

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202403028



厦门杏林湾水库底泥有机质和营养盐的分布特征与来源及污染评价

李静¹, 唐雪平², 庄马展², 李飞¹, 周真明¹

(1. 华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 厦门市环境科学研究院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以厦门杏林湾水库为研究对象,测定表层底泥中有机质(OM)、总氮(TN)、游离态氮(FN)、可交换态氮(EN)、酸解态氮(HN)、残渣态氮(RN)、总磷(TP)、有机磷(OP)、无机磷(IP)、铁铝结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)的质量比,分析表层底泥中有机质及营养盐的分布特征和污染状况。结果表明:杏林湾水库底泥中 OM, TN 和 TP 的平均质量比分别为 49 360.28, 1 588.63, 1 095.63 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; OM, TN, EN 和 HN 的空间分布呈现从后溪汇入处至入海口处先增加后减小、从九天湖排洪渠和董任排洪渠交汇处至入海口处逐渐减小的特征; TP, IP, NaOH-P 和 HCl-P 的空间分布呈现随水流方向逐渐减小的特征;底泥具有较高氮磷释放风险,易发生富营养化问题,其中,氮主要来源于有机质富集,磷主要来源于上游支流及周边地区含磷农业废水和居民生活污水,OM 主要来源于高等植物;氮、磷单项污染指数和综合污染指数整体上均处于重度污染,营养盐污染主要来源于氮,有机指数整体处于尚清洁水平,且底泥整体受到有机氮污染。

关键词: 底泥; 有机质; 营养盐; 杏林湾水库; 空间分布; 污染评价; 来源分析

中图分类号: X 52

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)06-0730-10

Distribution Characteristics, Sources and Pollution Evaluation of Organic Matter and Nutrient Salts in Sediment of Xinglin Bay Reservoir in Xiamen City

LI Jing¹, TANG Xueping², ZHUANG Mazhan²,
LI Fei¹, ZHOU Zhenming¹

(1. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Xiamen Institute of Environmental Science, Xiamen 361021, China)

Abstract: Taking Xinglin Bay Reservoir in Xiamen City as the research object, the mass ratios of organic matter (OM), total nitrogen (TN), free nitrogen (FN), exchangeable nitrogen (EN), acid solution nitrogen (HN), residual nitrogen (RN), total phosphorus (TP), organic phosphorus (OP), inorganic phosphorus (IP), iron/aluminum combined phosphorus (NaOH-P) and calcium combined phosphorus (HCl-P) in the surface sediment were measured, and the distribution characteristics and pollution status of organic matter and nutrient salts in the surface sediment were analyzed. The results showed that the average mass ratios of OM, TN and TP in the sediment of Xinglin Bay Reservoir were 49 360.28, 1 588.63 and 1 095.63 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respec-

收稿日期: 2024-03-16

通信作者: 周真明(1981-),男,教授,博士,主要从事底泥/沉积物治理及资源化理论与技术的研究。E-mail: zhenming@hqu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878300);福建省厦门市自然科学基金资助项目(3502Z202373041)

tively; the spatial distribution of OM, TN, EN and HN showed an increase and then a decrease from the confluence of Hou River to the estuary, and a gradual decrease from the confluence of Jiutian Lake and Dongren Drainage Canals to the estuary; the spatial distribution of TP, IP, NaOH-P and HCl-P showed a gradual decrease with the direction of water flow; the sediment had a high risk of nitrogen and phosphorus release, and was prone to eutrophication, of which, nitrogen mainly came from organic matter enrichment, phosphorus mainly came from phosphorus-containing agricultural wastewater and residential sewage from upstream tributaries and the surrounding areas, and OM mainly came from higher plants; nitrogen, phosphorus single pollution index and comprehensive pollution index were in heavy pollution as a whole, nutrient salts pollution mainly came from nitrogen, organic index as a whole was still in clean level, and the sediment as a whole was polluted by organic nitrogen.

Keywords: sediment; organic matter; nutrient salts; Xinglin Bay Reservoir; spatial distribution; pollution evaluation; source analysis

水体富营养化是当今水库面临的重要环境问题之一^[1-2]。由底泥引起的内源污染成为水体富营养化的主要原因^[3]。水库底泥作为营养物质的“源”和“汇”,是水体氮、磷和有机质等营养物质在物理、化学和生物作用下沉积形成的产物,在一定条件下会释放营养物进入水体形成二次污染^[4-5]。研究底泥中有机质和营养盐的特征及污染,可间接反映水体污染状况,对提升水库生态环境质量具有重要意义。

杏林湾水库位于福建省厦门市集美区,流域总面积为 142 km²,集水面积为 67.3 km²,库容面积约为 2.2 km²,平均水深为 2.2 m,最大水深为 5.5 m^[6]。目前,该水库兼具市政供水、景观用水、农业用水和防洪功能。2000 年至今,杏林湾水库外源污染已基本得到控制,但由内源污染引起的富营养化现象仍时有发生,目前水质持续为劣 V 类。依据 GB 3838—2002 地表水水域环境功能及保护目标和厦门市地表水体实际状况,厦门市生态环境保护局将杏林湾水库划分为 V 类地表水环境功能区。因此,为实现厦门杏林湾水库水质提升和生态修复,需研究其底泥中有机质和营养盐特征及污染状况。

目前,国内外对河流^[7-9]、湖泊^[10-12]、海域^[13-14]和水库^[15-16]等底泥中总氮、总磷的形态、空间分布特征、释放机理及相关分析有较多研究。然而,关于厦门杏林湾水库底泥中有机质和营养盐分布特征及污染状况的研究尚未见报道。因此,本文测定了杏林湾水库表层底泥 8 个采样点中的有机质(OM)、总氮(TN)、游离态氮(FN)、可交换态氮(EN)、酸解态氮(HN)、残渣态氮(RN)、总磷(TP)、有机磷(OP)、无机磷(IP)、铁铝结合态磷(NaOH-P)和钙结合态磷(HCl-P)的质量比并分析了其分布特征,评价表层底泥污染等级和污染风险,并分析底泥中有机质和营养盐来源,以期对杏林湾水库富营养化控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与测定

综合考虑杏林湾水库水文特征、河道情况、周边布局及支流汇水等情况,确定了 8 个可反映水库总体情况的代表性断面布设采样点,具体的采样点位示意图,如图 1 所示。杏林湾水库中存在 2 条流路,1 条从后溪汇入处至入海口,称为流路 1,包括采样点 XLWN01, XLWN02, XLWN03, XLWN04, XLWN05 和 XLWN06;1 条从九天湖排洪渠和董任排洪渠交汇处以至入海口,称为流路 2,包括采样点 XLWN06, XLWN07 和 XLWN08。采用柱状底泥采样器采集杏林湾水库表层底泥(0~20 cm),各采样点采集样品 10 kg,现场人工挑拣去除碎石、螺蛳、枯叶等杂质,利用注射器吸去上覆水后装入 PE 自封袋中排尽空气并密封带回实验室。

底泥中 OM 质量比采用重铬酸钾容量法测定;TN 质量比采用凯氏定氮法测定;各形态磷和各形态氮质量比采用分级提取(SMT)法^[17-18]测定;pH 采用玻璃电极法测定;含水量(WC)采用质量法测定。

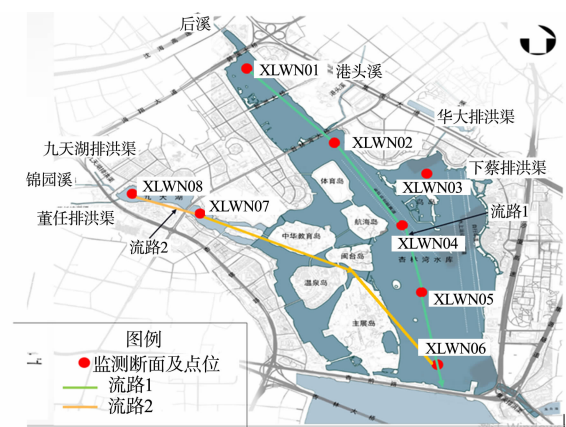


图 1 杏林湾水库底泥采样点位示意图
Fig. 1 Schematic diagram of sampling points in sediment of Xinglin Bay Reservoir

1.2 底泥污染评估方法

目前,国内外关于淡水水库中底泥的污染状况的评价尚未有统一的标准和方法^[10]。采用综合污染指数法和有机污染指数法对杏林湾水库中底泥的污染状况进行评价。

1.2.1 综合污染指数法 单项污染指数 S_i 和综合污染指数 FF 的计算公式分别为

$$S_i=\frac{C_i}{C_{i,s}},$$

(1)

$$FF=\sqrt{\frac{F^2+F_{\max}^2}{2}}。$$

(2)

式(1),(2)中: i 为评价因子; C_i 为评价因子质量比的实测值; $C_{i,s}$ 为评价因子的评价标准值,其中,TN, TP 的评价标准值分别为 $550,600\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[13,15,19]; F 为 n 项污染指数的平均值(TP 污染指数 S_{TP} 和 TN 污染指数 S_{TN} 的平均值); F_{\max} 为 n 项污染指数的最大值(S_{TP} 和 S_{TN} 的最大值)。

底泥综合污染程度等级划分标准,如表 1 所示。

表 1 底泥综合污染程度等级划分标准

Tab. 1 Classification standard for comprehensive pollution level of sediment

S_{TN}	S_{TP}	FF	污染程度	等级
$S_{\text{TN}}\leqslant 1.0$	$S_{\text{TP}}\leqslant 0.5$	$\text{FF}\leqslant 1.0$	清洁	1
$1.0<S_{\text{TN}}\leqslant 1.5$	$0.5<S_{\text{TP}}\leqslant 1.0$	$1.0<\text{FF}\leqslant 1.5$	轻度污染	2
$1.5<S_{\text{TN}}\leqslant 2.0$	$1.0<S_{\text{TP}}\leqslant 1.5$	$1.5<\text{FF}\leqslant 2.0$	中度污染	3
$S_{\text{TN}}>2.0$	$S_{\text{TP}}>1.5$	$\text{FF}>2.0$	重度污染	4

1.2.2 有机污染指数法 综合污染指数法忽略了 OM 指标,为使评价结果更加精确地反映底泥污染状况,采用有机污染指数法对底泥的污染状况进行评价^[11,13]。具体计算公式为

$$I_{\text{O}}=w_{\text{OC}}\times w_{\text{ON}},$$

(3)

$$w_{\text{ON}}=w_{\text{TN}}\times 0.95,$$

(4)

$$w_{\text{OC}}=\frac{w_{\text{OM}}}{1.724}。$$

(5)

式(3)~(5)中: I_{O} 为有机指数; w_{OC} 为有机碳质量分数; w_{ON} 为有机氮质量分数; w_{TN} 为总氮质量分数; w_{OM} 为有机质质量分数。质量比换算成质量分数的公式为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}=0.000\text{ }\%$ 。

有机指数和有机氮评价标准,如表 2 所示。

表 2 有机指数和有机氮评价标准

Tab. 2 Evaluation standard of organic nitrogen and organic index

等级	$w_{\text{ON}}/\%$	I_{O}	污染等级
I	$w_{\text{ON}}<0.033$	$I_{\text{O}}<0.050$	清洁
II	$0.033\leqslant w_{\text{ON}}<0.066$	$0.050\leqslant I_{\text{O}}<0.200$	较清洁
III	$0.066\leqslant w_{\text{ON}}<0.133$	$0.200\leqslant I_{\text{O}}<0.500$	尚清洁
IV	$w_{\text{ON}}\geqslant 0.133$	$I_{\text{O}}\geqslant 0.500$	有机(氮)污染

1.3 数据处理与分析

采用 SPSS 26 软件对数据进行处理分析,并用 Origin 2018 软件绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 底泥中有机质和营养盐含量及分布特征

2.1.1 OM 的质量比及分布 底泥中 OM 质量比既是评价内源污染的重要指标^[20],也是反映底泥有机营养程度的重要指标^[9]。杏林湾水库底泥中 OM 质量比($w(\text{OM})$)空间分布,如图 2 所示。由图 2 可知:底泥中 OM 质量比为 $28\,273.60\sim 63\,357.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值为 $49\,360.28\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

水体沉积物中 OM 的来源主要为水体自养生物合成和陆源输入^[21]。各采样点 OM 质量比排序为 $\text{XLWN08}>\text{XLWN05}>\text{XLWN01}>\text{XLWN03}>\text{XLWN02}>\text{XLWN04}>\text{XLWN06}>\text{XLWN07}$ 。XLWN08 处 OM 质量比最高,原因可能是 XLWN08 位于九天湖排洪渠出口与董任排洪渠出口附近,

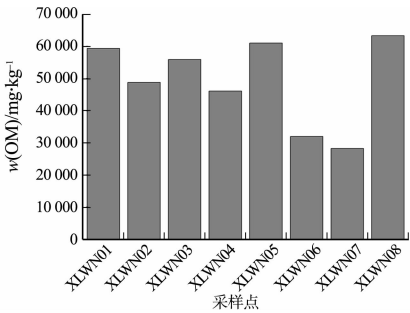


图 2 OM 质量比空间分布
Fig. 2 Spatial distribution of OM mass ratio

上游人口密集,且分布着大量的农业用地^[22],沿途的生活污水和农作物残体经过雨水冲刷和地表径流汇入排洪渠,最后进入九天湖中,含有有机质的泥沙在此处长期累积沉降,导致 XLWN08 处的 OM 质量比较高。XLWN01 位于后溪支流汇入口附近,后溪沿途分布着大量的农业用地和林地^[22],一些植物残体随着外源输入进入杏林湾水库,故此处的 OM 质量比较高。XLWN02 周边分布着大量农业用地,且上游是农村居住点^[22],XLWN03 位于华大排洪渠和下蔡排洪渠附近,上游同样分布着大片农业用地^[22],受人类有机生活污水排放和漂流到此处的农作物残体腐烂的影响,故这两个采样点的 OM 质量比均较高。XLWN04 位于省队皮划船赛道途中和园博苑附近,园博苑的生态岛是厦门最主要的大型候鸟栖息地,受到船运和鸟类活动的影响,此处 OM 质量比也处于较高水平。

OM 质量比空间分布总体呈现在流路 1 上先增加后减小,在流路 2 上逐渐减小的特征。分析因为流路 1 沿岸分布着后溪、华大排洪渠和下蔡排洪渠,沿途汇入外源有机质后又经过水库水体的稀释,而流路 2 汇入的外源有机质被沿途稀释,故呈现此分布特征。

2.1.2 TN 质量比及分布 杏林湾水库底泥中 TN 质量比($w(TN)$)空间分布,如图 3 所示。由图 3 可知:杏林湾水库底泥中 TN 质量比为 769.00~2 440.50 $mg \cdot kg^{-1}$,平均值为 1 588.63 $mg \cdot kg^{-1}$ 。

根据美国环保署(EPA)确定的底泥 TN 污染评价标准^[20,23],杏林湾水库底泥中 TN 质量比主要处于清洁和轻度污染水平,其中,清洁水平占比 25.0%,中度污染水平占比 62.5%,重度污染水平占比 12.5%。各采样点 TN 质量比排序为 XLWN08 > XLWN05 > XLWN03 > XLWN01 > XLWN02 > XLWN04 > XLWN06 > XLWN07。XLWN08 处 TN 污染严重的原因一方面可能和 OM 相同,受上游汇入的生活污水和农作物残体的影响,另一方面可能和上游农业用地中氮肥的使用有关。XLWN01 上游分布着大量农业用地和林地^[22],含氮的农业废水和植物残体沿途汇入后溪最后进入杏林湾水库,故此处 TN 质量比处于轻度污染水平。XLWN02 周边和 XLWN03 上游分布着大量农业用地^[22],此外,XLWN02 上游是农村居住点^[22],XLWN03 位于华大排洪渠和下蔡排洪渠附近,受周边居民生活污水、含氮农业废水和漂流到此的农作物残体腐烂的影响,这两处 TN 质量比均处于轻度污染。XLWN04 位于园博苑附近,受到鸟类活动的影响,此处 TN 质量比也处于轻度污染水平。由图 2,3 可知:TN 的空间分布特征和 OM 相似。

2.1.3 TP 质量比及分布 杏林湾水库底泥中 TP 质量比($w(TP)$)空间分布,如图 4 所示。由图 4 可知:杏林湾水库底泥中 TP 质量比为 366.50~3 048.00 $mg \cdot kg^{-1}$,平均值为 1 095.63 $mg \cdot kg^{-1}$ 。

根据 EPA 确定的底泥 TP 污染评价标准^[20,23],杏林湾水库底泥中 TP 质量比主要处于中度污染和重度污染水平,其中,轻度污染水平占比为 12.5%,中度污染水平占比为 25.0%,重度污染水平占比为 62.5%。各采样点 TP 质量比排序为 XLWN08 > XLWN01 > XLWN02 > XLWN07 > XLWN03 > XLWN05 > XLWN06 > XLWN04。其中,XLWN08 和 XLWN01 处底泥中 TP 污染较为严重,原因为 XLWN01 位于后溪支流汇入口附近,后溪沿途分布着大量的农业用地和林地^[22],受上游农业种植中磷肥使用的影响,此处 TP 处于重度污染水平。XLWN08 位于九天湖排洪渠出口与董任排洪渠出口附近,上游人口密集,且分布着大量的农业用地^[22],受上游生活污水排放和含磷农业废水排放的影响,故此处 TP 污染较为严重。由图 4 可知:水库底泥 TP 质量比总体呈现随着水流方向逐渐减小的趋势。

XLWN07 和 XLWN08 两相近采样点的 OM,TN 和 TP 质量比均差异较大,XLWN07 位于九天湖流域,2022 年厦门市开展了九天湖防汛应急清淤工程^[24],采样时发现 XLWN07 处样品含沙量较大,故

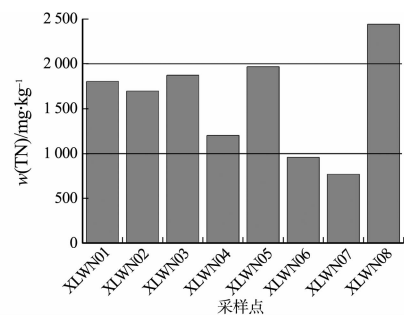


图 3 TN 质量比空间分布
Fig. 3 Spatial distribution of TN mass ratio

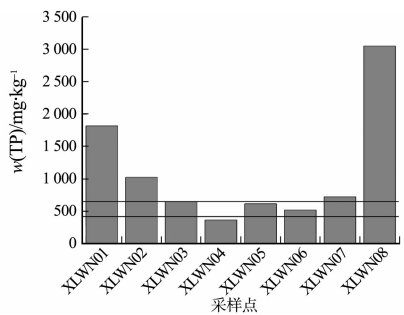


图 4 TP 质量比空间分布
Fig. 4 Spatial distribution of TP mass ratio

推测 XLWN07 处进行过清淤;XLWN05 所在处流域变宽,流速减小,导致沉积作用加剧^[13],故此处 OM,TN 和 TP 质量比相比其上游底泥中 OM,TN 和 TP 质量比均较高;XLWN06 处 OM,TN 和 TP 质量比均相对较低,原因可能是大部分含有污染物的底泥在 XLWN05 处堆积,剩余污染物在流动过程中又经过水体稀释所引起。

2.1.4 各形态氮质量比及分布 杏林湾水库底泥各形态氮的质量比($w(N)$)空间分布和质量分数(w_N),如图 5 所示。

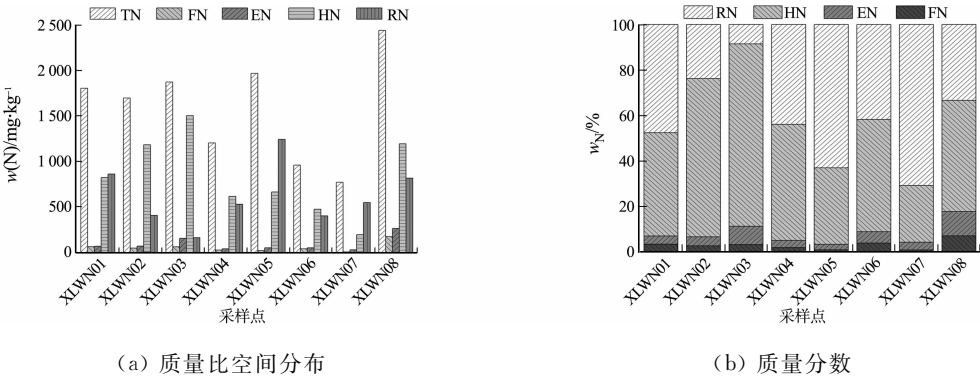


图 5 杏林湾水库底泥各形态氮质量比空间分布和质量分数

Fig. 5 Spatial distribution and mass ratios of nitrogen of various forms in sediment of Xinglin Bay Reservoir

由图 5 可知:底泥中 FN 质量比介于 $6.00\sim171.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $52.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 TN 质量比的 3.28% ;FN 的空间分布特征总体呈现随着水流方向减小的趋势。FN 是动态释放的氮形态,是底泥-上覆水界面氮营养盐交换的主要形态。底泥和上覆水之间的营养盐交换主要是通过底泥中间隙水和上覆水之间营养盐通过浓度差进行扩散作用完成的^[25]。XLWN01 和 XLWN08 处 FN 质量比均较高,鉴于这两处采样点所处地理位置,推测原因为九天湖排洪渠、董任排洪渠和后溪汇入水体中包含了大量生活污水和农业废水。

EN 质量比介于 $26.50\sim261.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $88.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 TN 质量比的 5.54% 。OM 经过矿化作用形成的氨氮在 FN 和 EN 之间进行再分配,因此,EN 是底泥中较为“活跃”的一种氮形态^[26]。EN 可通过离子交换、吸附解析和生物扰动作用不断与间隙水之间保持动态平衡^[27-28]。此外,EN 还是湖泊中初级生产者,是可直接利用的营养来源^[29]。底泥中 EN 质量比空间分布特征和 OM,TN 质量比空间分布特征相似。

HN 质量比介于 $192.00\sim1\,501.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $829.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 TN 质量比的 52.22% 。HN 是指土壤在 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 和 $(120\pm2)^\circ\text{C}$ 下水解 20 h 后能被酸分解的氮^[18]。可矿化态氮和酸解态氮成正比^[25]。HN 在 TN 中占有较大比例,说明杏林湾水库底泥整体氮释放风险较大,很可能会加剧杏林湾水库的富营养化程度。HN 和 EN,OM,TN 呈现相似的分布特征。

RN 质量比介于 $159.50\sim1\,241.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $618.75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 TN 质量比的 38.95% 。RN 主要来自缩合程度较高的腐殖质结构成分,主要以有机杂环态存在,或者与杂环或芳香环键结合在一起形成有机结合氮,难以被分解或转化^[18,29]。RN 总体呈现随着水流方向减小的趋势,在 XLWN05 处由于流域变宽,流速减小,沉积作用加剧,污染物在此处堆积,故该点位的 RN 质量比相比周边都高。由图 5 可知:RN 质量比随着水流方向呈现波浪形变化趋势,且变化幅度较大。

2.1.5 底泥中各形态磷及分布 杏林湾水库底泥各形态磷质量比($w(P)$)空间分布和质量分数(w_P),如图 6 所示。由图 6 可知:XLWN08 和 XLWN01 处的各形态磷质量比均较高,分析原因也是受到上游含磷农业废水和生活污水排放的影响。

底泥中 OP 质量比介于 $95.00\sim552.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $284.06\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 TP 质量比的 25.93% 。位于杏林湾的园博苑的生态岛是大型候鸟在厦门最主要的栖息地,而鸟粪作为天然有机肥一般富含有机态磷^[17],所以杏林湾水库中部流域存在较高质量比的 OP。OP 质量比随水流方向变化趋势和 RN 相似。有机磷具有潜在释放风险,可通过被降解与分解转变为其他可生物利用形式^[30],经扩散、再悬浮和生物扰动等形式进入上覆水中,进而影响水体富营养化水平^[31-33],因此,OP 质

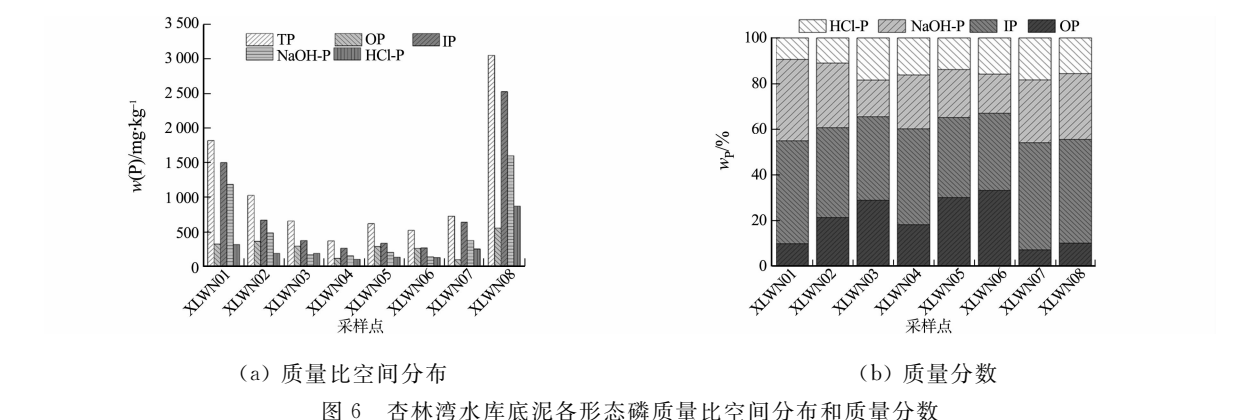


图 6 杏林湾水库底泥各形态磷质量比空间分布和质量分数

Fig. 6 Spatial distribution and mass ratios of phosphorus of various forms in sediment of Xinglin Bay Reservoir

量比分布应引起重视。

底泥中 IP 质量比介于 $261.50\sim2\,524.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $811.53\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 TP 质量比的 74.07% 。说明杏林湾水库底泥中的 TP 主要以 IP 的形式存在,故两者的质量比空间分布特征相似,均呈现随着水流方向逐渐减小的趋势,且变化幅度较大。

底泥中 NaOH-P 质量比介于 $133.50\sim1\,598.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $534.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 IP 质量比的 65.27% ,占 TP 质量比的 48.81% 。NaOH-P 质量比空间分布特征与 IP 质量比空间分布特征相似,这是因为杏林湾水库底泥中 IP 主要以 NaOH-P 形式存在。杏林湾水库所在区域土壤是我国南方的铁铝土红壤,该土壤富含铁铝氧化物^[34],且南方以花岗岩和砂岩等母岩为主^[35],从而决定了底泥中的 NaOH-P 占绝对优势。NaOH-P 是与铁铝氧化物或氢氧化物结合的磷形态^[36-37],具有很高的释放活性,当 pH 值和氧化还原电位发生变化时可转化为可溶形态磷释放到水体中^[36-38],与人为活动相关,可在一定程度上反映水库受污染状况^[38-39],具有一定的指导意义。NaOH-P 与水体富营养化息息相关,较高的质量比和空间分布反映出杏林湾水库磷的潜在释放风险较大,易发生磷污染。

底泥中 HCl-P 质量比介于 $100.50\sim869.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,平均值为 $269.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均值占 IP 质量比的 32.90% ,占 TP 质量比的 24.60% 。XLWN01 和 XLWN08 处 HCl-P 质量比较高的原因:一方面,受到上游含磷农业废水和生活污水排放的影响;另一方面,杏林湾水库底泥 pH 值为 $8.68\sim9.59$,在偏碱性的环境中,Ca 离子可与溶解性磷结合生成 HCl-P^[36],由于 XLWN01 和 XLWN08 上游都分布着大片农业用地,此外,XLWN08 上游人口密集,XLWN01 上游还分布着大量林地^[22],由养殖业产生的动物排泄物、农业活动中产生的农作物残体和树木落叶中均含有 Ca 离子,这也可能造成 XLWN08 处 HCl-P 质量比最高。HCl-P 质量比空间分布总体上呈现随水流方向减小的特征。HCl-P 是一种较为稳定的磷形态,较难被生物利用^[40],只有在弱酸性条件下才可部分释放到水体中,一般水利条件下不会对水环境造成威胁。但是从长远考虑,HCl-P 的生态影响力也不容忽视。

综上可知,杏林湾水库底泥中磷主要来自于人类生活污水和含磷农业废水,同时还受到园博苑鸟类活动的影响。

NaOH-P 可被生物直接利用, 60% 的 OP 可通过矿化作用被分解利用^[41],因此,将 NaOH-P 与 60% 的 OP 之和定义为 BAP^[42-43]。杏林湾水库底泥中 BAP 质量比($w(\text{BAP})$)及 BAP 占 TP 百分比(δ),如图 7 所示。BAP 可向上覆水释放,使水体含磷量增加^[44-45],可通过 BAP 与 TP 的比值初步评估底泥磷的释放风险^[46]。所有采样点 BAP 与 TP 的比值均超过 30% ,可见整个杏林湾水库底泥呈现较高磷释放风险。此外,BAP 质量比空间分布和 NaOH-P 质量比空间分布相似,这可能与 BAP 中 NaOH-P 占比较高有关。

2.2 底泥有机质和营养盐来源分析

杏林湾水库底泥中各指标之间的相关性(r)分析,如图 8 所示。图 8 中: * 表示 $P<0.05$ 。由图 8

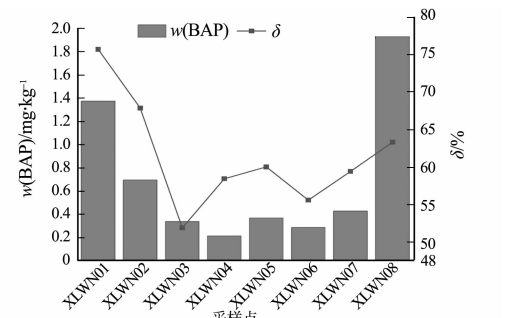


图 7 BAP 质量比及其在 TP 中的占比

Fig. 7 BAP mass ratios and its proportion in TP

可知:杏林湾水库底泥中各形态磷之间均具有显著的相关性($P<0.05$),而 OM 和 TP 之间相关性不显著($r=0.55$, $P=0.16$),说明底泥中有机质富集不是磷的主要来源,结合各形态磷的空间分布特征,推测杏林湾水库底泥中各形态磷主要来自上游支流和周边地区含磷农业废水和居民生活污水;OM 和 TN 之间的相关系数高达0.95($P<0.001$),推测底泥中氮主要来自有机质富集^[38,47]。底泥中 C/N 值可在一定程度上反映有机质来源^[47],计算得到杏林湾水库底泥中 C/N 平均值为 18.02,表明底泥中的有机质主要来自于高等植物,杏林湾水库上游分布着大片农业用地和林地^[22],故推测杏林湾水库底泥中有机质主要来源于农作物残体和树木落叶。底泥中 N/P 值可在一定程度上反映出底泥的富营养化状态,计算得到杏林湾水库底泥中 N/P 平均值为 1.45,远远低于水生生物体内 N/P 水平(7~10),过低的 N/P 对高等水生植物的生长不利^[48],这也与采样现场观察到的高等水生植物数目较少、分布稀疏的情况相符。

2.3 底泥有机质和营养盐污染状况评价

2.3.1 综合污染指数法 杏林湾水库底泥综合污染评价结果,如表 3 所示。杏林湾水库底泥综合污染评价热力图,如图 9 所示。

表 3 杏林湾水库底泥综合污染评价结果

Tab. 3 Evaluation results of comprehensive contamination in sediment of Xinglin Bay Reservoir

采样点	TN 评价指数		TP 评价指数		综合污染指数	
	S_{TN}	等级	S_{TP}	等级	FF	等级
XLWN01	3.28	4	3.03	4	3.22	4
XLWN02	3.09	4	1.71	4	2.76	4
XLWN03	3.40	4	1.09	3	2.88	4
XLWN04	2.18	4	0.61	2	1.83	3
XLWN05	3.58	4	1.03	3	3.01	4
XLWN06	1.74	3	0.86	2	1.54	3
XLWN07	1.40	2	1.20	3	1.35	2
XLWN08	4.44	4	5.08	4	4.92	4
平均值	2.89	4	1.83	4	2.69	4

由表 3 可知:底泥 S_{TN} 介于 1.40~4.44 之间,平均值为 2.89,整体处于重度污染,所有采样点中,TN 轻度污染占比 12.5%,中度污染占比 12.5%,重度污染占比 75.0%;底泥 S_{TP} 介于 0.61~5.08 之间,平均值为 1.83,整体处于重度污染,所有采样点中,TP 轻度污染占比 25.0%,中度污染占比 37.5%,重度污染占比 37.5%;底泥 FF 介于 1.35~4.92 之间,平均值为 2.69,整体处于重度污染,所有采样点中,FF 轻度污染占比 12.5%,中度污染占比 25.0%,重度污染占比 62.5%。

由图 9 可知:FF 的等级受 S_{TN} 影响较大,表明杏林湾水库底泥营养盐污染主要来源于氮污染。

2.3.2 有机污染指数法 杏林湾水库底泥有机污染评价结果,如表 4 所示。由表 4 可知:底泥中 w_{ON} 介于 0.073%~0.232%之间,平均值为 0.151%,整体上处于有机氮污染,所有采样点中,尚清洁占比 37.5%,有机氮污染占比 62.5%。根据 S_{TN} 和有机氮(ON)污染分布状况可以看出,杏林湾底泥受外源氮污染严重。底泥

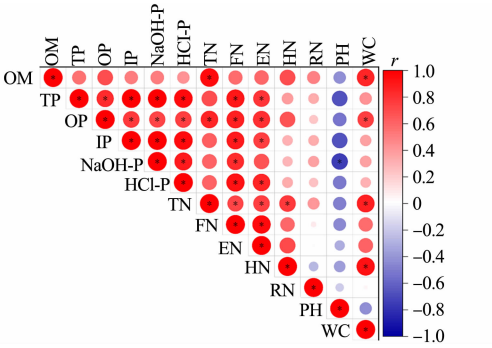


图 8 各指标之间的相关性分析
Fig. 8 Correlation analysis between various indicators

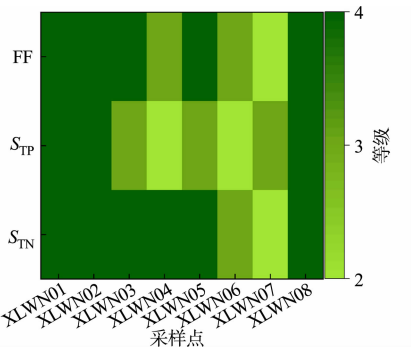


图 9 杏林湾水库底泥综合污染评价热力图
Fig. 9 Thermogram of comprehensive contamination evaluation in sediment of Xinglin Bay Reservoir

I_0 介于 0.120~0.852 之间,平均值为 0.466,整体上处于尚清洁水平,所有采样点中,较清洁占比 25.0%,尚清洁占比 25.0%,有机污染占比 50.0%。

表 4 杏林湾水库底泥有机污染评价结果
Tab. 4 Evaluation results of organic contamination in sediment of Xinglin Bay Reservoir

采样点	$w_{ON}/\%$	污染等级(有机氮)	I_0	污染等级(有机指数)
XLWN01	0.171	有机氮污染	0.591	有机污染
XLWN02	0.161	有机氮污染	0.456	尚清洁
XLWN03	0.178	有机氮污染	0.577	有机污染
XLWN04	0.114	尚清洁	0.305	尚清洁
XLWN05	0.187	有机氮污染	0.662	有机污染
XLWN06	0.091	尚清洁	0.169	较清洁
XLWN07	0.073	尚清洁	0.120	较清洁
XLWN08	0.232	有机氮污染	0.852	有机污染

3 结论

- 1) 研究区域内底泥中 OM,TN 和 TP 质量比平均值分别为 49 360.28,1 588.63,1 095.63 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。OM,TN,EN,HN 的空间分布特征相似,呈现在流路 1 上先增加后减小,在流路 2 上逐渐减小的特征。TN 中各形态氮占比排序为 $\text{HN}(52.22\%)>\text{RN}(38.95\%)>\text{EN}(5.54\%)>\text{FN}(3.28\%)$ 。TP,IP,NaOH-P 和 HCl-P 的空间分布特征相似,随水流方向逐渐减小。TP 中各形态磷占比为 $\text{IP}(74.07\%)>\text{OP}(25.93\%)$; $\text{NaOH-P}(48.81\%)>\text{HCl-P}(24.60\%)$ 。
- 2) TN 中 HN 占比 52.22%,TP 中 NaOH-P 占比 48.81%,所有采样点 BAP 与 TP 比值均超过 30%,由此可知,杏林湾水库底泥氮磷释放风险较高,杏林湾水库易发生富营养化问题。
- 3) 有机质和营养盐来源分析表明底泥中氮主要来自于有机质富集,磷主要来源于上游支流和周边地区含磷农业废水和居民生活污水。底泥中 C/N 平均值为 18.02,表明底泥中的有机质主要来自于高等植物;N/P 平均值为 1.45,表明杏林湾水库底泥不利于高等水生植物生长。
- 4) 综合污染指数法评价结果表明,底泥氮磷整体均处于重度污染状态,综合污染指数整体处于重度污染状态,底泥中营养盐污染主要来源于氮。有机氮和有机指数评价结果表明,底泥整体处于有机氮污染和尚清洁状态。

参考文献:

[1] ZHANG Wenqiang,JIN Xin,MENG Xin,*et al.* Phosphorus transformations at the sediment-water interface in shallow freshwater ecosystems caused by decomposition of plant debris[J]. *Chemosphere*,2018,201:328-334. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.03.006.

[2] 秦伯强. 浅水湖泊湖沼学与太湖富营养化控制研究[J]. *湖泊科学*,2020,32(5):1229-1243. DOI:10.18307/2020.0501.

[3] WEN Shuailong,WANG Hongwei,WU Tao,*et al.* Vertical profiles of phosphorus fractions in the sediment in a chain of reservoirs in North China: Implications for pollution source, bioavailability, and eutrophication[J]. *Science of the Total Environment*,2020,704:135318. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.135318.

[4] 冀峰,王国祥,韩睿明,等. 太湖流域农村黑臭河流表层沉积物营养盐的污染特征[J]. *水土保持通报*,2016,36(3):81-87. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2016.03.015.

[5] ZHAO Bing,HU Yuansi,YU Haoran,*et al.* A method for researching the eutrophication and N/P loads of plateau lakes: Lugu Lake as a case[J]. *The Science of the Total Environment*,2023,876:162747. DOI:10.1016/J.SCITOT-ENV.2023.162747.

[6] 吴龙洋,阎希柱,杨军. 杏林湾水库上游水域水华期和非水华期水质变化[J]. *环境科学导刊*,2021,40(2):7-10. DOI:10.13623/j.cnki.hkdk.2021.02.003.

[7] YE Hongmeng,HUANG Changchun,YUAN Xuyin,*et al.* Morphological characteristics and ecological risk assessment of nitrogen and phosphorus in the sediments of Futunxi watershed in Fujian Province[J]. *Environmental Moni-*

toring and Assessment,2021,193(6):335. DOI:10. 1007/S10661-021-09106-X.

[8] 张沐,任增谊,张曼,等. 外秦淮河底泥污染及疏浚效果[J]. 环境科学,2023,44(7):3945-3956. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202208081.

[9] 原璐彬,邢书语,刘鑫,等. 镇江市古运河和金山湖河湖上覆水体和沉积物氮及有机质分布特征及污染评价[J]. 环境科学,2021,42(7):3186-3197. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202010192.

[10] 刘海,赵国红. 霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价[J]. 环境科学,2023,44(5):2583-2591. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202206068.

[11] 李芬芳,黄代中,莲花,等. 洞庭湖及其入湖口表层沉积物氮、磷、有机质的分布及污染评价[J]. 生态环境学报,2018,27(12):2307-2313. DOI:10. 16258/j. cnki. 1674-5906. 2018. 12. 017.

[12] LIN Xiaowen,WU Chao,WU Xiaodong,*et al.* Evaluation of the distribution of N, P and organic matter in sediment and the pollution status of lakes in southeastern Hubei Province, China[J]. Journal of Freshwater Ecology,2023,38(1):2244526. DOI:10. 1080/02705060. 2023. 2244526.

[13] 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. DOI:10. 18307/2017. 0108.

[14] 杜彩丽,黎佳茜,李国文,等. 乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价[J]. 环境科学,2022,43(12):5598-5607. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202202060.

[15] 万杨,周小峰,叶小凡,等. 浙江省温岭湖漫水库沉积物中营养盐分布及风险评价[J]. 环境化学,2023,42(12):4392-4403. DOI:10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2023020906.

[16] 王洪伟,王少明,张敏,等. 春季潘家口水库沉积物-水界面氮磷赋存特征及迁移通量[J]. 中国环境科学,2021,41(9):4284-4293. DOI:10. 19674/j. cnki. issn1000-6923. 20210222. 002.

[17] 刘永九,黄素珍,张璐,等. 洪湖国际重要湿地沉积物磷空间分布特征及释放风险[J]. 环境科学,2021,42(7):3198-3205. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202009090.

[18] 赵丽,王书航,姜霞,等. 蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化[J]. 环境科学,2016,37(12):4626-4632. DOI:10. 13227/j. hjkx. 201605099.

[19] 李慧,雷沛,李珣,等. 天津市北大港湿地沉积物氮磷分布特征及污染评价[J]. 环境科学学报,2021,41(10):4086-4096. DOI:10. 13671/j. hjkxxb. 2021. 0153.

[20] 方家琪,祁闯,张新厚,等. 太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价[J]. 环境科学,2019,40(12):5367-5374. DOI:10. 13227/j. hjkx. 201905127.

[21] 尹鹏伟,熊静,贾雨欣,等. 杞麓湖表层沉积物营养盐和粒度空间分布及评价[J]. 环境科学与技术,2023,46(10):32-41. DOI:10. 19672/j. cnki. 1003-6504. 0577. 23. 338.

[22] 沈宸宇,闫钰,于瑞莲,等. APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源[J]. 环境科学,2022,43(5):2476-2488. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202108337.

[23] 邱祖凯,胡小贞,姚程,等. 山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价[J]. 环境科学,2016,37(4):1389-1396. DOI:10. 13227/j. hjkx. 2016. 04. 025.

[24] 谢伟. 城市河湖清淤工程的生态价值:以厦门市九天湖为例[J]. 低碳世界,2022,12(7):21-23. DOI:10. 16844/j. cnki. cn10-1007/tk. 2022. 07. 049.

[25] 范庆元,王泓,杜春艳,等. 洞庭湖典型垸内沟渠沉积物不同形态氮的赋存特征[J]. 水资源研究,2018,7(3):271-278. DOI:10. 12677/JWRR. 2018. 73030.

[26] LANGE G J D. Distribution of exchangeable, fixed, organic and total nitrogen in interbedded turbiditic/pelagic sediments of the Madeira Abyssal Plain, eastern North Atlantic[J]. Marine Geology,1992,109(1/2):95-114. DOI:10. 1016/0025-3227(92)90223-5.

[27] YU Juhua,FAN Chengxin,ZHONG Jichen,*et al.* Evaluation of in situ simulated dredging to reduce internal nitrogen flux across the sediment-water interface in Lake Taihu, China[J]. Environmental Pollution,2016,214:866-877. DOI:10. 1016/j. envpol. 2016. 03. 062.

[28] SHANG Jingge,ZHANG Lu,SHI Chengjun,*et al.* Influence of Chironomid Larvae on oxygen and nitrogen fluxes across the sediment-water interface (Lake Taihu, China)[J]. Journal of Environmental Sciences,2013,25(5):978-985. DOI:10. 1016/S1001-0742(12)60116-8.

[29] LI Jialu,ZUO Qiting. Forms of nitrogen and phosphorus in suspended solids: A case study of Lihu Lake, China [J]. Sustainability,2020,12(12):5026. DOI:10. 3390/su12125026.

[30] WANG Ting,WANG Kun,JIANG Xia. Influence of rewetting process on distribution and release of phosphorus in sediments of East Lake Dongting[J]. Journal of Lake Sciences,2018,30(4):937-947. DOI:10. 18307/2018. 0407.

[31] 马晓阳,牛凤霞,肖尚斌,等. 高磷沉积物有机磷形态分布及释放动力学特征: 以宜昌西北口水库为例[J]. 中国环境科学,2022,42(1):293-301. DOI:10. 19674/j. cnki. issn1000-6923. 20210709. 009.

[32] 韩年,袁旭音,周慧华,等. 洪泽湖入湖河流沉积物有机磷分布特征及外源输入对其形态转化的影响[J]. 湖泊科学,2020,32(3):665-675.

[33] 张嘉雯,魏健,刘利,等. 衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价[J]. 环境科学,2020,41(12):5389-5399. DOI:10. 13227/j. hjkx. 202004237.

[34] 梁止水,邓琳,高海鹰,等. 南淝河底泥中氮磷空间分布规律及污染评价[J]. 环境工程,2013,31(增刊 1):124-127. DOI:10. 13205/j. hjgc. 2013. s1. 159.

[35] 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. DOI:10. 7524/j. issn. 0254-6108. 2019111802.

[36] 郑培儒,李春华,叶春,等. 镜泊湖沉积物各形态磷分布特征及释放贡献[J]. 中国环境科学,2021,41(2):883-890. DOI:10. 19674/j. cnki. issn1000-6923. 2021. 0099.

[37] LONG Ziwei,JI Zehua,PEI Yuansheng. Characteristics and distribution of phosphorus in surface sediments of a shallow lake[J]. Journal of Environmental Sciences,2023,124(2):50-60. DOI:10. 1016/J. JES. 2021. 10. 012.

[38] QIU Zijian,LIU Qian,ZHANG Ruiqi,*et al.* Distribution characteristics and pollution assessment of phosphorus forms, TOC, and TN in the sediments of Daye Lake, Central China[J]. Journal of Soils and Sediments,2022,23(2):1023-1036. DOI:10. 1007/S11368-022-03398-3.

[39] 向速林,楚明航,刘丽贞,等. 鄱阳湖流域赣江(南昌段)沉积物磷赋存形态特征及释放风险分析[J/OL]. 湖泊科学,2024,36(4):1-11. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32. 1331. p. 20240311. 2228. 002. html>.

[40] 雷雨梦,刘云根,梁启斌,等. 云南不同类型农村沟渠底泥磷形态分布特征及风险评价[J]. 环境科学与技术,2017,40(3):161-166. DOI:10. 3969/j. issn. 1003-6504. 2017. 02. 026.

[41] RYDIN E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment[J]. Water Research,2000,34(7):2037-2042. DOI:10. 1016/S0043-1354(99)00375-9.

[42] SHOJA H,RAHIMI G,FALLAH M,*et al.* Investigation of phosphorus fractions and isotherm equation on the lake sediments in Ekbatan Dam (Iran)[J]. Environmental Earth Sciences,2017,76(6):1-15. DOI:10. 1007/s12665-017-6548-2.

[43] SHEN Dali,HUANGSaihua,ZHANG Yiping,*et al.* The source apportionment of N and P pollution in the surface waters of lowland urban area based on EEM-PARAFAC and PCA-APCS-MLR[J]. Environmental Research,2021,197(13):111022. DOI:10. 1016/J. ENVRES. 2021. 111022.

[44] DAN F S,LIU Sumei,YANG Bin. Geochemical fractionation,potential bioavailability and ecological risk of phosphorus in surface sediments of the Cross River estuary system and adjacent shelf, South East Nigeria (West Africa)[J]. Journal of Marine Systems,2020,201(C):103244. DOI:10. 1016/j. jmarsys. 2019. 103244.

[45] WANG Xiaoli. Phosphorus fractionation and bio-availability in surface sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River[J]. Procedia Environmental Sciences,2012,12:379-386. DOI:10. 1016/j. proenv. 2012. 01. 293.

[46] 高春梅,朱珠,王功芹,等. 海州湾海洋牧场海域表层沉积物磷的形态与环境意义[J]. 中国环境科学,2015,35(11):3437-3444. DOI:10. 3969/j. issn. 1000-6923. 2015. 11. 031.

[47] 余辉,张文斌,卢少勇,等. 洪泽湖表层底质营养盐的形态分布特征与评价[J]. 环境科学,2010,31(4):961-968. DOI:10. 13227/j. hjkx. 2010. 04. 003.

[48] 刘伟,褚一凡,谭启洋,等. 鄱阳湖西侧周边农村水塘夏季表层沉积物氮、磷、有机质分布特征及评价[J]. 湖泊科学,2023,35(1):192-202. DOI:10. 18307/2023. 0113.

(责任编辑: 黄晓楠

英文审校: 刘源岗)