

太湖磷化氢分布的相关性研究

牛晓君^{1,4}, 王彩虹², 林志芬³, 耿金菊⁴, 王晓蓉⁴

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省建筑设计研究院, 广东 广州 510010; 3. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 4. 南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要:以太湖为研究对象,考察了富营养化浅水湖泊中磷化氢的空间分布相关性。结果表明,湖水中磷化氢的浓度和大气中磷化氢的浓度有明显的相关性,它们之间的平均相关系数(r^2)是 $0.43\pm0.25(n=40, P<0.05)$,底层湖水中磷化氢和湖底底泥中的磷化氢的相关性差,它们之间的平均相关系数(r^2)只有 $0.050\pm0.057(n=40, P<0.05)$ 。湖泊磷化氢的空间分布相关性也表明湖泊底泥是磷化氢产生的重要来源,是导致湖泊水域磷化氢广泛分布的主要源。

关键词:太湖;富营养化;磷化氢;相关性

中图分类号:X524 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-1112-04

Spatial Distributions Correlation of Phosphine in Taihu Lake

NIU Xiao-jun^{1,4}, WANG Cai-hong², LIN Zhi-fen³, GENG Jin-ju⁴, WANG Xiao-rong⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. The Architectural Design & Research Institute of Guangdong Province, Guangzhou 510010, China; 3. South China Sea Institute, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510301, China; 4. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Phosphine levels are investigated in Taihu Lake, which is a typical shallow eutrophical lake. The results revealed that there was an obvious correlation between atmospheric phosphine and water phosphine ($r^2=0.43\pm0.25, n=40, P<0.05$), but the correlation between phosphine in sediments and atmospheric phosphine or water phosphine was not so distinct($r^2=0.050\pm0.057, n=40, P<0.05$). The spatial distribution correlation also demonstrated that sediments should be one main source of phosphine production and wide distributions in Taihu Lake.

Keywords: Taihu Lake; eutrophication; phosphine; correlation

湖泊的富营养化问题已成为我国主要的水环境问题之一^[1-3]。太湖作为我国五大淡水湖之一,位于长江三角洲南缘,介于 $30.55^{\circ}42' \sim 31.33^{\circ}50'N$, $119.53^{\circ}45' \sim 120.36^{\circ}15'E$ 之间,地跨江、浙两省,北临无锡南濒湖州,西接宜兴,东邻苏州、吴江。全湖面积 $2\,427.8\text{ km}^2$,平均水深 1.89 m 。全湖平均氮磷比为 $35:1$,部分区域已经出现严重的富营养化现象,太湖的富营养化过程中,其中磷是重要的限制因子。在太湖沉积物

磷的生物地球化学循环中,磷化氢被作为磷循环的一种形式,并被发现普遍存在^[4],其时空分布具有一定的特征,即湖面大气和湖水中磷化氢的含量非常低,而沉积物中其含量相对较高^[5]。磷化氢在湖泊环境中的广泛分布并具有一定的时空特征,但是沉积物、水体、湖面大气中磷化氢的分布特征的相互关系如何?在以往研究了湖泊大气、水体和沉积物中磷化氢的时空特征,考虑了磷化氢的存在及其在湖泊磷循环中所起的作用^[5-6]。本文对太湖水域中不同相中磷化氢分布的相互关系进行了进一步研究,对于探讨湖泊磷化氢的源汇途径具有重要的科学意义。

1 材料与方法

1.1 太湖水域采样点位和样品的采集

2002年分别在太湖0#、1#、2#、3#、4#、5#、6#和

收稿日期:2007-06-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20177007);广东省自然科学基金资助项目(05300186);污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题(PCRRF06004);华南理工大学自然科学基金项目(05050730)

作者简介:牛晓君(1973—),男,山西陵川人,博士,讲师,主要研究方向为水体富营养化,工业水处理。E-mail:xjniu@scut.edu.cn

9# 点位进行布点,太湖位置图如图 1a 所示,各个采样点的经纬度及点位示意图分别见表 1 和图 1b。在每月中旬早上 9:00 进行采样 (共采集和分析 10 个月样品,其中 2 月、10 月没有采样分析),用全球卫星定位系统 (GPS)导航,用 Niskin 采样器 (可以采集一定深度的水样) 在阳光照射之前在各采样点采集水样,水样装满在 100 mL 的 PVC 瓶中。用彼得森采泥器采取湖泊沉积物样,气样用注射器采集,所有的沉积物样、水样和气样均在 0~4 ℃下避光储存,并及时分析其中 PH₃ 的含量。

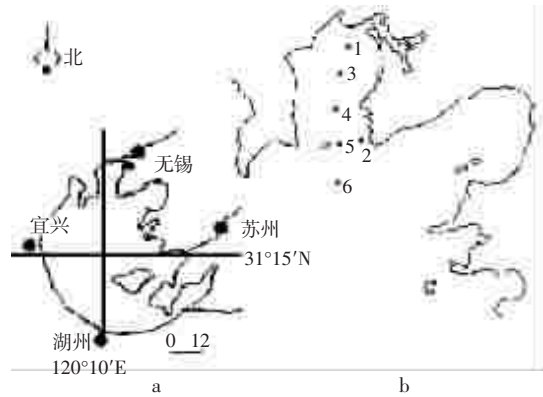


图 1 太湖各采样点示意图

Figure 1 a: The sketch map of sampling in Taihu Lake
b: Enlargement of Meiliang Bay at the northern part of the lake where sampling sites located

1.2 样品分析

1.2.1 仪器与试剂

Agilent 4890D 气相色谱仪 (Agilent 公司);液氮 (南京大学制冷实验室);标准磷化氢气体 (南京特种气体厂);六通进样阀;两个 2 L 的保温杯 (作冷阱)。

1.2.2 色谱条件

Agilent 4890D 气相色谱仪,装有热离子氮磷检测器 (NPD),色谱柱是采用(Crosslinked 5 % Ph Me Silicone, 25 m×0.2 mm×0.33 mm film thickness, Hewlett Packard)的毛细管柱。柱温 40 ℃,检测器温度 220 ℃,

载气 (氮气)流速为 2 mL·min⁻¹,空气流速为 120 mL·min⁻¹,氢气流速 3.5 mL·min⁻¹,辅助气氮气的流速为 30 mL·min⁻¹,检测器的激活电压控制在(450±10) mV 左右。

1.2.3 空气中磷化氢的分析方法

样品在进样之前首先通过两个串联的干燥剂管 (尺寸均为 50 mm×4 mm),管内装有吸附在多孔载体上的 NaOH 干燥剂 (Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany 产品),以除去 CO₂、H₂O 和 H₂S 等气体。余下的气体进入第一个冷阱中进行第一次富集,此冷阱是由一段长为 80 cm、直径为 0.53 mm 的填充有 Al₂O₃/Na₂SO₄ 的毛细管组成,置于液氮环境中 (-110 ℃),此次富集将磷化氢与碳氢化合物、氧气、氮气等沸点更低的气体分离。富集在第一个冷阱中的磷化氢气体通过一个六通阀的转换,经载气氮气的吹扫使之进入第二个冷阱 (另一段具有相同填料的约长为 20 cm、直径为 0.30 mm 的毛细管)进行在线冷却富集。最终富集的气样也经载气氮气的吹扫进入气相色谱检测。10~100 mL 气样检测限是 0.1 ng·m⁻³,峰宽为 0.7 s,方法的标准偏差是 10%。整个系统各部分之间的转换由一个六通阀来控制。由样品峰与磷化氢标准气体色谱峰相比较得出定性定量分析结果。

1.2.4 水样中磷化氢的分析方法

原始水样和经过 0.45 μm 滤膜过滤后水样中磷化氢的分析采用气液两相平衡法 [7,8]。即用 60 mL 注射器准确量取 30 mL 的水样,然后再注入高纯氮气 30 mL,上下剧烈振荡 5 min 混匀。然后吸取 20 mL 这种经过平衡后的气体,用气相色谱分析 该气体样品。

1.2.5 底泥磷化氢分析方法

分析方法同文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 水和大气中的磷化氢

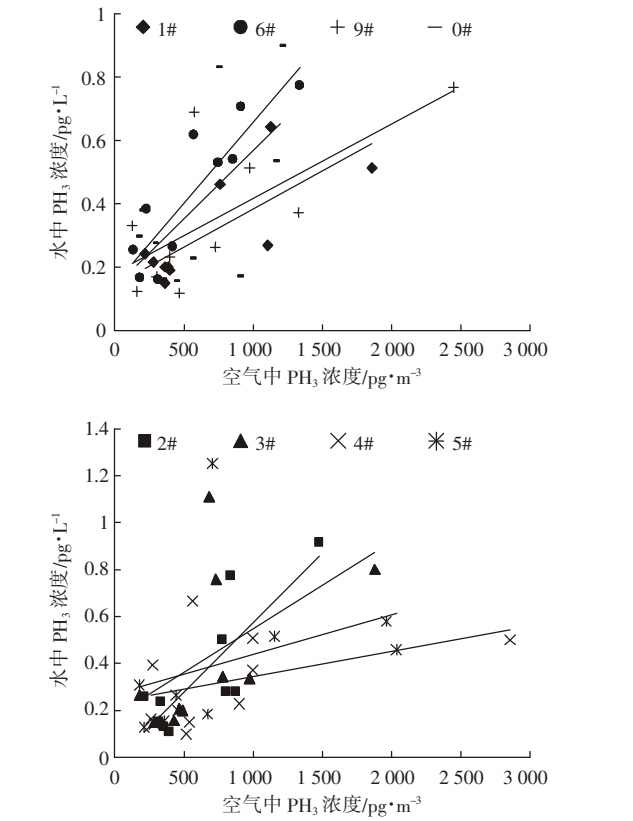
从图 2 可知,湖水中磷化氢的浓度和大气中磷化

表 1 太湖各采样点的经纬度

Table 1 The longitude and latitude of sampling sites in Taihu Lake

编号	采样点	经纬度
0 [#]	梁溪河口	N31° 32' 49" E120° 13' 38"
1 [#]	三山岛边	N31° 30' 78" E120° 11' 49"
2 [#]	浮林山岛边	N31° 25' 42" E120° 12' 57"
3 [#]	二号航标	N31° 28' 60" E120° 11' 61"
4 [#]	三号航标	N31° 26' 84" E120° 11' 31"
5 [#]	四号航标	N31° 24' 69" E120° 11' 25"
6 [#]	直湖港入湖口	N31° 30' 31" E120° 07' 93"
9 [#]	五里湖区	N31° 30' 78" E120° 15' 19"

氢的浓度有明显的相关性,它们之间的平均相关系数(r^2)是 0.43 ± 0.25 ($n=40, P<0.05$)。空气和表层湖水中磷化氢的相关性和时间变化趋势的相似性可能与磷化氢的水气两相平衡过程有关。



图中气体浓度均为标准状态下的数据。

图2 湖水中磷化氢和湖面大气中磷化氢的相关性分析
Figure 2 The correlation analysis about PH₃ concentration between water and atmosphere

太湖大气环境中磷化氢的平均浓度为 (574 ± 390) $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}\sim(820\pm768)$ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。湖水中磷化氢的浓度和大气中磷化氢的浓度的明显相关性表明富营养湖泊可能是它的主要来源,富营养湖泊可能导致周边环境

高浓度的磷化氢。从表 2,我们可以看出水体的污染程度对水体中磷化氢的浓度也有一定的影响。

2.2 水和底泥中的磷化氢

图 3 所示,底层湖水中磷化氢和湖底底泥中的磷化氢没有很好的相关性,它们之间的平均相关系数(r^2)只有 0.050 ± 0.057 ($n=40, P<0.05$)。

在本文的研究中,湖底底泥中吸附态形式的磷化氢远远高于水中磷化氢的含量,从表 1 可知;与别的采样点相比较,梁溪河口 (0#)、直湖港入湖口(6#)和五里湖区(9#), PO_4^{3-} 的浓度非常高,其磷化氢的浓度也相应高,这可能与磷酸盐的生物转化产生磷化氢有关^[10]。

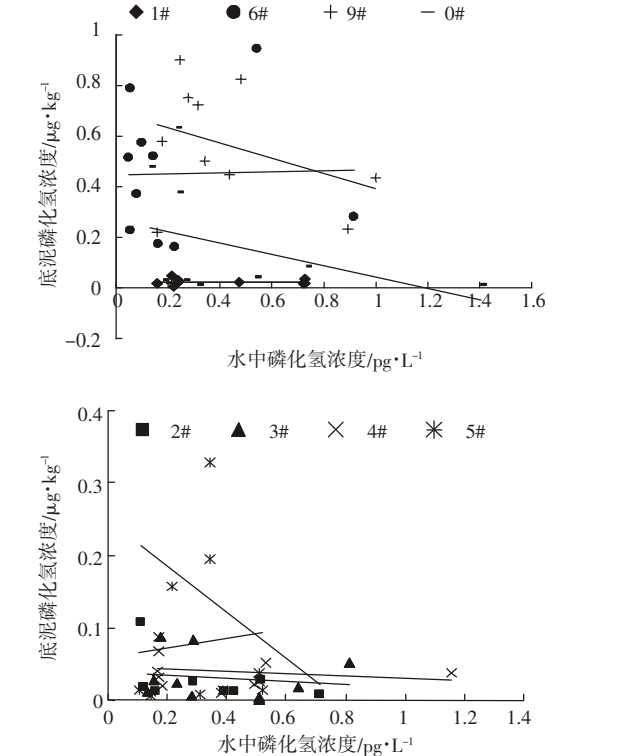


图3 泥中磷化氢和湖水中磷化氢的相关性分析
Figure 3 Correlation analysis about PH₃ concentration between sediment and water

表 2 太湖各采样点的水质情况
Table 2 Water quality at sampling sites in Taihu Lake

编号	采样点 平均水深/m	总磷 平均浓度/mg·L ⁻¹	溶解性总磷 浓度/mg·L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ 浓度/mg·L ⁻¹	总氮平均浓度/mg·L ⁻¹	叶绿素a/μg·L ⁻¹
0#	1.75±0.35	0.26±0.04	0.125±0.055	0.056±0.039	8.20±2.01	32.33±30.47
1#	2.14±0.13	0.13±0.03	0.050±0.029	0.016±0.022	4.88±2.01	28.33±17.94
2#	2.51±0.24	0.11±0.02	0.028±0.016	0.009±0.010	2.32±0.87	11.94±8.03
3#	2.53±0.15	0.09±0.03	0.029±0.019	0.008±0.009	3.56±2.51	15.24±13.55
4#	2.66±0.17	0.08±0.03	0.027±0.021	0.010±0.016	2.56±0.74	17.17±18.94
5#	2.75±0.14	0.07±0.02	0.023±0.008	0.004±0.003	2.33±0.83	14.09±16.24
6#	1.88±0.15	0.17±0.04	0.112±0.069	0.053±0.052	5.82±1.97	24.98±18.97
9#	2.30±0.09	0.20±0.05	0.055±0.023	0.014±0.015	6.70±2.54	48.86±38.21

注:表中数据由中国科学院南京地理与湖泊研究所提供。

底泥中磷化氢的释放可能是湖水中磷化氢的来源,计算表明,在同一采样点,同一采样时间,底泥中磷化氢的浓度比水中磷化氢的浓度要高 105 到 107 倍。由此说明,湖水中的磷化氢可能是由底泥中的磷化氢释放而来的。另一方面,湖水中磷化氢的浓度受到一定温度、压力下水中溶解度的限制,导致底泥磷化氢浓度与水体磷化氢浓度之间的相关性差。

3 结论

湖水中磷化氢的浓度和大气中磷化氢的浓度有明显的相关性,底层湖水中磷化氢和湖底底泥中的磷化氢的相关性差。湖泊磷化氢的空间分布相关性表明湖泊底泥是磷化氢产生的重要来源,是导致湖泊水域磷化氢广泛分布的主要源^[1]。湖泊底泥中的磷化氢向湖泊水体释放,形成水溶性的磷化氢,同时并通过湖泊水体向周围环境释放,最后形成一个磷化氢平衡的空间体系。

参考文献:

- [1] 余德辉. 中国湖泊富营养化防治状况及存在的问题[C]//中国湖泊富营养化及其防治国际学术研讨会专家论文集, 大理, 2000.10 (25-28), 207-214.
YU Dehui. The status and problem about eutrophic lake in China[A]. Specialist dissertation of international learning workshop about eutrophical lake and it's control technology in China [C], Dali, China, 2000.10 (25-28), 207-214.
- [2] 金相灿. 中国湖泊富营养化控制技术[C]//中国湖泊富营养化及其防治国际学术研讨会专家论文集, 大理, 2000. 10(25-28), 215-223.
JIN Xiangcan. The control technology about eutrophic lake in China[C]// Specialist dissertation of international learning workshop about eutrophical lake and it's control technology in China. Dali, China, 2000.10 (25-28), 215-223.
- [3] 王晓蓉, 郭红岩. 太湖富营养化控制对策探讨[C]//中国湖泊富营养化及其防治国际学术研讨会专家论文集, 大理, 2000.10 (25-28),

229-235.

WANG Xiaorong, GUO Hongyan. Eutrophic control methods about Tai hu Lake[C]//Specialist dissertation of international learning workshop about eutrophical lake and it's control technology in China, Dali, China, 2000.10 (25-28), 229-235.

- [4] 牛晓君, 耿金菊, 马宏瑞, 等. 富营养浅水湖泊中新发现的磷化氢[J]. 中国环境科学 2004, 24(1): 85-88.
NIU Xiao-jun, GENG Jin-ju, MA Hong-rui, et al. Discovery of a new phosphide-phosphine in eutrophic lakes[J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(1): 85-88.
- [5] 牛晓君, 耿金菊, 王晓蓉. 太湖水域 PH_3 的时空变化特征[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 255-259.
NIU Xiaojun, GENG Jinju, WANG Xiaorong. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(2): 255-259.
- [6] 牛晓君, 张景飞, 史小丽, 等. 磷化氢及其氧化产物动态释放对铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)生长影响的研究[J]. 湖泊科学, 2003, (15)3: 263-268.
NIU Xiaojun, ZHANG Jingfei, SHI Xiaoli, et al. Studies on *Microcystis aeruginosa* affected by phosphine and Its oxidation dynamically released from Eutrophic [J]. *Lakes Journal of Lake Science*, 2003, (15)3: 263-268.
- [7] McAullife C. GC determination of solutes by multiple phase equilibration[J]. *Chem Tech*, 1971, 1: 46-50.
- [8] 牛晓君, 王晓蓉, 徐文海, 等. 富营养水体中磷化氢的测定[J]. 分析化学, 2003, 31(3): 378.
NIU Xiaojun, WANG Xiaorong, XU Wenhai, et al. Determination of phosphine in eutrophic water [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(3): 378.
- [9] Glindemann D, Bergmann A. Spontaneous emission of phosphine from animals slurry treatment processing[J]. *Zbl Hyg*, 1995, 198: 49-56.
- [10] Cao H F, Liu J A, Zhuang Y H, et al. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation[J]. *Science in China (series B)*, 2000, 43(2): 162-168.
- [11] Sheng-Hui Han, Ya-Hui Zhuang, Ji-Ang Liu, et al. Phosphorus cycling through phosphine in paddy field[J]. *The science of the total environment*, 2000, 258: 195-203.