

河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量

陈朱虹¹ 陈能汪^{1*} 吴殷琪¹ 莫琼利¹ 周兴鹏¹ 鲁婷¹ 田蕴²

(1. 厦门大学环境与生态学院,福建省海陆界面生态环境重点实验室,厦门 361102; 2. 厦门大学生命科学学院,厦门 361102)

摘要: 以九龙江北溪西陂电站库区为例,于 2013 年不同季节开展原状泥柱静态培养、气态氮水柱剖面观测和通量模拟实验,结合水和沉积物理化参数和微生物参数,研究河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量。结果表明,库区沉积物 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 总体表现为释放行为 [平均 NH_4^+ 通量 (480 ± 675) $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 平均 PO_4^{3-} 通量 (4.56 ± 0.54) $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] 而 NO_3^- 和 NO_2^- 表现为吸附行为。洪水季节带来大量的有机质沉积在库区,造成枯水期沉积物无机氮磷向上覆水体释放。湖泊区气态氮释放以 N_2 为主 (>98%), 沉积物-水界面 N_2 释放通量平均为 (15.8 ± 12.5) $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。水柱 N_2 净增量有明显的空间差异和垂向分布规律,受沉积物-水界面生地化过程(反硝化和厌氧氨氧化作用)和流动水团的综合影响。下游站位存在较强的硝化作用, N_2O 相对富集,主要受水中氨氮占无机氮的比例控制。

关键词: 水库; 沉积物; 氮磷; N_2 ; N_2O ; 九龙江

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3325-11 DOI: 10.13227/j.hjx.2014.09.012

Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir

CHEN Zhu-hong¹, CHEN Neng-wang¹, WU Yin-qi¹, MO Qiong-li¹, ZHOU Xing-peng¹, LU Ting¹, TIAN Yun²

(1. Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. School of Life Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The key processes and fluxes of nutrients (N and P) and gaseous N (N_2 and N_2O) across the sediment-water interface in a river reservoir (Xipi) of the Jiulong River watershed in southeast China were studied. Intact core sediment incubation of nutrients exchange, in-situ observation and lab incubation of excess dissolved N_2 and N_2O (products of nitrification, denitrification and Anammox), and determination of physicochemical and microbe parameters were carried out in 2013 for three representative sites along the lacustrine zone of the reservoir. Results showed that ammonium and phosphate were generally released from sediment to overlying water [with averaged fluxes of N (479.8 ± 675.4) $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ and P (4.56 ± 0.54) $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], while nitrate and nitrite diffused into the sediment. Flood events in the wet season could introduce a large amount of particulate organic matter that would be trapped by the dam reservoir, resulting in the high release fluxes of ammonium and phosphate observed in the following low-flow season. No clear spatial variation of sediment nutrient release was found in the lacustrine zone of the reservoir. Gaseous N release was dominated by excess dissolved N_2 (98% of total), and the N_2 flux from sediment was (15.8 ± 12.5) $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. There was a longitudinal and vertical variation of excess dissolved N_2 , reflecting the combined results of denitrification and Anammox occurring in anoxic sediment and fluvial transport. Nitrification mainly occurred in the lower lacustrine zone, and the enrichment of N_2O was likely regulated by the ratio of ammonium to DIN in water.

Key words: reservoir; sediment; nitrogen and phosphorus; N_2 ; N_2O ; Jiulong River

沉积物-水界面被认为是湖泊、水库氮磷循环的重要界面,扮演着“源”与“汇”的作用^[1,2]。在吸附解吸、分子扩散、对流等作用机制下,沉积物中的营养盐氮磷通过间隙水与上覆水进行交换,或通过再悬浮和底栖生物扰动作用,颗粒态氮磷直接进入上覆水。来自外源(如河流输入)或者自生的颗粒有机物质沉降后,在微生物作用下发生各种生物地球化学过程转化(如矿化、硝化、反硝化、厌氧氨氧化等)。这些生地化过程及其速率在不同沉积物环境表现不同,造成沉积物营养盐及气态物质(如 N_2 和 N_2O) 的释放过程

和通量呈现高度的时空差异,反映了全球水生态系统的复杂性。研究发现影响沉积物-水界面氮磷交换形态和通量的影响因素主要包括温度、DO、pH、有机碳、微生物及水动力条件等^[3~9]。

收稿日期: 2014-01-27; 修订日期: 2014-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41076042, 41376082); 中央高校基本科研业务费专项(2012121053); 中国科学院城市环境与健康重点实验室(城市环境研究所)开放基金项目(KLUEH201008)

作者简介: 陈朱虹(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为流域水环境管理, E-mail: 597721118@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: nwchen@xmu.edu.cn

沉积物氮磷在一定条件下可向上覆水释放并被生物利用,是水质恶化和水体富营养化的重要机制之一^[10,11]。国内外开展了大量的沉积物-水界面过程与通量的实验和模拟研究,但主要集中在湖泊系统^[12~17]。在水资源开发利用的市场驱动下,我国的电站大坝数量居世界之首,河流湖库化和富营养化问题突出^[18],然而对于河流库区沉积物营养盐释放通量的研究仅限于三峡水库^[19]和其他一些水库^[20~22]。河流库区与湖泊的水文水动力特征有很大不同,属于相对开放的流水系统。河流沉积物的形成与流域降水、流域土壤、植被、土地利用和人为污染排放有密切关系,还与河道地形和大坝流量调节有关。目前我国对河流库区沉积物的氮磷释放过程与影响机制认识十分有限,亟需加强观测和实验研究。沉积物-水界面氮磷的通量研究有不同方法,包括静态或动态扩散培养法^[23~25]、间隙水浓度梯度估算法^[26]等。大部分研究采用原状沉积物培养,以获取沉积物-水界面的营养盐释放通量,培养时间从若干小时到几天,培养装置和估算方法不尽相同。纵观国内外研究报道,发现针对某些营养盐形态(氨氮、磷酸盐)的实验研究较多,而针对全营养盐形态(三氮和磷酸盐)和大气态氮(硝化、反硝化、厌氧氨氧化过程产生的溶解 N_2 和 N_2O)的实验研究鲜见报道^[3],造成无法全面评估沉积物-水界面氮磷交换通量,也限制了对营养盐循环过程和机制的认识。

受人类活动和气候变化的叠加影响,流域污染物质排放和非点源污染增加,湖泊、河流和水库普遍存在氮磷富集和富营养化问题,直接影响水资源的可持续利用和水生态系统健康^[27,28]。九龙江是福建省第二大江,近30年来,流域内化肥施用量和畜禽养殖量增加了3~7倍,梯级水电站大量修建,流域营养盐污染负荷持续增加,河流湖库化与富营养化问题日益加剧^[29]。2009年初,九龙江北溪上游发生了大规模的拟多甲藻水华,并向下游库区蔓延式暴发直至漳州、厦门的饮用水源地——江东库区^[30]。为深入研究九龙江水华过程及其调控机制,在分析北溪河流、库区16个站位的沉积物磷含量的空间分布、形态特征^[31]的基础上,本文进一步选择北溪中游的西陂电站库区(湖泊区)为研究对象,采用原状泥柱静态培养法,测定沉积物-水界面营养盐氮磷形态的释放速率,结合溶解 N_2 和 N_2O 的水柱剖面观测和室内模拟实验结果,综合评估库区沉积物氮磷和大气态氮的释放通量的时空变化规律及其影

响因素。结合水和沉积物理化参数和生物参数,初步讨论沉积物-水界面主要氮循环过程,以期对富营养化防控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

九龙江流域地处南亚热带季风区(图1),年均降水量1400~1800 mm,4~9月的降雨量占全年的75%。土壤类型分布有红壤(62%)、赤红壤(16%)、黄壤(8%)和水稻土(9%),具有“粘、酸、瘦”的特点。流域内有北溪、西溪和南溪三条主要干流,其中北溪流域面积9640 km²,河长274 km,多年平均流量281 m³·s⁻¹(约占九龙江总流量的2/3),河道平均坡降2.4‰。全流域电站大坝超过120座,其中,仅北溪干流上就建有11级梯级水电站,河流湖库化现象严重。本文选取北溪中游华安县境内的西陂电站库区(湖泊区)为重点研究对象。西陂库区集水面积6706 km²,总库容1640万m³,湖泊区长约2.5 km,水深6~20 m。

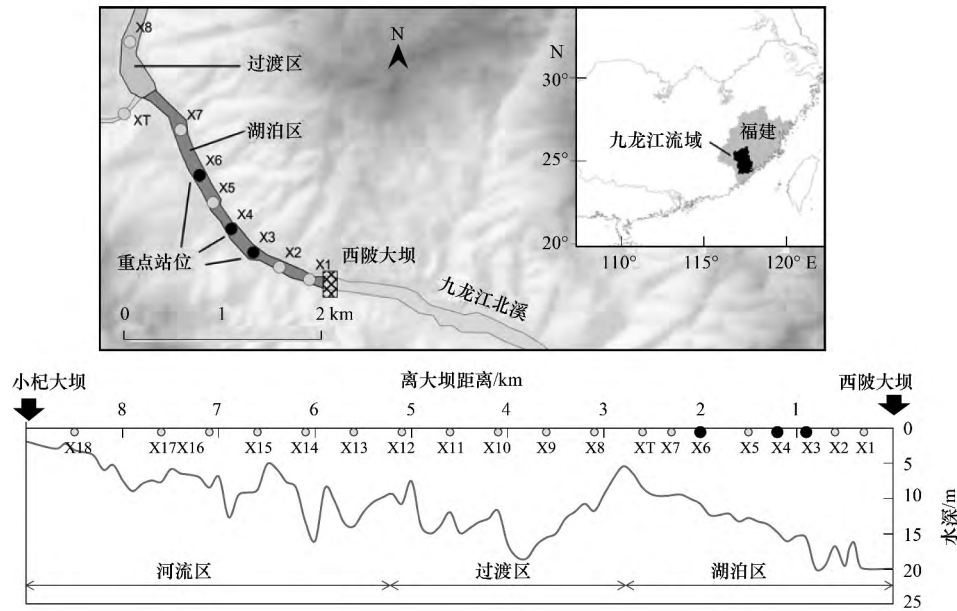
1.2 样品采集与现场观测

沿湖泊区设置3个站位(X6、X4、X3),见图1。考虑季节和水文条件变化,共设计4次采样和实验,分别为2013年4月(春)、6月(夏)、9月(秋)和12月(冬)。采样当日大坝出库平均逐时流量分别为:(125.6±37.7)、(270.5±23.7)、(166.2±62.5)、(52.1±22.5) m³·s⁻¹。

(1)柱状沉积物采集 利用奥地利进口不锈钢柱状采泥器(采泥器改造后配备 Φ 60 mm×300 mm有机玻璃管,可直接用于培养),在湖泊区3个重点站位采集未扰动柱状沉积物芯样(预实验表明平行性良好,每站位采集1根,以增加空间上的样点分布),控制沉积物高约10~12 cm,两端用橡胶塞塞紧,加铝箔纸避光,放入保温箱中当天运回实验室并马上进行恒温培养(见1.3节)。

(2)表层沉积物采集 用不锈钢抓斗采泥器采集各站点沉积物样品约500 g,小心抓取表层泥样混匀后分别装入洁净的自封袋中,置于保温箱带回。沉积物用于测定基本理化参数(4月由于采泥器损坏,仅测定X3站位),9月和12月加测沉积物粒径组成,12月(枯水期)分析了微生物氮功能菌群及其丰度。

(3)水样采集 采集各站点的上覆水装满水袋(5 L),用于柱状沉积物培养。另外采集表层水(0.5 m)和上覆水各300 mL用于水化学参数分析。



图中采样站位系整个研究项目所设计,本研究主要涉及3个重点站位(实心点)

图1 研究区和采样点位置及库区水深示意

Fig. 1 Map of study reservoir showing sampling sites and water depth

(4) 现场观测 利用 WTW 多参数水质仪现场测定 pH、DO、水温.

1.3 沉积物营养盐释放实验和通量计算

为模拟沉积物-水界面的营养盐及气态氮的释放过程与通量,参照美国马里兰大学建立的 SONE (sediment oxygen and nutrient exchanges) 方法^[32],设计实验装置(图2)并进行静态模拟实验. 主要实验步骤: 将培养管置于恒温水槽(设定温度为现场水温)通过重力溢流方式,用水袋中的上覆水更新柱状沉积物上覆水,塞紧顶部盖子,连接进入和出水管

路. 由于培养管径小(60 mm),未设混匀装置,引流硅胶管的入水口置于中部(靠近沉积物)以获取代表性的水样. 避光培养5 h 期间每间隔1 h 取样,包括培养开始时采集的初始样,共采集6次样,每次取2个平行样(共10 mL,小于上覆水体积的2%). 每次取完水样后,在重力和负压作用下,上覆水会自动补充至培养管中. 水样经针式过滤器(配0.45 μm 滤膜)过滤后测定营养盐浓度. 基于氮、磷浓度(2个平行样的平均值)变随时间的变化关系,计算沉积物各形态氮、磷的释放通量,计算见式(1). 释放通量正值表明沉积物氮磷向上覆水释放,负值表明上覆水氮磷被沉积物吸附.

$$F = k \cdot 60 \cdot h \cdot 1000 \cdot 24 \quad (1)$$

式中 F 为释放通量 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]; k 为随时间上覆水氮、磷浓度变化的斜率 [$\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$]; h 为上覆水的高度 (m).

为保证实验结果的有效性,参考 Cowan 等^[32]提出的原则处理: ① 如果营养盐浓度对时间作图得到的斜率具有显著的统计学意义,直接采用此斜率计算通量. ② 如果营养盐浓度随时间呈现明显的升高或降低趋势,但有一个数据变化较大(较低或较高),那么这个数据被视为样品可能受到污染而弃用,从而得到新的斜率(通过显著性检查)并用于计算通量. ③ 如果营养盐浓度随时间变化较混乱(如没有显著的升高或降低趋势),且浓度变化超过2

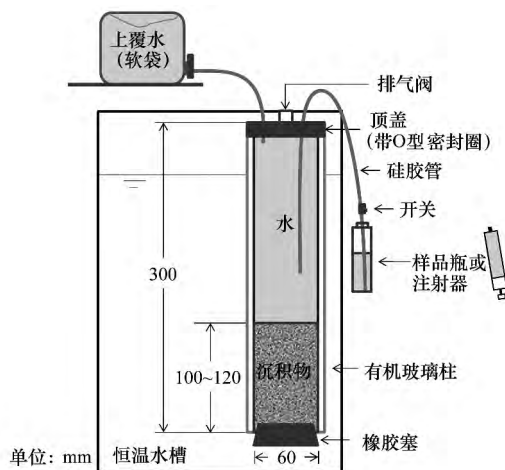


图2 原状沉积物培养装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of the intact core sediment incubation device

倍的检测限(本方法检测限分别为 NH_4^+-N : $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^--N : $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^--N : $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DRP : $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 则数据视为无法解释(NI). ④如果营养盐浓度随时间变化较混乱(如没有显著的升高或降低趋势), 且浓度变化不超过2倍的检测限, 那么斜率视为0, 其沉积物-水界面通量也为0.

1.4 溶解 N_2 和 N_2O 剖面观测及沉积物-水界面 N_2 通量实验

于2013年12月(枯水期), 对湖泊区其中两个站点(X6和X3)的溶解 N_2 和 N_2O 浓度进行剖面观测, 由表至底间隔2 m 采集样品. 每个水层采集2个平行样品. 样品瓶选用气密性好的20 mL带橡胶垫片的细长型螺口瓶. 利用手持蠕动泵采水器, 通过硅胶管引流至样品瓶底部, 控制引流速度, 避免产生气泡和漩涡. 当水样装满整个样品瓶后应继续引流, 让其溢流样品瓶1/2体积以上, 缓慢抽出硅胶管. 每瓶滴加饱和氯化汞溶液(0.1%体积分数)灭活. 小心旋紧瓶盖, 检查样品瓶内是否有气泡, 如有则丢弃重新采集. 样品瓶置于恒温箱水封保存, 一周内测定. 同时, 加采一瓶300 mL水样用于测定营养盐(NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 NH_4^+-N 、 DRP).

溶解 N_2 浓度的测定采用 $\text{N}_2:\text{Ar}$ 比值法^[33], 所用仪器是溶解气体质谱分析仪(HPR-40, 英国Hiden公司). 溶解 N_2O 浓度的测定采用吹扫捕集-气相色谱法^[34], 所用仪器为配有微池电子捕获检测器(μECD)和吹扫捕集装置(Encon, 美国EST公司)的6890气相色谱仪(美国Agilent公司). 溶解 N_2 净增量的计算见式(2). 溶解 N_2 净增量实际上是 N_2 的表观产量(即反硝化等过程产生的 N_2 量减去生物固氮量), 当其为正值时表示反硝化作用的净氮增量, 其为负值时可理解为固氮作用大于反硝化作用. 溶解 N_2O 净增量的计算见式(3).

$$\Delta[\text{N}_2] = \text{N}_{2(\text{water})} - \text{N}_{2(\text{eq})} \quad (2)$$

式中, $\text{N}_{2(\text{water})}$ 指水样实测的溶解 N_2 浓度, 单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{N}_{2(\text{eq})}$ 指水样的溶解 N_2 理论平衡浓度, 根据水样的温度和盐度由 Weiss 方程^[35] 计算获得.

$$\Delta[\text{N}_2\text{O}] = \text{N}_{2\text{O}(\text{water})} - \text{N}_{2\text{O}(\text{eq})} \quad (3)$$

式中, $\text{N}_{2\text{O}(\text{water})}$ 指水样实测的溶解 N_2O 浓度, $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{N}_{2\text{O}(\text{eq})}$ 指水样的溶解 N_2O 理论平衡浓度, 根据水样的温度和盐度由 Weiss 方程^[36] 计算.

为获取沉积物-水界面气态氮的释放通量, 在采集上述剖面水样品后, 同1.2节中采集X6和X3两

站位的柱状沉积物样品. 运回实验后, 置于恒温水槽避光培养, 分别在12 h和24 h采集水样并测定溶解 N_2 净增量(N_2O 占总气态氮的1%不到, 未做测定). 沉积物-水界面 N_2 通量的计算见式(4).

$$F = (\Delta[\text{N}_2]_{t_2} - \Delta[\text{N}_2]_{t_1}) \times h \times 24 / (t_2 - t_1) \quad (4)$$

式中, F 为释放通量, $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$; $\Delta[\text{N}_2]_{t_1}$ 、 $\Delta[\text{N}_2]_{t_2}$ 为沉积物培养12 h和24 h后的溶解 N_2 净增量, $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; h 为培养管沉积物上覆水的高度, m .

1.5 水化学、沉积物理化参数和生物参数测定

新鲜沉积物离心得到间隙水, 同水样测定各形态营养盐浓度. 营养盐(NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 NH_4^+-N 、 DRP)采用荷兰Skalar营养盐自动分析仪(San++ modle 5000)和标准程序测定. 风干沉积物按1:5土水比混合静置后用WTW测定pH值和氧化还原电位(Eh)^[37]. 研磨过100目筛后, 用C/N元素分析仪(PE2400 SERIES II)测定沉积物碳氮含量(%). 2013年9月和12月沉积物的粒径组成用英国Malvern公司生产的Mastersizer 2000型激光粒度分析仪测定. 另外, 2013年12月采集的表层沉积物以及培养实验结束后沉积物样品, 以氨氧化细菌AOB *amoA* 基因和氨氧化古菌AOA *amoA* 基因、厌氧氨氧化细菌 *hzs* 基因和反硝化细菌的 *nirS* 基因为分子标记, 采用定量PCR技术检测各功能菌群的丰度. 相关实验以平行样和标准物质进行质控.

2 结果与分析

2.1 水、沉积物理化参数和生物参数

4次培养实验采样当日水柱平均水温为: 4月 $20.2^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、6月 $25.8^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 、9月 $27.6^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$ 、12月 $16.2^\circ\text{C} \pm 1.4^\circ\text{C}$, 水温无明显分层. 上覆水氮磷浓度范围是: NO_3^--N : $1.21 \sim 2.71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^--N : $0.09 \sim 0.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+-N : $0.24 \sim 1.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, DRP : $0.03 \sim 0.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 沉积物理化参数汇总于表1. pH变化范围在6.18~6.85之间, 呈弱酸性, 其中秋季(9月)和冬季(12月)的pH(平均6.77)略大于春、夏季(4、6月)(平均6.32). 沉积物中C含量为1.01%~1.68%, N为0.08%~0.15%. 沿水流(大坝方向)C、N含量有增加的趋势, 上游X6站位的平均C、N含量(C: 1.29%, N: 0.103%)低于中游X4站点(C: 1.61%, N: 0.130%)和下游X3站点(C: 1.55%, N: 0.133%). 沉积物氧化还原电位(Eh)为7.6~

46 mV, 总体呈还原状态. 春季(4月)和夏季(6月)的 Eh(平均 38.10 mV) 略高于秋季(9月)和冬季(12月)(平均 11.83 mV). 湖泊区沉积物以粉砂为主(三站点平均: 黏土 20.7%, 粉砂 53.6%, 砂 25.7%), 见图 3, 其中9月中下游站位的黏土比例(X4: 26.0%, X3: 23.7%) 显著高于上游 X6 站位(13.1%). 相反, 12月上游的黏土比例(23.0%) 高于中下游 X4、X3 站位的黏粒含量(X4: 16.8%, X3: 21.4%), 且沉积物中砂含量随着水流方向依次增加(X6: 17.5%, X4: 27.3%, X3: 31.2%). 据现场调查, 由于采样前两周水库曾放空清淤, 清淤时出库水流变大导致坝前沉积物冲刷, 改变了沉积物粒径组成的空间分布规律. 图 4 表明, 12月三站点平均 AOB 细菌丰度 [$8.8 \times 10^6 \pm 3.5 \times 10^5$] $\text{copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 明显高于 AOA 细菌丰度 [$4.6 \times 10^5 \pm 2.9 \times 10^4$] $\text{copies} \cdot \text{g}^{-1}$, AOB *amoA*/AOA *amoA* 比值在 5.01 ~ 25.4. 推测 AOB 可能在表层沉积物的硝化作用中起主导作用. 反硝化细菌 *nirS* 丰度 [$1.3 \times 10^9 \pm 8.5 \times 10^7$] $\text{copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 明显高于厌氧氨氧化

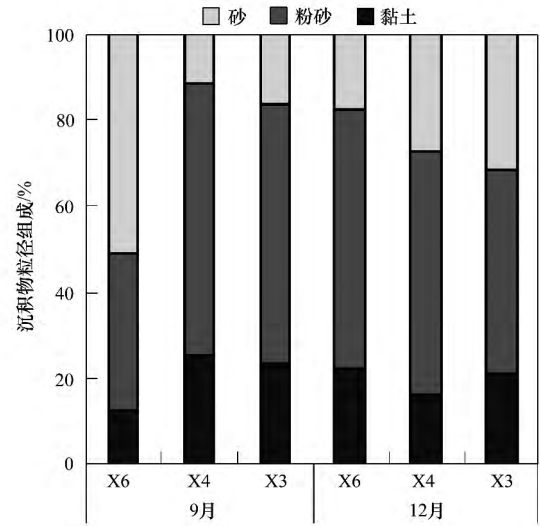


图 3 西陂库区沉积物粒径组成

Fig. 3 Sediment grain size of Xipi reservoir

细菌 *hzo* 丰度 [$1.4 \times 10^8 \pm 9.1 \times 10^5$] $\text{copies} \cdot \text{g}^{-1}$], 推测反硝化作用在脱氮过程(产生 N_2) 中占有更重要的作用.

表 1 西陂库区沉积物理化参数¹⁾

Table 1 Physiochemical parameters of sediment from Xipi reservoir

采样日期	站点	pH	Eh/mV	C/%	N/%	$\text{NO}_3^- - \text{N}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
2013-04-28	X3	6.42	32.8	1.65	0.14	1.77	143.7
	X6	6.40	33.3	1.62	0.13	1.17	146.3
2013-06-27	X4	6.28	40.3	1.68	0.15	0.78	172.9
	X3	6.18	46.0	1.67	0.15	0.89	132.6
2013-09-27	X6	6.74	13.9	1.01	0.08	8.31	43.03
	X4	6.68	16.6	1.57	0.13	2.79	51.42
	X3	6.85	7.60	1.56	0.13	16.2	36.72
2013-12-05	X6	6.83	8.20	1.24	0.10	3.18	67.82
	X4	6.80	10.6	1.58	0.11	3.85	58.31
	X3	6.73	14.1	1.43	0.12	3.52	108.1

1) 由于采泥器损坏, 2013年4月28日只测定下游站点 X3 的沉积物理化参数

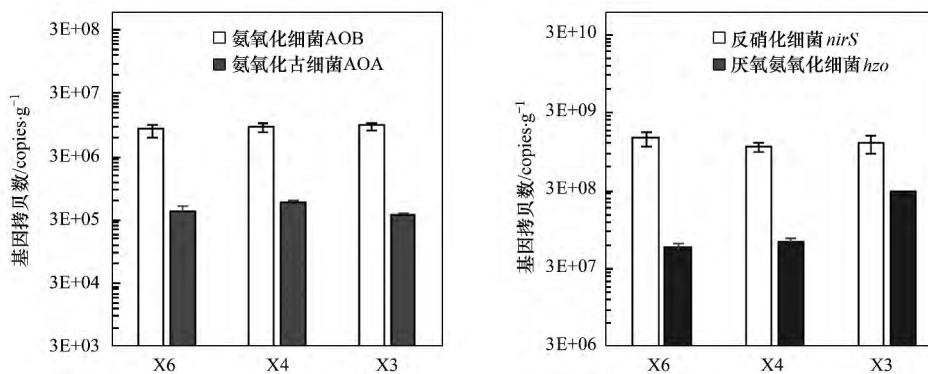


图 4 2013年12月沉积物氮功能菌群基因拷贝数对比

Fig. 4 Comparison of gene copy number of N-associated microbe in sediment (December 2013)

2.2 沉积物-水界面营养盐释放通量

湖泊区 3 个站位 (X6、X4、X3) 各形态氮、磷的释放通量不同 (图 5 和表 2)。NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 通量均为负值或不可解释, 总体上表现为吸附行为。NO₃⁻-N 的释放通量为 -108 ~ -66.97 mg·(m²·d)⁻¹; NO₂⁻-N 的释放通量为 -29.82 ~ -8.85 mg·(m²·d)⁻¹。9 月和 12 月湖泊区 NO₃⁻-N 的释放通量无法解释, 但间隙水 NO₃⁻-N 浓度均小于上覆水浓度 (数据未显示), 表明沉积物对 NO₃⁻-N 可能也有吸附。NH₄⁺-N 则表现为明显的释放行为, 释放通量为 -46.74 ~ 1 629

mg·(m²·d)⁻¹, 平均通量为 (480 ± 675) mg·(m²·d)⁻¹。除了 4 月 X6 站位的释放通量为负值 (吸附) 外, 其他 3 个月份所有站位均为释放, 特别是 9 月为最大值 [三站位平均 1 447 mg·(m²·d)⁻¹]。沉积物 DRP 也以释放为主, DRP 的释放通量为 -31.18 ~ 5.08 mg·(m²·d)⁻¹, 除了 6 月 X6 站位 DRP 通量为负值 (吸附) 外, 其他 3 个月份均为正值 [平均通量 (4.56 ± 0.54) mg·(m²·d)⁻¹]。总体而言, NH₄⁺-N 释放通量在流量较低的 9 月 (秋) 和 12 月 (冬) 较高, DRP 的释放通量在 4 月和 12 月较高。

表 2 沉积物-水界面营养盐释放通量结果¹⁾

Table 2 Summary of sediment-water nutrient fluxes

实验日期	站位	培养温度 /°C	上覆水高度 h/m	通量/mg·(m ² ·d) ⁻¹			
				NO ₃ ⁻ -N 通量	NO ₂ ⁻ -N 通量	NH ₄ ⁺ -N 通量	DRP 通量
2013-04-28	X6		0.12	-104.3	-9.943	-46.74	NI
	X4	21.9	0.11	NI	-16.76	77.21	5.022
	X3		0.10	NI	-8.854	NI	3.754
2013-06-27	X6		0.15	-66.97	-17.73	29.23	-31.18
	X4	27.5	0.14	NI	NI	NI	NI
	X3		0.16	-107.8	-29.82	NI	NI
2013-09-27	X6		0.12	NI	NI	1 629	4.383
	X4	28.8	0.12	NI	NI	NI	4.550
	X3		0.10	NI	NI	1 266	NI
2013-12-05	X6		0.14	NI	-16.26	NI	NI
	X4	19.1	0.15	NI	-13.08	232.1	NI
	X3		0.17	NI	-18.05	171.9	5.084

1) NI 为不可解释

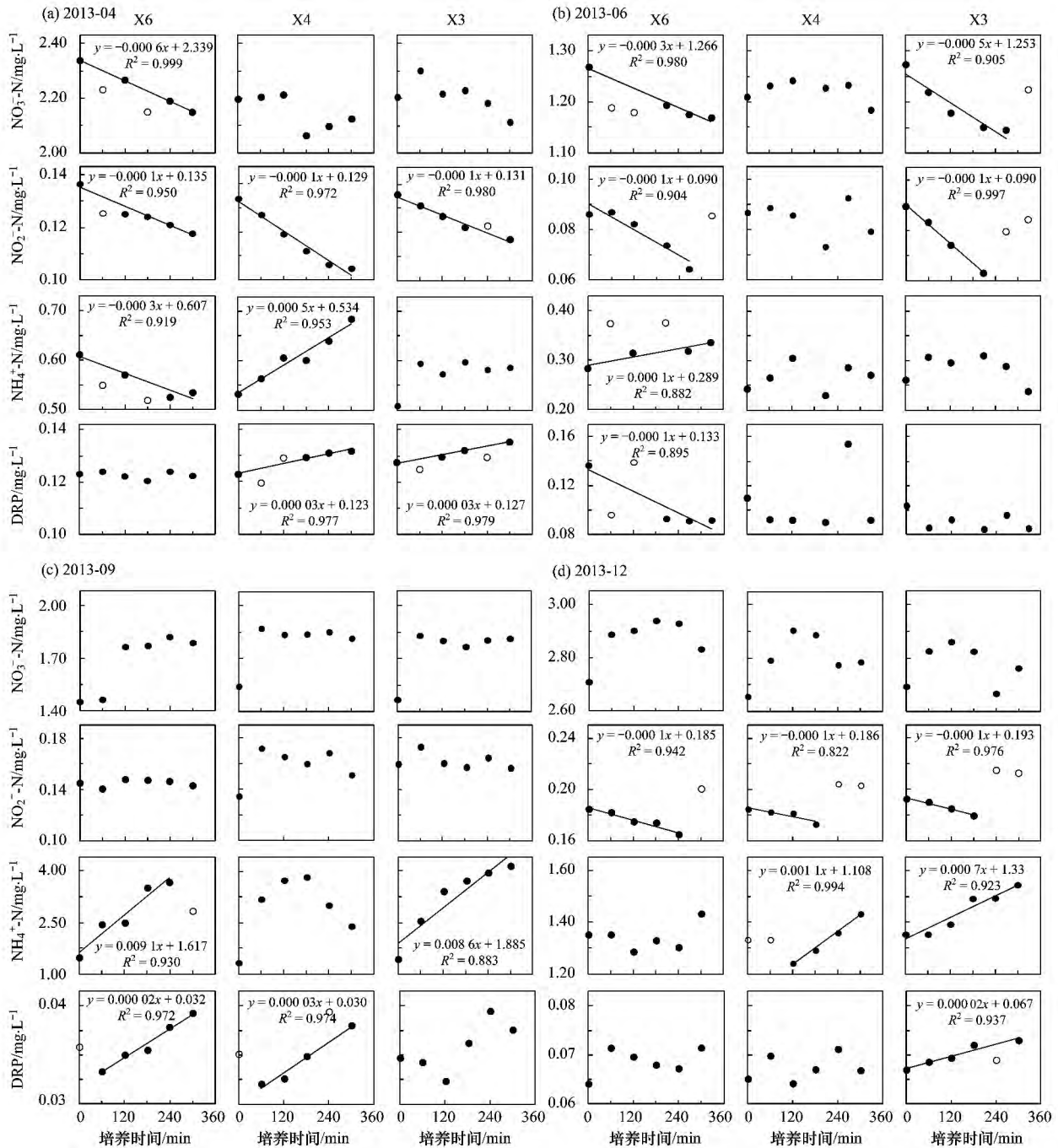
2.3 水柱溶解 N₂ 和 N₂O 净增量剖面分布

湖泊区两站位 (X6、X3) 溶解 N₂ 和 N₂O 净增量在水柱中有明显的垂向分布 (图 6)。上游 X6 站位的平均 N₂ 净增量 [(7.61 ± 2.12) μmol·L⁻¹] 显著高于下游 X3 站位 [(1.18 ± 2.78) μmol·L⁻¹]; 但上游 X6 站位的平均 N₂O 净增量 [(34.02 ± 2.15) nmol·L⁻¹] 略低于下游 X3 站位 [(36.26 ± 2.52) nmol·L⁻¹]。上游 X6 站位的 N₂ 净增量最低值 (5.6 μmol·L⁻¹) 出现在底层, 最高值 (11.7 μmol·L⁻¹) 在水深 6 m 处。而 X3 站位 N₂ 净增量的分布规律与 X6 不同, 表层最高 (4.7 μmol·L⁻¹), 并随着水深而减少, 在水深 6 ~ 8 m 处达到负值, 但底层 (水深 10 m) 为正值且明显高于上一水层。N₂O 净增量在上游 X6 站位随着水深变化不大 [(34.79 ± 1.16) nmol·L⁻¹], 在下游 X3 站位则随水深有略微的增加 [(36.53 ± 2.72) nmol·L⁻¹]。在垂向分布规律上, 比较特别的是 X6 站位水深 6 m 处, N₂ 净增量和

N₂O 净增量有明显凸点, 这可能与采样时船只摆动, 采样点位置变化较大有关。计算气态氮 (N₂ + N₂O) 净增量占总无机氮 (DIN) 的比例 (N₂ 净增量为负值的不参与计算), 上游 X6 站位为 9.9% ± 2.8%, 下游 X3 站位为 3.7% ± 2.4%, 意味着最高会有 10% 的 DIN 最终可通过气态氮释放过程得到永久性去除。其中 N₂O 占总气态氮的比例较小, 但 X6 站位 (0.47% ± 0.12%) 低于 X3 站位 (1.91% ± 1.33%)。说明永久性氮去除中主要以 N₂ 为主 (>98%)。

2.4 沉积物-水界面 N₂ 释放通量

湖泊区两站位 (X6、X3) 的沉积物随着培养时间的延长, 其上覆水中溶解 N₂ 净增量有明显增加 (图 7)。X6 站位的净增量高于 X3 站位, 但 X3 站位的沉积物-水界面 N₂ 释放通量 [0.88 mmol·(m²·d)⁻¹] 显著高于上游 X6 站位 [0.25 mmol·(m²·d)⁻¹]。换算成质量单位即 N₂ 释放通量为 7.0 ~ 25 mg·(m²·d)⁻¹, 平均 (15.8 ± 12.5)



空心圆代表没有通过线性回归显著检验 ($P > 0.5$)

图 5 不同月份沉积物氮磷释放后水中营养盐浓度随时间变化过程和斜率

Fig. 5 Temporal variation of nutrient concentrations in the overlying water in different months

$\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 低于营养盐氮氮的释放通量 [480 ± 675] $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] 一个数量级.

3 讨论

3.1 沉积物氮、磷释放通量的影响因素

沉积物是氮磷的重要贮存库, 在一定条件下可向上覆水释放. 无机氮磷是水中生物生长所必需的

营养元素, 沉积物-水界面营养盐释放通量有重要的生态学意义. 大部分浮游植物通常优先利用 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 不足时可利用 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 因此水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量将直接影响生物的生长状况. 本研究沉积物 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的释放速率为 $(479.8 \pm 675.4) \text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 季节变化大, 总体高于其他水体, 如太湖梅梁湾的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 释放速率为 (42.2 ± 18.4)

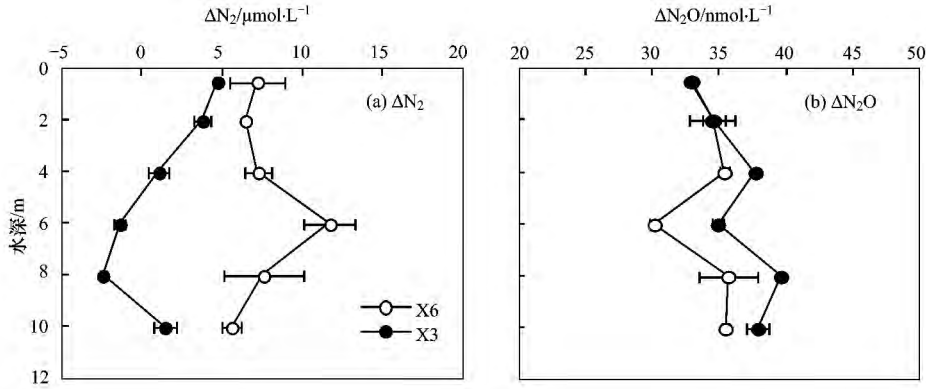


图 6 西陂库区水柱溶解 N_2 和 N_2O 净增量垂向分布 (2013 年 12 月)

Fig. 6 Vertical distribution of excess dissolved N_2 and N_2O in Xipi reservoir (December 2013)

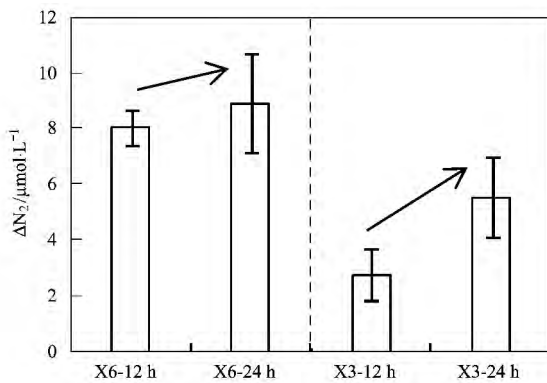


图 7 沉积物培养 12 h 和 24 h 后的 N_2 净增量变化 (2013 年 12 月)

Fig. 7 Excess dissolved N_2 after 12 hr and 24 hr incubation (December 2013)

$mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ ^[38], 滇池福保湾为 $22.94 \sim 163.12$ $mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ ^[17], 澳大利亚的 Suma Park 水库为 $(1.7 \pm 1.2) mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ ^[39]. 水库与湖泊不同, 横向水流较大, 一定程度上促进 NH_4^+ -N 释放甚至以 NH_3 逸出水体, 因此 NH_4^+ -N 的实际释放通量可能高于室内静态培养结果. 沉积物中 NH_4^+ -N 含量明显高于 NO_3^- -N 含量 (表 1), 加上氧化还原电位较低 ($7.6 \sim 46$ mV), 可以判断西陂库区沉积物总体处于还原状态. 这种情况下有利于沉积物的反硝化作用和氨化作用, 大部分 NH_4^+ -N 来自沉积物-水界面处新近沉积的有机质的矿化分解, 造成沉积物 NH_4^+ -N 含量相对累积^[40]. 反硝化作用消耗了 NO_3^- -N 并产生气态氮 (永久性氮去除过程), 造成沉积物 NO_3^- -N 含量降低. 在浓度梯度作用下, 沉积物-水界面的氨氮通量为正 (释放)、硝氮通量为负 (吸附).

沉积物磷以多种形态存在, 按 SMT 方法提取^[41], 包括铁铝结合态磷 (Fe/Al-P)、钙结合态磷

(Ca-P) 和有机磷 (OP) 等. 已有研究表明, 西陂库区沉积物中无机态磷 (Fe/Al-P) 含量较高 ($635.3 mg \cdot kg^{-1}$), 占总磷的 85% 以上; 较高的 Fe/Al-P 含量主要与上游龙岩地区畜禽养殖磷污染废水排放和大量的铁锰矿场开发有关, 沉积物磷具有较高的释放潜力^[31]. DRP 的平均释放通量 (6 月 X6 站位负值除外) 为 $(4.56 \pm 0.54) mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$, 高于东太湖 ($2.06 \pm 1.71) mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ 和梅梁湾 ($0.53 \pm 0.52) mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ ^[26]. 高 Fe/Al-P 含量还与九龙江流域广泛分布红壤 (富含铁锰氧化物) 有关. 传统描述磷释放的化学模式是还原环境下有利于磷的释放, 而氧化环境下有利于磷的固定. 西陂库区沉积物较低的 pH 值和氧化还原电位, 在这种情况下沉积物中的磷容易向上覆水释放^[42]. 此外, 水动力条件改变如水库放水、蓄水引起的水体扰动也会影响沉积物-水界面氮磷释放, 扰动可以增强间隙水和上覆水之间磷酸盐的扩散作用. 因此, 对于九龙江梯级电站库区, 在开闸放水或蓄水期间, 其沉积物氮磷释放通量应高于本研究静态培养实验结果.

西陂库区沉积物-水界面的氮磷释放通量存在季节差异 (表 2). 其中 9 月三站位的 NH_4^+ -N 的平均释放通量高达 $1447 mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$, 这与洪水季节 (5 ~ 8 月) 过后大量颗粒物质在库区沉积有关, 加上该月较高的水温 ($27.6^\circ C$), 促进矿化作用和 NH_4^+ -N 的释放. 在枯水季节流量较低的 12 月, NH_4^+ -N 的释放通量也相当高 [$202 mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$]. 类似地 9 月和 12 月 DRP 的平均释放通量比 6 月份高. 与氮不同, 4 月沉积物磷的释放通量也较高 [$> 5.0 mg \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$], 北溪上游畜禽和生活源的磷污染较重^[29], 在春季雨水的冲刷下进入河流并在库区富集, 可能是春季磷释放通量较大的原因. 4 月上覆水

DRP 含量高达 $0.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 3), 反映了枯水期磷污染输入在库区积累和循环. 在河流输送过程中, 氮以溶解态为主, 而磷以颗粒态为主, 枯水期间较低的流量更容易造成磷的富集, 造成沉积物磷的释放通量在季节上的变化规律与氮不尽相同. 在空间分布上, 湖泊区中下游站位 (X4 和 X3) 总体略高于上游站位 (X6), 这与下游站位沉积物 C、N 含量较高相对应, 但与氧化还原电位 (表 1)、粘粒含量 (图 3) 等理化参数没有对应关系. 总体上, 西陂库区沉积物氮磷释放空间变化规律不明显.

3.2 沉积物-水界面氮循环过程

溶解气态氮 (N_2 和 N_2O) 在不同站位水柱中有不同的垂向分布规律 (图 6), 这说明沉积物-水界面氮循环的主导过程有空间差异. 湖泊区上游站位 X6 水中 N_2 净增量高于下游站位 X3, 推测其主要来自上游过渡区的水团. 过渡区较深的水深 (接近 20 m) 和特殊的地形 (图 1) 容易积累沉积物, 有发生反硝化作用并产生大量 N_2 的条件. 过渡区产生的这些 N_2 顺着水流到达湖泊区, 造成 X6 站位水中 N_2 净增量较高. 下游 X3 站位的 N_2 净增量表层较高, 主要源自上游累积后向下游输送. 然而, N_2 净增量在底层 (水深 10 m) 明显高于 8 m 处, 这表明该处沉积物也有明显的 N_2 释放过程. 从反硝化细菌丰度来看, 湖泊区三站位均存在反硝化细菌, 其中 X6 站位 [$1.5 \times 10^9 \pm 3.0 \times 10^8$] $\text{copies}\cdot\text{g}^{-1}$ 略高于 X3 站位 [$1.2 \times 10^9 \pm 2.9 \times 10^8$] $\text{copies}\cdot\text{g}^{-1}$, 这与观测到的水柱 N_2 净增量上游总体高于下游相对应. X3 站位的厌氧氨氧化细菌丰度 (量级小于反硝化细菌) 显著高于其他站位, 说明厌氧氨氧化对该站位水柱底部 N_2 出现高值有一定贡献. N_2O 净增量除 6 m 处有拐点外 (可能与采样船的摆动有关), 垂向变化不大, 但 X3 站位的 N_2O 净增量随水深有略微增加. 与 N_2 不同, 在 X3 站位没有观测到沉积物产生大量 N_2O 的信号, 说明 N_2O 可能主要来自水柱的硝化作用. 12 月西陂库区 X6 和 X3 站位水柱中氨氮浓度较高 ($1.4 \sim 1.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 占 DIN 的比例高达 34% ~ 37%, 在好氧状态下 ($\text{DO} 6.62 \sim 8.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 水中应该存在明显的硝化作用并产生 N_2O . 根据 N_2O 净增量占总气态氮 ($\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$) 的比例 ($\text{N}_2\text{O}\%$), X3 站位 ($1.91\% \pm 1.33\%$) 高于 X6 站位 ($0.47\% \pm 0.12\%$), 说明 X3 站位有相对更多的 N_2O 产生. 据剖面数据相关分析表明, X3 站位 $\text{N}_2\text{O}\%$ 与氨氮占无机氮比例 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}\%$) 存在显著的相关性 (X6 站位没有类似关系), 回归方程为 $\text{N}_2\text{O}\%$

$= 3.1507 \times \text{NH}_4^+ - \text{N}\% - 110.56$ ($R^2 = 0.929$, $P < 0.001$). 表层沉积物硝化细菌主要以 AOB 为主, 且下游站位 X3 的平均 AOB 细菌丰度 [$9.2 \times 10^6 \pm 1.0 \times 10^6$] $\text{copies}\cdot\text{g}^{-1}$ 略高于上游站位 X6 [$8.2 \times 10^6 \pm 1.7 \times 10^6$] $\text{copies}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 4), 进一步推测下游站位的硝化作用强于上游站位, 这与观测到的 X3 站位水柱 N_2O 净增量高于 X6 站位相对应. 根据以上剖面气态氮、水和沉积物理化参数以及微生物参数总结, N_2 的形成主要受控于沉积物缺氧层的反硝化和厌氧氨氧化作用, 而 N_2O 主要来自水柱 (包括沉积物有氧层) 的硝化作用.

室内模拟的 N_2 净增量和通量进一步验证了上述推论. 湖泊区两站位沉积物经 24 h 培养后, N_2 净增量均有明显增加 (图 7). 其中, 上游站位 X6 的 N_2 净增量高于下游站位 X3, 与现场观测结果一致. 但基于 12 ~ 24 h 净增量差值计算得到的 N_2 释放通量却是 X3 站位高于 X6 站位. 主要原因是 X6 站位 N_2 饱和度较高, 一定程度上抑制了从沉积物释放出来的溶存 N_2 在水中进一步累积. 原状沉积物经过避光培养后, 观察到 DO 明显降低 (X6 站位从培养开始时的 $7.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 24 h 后的 $5.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; X3 站位从 $7.30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $5.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 这说明存在耗氧过程 (包括硝化作用、呼吸作用和其他耗氧作用). 硝化作用为反硝化作用提供了反应底物 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$), 而 DO 的损耗又促进反硝化细菌和厌氧氨氧化细菌的活性. 在实验期间, 培养管内的水和沉积物理化参数会发生不同程度的变化, 各种氮功能菌群的丰度和活性也会发生变化. 因此, 硝化、反硝化和厌氧氨氧化等各种生地化过程存在耦合作用. 与单纯的通过分子扩散相比, 如果沉积物-水界面存在显著的各种生地化过程的影响, 上覆水氮磷浓度将处于波动状态 (非线性动力学过程). 此外, 实验中发现管内沉积物有贝壳类生物. 已有研究表明底栖生物的扰动作用 (如改变沉积物结构、含氧量、含水率等性质) 对沉积物营养盐的释放通量有显著影响^[43]. 这可以部分解释本研究中沉积物-水界面释放通量有很多结果不可解释的现象 (图 5). 释放通量实验结束后, 测得 X6 站位沉积物的硝化细菌 AOB 和厌氧氨氧化细菌 *hzo* 的基因拷贝数均有所增加, 但 X3 站位减少了; 反硝化细菌 *nirS* 两站位的基因拷贝数均有所减少. 控制不同氮功能菌群丰度、活性的因素及其在氮循环过程转换 (如前期硝化作用占主导变为后期反硝化或厌氧氨氧化作用占主导) 中的作用机制尚待深入研究. 除同步观测

水和沉积物理化参数外,还要结合各微生物功能基因表达水平(cDNAD 定量)的数据,才能全面揭示库区沉积物-水界面氮循环过程及机制.

4 结论

(1) 西陂库区湖泊区沉积物的 NH_4^+ -N和DRP总体表现为释放行为,而 NO_3^- -N和 NO_2^- -N则表现为吸附行为.洪水季节带来大量的有机质沉积在库区,在枯水期沉积物 NH_4^+ -N和DRP向上覆水体大量释放.沉积物氮磷释放量的空间变化不大.枯水期气态氮释放以 N_2 为主(>98%).沉积物-水界面 N_2 释放通量平均为 $(15.8 \pm 12.5) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,低于营养盐氨氮的释放通量 $[(480 \pm 675) \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}]$ 一个数量级.

(2) 湖泊区上游站位的溶解 N_2 净增量高于下游站点,水柱 N_2 有明显的垂向分布规律,沉积物-水界面 N_2 的形成和释放过程主要受控于沉积物缺氧层的反硝化和厌氧氨氧化作用以及流动水团的综合影响.溶解 N_2O 净增量及其占总气态氮的比例在下游站点更高(硝化作用相对较强),与氨氮占无机氮比例相关.

致谢:美国马里兰大学Walter Boynton教授和Lora Harris博士在通量实验装置的设计上给予指导和帮助,西陂电站提供流量数据,在此一并致谢.

参考文献:

[1] Havens K E, Schelske C L. The importance of considering biological processes when setting total maximum daily loads (TMDL) for phosphorus in shallow lakes and reservoirs [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **113**(1): 1-9.

[2] 范成新,周易勇,吴庆龙,等. 湖泊沉积物界面过程与效应[M]. 北京: 科学出版社, 2013.

[3] Liikanen A, Murtoniemi T, Tanskanen H, et al. Effects of temperature and oxygen availability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of a eutrophic mid-boreal lake [J]. *Biogeochemistry*, 2002, **59**(3): 269-286.

[4] Carignan R, Vaithyanathan P. Phosphorus availability in the Paraná floodplain lakes (Argentina): Influence of pH and phosphate buffering by fluvial sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1999, **44**(6): 1540-1548.

[5] Seitzinger S P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystem: ecological and geochemical significance [J]. *Limnol Oceanogr*, 1988, **33**(4): 702-724.

[6] 袁文权,张锡辉,张丽萍,等. 不同供氧方式对水库底泥氮磷释放的影响[J]. *湖泊科学*, 2004, **16**(1): 28-34.

[7] 李一平,逢勇,吕俊,等. 水动力条件下底泥中氮磷释放通量[J]. *湖泊科学*, 2004, **16**(4): 318-324.

[8] 朱广伟,秦伯强,高光,等. 风浪扰动引起大型浅水湖泊内

源磷暴发性释放的直接证据[J]. *科学通报*, 2005, **50**(1): 66-71.

[9] 龚春生,范成新. 不同溶解氧水平下湖泊底泥-水界面磷交换影响因素分析[J]. *湖泊科学*, 2010, **22**(3): 430-436.

[10] Golterman H L. Fractionation and bioavailability of phosphates in lacustrine sediments: a review [J]. *Limnetica*, 2001, **20**(1): 15-29.

[11] Komatsu E, Fukushima T, Shiraishi H. Modeling of P-dynamics and algal growth in a stratified reservoir-mechanisms of P-cycle in water and interaction between overlying water and sediment [J]. *Ecological Modelling*, 2006, **197**(3-4): 331-349.

[12] Van Luijn F, Boers P C M, Lijklema L, et al. Nitrogen fluxes and processes in sandy and muddy sediments from a shallow eutrophic lake [J]. *Water Research*, 1999, **33**(1): 33-42.

[13] Portielje R, Lijklema L. Estimation of sediment-water exchange of solutes in Lake Veluwe, the Netherlands [J]. *Water Research*, 1999, **33**(1): 279-285.

[14] 秦伯强,朱广伟,张路,等. 大型浅水湖泊沉积物内源营养盐释放模式及其估算方法——以太湖为例[J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(Z2): 33-44.

[15] 汪家权,孙亚敏,钱家忠,等. 巢湖底泥磷的释放模拟实验研究[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(6): 738-742.

[16] 钟继承,刘国锋,范成新,等. 湖泊底泥疏浚环境效应: I. 内源磷释放控制作用[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(1): 84-93.

[17] 李宝,丁士明,范成新,等. 滇池福保湾底泥内源氮磷营养盐释放通量估算[J]. *环境科学*, 2008, **29**(1): 114-120.

[18] 陈能汪,章颖瑶,李延凤. 我国淡水藻华长期变动特征综合分析[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(8): 1994-1998.

[19] 牛凤霞,肖尚斌,王雨春,等. 三峡库区沉积物秋末冬初的磷释放通量估算[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1308-1314.

[20] 徐清,刘晓端,王辉锋,等. 密云水库沉积物内源磷负荷的研究[J]. *中国科学 D 辑: 地学科学*, 2005, **35**(SI): 281-287.

[21] 胡春华,周文斌,钟夏莲,等. 江西省万安水库对氮、磷营养盐的滞留效应[J]. *湖泊科学*, 2011, **23**(1): 35-39.

[22] 刘杰,郑西来,陈雷,等. 水库沉积物氮磷释放通量及释放规律研究[J]. *水利学报*, 2012, **43**(3): 339-343.

[23] Appan A, Ting D S. A laboratory study of sediment phosphorus flux in two tropical reservoirs [J]. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(7-8): 45-52.

[24] Wu F, Qing H, Wan G. Regeneration of N, P and Si near the sediment/water interface of lakes from Southwestern China Plateau [J]. *Water Research*, 2001, **35**(5): 1334-1337.

[25] 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.

[26] 张路,范成新,王建军,等. 太湖水土界面氮磷交换通量的时空差异[J]. *环境科学*, 2006, **27**(8): 1537-1543.

[27] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus [J]. *Science*, 2009, **323**(5917): 1014-1015.

[28] Moss B, Kosten S, Meerhoff M, et al. Allied attack: climate change and eutrophication [J]. *Inland Waters*, 2011, **1**(2):

- 101-105.
- [29] Chen N W , Peng B R , Hong H S , *et al.* Nutrient enrichment and N:P ratio decline in a coastal river-bay system in Southeast China: The need for a dual nutrient (N and P) management strategy [J]. *Ocean & Coastal Management* , 2013 , **81**: 7-13.
- [30] Li Y , Cao W Z , Su C X , *et al.* Nutrient sources and composition of recent algal blooms and eutrophication the northern Jiulong River , Southeast China [J]. *Marine Pollution Bulletin* , 2011 , **63** (5-12) : 249-254.
- [31] 鲁婷,陈能汪,陈朱虹,等. 九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义 [J]. *环境科学* , 2012 , **34** (9) : 3430-3436.
- [32] Cowan J L W , Boynton W R. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns , controlling factors and ecological significance [J]. *Estuaries* , 1996 , **19** (3) : 562-580.
- [33] 陈能汪,吴杰忠,段恒轶,等. N_2 : Ar 法直接测定水体反硝化产物溶解 N_2 [J]. *环境科学学报* , 2010 , **30** (12) : 2479-2483.
- [34] 陈勇,袁东星,李权龙. 常温吹扫捕集-气相色谱法测定海水中氧化亚氮 [J]. *分析化学* , 2007 , **35** (6) : 897-900.
- [35] Weiss R F. The solubility of nitrogen , oxygen and argon in water and seawater [J]. *Deep-Sea Research* , 1970 , **17** (4) : 721-735.
- [36] Weiss R F , Price B A. Nitrous-oxide solubility in water and seawater [J]. *Marine Chemistry* , 1980 , **8** (4) : 347-359.
- [37] 金相灿,屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范 [M]. (第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [38] 范成新,张路,秦伯强,等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及定量化-1. 铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量 [J]. *湖泊科学* , 2004 , **16** (1) : 10-20.
- [39] Chowdhury M , Bakri D A. Diffusive nutrient flux at the sediment-water interface in Suma Park Reservoir , Australia [J]. *Hydrological Sciences Journal* , 2006 , **51** (1) : 144-156.
- [40] 刘峰,高云芳,王立欣,等. 水域沉积物氮磷赋存形态和分布的研究进展 [J]. *水生态学杂志* , 2011 , **32** (4) : 137-144.
- [41] Ruban V , López-Sánchez J F , Pardo P , *et al.* Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 1999 , **1** (1) : 51-56.
- [42] 黄清辉,王磊,王子健. 中国湖泊水域中磷形态转化及其潜在生态效应研究动态 [J]. *湖泊科学* , 2006 , **18** (3) : 199-206.
- [43] 张雷,古小治,邵世光,等. 河蚬扰动对湖泊沉积物性质及磷迁移的影响 [J]. *环境科学* , 2011 , **32** (1) : 88-95.