环 境 化 学 第 39 卷第 12 期 2020 年 12 月
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY Vol. 39, No. 12 December 2020

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019111802
叶宏萌, 杨浩, 袁旭音,等.基于流域沉积物氮磷形态的生态风险评价——以沙溪流域为例[J].环境化学,2020,39(12):3471-3479.
YE Hongmeng, YANG Hao, YUAN Xuyin, et al. Ecological risk assessment based on nitrogen and phosphorus forms in watershed sediments: A case study of the Shaxi Watershed,Fujian[J].Environmental Chemistry,2020,39(12):3471-3479.

基于流域沉积物氮磷形态的生态风险评价——以沙溪流域为例*

叶宏萌[1,2,3] 杨 浩[1] 袁旭音[2,3]** 曾榕平[2] 吴孟兰[2] 王 红[1,4]**

(1. 南京师范大学地理科学学院, 南京, 210023; 2. 福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷学院生态与资源工程学院, 武夷山, 354300; 3. 河海大学环境学院, 南京, 210098; 4. 南京师范大学环境学院, 南京, 210023)

摘 要 本文通过分析沙溪流域沉积物基本理化性质及氮磷形态的赋存特征,并运用单因子指数法与生物有效系数法评价氮磷元素的生态风险,揭示了沙溪流域沉积物氮磷含量的空间变化与环境意义.研究结果表明,沙溪流域沉积物总有机碳(TOC)、总氮(TN)和总磷(TP)的含量范围分别为 1.11%—2.37%、812.51—2038.29 mg·kg^{-1}、249.87—722.60 mg·kg^{-1},且下游河段较上、中游河段高;沉积物不同形态组分分布规律为有机硫化物结合态氮(SOEF-N)>铁锰氧化态氮(SAEF-N)>弱酸浸取态氮(WAEF-N)>离子交换态氮(IEF-N),不同无机磷形态含量大小顺序主要为金属氧化物结合态磷(NaOH-P)>钙结合态磷(HCl-P)>还原态磷(BD-P)>弱吸附态磷(NH_4Cl-P),且下游生物有效态磷(BAP = NH_4Cl-P+BD-P+NaOH-P)的浓度高于上、中游河段,磷释放的风险最大.单因子污染指数评价结果表明,氮存在轻度至重度的污染,并以中度污染为主,磷以轻度和中度污染为主;而生物有效指数法的评价结果显示氮以轻度污染为主,磷以清洁和轻度污染为主.考虑到研究区的环境状况特征,基于总量和形态综合评价的氮磷生物有效指数法可以更好地表征沉积物中氮磷的空间变化和生态风险.

关键词 氮磷形态,沉积物,生态风险,沙溪流域,福建.

Ecological risk assessment based on nitrogen and phosphorus forms in watershed sediments: A case study of the Shaxi Watershed, Fujian

YE Hongmeng[1,2,3] *YANG Hao*[1] *YUAN Xuyin*[2,3]** *ZENG Rongping*[2]
WU Menglan[2] *WANG Hong*[1,4]**

(1. School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China; 2. School of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan, 354300, China; 3. College of Environmental, Hohai University, Nanjing, 210098, China; 4. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: Based on the analysis of the physical and chemical properties of sediment and the distribution characteristics of nitrogen and phosphorus forms in Shaxi watershed, Fujian, we evaluated the ecological risks of nitrogen and phosphorus nutrients by the single factor index method and the bio-effective coefficient method, so as to reveal the spatial variation of nitrogen and

2019 年 11 月 18 日收稿(Received: November 18, 2019).

*国家自然科学基金(41372354, 41673108),中国博士后科学基金(2019M661874),福建省教育厅 A 类科技项目(JAT170591)和武夷学院引进人才科研启动项目(YJ201908, YJ201912)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41372354, 41673108), General Program of China Postdoctoral Science Foundation(2019M661874), A Project of Fujian Provincial Department of Education (JAT170591) and Research and Start-Up Project of Talent Introduction of Wuyi University (YJ201908, YJ201912).

**通讯联系人, E-mail:yxy_hjy@hhu.edu.cn; hongwang@njnu.edu.cn

Corresponding author, E-mail:yxy_hjy@hhu.edu.cn; hongwang@njnu.edu.cn

phosphorus content in sediment and its environmental significance. The contents of TOC, TN and TP in sediment of Shaxi watershed showed 1.11%—2.37%, 812.51—2038.29 mg·kg^{-1} and 249.87—722.60 mg·kg^{-1}, respectively. These nutrients in the lower reaches is higher than those in the upper and the middle reaches. In addition, the distribution characteristics of different nitrogen fractions showed organic sulfide bound nitrogen (SOEF-N) > iron-manganese oxidized nitrogen (SAEF-N) > weak acid leached nitrogen (WAEF-N) > ion exchange nitrogen (IEF-N). And the order of different inorganic phosphorus forms followed as metal oxide bound phosphorus (NaOH-P) > calcium bound phosphorus (HCl-P) > reduced phosphorus (BD-P) > weakly adsorbed phosphorus (NH_4Cl-P), and the concentrations of biologically available phosphorus (BAP = NH_4Cl-P + BD-P + NaOH-P) in the downstream sediments are higher than those in the upper and the middle reaches. The results of single factor pollution index evaluation showed that nitrogen exhibited a moderate to severe pollution with a dominant moderate pollution. Phosphorus exhibited slightly and moderately pollution; Meanwhile, the evaluation results of the bio-effective index method showed that nitrogen was a mainly lightly pollution, while phosphorus was a mainly clean and lightly pollution. Considering the environmental characteristics of this study area, we think the nitrogen and phosphorus bioavailable index method based on the comprehensive evaluation of total content and form can better characterize the spatial changes and ecological risks of nitrogen and phosphorus in watershed sediments.

Keywords: nitrogen and phosphorus forms, sediments, ecological risk, Shaxi Watershed, Fujian.

近年来,水环境问题日益受到关注,其中水体氮磷过量引发的富营养化是最为突出的问题之一[1].沉积物作为氮磷等污染物质的重要储存库,充当着“源”和“汇”的双重角色,可以很好指示水体氮磷的污染风险,对控制水污染有着重要意义[2-4].

当前,国内外学者对沉积物氮磷污染分布和风险评价进行了大量研究.但是,有关氮磷风险评价只是基于总量(例如,单因子污染指数法),或有机组分特征(如有机氮污染评价),尚未有结合生物可利用形态特征进行的定量评价[5-11].众多研究表明,沉积物氮磷赋存形态是探究流域沉积物-水体界面氮磷生物地球化学循环的重要内容,也是分析其生态效应的基础[12-13].因此,有必要建立结合氮磷总量和形态进行综合研究和评价的方法.

闽江为福建省的“母亲河”,其上游流域为主要供水水源,水体沉积物氮磷的分布及变化的研究报道鲜见.因此,以闽江上游——沙溪流域为例,通过分析该流域沉积物营养元素含量及氮磷形态的赋存特征,运用单因子指数法与本研究提出的生物有效指数法评价氮磷营养物的生态风险,并比较不同评价方法的差异性和适用性,揭示沙溪流域沉积物氮磷组分的空间变化和环境意义.该研究建立了沉积物氮磷生态风险评价的综合指数模型,为流域氮磷生态风险评价开辟了新的思路和方法,为流域生态系统的管理和保护提供了重要依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区域概况

沙溪流域位于福建省中西部,是三明市境内最大的河流,也是闽江上游重要的支流之一.它发源于建宁县的严峰山,流经宁化、清流、永安、三元、梅列、沙县至沙溪口,最后注入闽江.沙溪河流全长 328 km,流域面积 1.2 万 km^2,约占闽江流域总面积的 19%.流域内各级支流 99 条,树枝状河系发育,水资源丰沛,多年平均流量约 351 m^3·s^{-1}.该流域属于闽西北低山丘陵区,全年温暖湿润,森林覆盖率达 70%以上.

1.2 样品的采集与预处理

2017 年 10 月,根据沙溪流域村庄内供水和排水系统的调查,并综合考虑河流排污口、沿岸村庄、企业等分布状况,在河流两岸沿线基本等距离设置沉积物取样点.为防止样品采集的随机性和偶然性,沉积物样品采集时,在每个固定取样点近岸沿河流方向 30 m 长度范围内,用 DXCN-3821 加重型彼得森抓斗式采样器随机采集 5 处 0—10 cm 深度的表层沉积物混合为 1 个综合样品,共采集 14 个样品(图 1).

其中,采样点编号 1 至 5 为上游样品,6 至 9 为中游样品,10 至 14 为下游样品.

采集的沉积物样品在去除大块的植物残体和石块后,分别装入聚乙烯可密封塑料袋中并标记编号,运回实验室.样品置于干净、阴凉通风的试验台上自然风干后,用木棍压碎碾磨,进一步剔除砾石、贝壳、杂草等杂质,再以四分法选取一定量的沉积物样品于玛瑙研钵中轻轻研磨并过 100 目尼龙筛,筛下样品保存备用.

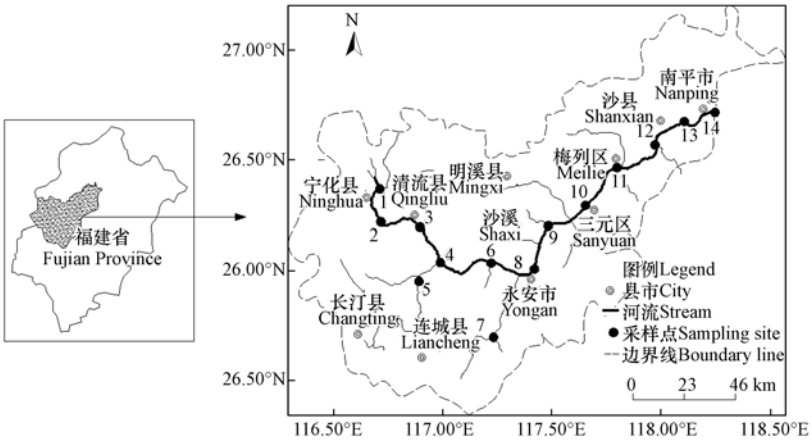

图 1　沙溪流域沉积物采样点示意图

Fig.1　Sampling locations of sediment in Shaxi watershed

1.3　沉积物样品氮磷测定

本研究以水合热重铬酸钾氧化法测定沉积物有机碳(TOC),硫酸钾氧化法测定总氮(TN)、碱熔钼锑抗分光光度法测定总磷(TP)[14].氮形态的测定采用马红波等改进的沉积物氮分级浸取分离法[15],其中,可转化态氮(为生物有效氮,TTN)包括离子交换态氮(IEF-N)、弱酸浸取态氮(WAEF-N)、铁锰氧化态氮(SAEF-N)和有机硫化物结合态氮(SOEF-N)等 4 种氮形态.磷形态的提取采用 Hupfer 等改进的方法[16],针对无机磷(IP)划分为弱吸附态磷(NH_4Cl-P)、还原态磷(BD-P)、金属氧化物结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P).氮磷形态提取的基本步骤详见图 2.其中,氮形态各步骤的提取液经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定其中的氨氮和硝态氮的含量,两者加和为对应提取的氮形态含量.磷形态各步骤的提取液经 0.45 μm 滤膜过滤后用钼蓝比色法测定磷含量,得到对应提取的磷形态含量.

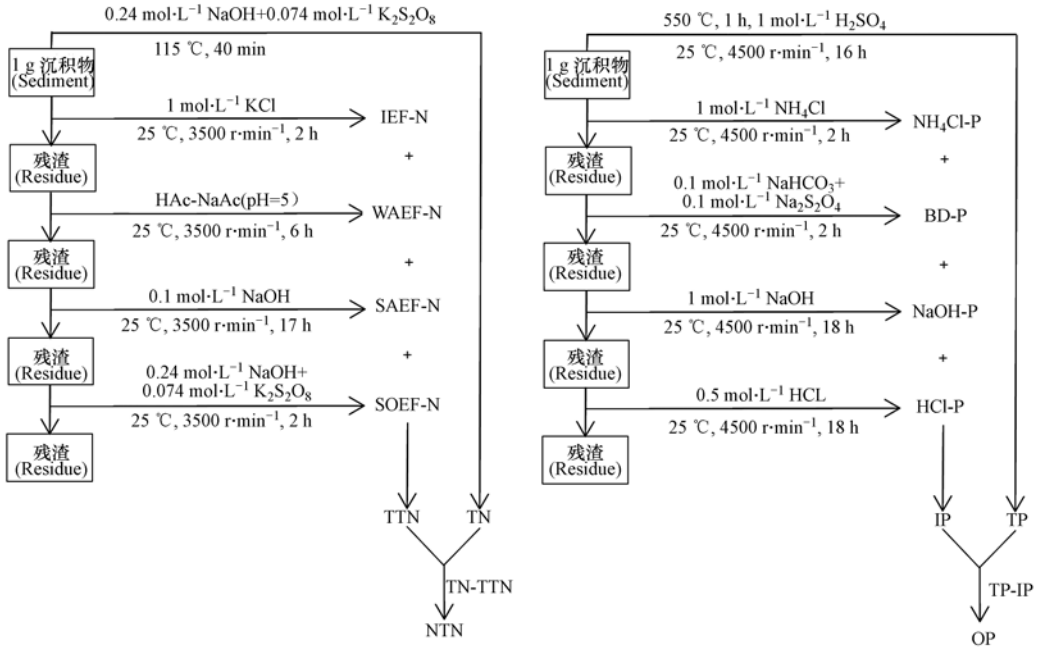

图 2　沉积物中氮磷的提取过程

Fig.2　The extraction protocols of nitrogen and phosphorus forms in sediments

1.4 生态风险评价方法

1.4.1 单因子污染指数评价法

当前,国内外对河流沉积物氮磷等营养元素的生态风险评价暂无统一的标准和方法,应用较为广泛的是基于加拿大安大略省环境和能源部(1992 年)制定的环境质量评价指南标准进行的单因子污染指数评价法[17-18],该方法简明直观,关系式表达为:

$$P_i = C_i / C_s$$

式中 P_i 为单项评价指数或标准指数,C_i 为评价因子 i 的实测值;C_s 为评价因子 i 的评价标准值(本文采用加拿大安大略省制定的环境质量评价标准中的安全级的营养水平:TN、TP 浓度限值分别为 550 $mg \cdot kg^{-1}$ 和 600 $mg \cdot kg^{-1}$[17]).一般按照指数值 P_i 的大小将评价风险等级结果分为四级,具体如表 1 所示.

表 1 沉积物单因子污染指数评价标准

Table 1 Evaluation criterion of the single factor pollution index in sediments

风险级别 Risk level	TN	TP	污染程度 Pollution assessment
Ⅰ	$P_{TN}<1$	$P_{TP}<0.5$	清洁 Clean
Ⅱ	$1 \leqslant P_{TN}<2$	$0.5 \leqslant P_{TP}<1$	轻度污染 Slightly polluted
Ⅲ	$2 \leqslant P_{TN}<3$	$1 \leqslant P_{TP}<1.5$	中度污染 Moderately polluted
Ⅳ	$3 \leqslant P_{TN}$	$1.5 \leqslant P_{TP}$	重度污染 Seriously polluted

1.4.2 生物有效指数评价法

鉴于沉积物氮磷的评价只考虑了元素总量,并未考虑具体的形态分布及其生物有效性的影响,体现不出沉积物营养元素的释放、迁移和生物有效性.因此,本研究针对氮磷赋存形态的生物有效性,提出以生物有效氮(磷)的含量与非生物有效氮(磷)的含量的比值为生物有效系数,对单因子污染指数评价法进行修正,同时,将该法称为生物有效指数评价法[17].公式如下:

$$PK_i = K_i \cdot P_i = K_i \cdot C_i / C_s$$

$$K_N = C_{TTN} / (C_{TN} - C_{TTN})$$

$$K_P = C_{BAP} / (C_{TP} - C_{BAP})$$

式中,PK_i、K_N、K_P 分别代表氮或磷的生物有效指数、氮生物有效系数和磷生物有效系数,无量纲.C_i、C_s 分别为评价因子(氮或磷)的实测浓度值、评价标准值(同单项评价指数方法).C_{TN}、C_{TTN}、C_{TP}、C_{BAP} 依次表述总氮、生物有效态氮、总磷、生物有效磷的浓度($mg \cdot kg^{-1}$).同时,生物有效指数 PK_i 的风险等级划分标准同单因子污染指数评价法中的单项评价指数 P_i 的划分标准.

2 结果与讨论(Result and discussion)

2.1 沉积物营养元素总量的分布特征

沙溪流域沉积物营养元素的总量分布情况如表 2 所示.流域沉积物 TOC、TN 和 TP 的含量范围依次为:1.11%—2.37%、812.51—2038.29 $mg \cdot kg^{-1}$ 与 249.87—722.60 $mg \cdot kg^{-1}$,对应均值分别为 1.81%、1333.36 $mg \cdot kg^{-1}$、540.44 $mg \cdot kg^{-1}$.不同河段沉积物 TOC、TN 和 TP 均值大小分布顺序均为:下游>中游>上游.这与研究区不同河段土地利用分布和人为活动强度差异有关,即上游流域主要为林地,人口稀少,人为活动强度弱;中游流域人口密度增加,人为活动强度逐渐变强,土地利用类型多样化;下游流域城镇化程度最高,人口更加密集,土地利用类型进一步多样化.

2.2 沉积物氮磷形态的空间变化

2.2.1 沉积物氮赋存形态的空间变化

如图 3 所示,IEF-N 组分在上、中和下游河段的含量均值与 IEF-N/TTN 比值依次为 24.27、34.70、43.00 $mg \cdot kg^{-1}$ 与 6.56%、6.98%、7.26%,数值大小分布规律一致:下游 >中游>上游.虽然沉积物中 IEF-N 组分含量普遍较低,但由于释放率最大,向水体释放氮的贡献最大(>50%)[17],进一步说明了沙溪流域沉积物具有较大的氮释放潜力.WAEF-N 在酸性条件下易从沉积物中转移到间隙水体,其释放能力仅次

于 IEF-N[17].WAEF-N/TTN 比值在沙溪流域不同河段沉积物中差异不太明显(上、中和下游依次为 18.25%、17.27%、17.17%),说明整个沙溪流域该组分分布较为稳定.SAEF-N 为铁锰氧化结合态氮,在研究区沉积物中占 TTN 的比值范围为 25.18%—28.28%,要明显大于前两个组分.SOEF-N 为有机硫化物结合态氮,主要是与不易降解的大分子有机物或硫化物结合的氮形态,其性质较稳定,释放能力最弱.由于 SOEF-N 组分含量较高,对水体氮的释放贡献仅次于 IEF-N 组分[19-21].研究区不同河段的 SOEF-N 均值大小顺序为:下游(275.34 $mg\cdot kg^{-1}$)>中游(245.32 $mg\cdot kg^{-1}$)>上游(178.57 $mg\cdot kg^{-1}$),占 TTN 的比值为:中游(50.57%)>上游(49.20%)>下游(47.30%).研究表明,沉积物粒径越小,SOEF-N/TTN 数值越小,较好的解释了城镇化程度最高的沙溪下游沉积物 SOEF-N/TTN 数值最小的现象[18,22].

表 2　沙溪流域沉积物营养元素总量分布

Table 2　Distribution of the nutrient elements in sediments from Shaxi watershed

河段 Reach	项目 Items	最大值 Max.	平均值 Mean	最小值 Min.	标准差 SD	CV/%
上游 Upstream	TOC/%	1.78	1.62	1.44	0.14	8.73
	TN/($mg\cdot kg^{-1}$)	1443.77	1072.31	812.51	269.04	25.09
	TP/($mg\cdot kg^{-1}$)	521.01	418.92	249.87	167.95	40.09
中游 Midstream	TOC/%	2.04	1.85	1.75	0.11	6.14
	TN/($mg\cdot kg^{-1}$)	1684.62	1382.49	955.47	296.74	21.46
	TP/($mg\cdot kg^{-1}$)	622.11	537.45	439.34	73.60	13.69
下游 Downstream	TOC/%	2.37	1.98	1.11	0.45	22.51
	TN/($mg\cdot kg^{-1}$)	2038.29	1555.10	1290.10	279.02	17.94
	TP/($mg\cdot kg^{-1}$)	722.60	664.34	589.09	46.11	6.94

总体而言,沙溪流域沉积物中 TTN 含量为 251.18—724.88 $mg\cdot kg^{-1}$,TTN/TN 的范围 27.19%—41.28%.TTN 中各形态组分分布规律为:SOEF-N>SAEF-N>WAEF-N>IEF-N.其中,SOEF-N/TTN 基本为 50%左右,是生物有效态氮的主要形态.

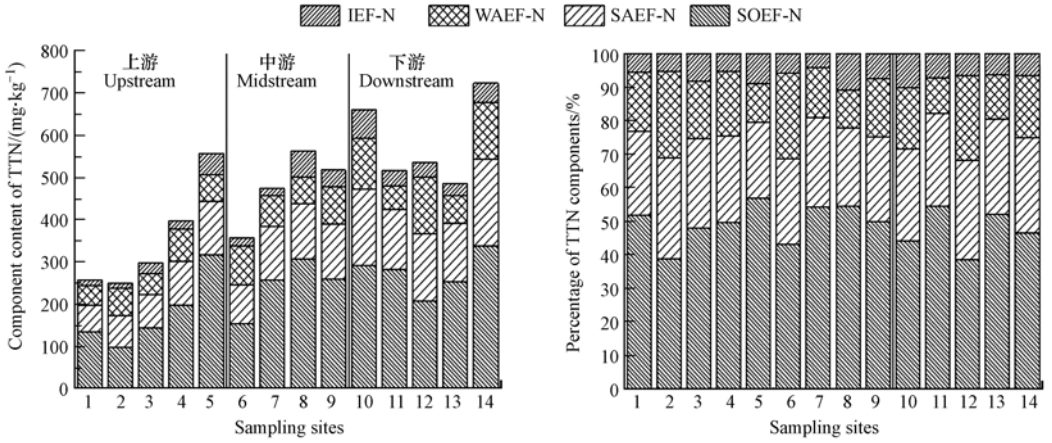

图 3　沉积物可转化态氮组分含量及百分比

Fig.3　Contents and percentages of TTN in sediments

2.2.2　沉积物磷赋存形态的空间变化

如图 4 所示,沙溪流域上游沉积物中 NH_4Cl-P 含量均值与 NH_4Cl-P/IP 比值为 7.08 $mg\cdot kg^{-1}$,2.76%;中游为 9.94 $mg\cdot kg^{-1}$,2.58%;下游为 12.22 $mg\cdot kg^{-1}$,2.68%.已有研究表明,NH_4Cl-P 为松散型吸附态磷,是无机磷中最不稳定、生物有效活性最高的组分[23].结合上文可知,沙溪下游沉积物 TP 和 NH_4Cl-P的浓度都较高,磷素释放能力最大.BD-P 为氧化还原敏感磷,主要包括与铁氢氧化物和锰化合物结合的磷,具有潜在迁移性和生物有效性[23-24].BD-P 含量均值与 BD-P/IP 比值在研究区上、中、下游沉积物中分别为 12.05 $mg\cdot kg^{-1}$,4.89%;14.75 $mg\cdot kg^{-1}$,4.01%;18.84 $mg\cdot kg^{-1}$,4.16%.NaOH-P 主要指铝

和铁氧化物结合的磷,是生物有效磷的主要成分[25].研究区沉积物 NaOH-P 含量与 NaOH-P/IP 均值分别为 206.72 mg·kg^{-1}与 55.51%,明显高于对应的 HCl-P 组分数值(依次为 132.85 mg·kg^{-1}与 37.43%).已有研究表明,我国河流或湖泊沉积物中无机磷组分以 NaOH-P 和 HCl-P 为主,南方地区由于以花岗岩和砂岩等母岩为主,NaOH-P 组分往往大于 HCl-P 组分,而北方地区的石灰岩更为丰富,HCl-P 组分含量优势常大于 NaOH-P 组分[26-27].

整体而言,沙溪流域沉积物中无机磷形态组分的大小顺序为:NaOH-P> HCl-P>BD-P>NH_4Cl-P.其中,生物有效磷(BAP = NH_4Cl-P + BD-P + NaOH-P)的含量均值为 231.69 mg·kg^{-1},占 IP 含量均值的 62.57%.研究区不同河段的 BAP 均值大小顺序为:下游(298.46 mg·kg^{-1})>中游(248.10 mg·kg^{-1})>上游(151.81 mg·kg^{-1}),占 TP 的比值为:中游(45.58%)>下游(44.78%)>上游(37.43%).这一现象说明了,城镇化程度更高的沙溪中、下游沉积物的磷素生物有效态组分更高[23-25].

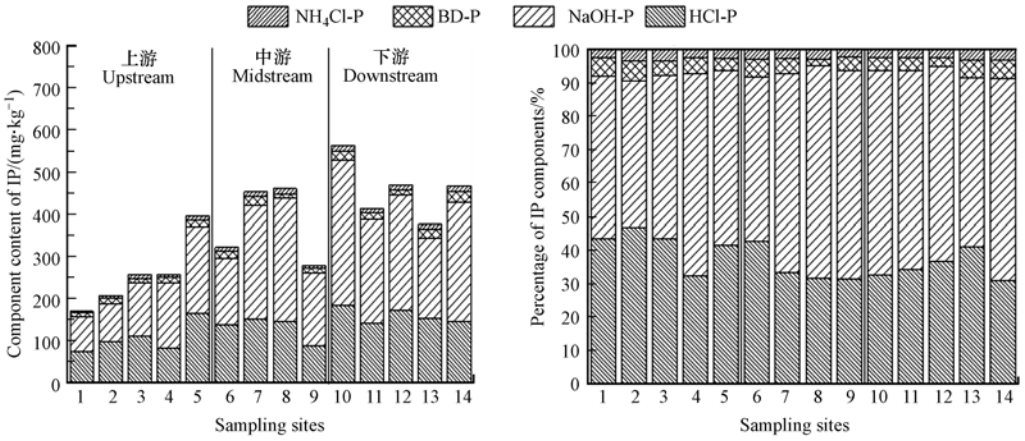

图 4 沉积物无机磷组分含量及百分比

Fig.4 Contents and percentages of IP in sediments

2.3 沉积物氮磷生态风险评价

2.3.1 单因子污染指数评价

沙溪流域沉积物样品中 TN 的单因子污染指数(表 3)介于 1.48—3.71,风险等级分布于Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ等 3 个等级,分别占样品总数的 28.6%、50.0%、21.4%,以中度污染为主.

表 3 沉积物单因子污染指数分类

Table 3 Classification of the single factor pollution index in sediments

河段 Reach	采样点 Sampling sites	TN		TP	
		P_i	风险级别 Risk level	P_i	风险级别 Risk level
上游 Upstream	1	1.51	Ⅱ	0.42	Ⅰ
	2	1.68	Ⅱ	0.45	Ⅰ
	3	1.48	Ⅱ	0.60	Ⅱ
	4	2.45	Ⅲ	0.87	Ⅱ
	5	2.63	Ⅲ	1.16	Ⅲ
中游 Midstream	6	1.74	Ⅱ	0.83	Ⅱ
	7	2.97	Ⅲ	0.99	Ⅱ
	8	3.06	Ⅳ	1.04	Ⅲ
	9	2.29	Ⅲ	0.73	Ⅱ
下游 Downstream	10	3.06	Ⅳ	1.16	Ⅲ
	11	2.39	Ⅲ	1.12	Ⅲ
	12	2.63	Ⅲ	1.20	Ⅲ
	13	2.35	Ⅲ	0.98	Ⅱ
	14	3.71	Ⅳ	1.07	Ⅲ

不同河段比对可知,下游的中度污染样品数占其样品总数的 60%,重度污染达到 40%,再次反映了下游氮污染风险最为突出.已有研究表明,闽江下游河口沉积物 TN 的污染指数介于 2.8—3.3,样品皆达到Ⅲ或Ⅳ级风险;同时,闽江上游另一个主要支流——建溪流域沉积物 TN 污染指数介于 2.3—4.4,也达到Ⅲ或Ⅳ的风险等级[7,18].因此,沙溪流域沉积物中 TN 的污染风险轻于建溪和闽江河口流域,但存在局部的重度污染,仍应引起重视.

TP 在研究区沉积物的单因子污染指数介于 0.42—1.20,风险等级分布于Ⅰ级—Ⅲ级,分别占样品总数的 14.28%、42.86%和 42.86%.相比闽江下游河口区域沉积物中 TP 的单因子(指数介于 1.0—1.4,皆为Ⅲ级)与建溪流域沉积物中 TP 的单因子(指数介于 0.4—1.7,为Ⅱ或Ⅲ级)的生态风险等级[7,18]评价结果,沙溪流域沉积物 TP 污染空间变化更大,且下游河段的中度污染程度较高.

2.3.2　生物有效指数评价

研究区沉积物氮磷生物有效指数计算结果如表 4 所示.其中,氮的生物有效指数介于 0.63—2.05,风险Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ级别的样品数占总样品数的 21.43%、71.43%和 7.14%,说明该流域沉积物氮以轻度污染为主,且上游 60%的沉积物样品的氮属于清洁范围(Ⅰ级),下游河段仍存在中度污染,对应样品数占下游总样品数的 20%.

对磷素而言,其生物有效指数介于 0.26—1.39,风险等级分布于Ⅰ级—Ⅲ级,所占比例分别为 35.71%、35.71%和 28.57%,整体以清洁与轻度污染为主.中度污染(Ⅲ级)的样品主要出现在沙溪流域的中、下游,可能与对应城镇污水带来比较丰富的含磷颗粒物及中下游的水力汇集使磷素大量沉积有关[28],与上文所述的沙溪中、下游河段沉积物 BAP/TP 比例较高相一致.

由此可见,以生物有效指数法进行研究区沉积物氮磷生态风险的评价结果中,氮主要以轻度污染为主,磷主要以清洁和轻度污染为主.相对氮的风险而言,磷的风险要更大.不同河段相比较,沙溪流域下游氮污染风险最为严重;中游磷污染风险相对突出.

表 4　沉积物的生物有效指数分类和生态风险

Table 4　Classification of the bioavailable index and ecological risk of sediments

河段 Reach	采样点 Sampling sites	TN		TP	
		PK_N	风险级别 Risk level	PK_P	风险级别 Risk level
上游 Upstream	1	0.68	Ⅰ	0.26	Ⅰ
	2	0.63	Ⅰ	0.32	Ⅰ
	3	0.86	Ⅰ	0.40	Ⅰ
	4	1.03	Ⅱ	0.44	Ⅰ
	5	1.65	Ⅱ	0.58	Ⅱ
中游 Midstream	6	1.04	Ⅱ	0.49	Ⅰ
	7	1.22	Ⅱ	1.03	Ⅲ
	8	1.54	Ⅱ	1.06	Ⅲ
	9	1.61	Ⅱ	0.57	Ⅱ
下游 Downstream	10	1.98	Ⅱ	1.39	Ⅲ
	11	1.55	Ⅱ	0.76	Ⅱ
	12	1.55	Ⅱ	0.84	Ⅱ
	13	1.43	Ⅱ	0.59	Ⅱ
	14	2.05	Ⅲ	1.08	Ⅲ

2.3.3　两种评价结果的对比分析

为区分两种方法评价结果的差异性,图 5 中汇总了两种评价法的氮磷风险级别的百分比分布,并列出了变化值(是指变化百分比值,为对应等级的生物有效指数评价的百分比值-对应等级的单因子指数评价的百分比值).

结果表明,相对单因子污染指数评价,研究区沉积物以生物有效指数评价法的结果发生了较大变化,但氮磷变化趋势基本一样,整体风险由高级别向低级别变化.其中,上游氮磷总量虽然高,但生物有效性组分含量较低,氮磷释放风险较小,以后者进行评价得到的生态风险明显降低(由Ⅱ、Ⅲ级别转向Ⅰ级);中游沉积物的氮风险级别由Ⅲ、Ⅳ级降至Ⅱ级,说明氮的生物有效风险级别也得到降低,但是,

磷的风险级别则由Ⅱ级转向Ⅰ和Ⅲ级,说明中游沉积物中磷的生物有效组分含量变化波动大,不同样点处沉积物磷向水体释放风险的差异较大;下游沉积物中氮磷主要由Ⅲ、Ⅳ级降至Ⅱ级,反映了沙溪流域下游沉积物氮磷总量虽然最大,但生物有效性组分含量较少,释放风险减弱,污染风险降低.

整体而言,沙溪流域氮的生物有效性污染风险级别降低,基本表现出由Ⅲ、Ⅳ级转向Ⅰ、Ⅱ级,磷的风险由Ⅲ级转向其他级别,生物有效性组分的空间分布差异对其释放风险和环境效应产生了不同的影响.考虑到研究区整体生态环境较好[17],处于流域上游地区,为山区河流,具有径流丰富,河网密集,河床坡降大,水动力强,水体更新速度快,且林地覆盖率高,人口经济发展程度整体欠发达等自然社会因素,因此,相比而言,生态有效指数评价结合了氮磷总量和赋存形态的有效性组分含量,修正了单因子指数评价法(仅考虑氮磷总量的差异)的评价结果,更好的体现了研究区沉积物氮磷的空间变化和综合生态风险.考虑到氮磷对水环境生态系统的影响效应,建议今后对流域沉积物营养元素的污染评价不仅需要兼顾氮磷的总量及形态分布的影响,还应该考虑水生态系统的变化特征.例如,可以针对不同的总量和形态组分补充对应的水生生物生长状况和生理效应的实验,更好的完善有效性评价的系统性和科学性.这对更好的细分沉积物氮磷的空间差异特征有着重大意义,有利于全面合理地评价沉积物氮磷的综合生态环境效应.

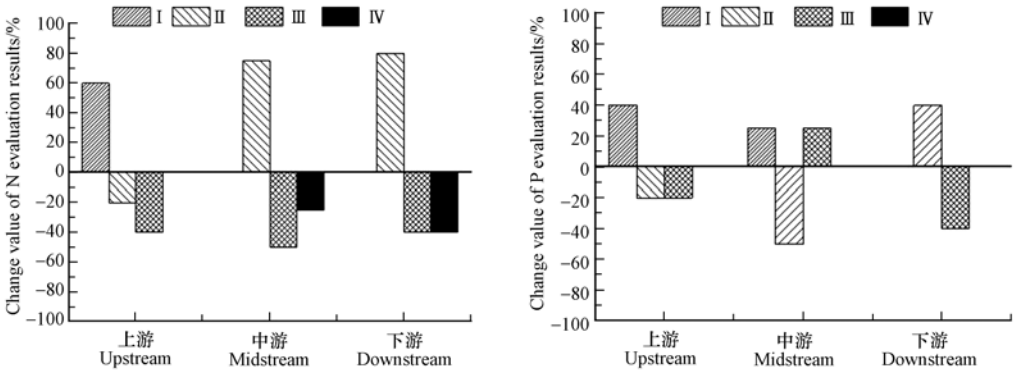

图 5 沙溪沉积物两种评价方法的等级变化值

Fig.5 Grade change value of two evaluation methods for Shaxi sediment

3 结论(Conclusion)

(1)沙溪流域沉积物 TOC、TN 和 TP 的含量范围依次为:1.11%—2.37%、812.51—2038.29 mg·kg^{-1}与 249.87—722.60 mg·kg^{-1},且下游河段累积较上、中游河段高;氮磷形态显示 TTN 含量为 251.18—724.88 mg·kg^{-1},TTN/TN 的范围为 27.19%—41.28%,以 SOEF-N 为生物有效态氮的主要形态;IP/TP 的均值为 67.75%,以 NaOH-P 为主要形态,而 BAP/IP 均值占 62.57%,表明沉积物中磷的生物有效性要高于氮.

(2)单因子污染指数评价结果表明,沙溪流域沉积物中氮以中度污染为主,部分区域存在重度污染(下游较为突出);磷主要是以轻度和中度污染为主,尚未出现重度污染.而生物有效指数评价表明,该流域沉积物中氮以轻度污染为主,磷以清洁和轻度的污染为主.根据研究区的环境状况综合推断,生态有效指数评价结合了氮磷总量和赋存形态的生物有效性组分含量,修正了仅考虑氮磷总量差异的单因子指标评价,可以更好地表征沉积物中氮磷的空间变化和综合生态风险.

参考文献(References)

[1] LÓPEZ-DOVAL J C, MONTAGNER C C, DE ALBURQUERQUE A F, et al. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment[J]. Science of The Total Environment, 2017, 575:1307-1324.

[2] 杨洋, 刘其根, 胡忠军, 等. 太湖流域沉积物碳氮磷分布与污染评价[J]. 环境科学学报,2014,34(12):3057-3064.
YANG Y, LIU Q G, HU Z J, et al. Spatial distribution of sediment carbon, nitrogen and phosphorus and pollution evaluation of sediment in Taihu Lake Basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(12): 3057-3064(in Chinese).

[3] DIAS-FERREIRA C, PATO R L, VAREJ O J B, et al. Heavy metal and PCB spatial distribution pattern in sediments within an urban catchment-contribution of historical pollution sources[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16(11): 2594-2605.
[4] 冯峰, 王辉, 方涛, 等.东湖沉积物中微生物量与碳、氮、磷的相关性[J]. 中国环境科学,2006,26(3):342-345.
FENG F, WANG H, FANG T, et al. The correlation between microbial biomass and carbon, nitrogen, phosphorus in the sediments of Lake Donghu[J]. China Environmental Science, 2006, 26 (3): 342-345(in Chinese).
[5] YANG Y, GAO B, HAO H, et al. Nitrogen and phosphorus in sediments in China: A national-scale assessment and review[J]. Science of The Total Environment, 2017, 576: 840-849.
[6] ALVAREZ-GUERRA M, VIGURI J R, CASADO-MARTÍNEZ M C, et al. Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part I, application of sediment quality guidelines in the Bay of Santander[J]. Integrated Environmental Assessment & Management, 2007, 3(4): 529-538.
[7] 胡敏杰, 任洪昌, 邹芳芳, 等. 闽江河口淡水、半咸水沼泽土壤碳氮磷分布及计量学特征[J]. 中国环境科学,2016,36(3):917-926.
HU M J, RE H C, ZHOU F F, et al. Spatiotemporal distribution and stoichiometry characteristics of carbon, nitrogen and phosphorus in surface soils of freshwater and brackish marshes in the Min River estuary[J]. China Environmental Science, 2016, 36(3): 917-926 (in Chinese).
[8] 王书锦,刘云根,张超,等. 洱海流域入湖河口湿地沉积物氮、磷、有机质分布及污染风险评价[J]. 湖泊科学, 2017,29(1):69-77.
WANG S J, LIU Y G, ZHANG C, et al. Distribution and pollution risk assessment of nitrogen, phosphorus and organic matter in inlet rivers of Erhai Basin[J]. Journal of Lake Sciences, 2017,29(1):69-77(in Chinese).
[9] GU Y G, OUYANG J, NING J J, et al. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in surface sediments from the largest mariculture zone of the eastern Guangdong coast, South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 120: 286-291.
[10] RASANEN J, KAUPPILA T, SALONEN V P. Sediment-Based investigation of naturally or historically eutrophic lakes-Implications for lake management[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 79(3): 253-265.
[11] OGRINC N, FONTOLAN G, FAGANELI J, et al. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): Indicators of sources and preservation[J]. Marine Chemistry, 2005, 95(3/4): 163-181.
[12] 吴胜利, 夏品华, 林陶, 等. 贵州草海不同水位梯度下沉积物氮赋存形态及分布特征[J]. 湖泊科学,2019,31(2):407-415.
WU S L, XIA P H, LIN T, et al. Contents and distribution characteristics of nitrogen forms in sediments of Guizhou Lake Caohai under different water level levels[J]. Journal of Lake Sciences, 2019, 31(2): 407-415(in Chinese).
[13] 周思, 刘永霞, 郭建阳, 等. 枸皮滩电站沉积物分布与磷赋存形态的研究[J]. 环保科技,2017,23(4):41-47.
ZHOU S, LIU Y X, GUO J Y, et al. Spatial distribution of sediments and phosphorus forms of sediments Goupitan Reservoir[J]. Environmental Protection and Technology, 2017, 23(4): 41-47(in Chinese).
[14] YE H M, YUAN X Y, ZHOU R, et al. Distribution and environmental significance of phosphorus forms in riparian soils and river sediments of Jianxi Basin, Fujian province[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2017, 26(5): 2331-2341.
[15] 马红波, 宋金明, 吕晓霞,等. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. 地球化学,2003,32(1):48-54.
MA H B, SONG J M, LV X X, et al. Nitrogen forms and their functions in recycling of the Bohai Sea sediments[J]. Geochimica, 2003, 32(1): 48-54(in Chinese).
[16] HUPFER M, GÄCHTER R, GIOVANOLI R. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis [J]. Aquatic Sciences Research across Boundaries, 1995, 57(4): 305-324.
[17] YE H M, YANG H, HAN N, et al. Risk assessment based on nitrogen and phosphorus forms in watershed sediments: A case study of the upper reaches of the Minjiang watershed[J]. Sustainability, 2019, 11(20): 5565-5585.
[18] 叶宏萌,袁旭音, 李国平, 等. 闽北建溪流域表层沉积物营养元素分布特征及生态风险评价[J]. 环境化学,2018,37(11):2481-2488.
YE H M, YUAN X Y, LI G P, et al. Distribution and ecological risk assessment of nutrient elements in surface sediments of Jianxi Watershed in northern Fujian[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2481-2488(in Chinese).
[19] 金晶, 袁旭音, 陈诗文, 等. 太湖流域上游东苕溪干流沉积物和悬浮物的氮形态分布及影响因素[J]. 湖泊科学,2017,29(3):594-603.
JIN J, YUAN X Y, CHEN S W, et al. Distribution of nitrogen forms in suspended sediments and surface sediments of East Tiaoxi River, upper reaches of Taihu Basin and their influence factors[J]. Journal of Lake Sciences, 2017, 29(3): 594-603(in Chinese).
[20] WANG P F, ZHAO L, WANG C, et al. Nitrogen distribution and potential mobility in sediments of Three Typical Shallow Urban Lakes in China[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(10): 1511-1521.
[21] WANG S R, JIN X C, JIAO L X, et al. Nitrogen fractions and release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River Area, China[J]. Water Air and Soil Pollution, 2008, 187(1/4): 5-14.
[22] 燕文明, 刘凌, 周利, 等. 里下河地区代表性浅水湖泊表层沉积物可转化态氮的赋存特征[J]. 水资源保护,2015,31(5):30-34.
YAN W M, LIU L, ZHOU L, et al. Occurrence characteristic of transferable nitrogen forms in sediments on surface of representative shallow lakes of Lixiahe Region[J]. Water Resources Protection, 2015,31(5): 30-34(in Chinese).
[23] KAISERLI A, VOUTSA D, SAMARA C. Phosphorus fractionation in Lake Sediments-Lakes Volvi and Koronia N Greece[J]. Chemosphere, 2002, 46(8): 1147-1155.
[24] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. Water Research, 2000, 34(7): 2037-2042.
[25] 于辉辉, 袁旭音, 韩磊, 等. 太湖西部流域滨岸带土壤磷形态空间分布与影响因素比较[J]. 环境科学研究,2018,31(3):537-546.
YU H H, YUAN X Y, HAN L, et al. Spatial distributions of phosphorus fractions in riparian soils and their influence factors analysis in Watersheds of Western Taihu Basin[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(3): 537-546(in Chinese).
[26] ERIKSSON A K, GUSTAFSSON J P, HESTERBERG D. Phosphorus speciation of clay fractions from long-term fertility experiments in Sweden[J]. Geoderma, 2015, 241/242: 68-74.
[27] HOU D, HE J, CHANGWEI LÜ, et al. Spatial variations and distributions of phosphorus and nitrogen in bottom sediments from a typical North-Temperate Lake, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 71(7): 3063-3079.
[28] YE H M, YUAN X Y, HAN L, et al. Comparison of phosphorus fraction distribution and influencing factors of suspended and surface sediments in the Tiaoxi watershed, China[J]. Water Science and Technology, 2017, 75(9): 2108-2118.