

# 模拟酸雨对巢湖底泥营养盐和重金属释放及其影响

李印霞<sup>1</sup> 刘碧波<sup>1</sup> 付景保<sup>2,3</sup> 刘帅霞<sup>1</sup> 曹志林<sup>1</sup>

马培<sup>1</sup> 张继伟<sup>1</sup> 李亚林<sup>1</sup> 王晓娟<sup>11</sup>

(1. 河南工程学院 资源与环境学院, 河南 郑州 451191;

2. 河南工程学院 南水北调与黄河流域生态环境研究中心, 河南 郑州 451191;

3. 河南工程学院 资源环境与特色旅游研究中心, 河南 郑州 451191)

**【摘要】:** 通过降低巢湖上覆水 pH 值以模拟限定条件的酸雨, 旨在探究模拟酸雨对巢湖底泥营养盐和重金属释放的影响, 以期预测酸雨或者酸性废水对湖泊生态系统稳定性的影响。结果表明: 模拟酸雨过后上覆水的 pH 值均有回升, 但强酸性模拟酸雨 (pH4.0) 的恢复力较差; 试验期间水体中的 DO 大小顺序始终为对照组 > 试验组 (pH5.5) > 试验组 (pH4.0); 模拟酸雨促进了底泥中氮和磷的的释放, 且试验组 (pH4.0) 上覆水中 TN 和 TP 含量显著高于试验组 (pH5.5) ( $P < 0.05$ ); 弱酸性模拟酸雨条件下以 Fe/Al-P 释放为主, 强酸性模拟酸雨作用下以 Ca-P 释放为主; 对照组的微囊藻生物量显著高于模拟酸雨组, 说明模拟酸雨抑制微囊藻生长; pH 值、TN、TP 和 Fe/Al-P 均与底泥中四种主要重金属 Pb、Zn、Cd 和 Cu 含量显著相关 ( $P < 0.05$ ), 说明酸雨和营养盐均是影响底泥中重金属赋存形态和释放性的重要因素。

**【关键词】:** 酸雨 巢湖 底泥 营养元素 重金属

**【中图分类号】:** X172 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227 (2020)07-1612-07

自第二次工业革命之后, 大量煤炭和石油燃料燃烧产生氮氧化物和硫氧化物气体, 导致大气中酸性气体与水分子发生物化反应形成酸雨<sup>[1,2]</sup>。酸雨的主要成分是  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 其中硫酸型酸雨在我国较为普遍和严重<sup>[3,4]</sup>。近些年来酸雨问题一直备受全世界人类所关注, 因为它不仅破坏水土环境, 而且对人类的生存造成了威胁<sup>[5,6]</sup>。

除了酸雨, 工业酸性废水的排放也将使水体酸化, 而水体酸化也将会影响底泥的理化环境。底泥通常是黏土、有机污染物、重金属、及无机盐等的混合物, 经过沉降、迁移、转化等作用混合物沉积于水体底部所形成<sup>[7,8]</sup>。底泥的污染状况是评价湖泊生态系统整体稳定性的重要因素之一。底泥作为水体中各类污染物的主要蓄积地<sup>[9,10]</sup>, 在一定条件下蓄积在底泥中的污染物很可能会重新释放至上覆水中, 造成水体中的污染物超标, 严重超出了水体的自净能力。

**作者简介:** 李印霞 (1984-), 博士, 讲师, 从事水体污染防治的基础理论与应用实践研究. E-mail: liyinxi11@163.com; 付景保, E-mail: fujingbao@126.com.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (U1704124); 河南省教育厅哲学社会科学重大攻关招标项目 (2020-YYZD-04); 河南省高等学校重点科研项目 (15A610011); 郑州市科技局基础研究计划项目 (20140659); 河南工程学院博士基金项目 (D2014009)。

巢湖是我国长江水系浅水湖泊之一,近些年来水体污染日趋严峻,尤其是西半湖富营养化最为严重<sup>[11,12]</sup>。因巢湖水位较浅,上覆水中的污染物较易聚集在底泥中。巢湖是一个复杂的动态系统,底泥蕴含着丰富多样的成分,所以上覆水 pH 值的变化很可能影响底泥与上覆水接触界面中营养盐、重金属等重要成分的环境行为,而目前巢湖相关研究较少。本研究旨在通过研究上覆水初始 pH 对沉积物转化及释放行为的作用,预测不同强度酸雨对巢湖湖泊生态系统稳定性的影响,以为湖泊富营养演化机理及污染防治工作提供新的切入点和研究思路。由于试验中的模拟酸雨与自然状态的酸雨有一定的差异性,本项研究成果仅有参考价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

本试验所用水样和底泥均取自巢湖西半湖湖区(31° 39' 30.22" N, 117° 22' 7.21" E), 采样点水深 2.69m。2019 年 7 月 1 日赴巢湖,通过采水器和柱状采泥器分别采集 0.5m 深处水样和 0.5m 柱深的新鲜底泥,底泥采集后及时封住底端,采集后尽快带回试验室,应尽量避免对水样和底泥的晃动。水样先通过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜抽滤(WhatmanGF/C, Kent, UK),以规避试验前期浮游生物对底泥污染物释放及转化的干扰,然后取少量样品测定水体和底泥理化指标,结果见表 1。试验期间,定期通过光学显微镜检查水样中藻类,并进行定性和定量。

表 1 采样点水体及底泥的基本性质

| 上覆水 (mg/L) |       |      |       | 底泥 (mg/kg) |       |      |       |      |       |
|------------|-------|------|-------|------------|-------|------|-------|------|-------|
| TN         | TP    | pH   | DO    | Fe/Al-P    | Ca-P  | Pb   | Zn    | Cd   | Cu    |
| 0.85       | 0.074 | 8.36 | 20.60 | 0.453      | 3.747 | 4.40 | 33.31 | 4.11 | 73.65 |

### 1.2 试验方法

首先,将水样过滤,再加入分析纯硫酸并分别调节水样 pH 值为 4.0 和 5.5(分别设置为试验组 1 和试验组 2),以不加硫酸的过滤水样为对照。然后,将配置好的水样贴壁加入 0.5m 深底泥所在有机玻璃容器中(直径为 0.1m,高 1.6m),水深为 1.0m,静置。每天定时扰动 3 次,取样时先用消毒后的玻璃棒将水体缓慢搅动,通过虹吸的方法将水样沿着塑料软管缓缓流入大烧杯中,然后打开有机玻璃容器底部塞子,底泥可自行划入烧杯中,待水样和底泥分别混合均匀后,测定相关理化指标。

### 1.3 分析方法

分别使用溶氧仪和酸度计测定水体的溶解氧(DO)和 pH 值。总氮(TN)和总磷(TP)分别采用紫外分光光度法和碱性过硫酸钾消解法测定。通过 BCR 法多级连续提取不同形态的重金属<sup>[13]</sup>,Pb、Zn、Cd 和 Cu 均采用火焰原子分光光度计进行测定<sup>[14]</sup>。采用标准 SMT 法连续浸提底泥中铁铝磷(Fe/Al-P)和钙磷(Ca-P)的含量<sup>[15]</sup>,并通过分光光度法测定。

### 1.4 数据统计分析

采用 Excel2015 处理数据并作图;通过 SPSS17.0 对试验结果进行方差分析(ANOVA);通过 LSD 法比较不同试验组间差异性;通过 Pearson Correlation 统计分析综合变量对之间的相关关系,差异显著水平均为 P<0.05。

## 2 结果与分析

由图 1 可知,在整个试验期,两个试验组的 pH 值均呈上升趋势,而对照组 pH 值在试验初期略微下降,6d 后趋于稳定。两个试验组和对照组的 pH 值差异显著( $P < 0.05$ )。在整个试验期,对照组和试验组 2 水体的 DO 均是先降低后升高(图 1)。试验初期,试验组 1 的 DO 显著减少,10d 后趋于稳定。自始至终水体中的 DO 大小顺序依次为对照组>试验组 2>试验组 1。

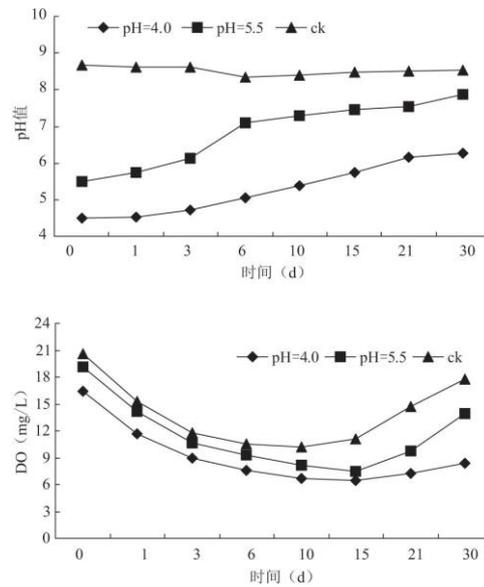


图 1 上覆水 pH 值及 DO 变化图

两个对照组和试验组上覆水中 TN 含量变化趋势见图 2。试验初期,对照组 TN 含量保持稳定,10d 后显著增加,之后保持在稳定水平。试验组 1 和试验组 2 呈持续增加趋势,且试验组 1 显著高于试验组 2( $P < 0.05$ )。与 TN 含量变化情况相似,在整个试验期,两个试验组上覆水中 TP 含量呈持续增加趋势,而对照组持续保持在稳定水平。对照组 TP 含量显著低于两个试验组( $P < 0.01$ ),且试验组 1 TP 含量显著高于试验组 2( $P < 0.05$ )。

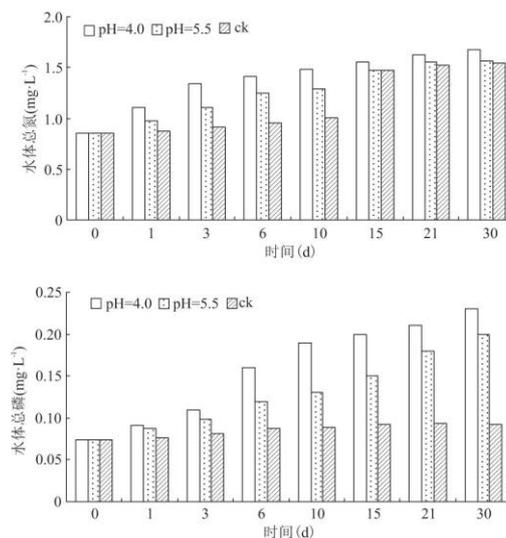


图 2 上覆水 TN 及 TP 变化图

由沉积物中 Fe/Al-P 和 Ca-P 含量变化过程可以看出,对照组含量均保持在稳定水平(图 3)。试验组 1 和 2 的 Fe/Al-P 含量略

微减少,但不显著。Fe/Al-P 含量水平依次为对照组>试验组 1>试验组 2。试验初期,两个试验组 Ca-P 含量均显著减少,6d 后趋于稳定。底泥中试验组 1 钙磷含量显著低于试验组 2 和对照组 ( $P<0.01$ )。

试验进行到第 30d 时,镜检结果如图 4 所示,上覆水 pH 环境不同,也将直接影响水体中藻类生物量和群落结构。与对照组和试验组 2 相比,试验组 1 的绿藻、微囊藻和鱼腥藻的生物量均较小,对照组的生物量最大。对照组的藻类生物量大小为微囊藻>绿藻>鱼腥藻,微囊藻属占绝对优势,显著高于两个试验组 ( $P<0.01$ )。

底泥中四种主要重金属 Pb、Zn、Cd 和 Cu 的四种不同形态含量的分布情况如图 5 所示。底泥中 Cu 的总含量最高,且 4 种形态均有分布,主要以可氧化态为主。对于重金属 Pb,试验组 1 和试验组 2 的弱酸提取态、可还原态和可氧化态均显著低于对照组 ( $P<0.05$ ),说明酸性条件下重金属 Pb 发生形态转化后将大量迁移至上覆水中。而 Zn 却相反,两个试验组的弱酸提取态和可氧化态均显著高于对照组 ( $P<0.05$ ),且试验组 1 最高,说明酸性条件有利于底泥中 Zn 不稳定态的积累,但不易释放。对于重金属 Cd,试验组 2 的弱酸提取态含量最高,而对照组的可还原态和可氧化态均显著高于两个试验组 ( $P<0.05$ )。

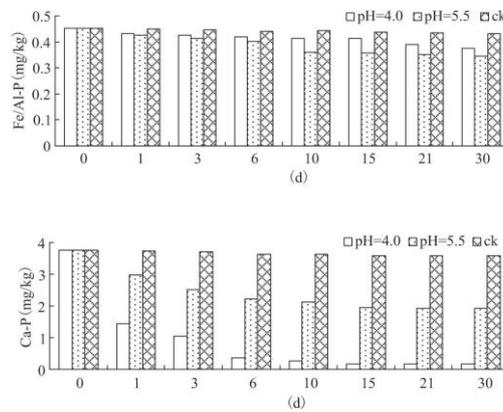


图 3 底泥中铁铝磷及钙磷变化图

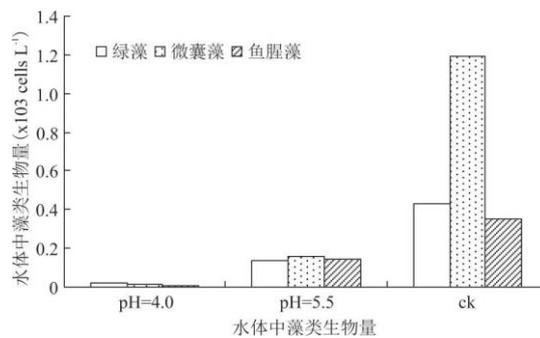


图 4 上覆水藻类生物量

### 3 讨论

一场酸雨过后,湖泊生态系统的稳定性将很可能受到一定程度地影响<sup>[16,17]</sup>。我们的研究表明酸雨过后,在一定时间内湖泊可实现一定程度的自我修复,且弱酸性模拟酸雨条件下湖泊生态系统的自我修复能力较强。整个试验期虽然试验组 1 和试验组 2 pH 值均升高,但是二者的 pH 值差异显著,说明低 pH 值模拟酸雨对巢湖的 pH 值产生了显著的影响。前人研究指出长江中下游酸雨区湖泊的平均 pH 值均高于 5.6<sup>[18,19]</sup>,但低于非酸雨区,与本研究结果基本一致。第 6d 时试验组 2 水体的 pH 值已由 5.5 升至 7.1,且

逐渐接近原水样, 而第 30d 时试验组 1 为 6.28, 长期处于酸性状态。酸雨过后水体 pH 之所以不断升高, 一方面可能是因为底泥中的磷酸钙消耗上覆水中的  $H^+$ ,  $Ca_3(PO_4)_2 + H^+ \leftrightarrow 2H_3PO_4 + 3Ca^{2+}$ , 同时也促使沉积性磷迁移至上覆水。另一方面可能是因为底泥中弱酸提取态重金属消耗一部分  $H^+$ 。

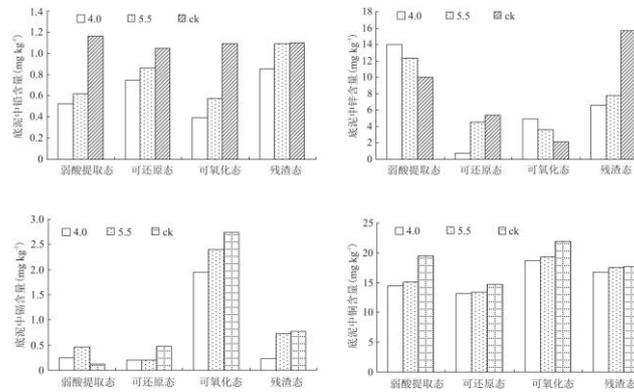


图 5 底泥中重金属各形态分布图

表 2 各生态因子的相关性分析

|         | DO    | TN      | TP      | Fe/Al-P | Ca-P    | Pb      | Zn     | Cd      | Cu      | 绿藻门     | 微囊藻属    | 鱼腥藻属   |
|---------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| pH      | -.535 | -.984** | -.999** | -.986** | -.859** | .891**  | -.787* | -.862** | -.737*  | .763*   | .771*   | .652*  |
| DO      |       | -.543   | -.516   | .571    | .849**  | -.145   | .824** | .811**  | -.066   | -.376   | -.196   | -.345  |
| TN      |       |         | .979**  | -.973** | -.861** | .894**  | -.727* | -.824** | -.736*  | .821**  | .824**  | .720*  |
| TP      |       |         |         | -.985** | -.849** | .894**  | -.784* | -.858** | -.742*  | .750*   | .762*   | .637*  |
| Fe/Al-P |       |         |         |         | .892**  | -.865** | .789** | .855**  | .654*   | -.716*  | -.735*  | -.601  |
| Ca-P    |       |         |         |         |         | -.574   | .856** | .916**  | .314    | -.585   | -.521   | -.504  |
| Pb      |       |         |         |         |         |         | -.469  | -.575   | -.890** | .729*   | .902**  | .601   |
| Zn      |       |         |         |         |         |         |        | .909**  | .348    | -.555   | -.374   | -.482  |
| Cd      |       |         |         |         |         |         |        |         | .381    | -.529   | -.454   | -.440  |
| Cu      |       |         |         |         |         |         |        |         |         | -.800** | -.812** | -.725* |
| 绿藻门     |       |         |         |         |         |         |        |         |         |         | .762*   | .981** |
| 微囊藻属    |       |         |         |         |         |         |        |         |         |         |         | .642*  |

试验初期, 对照组和试验组 2 水体的 DO 均降低, 但 15d 后显著增加, 而试验组 1 一直处于较低水平。水体中 DO 主要来自于藻类等水生生物的光合作用, 而 pH 值是藻类的生长繁殖的重要因素之一<sup>[20,21]</sup>。Pearson 相关分析表明绿藻门、微囊藻属和鱼腥藻属

的生物量均与水体 pH 值显著相关。第 6d 时试验组 2 水体的 pH 值已为中性,之后底泥中的藻类将很可能迁移至上覆水中生长增殖并进行光合作用,因此藻类生物量大大增加。结果还表明不同种藻类对于 pH 值的敏感程度不同,即上覆水 pH 环境不同将可能影响藻类生物量和群落组成。对照组绿藻门、微囊藻属和鱼腥藻属的生物量均显著高于两个试验组。试验后期试验组 2 持续维持在中性范围,而试验组 1 和对照组分别维持在酸性和碱性范围。此现象说明绿藻、微囊藻和鱼腥藻更适宜在碱性水体中生长繁殖。先前有报道指出 pH 值低于 5 时微囊藻的生长及光合作用将受到抑制,微囊藻和水华鱼腥藻的最适宜的 pH 范围为 8~9<sup>[22~24]</sup>,绿藻门的斜生栅藻和小球藻的最适 pH 值范围为分别为 9.0~10.0 和 8.0~10.0<sup>[24,25]</sup>。尽管如此,在同一 pH 值环境条件下对照组微囊藻的生物量显著高于绿藻和鱼腥藻,此现象很可能是上覆水中 N 和 P 含量逐渐增高所致。

除 pH 外,水体中 N 和 P 的含量也是藻类大量增殖的另一重要因素。结果表明酸雨过后上覆水中的 N 和 P 的含量均增加,从而为藻类的生长繁殖提供了营养条件。Pearson 相关分析表明上覆水 N 和 P 的含量与水体 pH 值显著相关。试验组 1 上覆水 N 和 P 的含量最大,对照组最小,说明模拟酸雨将促使底泥中 N 和 P 释放至上覆水中,与前人的研究结果一致<sup>[26,27]</sup>。而且弱酸性模拟酸雨条件下 N 和 P 的释放量较强酸性模拟酸雨小,周楠楠<sup>[28]</sup>也报道指出强酸条件可促使底泥中磷的释放。磷是湖泊生态系统中藻类群落形成的重要元素。巢湖底泥中赋存有大量的沉积态磷<sup>[28]</sup>,主要有 Ca 体系和 Fe~Al 体系。结果表明弱酸性模拟酸雨条件下以 Fe/Al-P 释放为主,强酸性模拟酸雨作用下以 Ca-P 释放为主。而且底泥中钙磷含量较高,酸性条件下其释放量显著高于铁铝磷。因此维持湖泊上覆水 pH 在中性范围内可有效抑制沉积磷的释放。

结果表明试验组 2 水体中藻类生物量显著高于试验组 1。此现象一方面可能是因为试验组 1 长期处于酸性环境,不利于藻类生长繁殖,另一方面可能是因为上覆水中重金属含量过高导致的。Pearson 相关分析表明 Cu 与藻类的生物量呈显著负相关,说明 Cu 释放至上覆水后将抑制藻类生长。前人研究指出 pH 值对重金属的形态变化具有决定性的作用<sup>[29~31]</sup>,但是我们发现并不尽然。结果表明巢湖西半湖底泥主要的重金属为 Pb、Cu、Cd 和 Zn,且 4 种重金属的弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态的分布格局各不相同。强酸条件下重金属 Pb 和 Zn 最易发生形态转化,而重金属 Cu 的赋存状态相对比较稳定。Pearson 相关分析表明 pH、TN、TP 和铁铝磷均与 4 种重金属含量显著相关。由此可见,底泥中重金属赋存形态和释放性是多方面因素综合作用的结果。

综上,本研究表明模拟酸雨可加速底泥中 N 和 P 的释放,然后模拟酸雨和营养元素共同改变重金属的赋存形态及释放特性,进而改变藻类群落结构,最终导致湖泊生态系统的稳定性发生改变。

## 4 结论

(1) 模拟酸雨对巢湖底泥及上覆水营养盐、重金属及藻类生物量均有显著影响( $P < 0.05$ );

(2) 不同强度模拟酸雨条件下上覆水中 TN、TP 和钙磷的含量差异显著( $P < 0.05$ ),说明高强度酸雨对底泥营养盐的转化及释放具有显著促进作用;

(3) 不同上覆水 pH 值环境藻类生物量和群落结构差异显著( $P < 0.01$ ),且对照组微囊藻属占绝对优势,说明模拟酸雨抑制微囊藻生长繁殖;

(4) pH 值、TN、TP 和 Fe/Al-P 均与重金属含量显著相关( $P < 0.05$ ),说明酸雨和营养盐均是影响底泥中重金属赋存形态和释放性的重要因子。

### 参考文献:

[1] GRENNFELT P, ENGLERYD A, FORSIUS M, et al. Acid rain and air pollution: 50 years of progress in environmental science and policy[J]. *Ambio*, 2020, 49(4): 849-864.

- 
- [2]张新民,柴发合,王淑兰,等.中国酸雨研究现状[J].环境科学研究,2010,23(5):527-532.
- [3]徐晓华.基于卫星遥感数据的中国对流层SO<sub>2</sub>时空变化特征及其对酸雨形成的影响[D].南京大学,2012.
- [4]BARTELS S F, GENDREAU B B, MACDONALD S E. The impact of atmospheric acid deposition on tree growth and forest understory vegetation in the Athabasca Oil Sands Region[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: UNSP133877.
- [5]HUANG J, WANG H Y, ZHONG Y D, et al. Growth and physiological response of an endangered tree, *Horsfieldia hainanensis* merr., to simulated sulfuric and nitric acid rain in southern China[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2019, 144: 118-126.
- [6]ZHOU C L, ZHU Z M, ZHU A J, et al. Deterioration of mode II fracture toughness, compressive strength and elastic modulus of concrete under the environment of acid rain and cyclic wetting-drying[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 228: UNSP116809.
- [7]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.
- [8]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.
- [9]WEN S L, WANG H W, WU T, et al. Vertical profiles of phosphorus fractions in the sediment in a chain of reservoirs in North China: Implications for pollution source, bioavailability, and eutrophication[J]. *Science of the Total Environment*, 2019.
- [10]RUIZ F, VIDAL J R, CÁCERES L M, et al. Silver and copper as pollution tracers in Neogene to Holocene estuarine sediments from southwestern Spain[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 150: 110704.
- [11]LI Y X, LIU B B, LIU S X, et al. The trophic state of lake water regulates the spatial-temporal variation of bloom-forming *Microcystis*[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2017, 35(2): 415-422.
- [12]殷守敬,吴传庆,王晨,等.综合遥感与地面观测的巢湖水体富营养化评价[J].中国环境监测,2018,34(1):157-164.
- [13]余璨,陈虎林,李清清,等.河流沉积物重金属形态分析方法研究[J].环境研究与监测,2018,31(3):1-8.
- [14]柏建坤,李潮流,康世昌,等.雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价[J].环境科学,2014,35(9):3346-3351.
- [15]张坤,刘茵,张东,等.水源型水库底泥中磷形态及其分布特征研究[J].给水排水,2014,50(S1):11-13.
- [16]刘乐.酸雨对不同营养水平湖泊pH及浮游动物的影响[D].安徽农业大学,2018.
- [17]庄德辉.酸雨对水生态系统中一些生物的影响[J].湖泊科学,1993(1):85-91.
- [18]李胜男,史小丽,谢薇薇,等.长江中下游湖泊超微型真核藻类遗传多样性研究[J].环境科学,2013,34(9):3416-3422.

- 
- [19]刘瑞秋,张水元.长江中下游地区若干湖泊水质的多元分析与比较[J].水生生物学报,2000,24(5):439-445.
- [20]边归国.九龙江北溪 pH 值异常变化与生化因子相关性的研究[J].中国环境监测,2010,26(6):20-24.
- [21]刘乐,蔡敏,陈非洲,等.模拟酸雨对不同营养水平湖泊 pH 值的影响[J].生态与农村环境学报,2018,34(10):917-923.
- [22]BROCK T D.Lower pH limit for the existence of blue-green algae:Evolutionary and ecological implications[J].Science,1973,179(4072):480-483.
- [23]LIU Z,CUI F,MA H,et al.The interaction between nitrobenzene and *Microcystis aeruginosa* and its potential to impact water quality[J].Chemosphere,2013(9):48-59.
- [24]许海,刘兆普,袁兰,等.pH 对几种淡水藻类生长的影响[J].环境科学与技术,2009,32(1):27-30.
- [25]郭锋锋,邓春暖,马欠.不同 pH 值对两种藻的生长及叶绿素荧光的影响[J].内江师范学院学报,2019,34(4):69-73.
- [26]MAKAROV M I,KISELEVA V V.Acidification and nutrient imbalance in forest soils subjected to nitrogen deposition[J].Water Air and Soil Pollution,1995,85(3):1137-1142.
- [27]刘志彦,杨俊兴,周炎武,等.模拟酸雨对红树林底泥中营养元素及 Cu、Zn 分布的影响[J].生态学报,2016,36(19):6209-6217.
- [28]周楠楠.十五里河氮磷形态及生态修复模拟研究[D].合肥:合肥工业大学,2010.
- [29]MÜHLBACHOVÁ G,ŠIMON T,PECHOVÁ M.The availability of Cd,Pb and Zn and their relationships with soil pH and microbial biomass in soils amended by natural clinoptilolite[J].Plant and Soil Environment,2005,51(1):26-33.
- [30]胡兰文,陈明,杨泉,等.底泥重金属污染现状及修复技术进展[J].环境工程,2017,35(12):115-118,123.
- [31]SUKREEYAPONGSE O,HOLM P E,STROBEL B W,et al.pH-Dependent release of cadmium,copper,and lead from natural and sludge-amended soils[J].Journal of Environmental Quality,2002,31(6):1901-1909.