

南淝河表层沉积物有机磷含量及形态分布特征

慈曾福¹, 吴宏满², 王育来², 杨长明^{3*} (1. 合肥市排水管理办公室, 安徽合肥 230001; 2. 安徽工业大学能源与环境学院, 安徽马鞍山 243002; 3. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要 [目的]明确南淝河不同采样点底泥中不同形态有机磷沿程分布特征。[方法]以典型城市重污染水体—南淝河城区段表层沉积物为研究对象,采用修正的 Bowman-Cole 方法考察了有机磷(OP)不同形态[包括活性有机磷(LOP)、中稳性有机磷(MSOP)、高稳性有机磷(HSOP)和中活性有机磷(MLOP)]的分布特征。[结果]在南淝河城区段表层沉积物中,MLOP与LOP含量较高,且MLOP为有机磷的主要形态。同时,沉积物中TOC含量影响了沉积物中有机磷形态特征,TOC含量较高,MLOP与LOP含量也随之增加。[结论]南淝河沉积物中,MLOP与LOP的含量较高,具有较大的潜在生态风险,且有机质对MLOP与LOP的影响较明显。

关键词 南淝河;沉积物;有机磷形态;有机质

中图分类号 S181 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)21-0081-04

Distribution Patterns of Different Organic-phosphorus Fractions in the Surface Sediment from the Nanfei River

CI Zeng-fu¹, WU Hong-man², WANG Yu-lai² et al (1. Hefei Drainage Management Office, Hefei, Anhui 230001; 2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002)

Abstract [Objective] The aim was to clear distribution patterns of different organic-phosphorus fractions in the surface sediment from the Nanfei River. [Method] Distribution patterns of different organic-phosphorus fractions in the surface sediment from the Nanfei River, a typical urban heavily polluted water body, were fractioned into labile organic phosphorus (LOP), moderately stabilized organic phosphorus (MSOP), highly stabilized organic phosphorus (HSOP) and moderately labile organic phosphorus using modified Bowman-Cole method. [Result] The content of MLOP and LOP in surface sediment of Nanfei River was high, and MLOP was the main form of organic-phosphorus. Meanwhile, the content of TOC in the sediments affected the morphological characteristics of organic-phosphorus in the sediments. With higher TOC content, the content of MLOP and LOP also increased. [Conclusion] The above results indicated that the content of MLOP and LOP in sediments of Nanfei River is high, which has a great potential ecological risk. Moreover organic matter has a significant effect on the two organic phosphorus forms of MLOP and LOP.

Key words Nanfei River; Sediment; Organic-phosphorus fractions; Organic matter

磷作为水环境中的限制级营养元素,是水生动植物赖以生存的基础营养盐之一,其含量对水环境、水生态都有很大的影响^[1]。多年来人们控制富营养化水体中磷含量的策略是减少外源磷的输入,但收效甚微,主要原因是沉积物中的磷存在二次释放现象^[2-3]。沉积物是水体中磷元素的“源”和“汇”,在正常水体中存在着磷的净沉降,沉积物作为磷的“汇”;而在某些富营养化水体中,短时间内磷从沉积物中释放的量可能会超过磷沉降的量,使水体中的磷浓度保持在一个较高的水平,沉积物便成了磷的“源”。

笔者以城市重污染河流南淝河为例,通过实地沿河采集不同排口的沉积物样品,测定沉积物基本理化指标,然后对有机磷进行分级提取,研究了南淝河不同采样点底泥中不同形态有机磷沿程分布特征,以期城市重污染水体沉积物有机磷形态特征研究及其内源控制提供新思路。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况 南淝河是巢湖水系一大支流,发源于安徽省中部大潜山余脉将军岭的南部,流经合肥市向东南注入巢湖,全场约 70 km,流域总面积为 1 640 km²。南淝河也是巢湖流域重要的城市内河之一,是合肥市的主要排污河道和航运河道,其水质对合肥市的可持续发展和城市规划发展以及巢湖的水质有着特殊的影响。沿途汇入多条支流,多年

最大入湖流量为 1 040 m³/s^[4]。南淝河以 8.6% 的入湖水量贡献了 21.3% 的入湖 COD、24.7% 的入湖 TP、8.9% 的入湖 TN。日益严重的污染降低了水体的使用功能,制约了流域经济社会和环境的可持续发展,改善南淝河水体的富营养化状态成为亟待解决的问题。研究区域位于安徽省合肥市南淝河主城区河段,该区域人口密集,工业废水和城市生活污水对河流水体污染严重,水质多为 V 类或劣 V 类^[5]。

1.2 样品采集与预处理 于 2015 年 3 月,在南淝河城区段自上游往下游采集表层沉积物样品,用于基础理化指标分析、有机磷含量测定及有机磷形态分析。所有采样点均采用 GPS 定位。每个样点采集 3 个平行样。采样点具体位置见图 1,采样点位置及周边环境描述见表 1。

表层沉积物样采用金属抓取式采样器采集,样品采集后装入聚乙烯塑料自封袋中并编号,放入冷藏箱带回实验室。样品带回后进行冷冻,再用真空干燥机进行冷冻干燥,然后将干燥后的样品研磨并分别过 80 目、100 目和 200 目筛,置于聚乙烯塑料自封袋中避光低温保存。各采样点上覆水的 pH、DO 和电导率采用便携式多参数水质分析仪(哈希 HQ40D)进行现场测定。

1.3 底泥有机磷测定及形态分级提取

1.3.1 底泥有机磷提取及含量测定 先称取 0.200 0 g 土样置于离心管中,加入 1 mol/L HCl 溶液并在摇床上振荡 16 h;在离心机中以 8 000 r/min 离心 10 min 后达到固液分离;所得提取液即为无机磷(IP)提取液;所剩残渣用去离子水冲洗 2 次后移到坩锅中,置于马弗炉中以 450 °C 烧 3.5 h;将烧好的样品重新移至离心管中,加入 20 mL 1 mol/L HCl 溶液

基金项目 国家水污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07603003)。
作者简介 慈曾福(1964—),男,安徽东至人,高级工程师,从事城市排水管理与污染物监测研究。*通讯作者,教授,从事城市污水河道评价与生态修复研究。

收稿日期 2018-05-29

20 mL 并摇匀,置于摇床上振荡 16 h,再离心后所得的上清液 即为有机磷提取液。

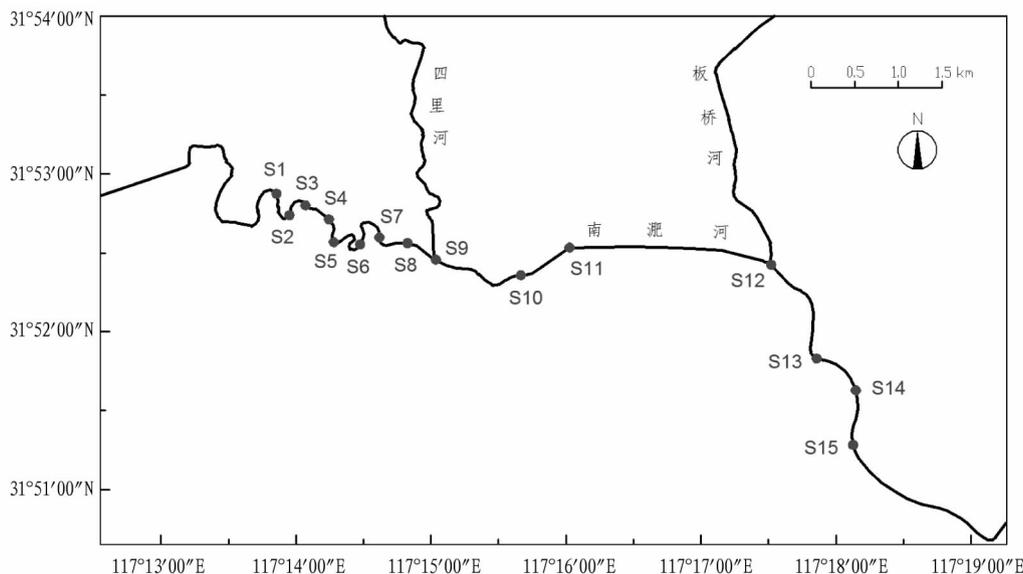


图 1 南淝河底泥采样点分布

Fig. 1 The distribution of sampling sites in the surface sediment from Nanfei River

表 1 南淝河底泥采样点分布与描述

Table 1 The distribution and description of sampling sites in the surface sediment from Nanfei River

采样点 Sampling sites	纬度 Latitude	经度 Longitude	位置描述 Position description	排口情况 Outlet condition
S1	31°52'54.69"	117°13'45.30"	上游森林公园	无明显排口,面源污染为主
S2	31°52'46.40"	117°13'51.34"	垃圾填埋场附近	有雨水排口,排量不大
S3	31°52'50.36"	117°13'58.04"	铁路桥以上,菜园较集中	雨污合流排口,排量不大
S4	31°52'44.82"	117°14'8.06"	铁路桥以下,潜山路桥附近	雨污合流排口,排量较大
S5	31°52'36.50"	117°14'10.12"	潜山路桥下游,望塘污水厂排口	尾水排口量大
S6	31°52'34.70"	117°14'21.58"	望塘污水厂排口下游 60 m	无明显大排口,有较多居民
S7	31°52'37.39"	117°14'30.70"	望塘以下第 2 个排口	雨污合流排口
S8	31°52'35.72"	117°14'42.95"	合作化路桥旁	两边道路雨水排口
S9	31°52'29.82"	117°14'54.63"	四里河入南淝河河口	四里河河口,上游工业发达
S10	31°52'23.63"	117°15'32.18"	琥珀山庄附近	对开 2 个雨污泵站
S11	31°52'33.67"	117°15'54.15"	亳州路桥	泵站排口
S12	31°52'27.32"	117°17'22.99"	板桥河入南淝河河口	板桥河河口,上游工业发达
S13	31°51'51.99"	117°17'41.95"	长江路泵站	泵站排口
S14	31°51'41.31"	117°17'58.79"	芜湖路桥	排污口
S15	31°51'18.58"	117°17'58.24"	二里河排口	二里河排口、暗渠

所有提取液根据测定磷酸盐的标准曲线适用的范围进行稀释,采用钼锑抗比色法测定磷酸盐浓度。为保证数据质量,对每个样品做 2 组平行测试。

1.3.2 底泥有机磷形态分级。采用修正的 Bowman-Cole 方法^[6],对南淝河底泥中的有机磷进行提取和形态分析,将有机磷分为活性有机磷(LOP)、中活性有机磷(MLOP)、中稳性有机磷(MSOP)和高稳性有机磷(HSOP)。其方法与过程见图 2。

2 结果与分析

2.1 南淝河不同采样点沉积物基本理化环境分析 由图 3 可知,表层沉积物的 pH 变化不大,呈现中性偏弱碱性,在 7.01~7.62。其中,最小值出现在采样点 S11,采样点 S6、S13 的 pH 较大,分别为 7.58 和 7.62。

沉积物的有机质对磷的迁移释放行为起着重要作用。由图 4 可知,在研究区域中,各采样点的有机碳含量(TOC)差异很大,在 14.63~61.99 mg/g。采样点 S6、S9 和 S13 的 TOC 较高,分别为 54.20、56.19 和 61.99 mg/g,S4 有机碳含量最低,为 14.63 mg/g。总体而言,南淝河表层沉积物中 TOC 较高,即反映了表层沉积物有机质的含量较高。采样点 S4 之后的河段 TOC 含量(平均值为 47.46 mg/g)明显高于于采样点 S4 之前的河段(平均值为 26.43 mg/g),说明南淝河从上游往市中心方向有机污染情况加重。

2.2 南淝河不同采样点沉积物有机磷形态分析 由表 2 可知,所有的采样点中,TOP 的含量在 114.05~722.15 mg/kg,MSOP 的含量在 45.23~218.89 mg/kg,HSOP 的含量在 38.87~

187.55 mg/kg, MLOP 的含量在 32.12~263.13 mg/kg, LOP 的含量在 18.98~91.23 mg/kg。

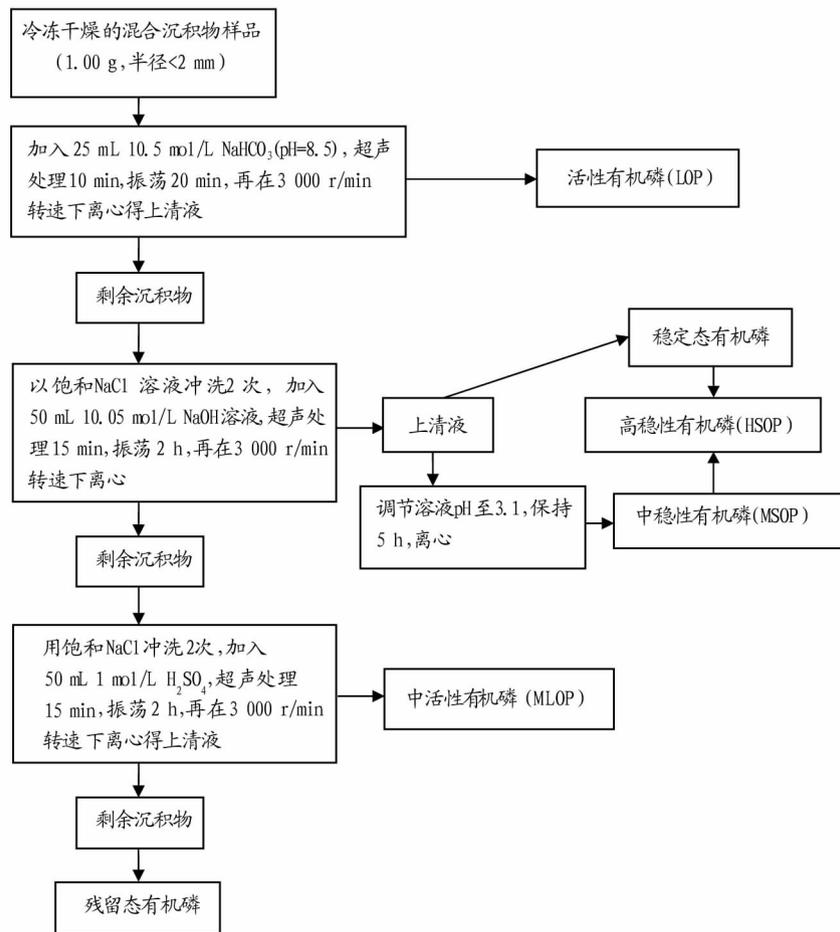


图 2 修正的 Bowman-Cole 土壤中有有机磷组分分级提取方法流程

Fig. 2 Hierarchical extraction method for organic phosphorus using modified Bowman-Cole method

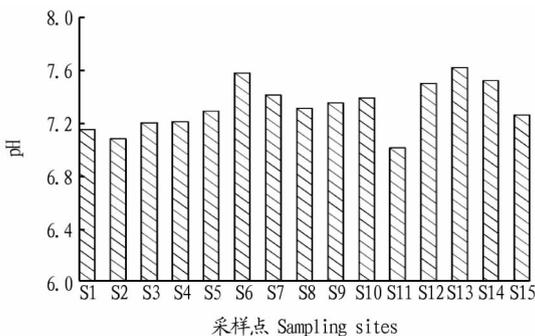


图 3 南淝河沉积物 pH

Fig. 3 The pH of sediment from Nanfei River

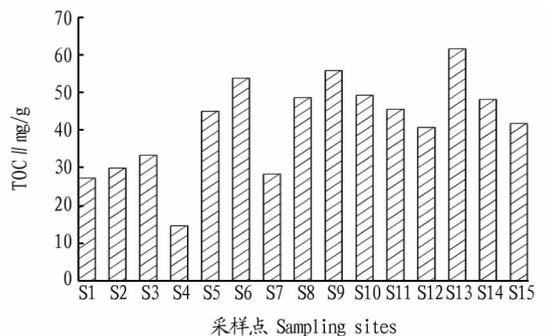


图 4 南淝河沉积物的 TOC 含量

Fig. 4 The TOC content of sediment from Nanfei River

由图 5 可知,不同采样点表层沉积物中不同形态有机磷的含量是不同的。S1 采样点为 MSOP>MLOP>HSOP>LOP; S2~S5 采样点为 MSOP>HSOP>MLOP>LOP; S6 采样点为 HSOP>MLOP>MSOP>LOP; S7 采样点为 MLOP>HSOP>MSOP>LOP; S8~S15 采样点为 MLOP>MSOP>HSOP>LOP。从第 7 个采样点到第 15 个采样点,有机磷的主要形态都是 MLOP,占 TOP 的比例为 24.99%~37.51%;而第 1 个采样点至第 5 个采样点,有机磷的主要形态是 MSOP,占 TOP 的比例为 31.40%~39.51%。

各种形态有机磷的最低值都是在 S4 采样点,这是因为 S4 点处为雨水污水合流排口,排放量为 $1.8 \times 10^5 \text{ t/d}$,排量很大。表层沉积物以砂土为主,排放的尾水对表层沉积物有一定的冲刷作用。结合沉积物理化指标的数据,S4 采样点的总有机碳含量也最低,仅为 14.63 mg/g,有研究表明,沉积物中有机质含量越高,其总磷含量也就越高^[7]。而根据孟凡德等^[8]的沉积物的理化性质和磷赋存形态的相关系数矩阵可知,总磷与有机磷含量高度相关。

表2 南淝河不同采样点沉积物各形态有机磷含量

Table 2 The content of different organic-phosphorus fractions in the surface sediment from the Nanfei River

采样点 Sampling sites	LOP		MLOP		MSOP		HSOP		TOP mg/kg	TP mg/kg
	含量 Content mg/kg	占 TOP 比例 The proportion in TOP %								
S1	36.78	12.10	76.13	25.04	112.45	36.99	65.70	21.61	304.01	1 083.29
S2	32.45	10.44	68.93	22.17	122.85	39.51	71.23	22.91	310.96	1 446.41
S3	38.12	11.86	74.52	23.19	102.61	31.93	89.12	27.73	321.34	1 502.60
S4	18.98	13.18	32.12	22.30	45.23	31.40	38.87	26.98	144.05	771.23
S5	22.71	8.63	49.23	18.72	87.53	33.28	61.23	23.28	263.04	1 793.73
S6	78.23	13.94	164.56	29.32	142.45	25.38	178.55	31.81	561.23	3 065.36
S7	48.23	13.73	87.76	24.99	69.23	19.71	79.56	22.65	351.21	2 263.21
S8	72.45	13.51	169.12	31.54	154.12	28.75	142.87	26.65	536.15	2 655.55
S9	91.23	12.63	263.13	36.44	218.89	30.31	187.55	25.97	722.15	3 050.65
S10	61.23	12.32	143.54	28.87	126.78	25.50	89.45	17.99	497.18	2 675.41
S11	47.45	10.59	166.23	37.11	113.02	25.23	92.45	20.64	447.89	2 479.40
S12	52.14	15.56	92.12	27.48	71.45	21.32	63.13	18.83	335.19	1 747.09
S13	86.19	12.61	256.44	37.51	208.37	30.48	175.55	25.68	683.64	2 609.93
S14	51.78	11.99	156.83	36.33	108.89	25.22	91.34	21.16	431.73	2 254.99
S15	69.55	13.87	148.72	29.65	123.67	24.65	97.89	19.52	501.61	2 199.31

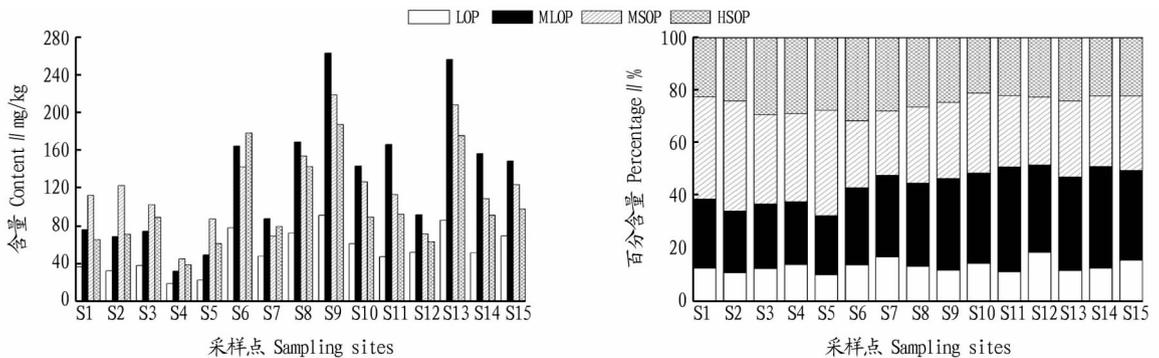


图5 南淝河表层沉积物样品中不同形态有机磷的含量及对OP的贡献

Fig. 5 The content and contribution to OP of different organic-phosphorus fractions in the surface sediment from the Nanfei River

2.3 南淝河不同采样点沉积物不同磷形态与有机质相关性分析 以 TOC 值代表有机质含量,计算出不同采样点沉积物中有机质与不同形态 P 之间的相关性。由表 3 可知,研究区域表层沉积物中有机质和 TP、IP、OP 之间均存在显著相关性,由此推断,南淝河不同采样点的沉积物中有机质含量是有机磷含量的影响因素。

表3 各采样点表层沉积物中有机质与不同形态 P 之间的相关性

Table 3 The correlation between organic matter and different forms of phosphorus in the surface sediment from the Nanfei River

因素 Factors	有机质 Organic matter	TP	IP	OP
有机质 Organic matter	1	0.875**	0.850**	0.857**
TP		1	0.993**	0.886**
IP			1	0.875**
OP				1

注: ** 在置信度为 0.01 水平上显著相关,样本数 $n=15$

Note: ** indicated significant correlation at 0.01 level, and the number of samples was 15

3 结论

南淝河研究区域河段表层沉积物的 pH 呈中性偏弱碱

性,在 7.01~7.62; TOC 含量分布在 14.63~61.99 mg/g; 由上述指标可以看出,南淝河各采样点的理化环境存在差异,从上游往下游方向有机污染情况逐渐加重。

不同采样点沉积物中不同形态有机磷的含量和组成不同。MLOP 和 LOP 是沉积物有机磷的主要形态,且受外源污染影响较明显。这表明南淝河沉积物中, MLOP 与 LOP 具有较高的潜在生态风险。

南淝河不同采样点的表层沉积物中有机质和 TP、IP、OP 之间均存在显著的相关性,因此,南淝河沉积物中有机质含量是有机磷含量的影响因素。

参考文献

- [1] 龚莹. 巢湖水体和沉积物中磷的形态及有效性研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2015.
- [2] ZHANG R Y, WU F C, LIU C Q, et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China [J]. Environmental pollution, 2008, 152(2): 366-372.
- [3] 付永清, 周易勇. 沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义[J]. 湖泊科学, 1999, 11(4): 376-381.
- [4] 纪岚, 李菁, 汪家权. 合肥市南淝河水环境容量研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2004, 28(6): 71-75.

(下转第 89 页)

力。②水、土资源开发利用过度。宝应湖大片湖区均用来围网养殖,水资源的过度开发利用破坏了大量湿地生态物种,破坏了周边的生态系统平衡。由于金宝河北隔堤的建设,宝应湖成为封闭型湖泊,湖泊营养物质长期积淀于湖内,加速了湖泊富营养化。另外,由于湖体面积缩水,原有滩地变成了旱地,导致湖泊自净能力下降和湖泊生态系统失衡。

3.3 生态环境破坏严重,生态系统功能退化 ①水利调蓄,阻碍生态恢复。自2011年南水北调大汕子枢纽工程建设后^[5],宝应湖与金宝航道水体交换减少,成为封闭型湖泊。湖泊生态结构由湖堤、湖滩、浅水区、深水区、出入湖口及河流等构成。宝应湖滩地基本已围垦种植或围垦养殖,生态结构遭到较大破坏,污染源入湖,加快了湖泊营养化进程。②养殖密度过高,破坏湿地生态系统。水产养殖场面积占整个宝应湖湿地总面积的80%左右,由于过度开发,各种生物原有的栖息场所已受到严重威胁,优良的生态环境已遭到严重破坏。③大面积湖滩退湖成陆,滞洪排涝能力下降。宝应湖部分湖滩被围垦或辟为鱼池,退湖成陆,湖体面积不断缩小,整个湖区滞洪排涝能力大大下降。

3.4 体制存在弊端,管理滞后 ①各职能部门间缺乏协调性。宝应湖横跨扬州宝应县和淮安金湖县,境内区域分属两地职能部门管辖。在两辖区内,湖泊的水体和相应的水利工程由水利部门负责,湖产和畜禽养殖由农牧部门分管,渔业和水产养殖由渔业管理部门负责,而湖泊的综合防治又由环保局统一管理。各职能部门间的全面协调管理的机构尚未明确和建立,导致统一管理难以实施。②水质缺乏监控。宝应湖的现状监测以水质为主,缺乏对生态系统的水生动、植物等生态指标的日常监测。

4 研究区水环境综合治理目标及对策

治理湖泊污染,恢复水环境质量是十分重要且复杂的问题,涉及农业、工业、航运等多种水功能。湖泊治理达标是一个由近期至远期逐步实现的过程。根据宝应湖的实际情况,主要应从以下几个方面考虑^[6-7]。

4.1 综合治理控制目标 根据《水质较好湖泊生态环境保护总体规划(2013—2020年)》中要求,近期至2018年,氨氮达标率保持在100%,维持Ⅲ类标准,超标污染物化学需氧量、总磷、总氮达标率分别不低于90%、50%、50%;重点生态功能区生态服务功能进一步完善;流域周边基本形成生态产业体系,经济良性循环。

远期至2020年,氨氮、化学需氧量达标率保持在100%,总磷和总氮达标率不低于80%;退化湖滨湿地及重点沟壑侵蚀区均得以重新构建、修复或控制,特有生物栖息地保护得到加强;湖体营养程度为中度营养化,湖滨自然岸线率不低于全线的85%。

4.2 减少污染物的输入 排入湖区的污水量超过了研究区的水环境承载能力,是水质恶化的根本原因^[8]。由于污染源头控制是根本,为达到水环境保护的目标,需实施入湖污染物包括沿岸工业点源、生活污染、农业面源污染物以及沿岸入河污染物量的控制。①工业点源方面。要进一步调整产业结构和工业布局,抓紧工业点源的提标改造,加强中水回用工程建设,提高工业废水集中处理率,推进清洁生产审核,促进循环经济建设。②生活方面。要加强城镇生活污水处理厂脱氮除磷设施建设,积极建设推广农村污水治理设施,有计划地实施旅游活动,加强宣传教育减少旅游污染。③农业面源方面。要引导和鼓励农民使用测土配方施肥、生物防治和精准农业等技术,推广使用生物农药或高效、低毒、低残留农药,划分畜禽养殖禁养区,清理整顿围网养殖。对沿湖乡镇区所有生活垃圾、农田废弃物、养殖业废弃物、农产品加工业废弃物、生活污水处理系统废弃物、环湖湿地系统废弃物等实现资源化回收利用。另外,还需加强码头和交通运输的污染控制。

4.3 加强湖泊生态修复 对湖泊或入湖河流重污染区域,实施重污染底泥环保疏浚。实施生态拦截与净化,尽可能恢复河流水生植被及健康的水生态系统,构建立体的生态修复体系。加强对各入湖河口、岸线的治理,加大宝应湖区域入湖河道的整治力度,制订实施河道生态修复计划。

4.4 构建保护与预防体系 根据《江苏省宝应湖保护规划》,将宝应湖划定核心区、缓冲区和开发控制利用区3类生态功能区。通过组建专门的规划区环境保护工作领导小组,建立健全政府负总责、部门齐抓共管、环保统一监管、财政逐步保障、公众参与的工作机制,建立健全环境保护目标责任制、环境保护问责制、行政责任追究制,提高各级决策部门执行环境政策的协调性,建立健全法规条例、科学决策、科技支撑、生态补偿等各项生态保护机制,建立起一整套行之有效的规划区生态环境长效管理和协调机制。

参考文献

- [1] 马德高,吴蔚,陈志芳,等.宝应湖水体浮游动物组成和多样性调查[J].浙江农业科学,2017,58(4):656-659,666.
- [2] 马德高,吴蔚,陈志芳,等.宝应湖藻类植物组成调查和分析[J].价值工程,2017,36(20):198-201.
- [3] 马德高,吴蔚,陈志芳,等.宝应湖水体大型底栖无脊椎动物组成和多样性分析[J].安徽农业科学,2017,45(15):14-17.
- [4] 全为民,严力蛟.农业面源污染对水体富营养化的影响及其防治措施[J].生态学报,2002,22(3):291-298.
- [5] 钱程,薛亚锋,于正广,等.南水北调东线一期金宝航道工程输水线路方案研究[J].治淮,2015(7):22-23.
- [6] 孙毛明,张舒羽,韩曾萃,等.浙东河网水质改善措施研究:以上虞、余姚、慈溪河网为例[J].浙江水利科技,2007(6):6-9.
- [7] 盛志刚,赵伟,余松军.绍兴平原河网区清淤工作的实践与思考[J].水利建设与管理,2009,29(3):69-70.
- [8] 李伯根.控制滇池生态环境的关键[J].水资源保护,2002(1):18-22.

(上接第84页)

- [5] 王书航,姜霞,金相如.巢湖入湖河流分类及污染特征分析[J].环境科学,2011,32(10):2834-2839.
- [6] BOWMAN R A, COLE C V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils[J]. Soil science, 1978, 125(2):95-

101.

- [7] 高海鹰,刘韬,丁士明,等.滇池沉积物有机磷形态分级特征[J].生态环境,2008,17(6):2137-2140.
- [8] 孟凡德,姜霞,金相如.长江中下游湖泊沉积物理化性质研究[J].环境科学研究,2004,17(z1):24-29.