

知 <b>斥</b> Inmental e Web	<mark>环境工程学报</mark> Chinese Journal of Environmental Engineering	第 17 卷 第 6 期 2023 年 6 月 Vol. 17, No.6 Jun. 2023
http://www.cjee.ac.cn	E-mail: cjee@rcees.ac.cn	(010) 62941074
文章栏目:流域水环境	竟整治与修复 	
DOI 10.12030/j.cjee.20	)2212093   甲图分类号 X522;X524	又献

张殿伟,李思敏,卞宏辰,等.人工河流沉积物中磷的分布特征及其形态研究:以肇兰新河为例[J].环境工程学报, 2023, 17(6): 2015-2026. [ZHANG Dianwei, LI Simin, BIAN Hongchen, et al. Phosphorus distribution characteristics and forms in sediments of typical artificial rivers: A case study of the Zhaolan New River[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(6): 2015-2026.]

# 人工河流沉积物中磷的分布特征及其形态研究: 以肇兰新河为例

张殿伟<sup>1,2</sup>,李思敏<sup>1</sup>, 卞宏辰<sup>2</sup>, 张文强<sup>2,∞</sup>, 单保庆<sup>2</sup>

1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实 验室,北京100085

摘 要 以黑龙江省肇兰新河流域为研究对象,在调查区域水质和沉积物基本理化性质的基础上,采用 SMT 化 学提取方法分析流域内表层、柱状沉积物中磷形态及含量、明确了人工河流沉积物各形态磷的空间分布特征。 结合上覆水与沉积物理化性质,探讨了影响人工河流沉积物磷形态及释放因素。结果表明,肇兰新河流域内水 体 TP 均值为 2.61 mg·L<sup>-1</sup>,属于劣 V 类水体。沉积物的 TP 为 692.91~2 197.87 mg·kg<sup>-1</sup>,整体处于中度污染水平。 沉积物中 Fe/Al-P 含量占比较高。通过相关性分析发现,上覆水中 ORP 是影响 OP、Fe/Al-P 迁移的重要环境因 子,沉积物中TC、OM、Fe含量是影响 OP含量的重要因素。作为一条典型人工河流,肇兰新河流域磷污染负 荷严重,相比自然河流形态结构单一,缓冲能力和纳污能力较弱。本研究可为了解人工河流沉积物磷形态及其 含量,并进行流域污染防控提供参考。

关键词 人工河流;沉积物;磷形态;分布特征

河流是人类文明的摇篮,对人类社会经济发展至关重要[1-2]。河流分为自然形成和人工挖掘两 类。为保障人民生命财产安全和生产生活需要,我国自古以来修建了大量人工河流<sup>[3]</sup>。人工河流具 有内河航运、防汛排涝、引水调度、水景观等重要功能,对生态、经济和社会发展具有重要作 用<sup>[4]</sup>。与天然河流相比,人工河流河道形态较为单一、生态系统结构简单、水量不足、缓冲能力和 纳污能力相对较弱<sup>[2,5]</sup>。在面临城市各类污水排放、农业面源污染、径流污染时,人工河流水质和 水生态功能受到的威胁比自然河流更为严重。

磷是水生生态系统中不可或缺的营养元素之一。磷的过量输入会引起藻类等水生生物大量繁 殖,破坏生态平衡,造成水体富营养化16。沉积物作为磷的"源"与"汇",是控制沉积物-水界面磷 循环的重要场所<sup>[7]</sup>。河流中溶解态磷会以吸附方式聚积于沉积物中,颗粒态磷在水流扰动较少的情 况下沉淀,又可在洪水期、丰水期被水流携带向下游输送。相比湖泊而言,由于受水文条件影 响,河流沉积物中的磷更易迁移至下游水体[6.8]。以往研究对沉积物各形态磷和释放风险多集中在 自然河流[6-7,9-10],而对于水文条件复杂、水土流失严重、河道形态单一的人工河流中沉积物磷的形 态含量和空间变化特征研究较少[5,11]。

收稿日期: 2022-12-20; 录用日期: 2023-02-22

基金项目:中国科学院青年创新促进会项目(2018058)

第一作者: 张殿伟 (1997—),男,硕士研究生,2585176150@qq.com; ⊠通信作者: 张文强 (1982—),男,博士,副研究员, wqzhang@rcees.ac.cn

作为黑龙江省腹地安达闭流区的重要泄洪排涝河流,肇兰新河挖掘于 1966 年<sup>[12]</sup>。肇兰新河开 挖之初,主要功能为泄洪排涝,可解决松嫩平原闭流区域洪涝灾害问题。随着流域经济社会的发 展,肇兰新河逐步演变成一条接纳沿途污水的河流。河流水质逐步下降,部分河段甚至出现黑臭 现象<sup>[13-14]</sup>。肇兰新河为人工开挖的泄洪渠,其水系发育不成熟<sup>[15]</sup>,流域自然径流补给量小。这表明 肇兰新河的河流环境容量低,水体自净能力差,纳污能力不足,局部河段水质较差<sup>[16]</sup>,影响了区 域生态环境质量的提升。

本研究以肇兰新河沉积物中的磷为对象,通过探究肇兰新河流域表层沉积物和柱状样中磷的 形态特征及分布,分析不同形态磷与沉积物理化性质间的关系,揭示人工河流沉积物中磷的形态 分布特征及影响因素,为实施肇兰新河等人工河流河道生态清淤等工程治理措施提供参考。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 研究区域概况

肇兰新河为典型的干支流结构河流,源头为青肯泡滞洪区。肇兰新河为人工开凿河流,流域 面积共计5 210 km<sup>2[15]</sup>。肇兰新河全长 103.8 km,起始于青肯泡滞洪区泄洪闸。肇东境内河段长度 70 km,呼兰境内 23 km。青肯泡占地面积 123 km<sup>2</sup>,湖面长约 19 km,宽约 6.5 km,平均水深仅 1 m。青肯泡原为平原洼地积水湖泡,出水泄入肇兰新河<sup>[17]</sup>。查阅历史资料发现,在 20 世纪 80 年 代,为解决大庆石化公司废水排放问题,青肯泡被划分为南北两部分。其中,南部区域作为大庆 石化废水排放地,称为污水库;北部区域现作为养鱼基地,称为清水库。流域属寒温带大陆季风 气候,春季多风少雨、夏季酷热多雨,秋季凉爽、冬季寒冷干燥;流域平均温度 3.4 ℃,近年来最 高气温 39.4 ℃,最低气温-42.3 ℃。年平均降雨量在 293~656 mm。全流域封冻期 5~6 个月<sup>[13]</sup>。

肇兰新河流域土地利用类型主要包括草地、耕地、建设用地、交通运输用地、林地、水域湿地、园地等。全流域耕地面积占比最大,2020年统计数据中耕地面积为1766.06 km<sup>2</sup>,面积占比达到全流域面积的65.76%;其次为草地,面积为633.68 km<sup>2</sup>,占比23.59%;林地、建设用地与交通运输用地面积占比分别为4.95%、3.40%和1.14%。水域湿地、园地和其他土地面积占比较小,均不足1%。

#### 1.2 研究方法

#### 1.2.1 点位布设

为了解流域内沉积物磷的空间分布特征、人类生产生活、青肯泡出水、排干流水对干流沉积物磷形态特征的影响,依据《水环境监测规范》中的布点原则,肇兰新河干支流、青肯泡共布设 14个采样点。在肇兰新河干流下游(GL1、GL2)、中游(GL3)和上游段(GL4、GL5)布设5个点 位,肇兰新河支流(GL6)布设1个点位。为了解生产生活方式对沉积物磷形态特征的影响,南区污 水库与北区清水库各布设4个采样点位。研究区域概况、各采样点位地理位置情况如图1所示。 1.2.2 样品采集

此次样品采集主要包含上覆水、表层沉积物和柱状沉积物样品。其中,14个点位采集上覆水和表层沉积物样品,GL2、GL4、QK3和QK7处采集柱状沉积物样品。使用DR-801F2采样杆采集1L河流上覆水,DS-800有机玻璃采水器采集1L湖泊上覆水。水样保存、运输参考《国家地表水环境质量监测网监测任务作业指导书(试行)》。沉积物样品包含表层沉积物与柱状沉积物两部分。使用不锈钢式抓泥斗(HYDRO-BIOS,Germany)采集表层沉积物样品,表层沉积物样品放入自封袋内密封保存。使用CN-200型活塞式柱状采泥器采集干流点位0~20cm柱状沉积物,利用自重力柱状采泥器(Corer 60,Uwitec,Austria)采集湖泊0~20cm柱状沉积物。柱状沉积物样品现场按2cm厚度分层,分层样品装入自封带内密封保存。沉积物样品的保存与运输方法参照《湖泊沉积



物调查规范》。

1.2.3 样品分析

上覆水测定包括现场指标 (温度、氧化还原电位、pH) 与实验室分析指标 (COD 悬浮物、总磷、铁、铝、钙)。使用便携式水质分析仪 (Professional Plus, YSI, USA) 现场测定水样温度 (*T*)、氧化还原电位 (ORP)、pH;通过钼锑抗分光光度法测定水样中总磷。取 2 mLL 水样于哈希预制重 铬酸盐指数 TNT 试剂管中,采用数字式反应器 (DRB200, HACH, USA) 消解,使用便携式分光光度计 (DR3900, HACH, USA) 测定 COD。参照国家标准《水质悬浮物的测定-重量法 (GB11901~89)》测定水质悬浮物。采取电感耦合等离子体质谱法测定水样中铁、铝、钙单位质量浓度 (ug·L<sup>-1</sup>)<sup>[18]</sup>。

表层、柱状沉积物测定指标包含 pH、粒度、含水率、有机质、总碳、总氮、铁、铝、钙及 SMT 化学分级法中各形态磷 (总磷、无机磷、有机磷、铁铝结合态磷、钙结合态磷)。采用玻璃电 极法测定 pH<sup>[19]</sup>,灼烧减量法测定沉积物有机质 (organic matter, OM)质量分数<sup>[20]</sup>。使用元素分析仪 (Vario EL Ⅲ, Elementar, Germany)测定总碳 (TC)、总氮 (TN),激光粒度分析仪 (Mstersizer2000, Malvern, USA)测定粒径。采用电感耦合等离子体法测定沉积物中铁、铝、钙单位质量浓度 (mg·kg<sup>-1</sup>)。

沉积物中磷形态及其含量分析参照欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT 分级方法,该方法 具有操作简单、准确度高等特点<sup>[21-22]</sup>。SMT 方法主要通过强酸、强碱提取沉积物中不同磷形态, 通过 SMT 方法可分别测得总磷 (TP)、无机磷 (IP)、有机磷 (OP)、铁铝结合态磷 (Fe/Al-P)和钙结 合态磷 (Ca-P) 5 种不同磷的含量。SMT 方法中测定的 Ca-P 含量的标准偏差约为 20%,其余形态磷 相对标准偏差约为 5%。测定结果中: TP 含量≈IP 含量+OP 含量, IP 含量≈Fe/Al-P+Ca-P。具体提 取方法步骤如下。

1) 样品处理。首先将采集的沉积物冷冻干燥,研磨过 100 目筛,称取 3 份 0.2 g处理好的沉积 物样品,分别提取不同形态磷。

2) Fe/Al-P和 Ca-P的提取分析。将一份样品置于 50 mL 螺口离心管中,加入 1 mol·L<sup>-1</sup>的

NaOH 溶液 20 mL, 室温下 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 16 h, 离心机以 4 000 r·min<sup>-1</sup> 高速离心 20 min, 倒出上清液,取 10 mL,加入 4 mL 盐酸溶液 (3.5 mol·L<sup>-1</sup>),混匀后静置 16 h,钼锑抗比色法测定磷含量,即为 Fe/Al-P。随后向装有残渣的离心管中加入 1 mol·L<sup>-1</sup>的盐酸溶液 20 mL, 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 16 h, 4 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 20 min,钼锑抗比色法测定上清液即为 Ca-P。

3) IP 和 OP 提取分析。将第二份样品置于 50 mL 螺口离心管中,加入 1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液 20 mL,室温下 200 r·min<sup>-1</sup> 振荡 16 h, 4 000 r·min<sup>-1</sup> 高速离心 20 min,钼锑抗比色法测定其上清液即

为 IP。随后将残渣用去离子水洗涤 2~3 次, 放入 80 ℃烘箱烘干,将烘干后残渣移入坩 埚,置于马弗炉以 450 ℃ 灼烧 3.5 h,灼烧完 成后将残渣移入离心管中,加入 1 mol·L<sup>-1</sup>盐 酸溶液 20 mL, 200 r·min<sup>-1</sup>振荡 16 h, 4 000 r·min<sup>-1</sup>离心 20 min,倒出上清液按钼锑抗比色 法测定即为 OP。

4) TP 分析:将第3份样品置于坩埚中, 在马弗炉中450℃灼烧3.5h,将残渣移入离 心管中,加入3.5 mol·L<sup>-1</sup>盐酸溶液20 mL,室 温下200 r·min<sup>-1</sup>振荡16h,4000 r·min<sup>-1</sup>离心 20 min,上清液按钼锑抗比色法测定即为 TP。沉积物各形态磷的提取方法如图2 所示。



1.2.4 数据分析

研究区域及采样点的分布图应用 ArcMap10.4 (ESRI, Readlands, CA, USA) 软件进行绘制。采用 Excel 2020 进行数据处理, 沉积物各形态磷含量的空间差异性分析采用 SPSS 26.0 软件, 上覆水和沉积物理化性质及各形态磷的相关性分析与其他图表的绘制均采用 Origin 2021 (Origin Lab, Northampton, MA, USA) 软件。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 上覆水基础理化性质

肇兰新河流域上覆水各指标现状如表1所示。肇兰新河流域夏季水温处于23~33 ℃,其中青 肯泡水温整体高于干流。清水库和污水库pH大于肇兰新河干流,水体整体偏碱性,这可能与肇兰 新河周边土地盐碱化有关。流域内水体 ORP 波动范围较大,平均值为17.79 mV;清水库整体处于 还原状态,干流处于氧化状态,这可能与清水库内大量植物残体腐解耗氧有关<sup>[23]</sup>。悬浮物质量浓 度为0.03~3.59 g·L<sup>-1</sup>、均值为0.42 g·L<sup>-1</sup>。清水库悬浮物平均浓度明显低于污水库及干流。流域 COD 偏高,除 GL3、QK5 点位低于40 mg·L<sup>-1</sup>外,其余点位 COD 高于地表水 V 类限值 40 mg·L<sup>-1</sup>。 流域 TP 整体偏高,最低值为0.53 mg·L<sup>-1</sup>,远高于地表水 V 类限值。GL3 处水体磷质量浓度高达 12.89 mg·L<sup>-1</sup>,周边中粮和污水厂的排水可能是造成该区域水体磷含量超标的重要原因。水体中各 点位铁、铝、钙质量浓度见表1。

#### 2.2 沉积物理化性质

2.2.1 表层沉积物理化性质

如图 3 所示,根据《国际制土壤质地分类标准》,将此次沉积物粒径划分为黏粒 (<2 µm)、粉粒 (2~20 µm)、砂粒 (20~2 000 µm) 3 个等级。干流沉积物砂粒占比较高,青肯泡表层沉积物颗粒多 以砂粒、粉粒为主。各点位黏粒、粉粒和砂粒的占比情况见图 3。表层沉积物 TC 为 0.81%~

Table 1 Physical and chemical of the Zhaolan New river basin											
点位	pH	T/℃	ORP/mV	SS/	TP/	COD/	Fe/	Al/	Ca/		
				$(g \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$	$(\mu g \cdot L^{-1})$	(µg·L <sup>-1</sup> )	$(\mu g \cdot L^{-1})$		
GL1	8.78	23.00	39.00	0.15	2.62	70.00	34.83	28.81	55 700.11		
GL2	8.37	23.80	68.00	0.37	3.12	55.00	197.91	315.17	52 980.33		
GL3	7.96	25.70	45.00	3.59	12.89	38.00	60.09	103.85	43 758.11		
GL4	8.67	25.60	89.00	0.27	3.39	56.00	47.19	71.89	51 719.89		
GL5	8.96	32.00	37.00	0.03	0.96	41.00	33.35	124.80	104 083.78		
GL6	8.46	27.90	68.00	0.14	2.59	49.00	65.16	98.53	61 886.89		
QK1	9.51	28.10	-37.00	0.19	0.77	72.00	212.71	270.37	33 545.11		
QK2	8.76	28.30	35.00	0.17	0.53	65.00	279.86	850.91	44 379.44		
QK3	8.95	30.30	-9.00	0.48	0.66	64.00	489.95	826.99	42 334.44		
QK4	8.76	28.50	24.00	0.27	1.87	63.00	282.74	360.19	44 082.89		
QK5	9.14	32.00	-20.00	0.04	1.46	39.00	279.81	477.80	14 937.33		
QK6	9.31	30.90	-38.00	0.03	1.94	62.00	250.90	433.22	13 875.22		
QK7	9.30	33.30	-24.00	0.03	1.50	47.00	289.86	806.98	15 074.33		
QK8	9.35	30.00	-28.00	0.05	2.19	61.00	325.32	533.86	14 008.44		

表1 肇兰新河流域上覆水理化性质





5.41%,其污水库、清水库、干流均值分别为4.65%、2.39%、1.26%。呈现污水库>清水库>干流的 变化趋势。这可能与清水库、污水库和干流的生产方式、地形地貌不同有关。青肯泡地形地貌无 显著差异,生产方式清水库以渔业为主,污水库承接大庆石化排水。地形地貌上青肯泡为草型浅水湖泊,干流为人工开凿、无植被覆盖、水土流失问题严重的人工河流。干流 OM 含量占比为 5%~7%,均值为 6%;青肯泡 OM 占比为 6%~14%,均值为 10%;相比青肯泡而言,干流有机质波 动范围小、含量低。pH 是影响沉积物磷释放的重要环境因子<sup>[24-26]</sup>,肇兰新河流域 pH 均值为 8.48, 流域表层沉积物整体偏碱性。含水率在 25.12%~80.28%,青肯泡表层沉积物含水率明显高于干流。铁、铝、钙是沉积物磷的重要结合元素<sup>[27]</sup>,对磷的吸附与释放起着重要作用,沉积物中流域内表 层沉积物铁、铝、钙质量分数见图 3。

2.2.2 柱状沉积物理化性质

如图 4 所示,参照 Shepard 分类法对肇兰新河流域柱状沉积物按粒径进行分类。干流柱状沉积物主要由砂质壤土和粉壤土组成。其中,砂土、粉土、黏土占比分别为 21.31%~64.82%、29.86%~69.08%、1.97%~9.61%。与干流不同,青肯泡柱状沉积物主要由壤质砂土和砂质壤土组成,砂土占比较大,颗粒粒径大于干流柱状沉积物。干流 GL2 处,柱状沉积物颗粒随深度呈现先细化 到逐渐变粗的趋势;而 GL4 处沉积物颗粒随深度呈现逐渐细化趋势。整体来看,青肯泡柱状沉积 物颗粒粒径大于肇兰新河干流。



# 图 4 肇兰新河流域柱状沉积物粒径分布占比

Fig. 4 Proportion of particle size distribution of columnar sediments in the area of Zhaolan New River

肇兰新河流域柱状沉积物含水率为22.39%~74.34%,纵向分布上沉积物含水率随着沉积物深度的增加逐渐降低。值得注意的是,干流柱状沉积物含水率随深度的变化趋势较弱,这可能与河流流速较大、河道坡度变化不一等复杂的水力条件有关。该流域柱状沉积物 pH为7.61~9.91,均值为(8.76±0.61)。流域内柱状沉积物 OM 占比为0.46%~4.88%,均值为(1.50%±1.07%),各点位沉积物 OM 质量分数随深度增加呈减少趋势。流域内各点位柱状沉积物 Fe、Al、Ca 质量分数见图 5。整体而言,沉积物中 Fe、Al、Ca 含量在纵向变化上波动较大。

#### 2.3 沉积物磷形态及含量

#### 2.3.1 表层沉积物磷形态及其含量

肇兰新河流域表层沉积物不同形态磷含量如图 6 所示。肇兰新河流域 TP 为 692.61~2 196.87 mg·kg<sup>-1</sup>,均值为 (1 363.13±417.66) mg·kg<sup>-1</sup>。干流、污水库、清水库总磷分别为 692.91~1 431.67 mg·kg<sup>-1</sup>、1 391.85~1 838.99 mg·kg<sup>-1</sup>、903.35~2 196 mg·kg<sup>-1</sup>。污水库 TP 均值 ((1 700.86±181.88)





mg·kg<sup>-1</sup>) >清水库均值((1 464.32±465.33) mg·kg<sup>-1</sup>) >干流均值((1 070.51±268.57) mg·kg<sup>-1</sup>)。青肯泡的 TP 高于宣城市南漪湖(463.3~1 016.6 mg·kg<sup>-1</sup>)<sup>[28]</sup>、丹江口水库(203.1~625.6 mg·kg<sup>-1</sup>)、三峡水库 (781.0~1 026.0 mg·kg<sup>-1</sup>)。肇兰新河干流 TP 明显高于漳河上游(405.94~899.98 mg·kg<sup>-1</sup>)<sup>[29]</sup>、辽河辽宁 段(29.51~100.90 mg·kg<sup>-1</sup>)<sup>[30]</sup>和泗河水系(421.84~1 188.65 mg·kg<sup>-1</sup>)等自然河流的表层沉积物的 TP<sup>[31]</sup>。与其他人工河流相比,肇兰新河表层沉积物中磷的质量分数远低于海河流域子牙新河表层 的 TP((807.5~9 171.9) mg·kg<sup>-1</sup>)和滏阳新河表层 TP 为5 283.7~8 673.5 mg·kg<sup>-1</sup>。

该流域 IP、OP 质量分数分别为 434.52~1 264.19 mg·kg<sup>-1</sup>、149.91~915.10 mg·kg<sup>-1</sup>,均值分别为 (834.02±195.90) mg·kg<sup>-1</sup>、(497.39±253.76) mg·kg<sup>-1</sup>。流域内 IP、OP 分别占 TP 含量的 (63.67±12.35)%、(34.62±9.23)%。,其中,污水库 IP 占 TP 含量百分比 (47.16%±2.00%) <清水库 (65.91%±5.65%) <干流 (73.18%±7.52%)。

钙磷、铁铝结合态磷是无机磷的主要形态 物磷的释放潜力、迁移能力及其生态效应<sup>[32]</sup>。 肇兰新河流域表层沉积物中 Fe/Al-P、Ca-P 含 量分别为 389.33~1 092.38 mg·kg<sup>-1</sup>、103.61~ 360.45 mg·kg<sup>-1</sup>,均值分别为 (622.81±179.65) mg·kg<sup>-1</sup>、(234.09±74.43) mg·kg<sup>-1</sup>。Fe/Al-P 约占 TP 的 34.32%~58.75%, Ca-P 约占 TP 的 9.11%~ 39.41%。流域内 Fe/Al-P 占比最大,其次为 OP。 2.3.2 柱状沉积物磷形态及其含量

流域内柱状沉积物 TP 为 709.76~1 826.44

钙磷、铁铝结合态磷是无机磷的主要形态,同时也是水体中的潜在磷源,其含量决定着沉积





mg·kg<sup>-1</sup>,均值为 (1 013.76±264.26) mg·kg<sup>-1</sup>。干流与青肯泡 TP 差别较大。图 7 表明,GL2 与 QK3 处 TP 呈现随深度增加而减少的趋势;而 GL4、QK7 在 0~6 cm 处 TP 会随着深度的增加而减小,随后 在 6~12 cm 处随着深度的增加而增加。



无机磷质量分数为 395.48~973.04 mg·kg<sup>-1</sup>,均值为 (699.77±168.36) mg·kg<sup>-1</sup>,约占总磷的 45.13%~79.59%。有机磷质量分数为 149.19~394.44 mg·kg<sup>-1</sup>,均值为 (315.51±172.14) mg·kg<sup>-1</sup>,约占总 磷含量 30.23%。除QK3 点位 0~6 cm 处 OP 含量>IP,流域 TP 以无机磷为主。OP 随深度的增加呈现 减少的趋势。

流域内 Fe/Al-P、Ca-P 质量分数分别为 267.79~621.79 mg·kg<sup>-1</sup> 与 85.92~358.22 mg·kg<sup>-1</sup>,均值分别 为 (536.95±162.34) mg·kg<sup>-1</sup>、(166.10±51.54) mg·kg<sup>-1</sup>;流域内 Fe/Al-P、Ca-P 分别占 TP 的 (53.32±10.92)%、(17.05±5.33)%。Fe/Al-P 随深度的变化趋势与 TP、IP 相同,这说明 Fe/Al-P、TP、IP 具有同源性。 流域内除污水库外,不同磷含量的大小关系依次为: IP>Fe/Al-P>OP>Ca-P。

# 3 讨论

#### 3.1 沉积物磷的空间分布特征

A) TP 的空间分布特征。肇兰新河流域地形地貌、水文条件及生产生活方式差异巨大,为便于 此次研究,将肇兰新河流域划分为干流上游(GL4、GL5、GL6)、干流下游(GL1、GL2、GL3)、清 水库(QK5、QK6、QK7、QK8)、污水库(QK1、QK2、QK3、QK4)4个区域。从空间分布结果看, 表层沉积物 TP 呈现下游高于上游、污水库高于清水库的特点。高值区主要出现在污水库,这与污 水库常年承接大庆石化排水及周边生产生活污废水直排等有关。干流下游、清水库、污水库 TP 无 明显差异 (*P*>0.05),而干流上游与青肯泡 (*P*<0.05)差异性显著。清水库为养鱼基地,污水库承接大 庆石化排水,其在水动力条件、地形地貌、生产生活方式上与干流上游存在差异。这可能是造成 青肯泡与干流上游 TP 含量存在差异性的原因。

随着深度增加,GL2、QK7区域的柱状沉积物TP逐渐降低;在0~8 cm,GL4、QK3区域TP随深度增加呈降低趋势,而在8~20 cm,随深度增加呈先增大后减小趋势。图7表明,柱状沉积物TP变化趋势与IP一致,这说明肇兰新河流域沉积物TP垂向变化主要受控于IP。柱状沉积物TP在空间差异上与表层沉积物一致,即青肯泡与干流上游TP存在显著性差异(P<0.05)。借鉴加拿大安大略省沉积物质量保护与管理指南<sup>[33]</sup>,以TP为评价标准,将沉积物划分为安全水平(TP<600 mg·kg<sup>-1</sup>)、中度污染水平(600 < TP < 2 000 mg·kg<sup>-1</sup>)及重度污染水平(TP > 2 000 mg·kg<sup>-1</sup>)。除QK6点位TP大于2 000 mg·kg<sup>-1</sup>外,肇兰新河流域整体处于中度污染水平。

2) IP 的空间分布特征。沉积物中 IP 主要为正磷酸盐及少量的多聚磷,主要以金属结合态磷、 矿物表面吸附的交换态磷和间隙水中溶解态磷等形式存在<sup>[7,34]</sup>。肇兰新河流域表层沉积物 IP 的空间 差异较小,各区域 IP 无显著差异 (*P*>0.05)。在柱状沉积物中,GL2、QK7 处 IP 随深度增加逐渐降 低;在 0~8 cm 处,GL4、QK3 区域 IP 随深度增加而逐渐降低、在 8~20 cm 处,随深度增加呈先增 大后减小趋势。这与柱状沉积物中 TP 随深度的变化趋势相对一致。

Fe/Al-P 为沉积物中以不同形式与铁锰化合物、铝氧化物或氢氧化物结合态磷,主要来源于工 业废水和生活污水,易受 pH 和 ORP 影响而浸出到上覆水中<sup>[35-37]</sup>。流域内 Fe/Al-P 的含量约占 IP 的 (76.87±11.26)%,为无机磷的主要成分。清水库表层沉积物 Fe/Al-P 含量显著高于其他区域。在柱 状沉积物中,干流上游、干流下游、清水库之间 Fe/Al-P 含量具有显著差异 (*P*<0.05),其中清水库 Fe/Al-P 含量显著高于其他区域,约为干流上游的 1.8 倍。幸福排干来水中含有的大量污废水和畜 禽养殖废水、清水库自身渔业养殖过程中投放的大量饵料可能是造成清水库区域 Fe/Al-P 含量较高 的重要原因。

Ca-P 主要为自生磷灰石和碎屑磷等陆源输入的稳定性较高的磷,在低 pH 或 CO<sub>2</sub> 含量较高条件下会少量释放<sup>[7,38]</sup>。流域内表层沉积物 Ca-P 含量无明显的空间异质性,各区域 Ca-P 含量也无显著性差异 (*P*>0.05)。柱状沉积物中,除点位 GL4 外,各点位的 Ca-P 含量随深度的变化趋势相对一致。Ca-P 相比于 Fe/Al-P 在 IP 与 TP 占比较低。

3) OP 的空间分布特征。沉积物有机磷 (其含量以 OP 指代) 主要指存在于生物体中的颗粒态有 机磷和溶解态有机磷,主要由包含 C 和 P 的有机大分子化合物组成,包括磷脂、膦酸单酯、膦酸 二酯、核蛋白、核酸和植素等<sup>[39-40]</sup>。流域内有机磷含量具有较为显著的空间差异,干流上游、下 游、清水库表层及柱状沉积物之间 OP 无明显差异,但与其污水库差异性显著 (*P*<0.05)。污水库表 层沉积物 OP 约是干流的 2.76 倍,约占 TP 的 47.33 %。清水库与污水库地形地貌一致、水力条件、 环境因子一致的情况下,其生产方式的差异是造成污水库与清水库 TP 和 OP 差别的主要原因。 1980 年左右,为保障哈尔滨市水源供水安全,污水库库区常年承接大庆石化公司的化工废水。石 油化工废水具有高含量的有机质,上覆水中溶解态有机质与磷共同吸附于悬浮颗粒物表面并沉降 到底质中可能是污水库 OP 高于其他区域的主要原因。

#### 3.2 影响沉积物磷形态及含量的因素

沉积物作为水体磷循环的重要场所,沉积物磷形态及含量受上覆水理化性质、沉积物性质的 影响。为了解上覆水、沉积物基本理化性质对沉积物各形态磷在沉积物-水界面迁移转化的影响, 将沉积物中的不同磷形态与上覆水及沉积物理化性质指标进行皮尔森相关性分析,结果如图8所示。

沉积物-水界面作为磷循环的重要场所,上覆水温度<sup>[41]</sup>、pH<sup>[42]</sup>、氧化还原电位<sup>[43]</sup>、TP浓度等理 化性质的变化都会对沉积物各形态磷的吸附释放产生重要影响。相关分析表明,ORP与OP、 ORP 与 Fe/Al-P 呈显著负相关,相关系数均为 0.58。上覆水 ORP 是影响沉积物中 OP, Fe/Al-P 向上 覆水迁移转化的重要因素。当沉积物中有机质含量较高,好氧/氧化条件下,含磷有机质的快速分 解会促进磷的快速释放<sup>[44]</sup>。在厌氧/还原条件下,Fe<sup>3+</sup>易被还原成 Fe<sup>2+</sup>,从而促进沉积物中 Fe/Al-P 磷的释放<sup>[45]</sup>。沉积物中溶解氧含量随深度增加降低,可能是导致 Fe/Al-P 含量在纵向上随沉积物 深度的加深逐渐下降的重要原因。此外,上覆水中 TP 含量与 SS 浓度呈极显著相关,相关系数高 达 0.95,上覆水中 TP 受 SS 影响显著。这说明水土流失、表层沉积物颗粒再悬浮可能是肇兰新河 流域水体 TP 的重要来源。点位 GL4 处水流流速较大,存在涡流现象,对颗粒物的沉积影响较大, 这可能是造成沉积物不同形态磷含量随着深度变化无明显规律的重要原因。

除上覆水外,沉积物中有机质组成、铁的含量也会影响界面磷的迁移<sup>[8]</sup>。相关分析表明, OP与TC和OM呈极显著相关,与Fe含量呈显著相关,相关系数分别为0.93、0.92、0.63。有机质 可与铁铝金属氧化物结合形成更为复杂的氧化物及其聚合体,因此表层沉积物中OP形态及含量可 能与OM-Fe/Al氧化物及其聚合体含量相关<sup>[40]</sup>。在空间上,有机质含量随深度的增加而递减(图 5), 这可能是造成表层沉积物 OP含量高于深层 OP含量的重要原因。此外,沉积物中有机质包含大量 脂肪酸、腐殖质和蛋白质,其矿化产物会不同程度地影响磷的吸附速率和吸附量,如腐殖质能在 无机物表面形成胶膜,减缓磷的迁移速率;富里酸可与磷酸盐竞争吸附影响磷的迁移<sup>[8]</sup>。



除沉积物-水界面的理化特征外,流域因素也是影响沉积物中磷形态特征及转化的重要因素。

注:W指上覆水体;S指沉积物。

#### 图 8 上覆水、沉积物理化性质及各形态磷相关性分析

Fig. 8 Correlation analysis among Physical and chemical properties of sediment, overlying water and phosphorus forms

肇兰新河流域内悬浮颗粒物平均质量分数约为416.07 mg·L<sup>-1</sup>,远远高于太湖湖心悬浮物浓度65.56 mg·L<sup>-1</sup>。经现场采样发现,肇兰新河干流存在严重的水土流失。河流冲刷及雨水径流携带大量黑土颗粒进入水体是造成干流悬浮颗粒物浓度较高及干流沉积物有机质、有机磷含量较高的重要原因。此外,肇兰新河流域具有较长的冰封期。研究发现,冰封期河流、湖泊相比无结冰期河流、湖泊水文条件发生了巨大改变。冰层不仅阻隔大气对上覆水的复氧过程,还会使水体体积减小<sup>[46]</sup>。冬季湖泊、河流沉积物中有机质的矿化耗氧,也会促进沉积物中Fe/Al-P的进一步释放<sup>[835,46]</sup>。

#### 4 结论

1)受农业面源污染、水土流失、企业排水、畜禽及渔业养殖影响,肇兰新河流域水体总磷含量远超地表水V类限制。肇兰新河干流中游(点位GL3处)TP高达12.89 mg·L<sup>-1</sup>,中粮废水、肇东市污水厂尾水的排放对肇兰新河中游段水体磷输入的影响不可忽视。

2) 以沉积物总磷含量为评价标准, 肇兰新河流域表层沉积物整体处于中度污染水平。各区域 地形地貌、水动力条件和生产生活方式的不同是造成肇兰新河干流、下游、清水库、污水库 TP存 在差异的重要原因。肇兰新河流域沉积物 TP 在纵向分布上,清水库、污水库 TP 随沉积物深度的 增加呈下降趋势,人工河流复杂的水动力条件可能是造成干流点位 GL4 处 TP 随深度的变化关系并 不显著的重要原因。

3) 除污水库外, 肇兰新河流域沉积物各形态磷含量整体上呈现 Fe/Al-P>OP>Ca-P。上覆水 ORP 是影响肇兰新河流域内沉积物 OP、Fe/Al-P 迁移的重要环境因子, 沉积物 TN、OM 含量是影响 OP 含量的重要因素。

### 参考文献

- [1] 唐涛,蔡庆华,刘建康.河流生态系统健康及其评价[J].应用生态学报,2002,13(9):1191-1194.
- [2] 华祖林, 董越洋, 褚克坚. 高度人工化城市河流生态水位和生态流量 计算方法[J]. 水资源保护, 2021, 37(1): 140-144.
- [3] 俞孔坚,李迪华,李伟.京杭大运河的完全价值观[J]. 地理科学进展, 2008, 27(2): 1-9.
- [4] 石天. 长江下游典型人工河与干流汇流河段地貌演变特征及变化趋势分析[D]. 上海: 华东师范大学, 2020.
- [5] ZHANG W Q, SHAN B Q, ZHANG H, et al. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance assignments of biogenic phosphorus compounds in sediment of an artificial Fuyangxin River, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21; 3803-3812.
- [6] 高敏,姜晓霞.储茵.不同水文条件下巢湖典型河流形态研究[J].水 文, 2023, 43(1): 90-95.
- [7] 黄威, 靳郑海, 徐成琪, 等. 城市河网区河流沉积物磷形态分布特征及 释放贡献[J]. 环境科学学报, 2022, 42(12): 171-185.
- [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] 冀峰,王国祥,韩睿明,等.太湖流域农村黑臭河流沉积物中磷形态的 垂向分布特征[J].环境科学学报,2016,36(1):55-63.
- [10] GUAN Q Y, WANG L, WANG F F, et al. Phosphorus in the catchment of high sediment load river: A case of the Yellow River, China[J]. Science of the Total Environment, 2016, 572: 660-670.
- [11] 张文强, 李杰, 金鑫, 等. 基于<sup>31</sup>P-NMR与SMT方法的海河流域典型沉积物中磷形态特征研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 1891-1900.
- [12] 董金崇, 陈术宝, 梁玉颖. 论协调加大力度全面整治肇兰新河[J]. 黑龙 江水利科技, 2003(3): 145-147.
- [13] 王雪斌. 肇兰新河肇东市流域污染现状与治理措施研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.

- [14] 毛景林, 吴景德, 周晶. 肇兰新河污染及水质评价[J]. 黑龙江水专学报, 1994(4): 65-69.
- [15] 周晶. 肇兰新河存在问题及治理措施的研究[J]. 黑龙江水利科技, 2022, 50(9): 121-123.
- [16] 罗娇赢. 肇兰新河水质现状及治理措施[J]. 山东工业技术, 2019(1):
  20-21.
- [17] 林明. 肇兰新河水质状况与改善水环境质量措施[J]. 黑龙江水利科 技, 2013, 41(8): 178-180.
- [18] 中华人民共和国环境保护部.水质65种元素的测定电感耦合等离子 体质谱法: HJ 700-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [19] 李海玲. 土壤pH值的测定——电位法[J]. 农业科技与信息, 2011(13): 47-48.
- [20] 朱广伟,秦伯强,高光,等. 灼烧对沉积物烧失量及铁、磷测定的影响 [J]. 分析试验室, 2004, 23(9): 72-76.
- [21] 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.
- [22] 范成新. 湖泊沉积物调查规范[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [23] 赵海超, 王圣瑞, 张莉, 等. 有机质含量及其组分对洱海沉积物磷吸 附-释放影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2346-2354.
- [24] 王晓蓉,华兆哲,徐菱,等.环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响 [J].环境化学,1996,15(1):15-19.
- [25] 尹大强, 覃秋荣, 阎航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. 湖 泊科学, 1994, 6(3): 240-244.
- [26] 金相灿, 王圣瑞, 庞燕. 太湖沉积物磷形态及pH值对磷释放的影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(6): 707-711.
- [27] 王晓蓉,顾雪元.环境化学[M].北京:科学出版社, 2018.268-270.
- [28] 谢发之,罗馄,朱元芳,等.南漪湖沉积物磷的赋存形态及对上覆水的

影响研究[J]. 中国环境科学. 2022, 42(1): 5318-5327.

- [29] 李煜, 陶涛, 武金坤, 等. 漳河上游流域沉积物中磷的空间分布特征及 其影响因素[J]. 中国环境监测, 2022, 38(4): 127-138.
- [30] 王辉, 焦振恒, 刘春跃, 等. 辽河辽宁段干流表层沉积物中磷的含量及 赋存形态研究[J], 生态环境学报, 2019, 28(12): 2409-2415.
- [31] 张子涵, 张鑫茹, 贾传兴, 等. 泗河水系沉积物磷的存在形态及其空间 分布特征[J]. 环境科学, 2022, 43(7): 3587-3596.
- [32] 江雪, 文帅龙, 姚书春, 等. 天津于桥水库沉积物磷赋存特征及其环境 意义[J]. 湖泊科学, 2018, 30(3): 628-639.
- [33] LEIVUORI M, NIEMISTOE L J C. Sedimentation of trace metals in the Gulf of Bothnia[J]. Chemosphere, 1995, 31(8): 3839-3856.
- [34] 钱铁超. 浅水湖泊沉积物磷素迁移转化特征与生物作用影响机制研 究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [35] 李清雪, 靳慧慧, 赵海萍, 等. 向家坝库区沉积物磷形态分布及释放风险[J]. 环境科学学报, 2022, 42(9): 182-190.
- [36] 朱广伟,秦伯强,张路.长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量[J].中国科学(D辑:地球科学),2005,35(S2):24-32.
- [37] 高春梅, 张中发, 张硕. 海州湾秋季沉积物磷的形态分布及生物有效 性[J]. 中国环境科学, 2018, 38(4): 1499-1509.
- [38] 徐德星,秦延文,张雷,等.三峡人库河流大宁河回水区沉积物和消落 带土壤磷形态及其分布特征研究[J]环境科学,2009,30(5):1337-44.

(责任编辑: 靳炜)

- [39] 陈文婷,林志蓉,苏玉萍,等.东张水库消落带土壤和沉积物磷分布特 征研究[J].福建师范大学学报(自然科学版), 2022, 38(5): 26-33.
- [40] NI Z K, LI Y, WANG S R. Cognizing and characterizing the organic phosphorus in lake sediments: Advances and challenges[J]. Water Research, 2022, 220: 118663.
- [41] WANG J F, CHEN J G, DING S M, et al. Effects of temperature on phosphorus release in sediments of Hongfeng Lake, southwest China: An experimental study using diffusive gradients in thin-films(DGT) technique[J]. 2015, 74(7): 5885-5894.
- [42] GAOA L. Phosphorus release from the sediments in rongcheng swan lake under different pH conditions[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 13(1): 2077-2084.
- [43] 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3384-3393.
- [44] 杨赵. 湖泊沉积物中氮磷源—汇现象影响因素研究进展[J]. 环境科学 导刊, 2017, 36(S1): 16-19.
- [45] 吴丰昌,金相灿,张润字、等.论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J].湖泊科学,2010,22(1):1-7.
- [46] BAI Y, DUAN Y G. The vertical distribution of suspended sediment and phosphorus in a channel with ice cover[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28: 37953-37962.

# Phosphorus distribution characteristics and forms in sediments of typical artificial rivers: A case study of the Zhaolan New River

ZHANG Dianwei<sup>1,2</sup>, LI Simin<sup>1</sup>, BIAN Hongchen<sup>2</sup>, ZHANG Wenqiang<sup>2,\*</sup>, SHAN Baoqing<sup>2</sup>

1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco~Environment Science, Beijing, 100085, China \*Corresponding author, E-mail: wqzhang@rcees,ac.cn

The research applied SMT chemical extraction method to analysis the forms and contents of Abstract phosphorus that is in the surface and column sediments. Moreover, the spatial distribution characteristics of phosphorus in artificial river sediments were further clarified. Before this, water quality and basic physicochemical properties of sediments in the Zhaolan New River Basin which located in Heilongjiang Province were investigated. Combined with the physical and chemical properties of overlying water and sediments, this paper discussed the factors that influenced the phosphorus forms and release in artificial rivers sediments. The results showed that the average TP content in Zhaolan New River Basin was  $2.61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , belonging to the inferior V water body. The sediment in all basin was a moderate level of pollution, which the total phosphorus content ranged from 692.1 to 2197.87 mg  $kg^{-1}$ . The content of Fe/Al-P in sediments is relatively high. The correlation analysis shows that the migration of OP and Fe/Al-P were extremely affected by the water body ORP. OM and Fe in sediment is an important factor affecting OP content. On the whole, as a special artificial river, the phosphorus pollution load of Zhaolan Xin River basin is serious. Compared to nature rivers, artificial river has single shape and structure, buffer and pollution capacity are relatively weaker. This study can provide reference for understanding of phosphorus the form and content in artificial river sediments, and provide data support for artificial river management.

Keywords artificial rivers; sediment; phosphorus fractions; distribution characteristics