅水库水中的 pH 在 7~9，从表 1.3 中的数据可知， HPO_4^{2-} 是官厅水库水中溶解态无机磷的最主要的存在形式， H_2PO_4^- 居次。总体来说，当水中的 pH 增高， HPO_4^{2-} 增加，而 H_2PO_4^- 将减少；当水中 pH 达到 8.5 左右时便会出现 PO_4^{3-} 。

决定水中溶解态正磷酸根离子总浓度及其各种离子的分布状况的主要因素有 pH、Eh、温度、难溶磷酸盐的形成能力及溶度积大小、同离子效应、盐效应、络合作用和固体物质的吸附能力等。随着这些因素的改变，不同磷酸根离子之间的平衡也呈现出动态变化。

表 1.3 常温常压下正磷酸根在水中的派生形态与 pH 的关系（相对百分含量）（林年丰，1991）

（单位：%）

pH P 形态	5	6	7	8	8.5	9	10	11
H_2PO_4^-	97.99	83.67	33.90	4.88	1.60	0.51	0.05	—
HPO_4^{2-}	1.91	16.32	66.10	95.12	98.38	99.45	99.59	96.53
PO_4^{3-}	—	—	—	—	0.01	0.04	0.36	3.47

在水中， PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 等磷酸根离子既能以游离的形式单独存在，也可与水中的阳离子结合，生成中性化合物，如 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4 和 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等；还可与阳离子组合成 NaHPO_4^- 、 KHPO_4^- 、 FeHPO_4^+ 、 AlHPO_4^+ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CaHP}_2\text{O}_7^-$ 和 $\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 等正负电价不平衡的络合离子。它们在水化学平衡法则之下，可发生各种可逆反应，如 $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ， $\text{K}_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ， $\text{FeHPO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}$ 和 $\text{CaHP}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 等；也可生成固相沉积物，如 $\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaHPO}_4$ 等。官厅水库水体中较高含量的金属离子有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 K^+ 和 Na^+ 等，且以 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为主（参见表 1.4），其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能与磷酸根离子生成固相化合物沉淀。

钙磷酸盐是官厅水库水体中磷的重要赋存形态。不同钙磷酸盐化合物的溶解度积相差悬殊（参见图 1.2）（杭州大学化学系分析化学教研室，1979；斯塔姆，1987），其大小顺序为 CaHPO_4 [二钙磷， $\text{Ca}_2\text{-P}$] > $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ [八钙磷，

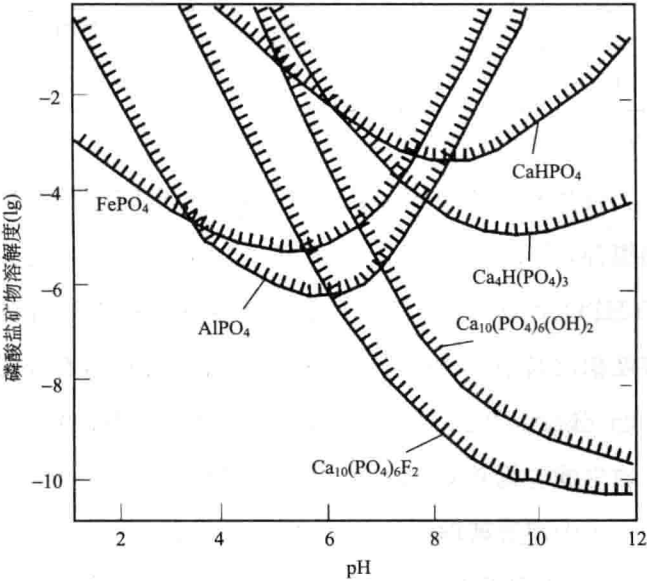


图 1.2 主要磷酸盐矿物的溶解度（汤鸿霄等，1979）