

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2017.0008

刘冬, 李思敏, 张文强, 等. 2017. 基于液相³¹P核磁共振技术的人工河流沉积物中生物磷形态特征的研究[J]. 环境科学学报, 37(8): 2870-2877

Liu D, Li S M, Zhang W Q, et al. 2017. Biogenic phosphorus speciations in the sediments of an artificial river in the Haihe River Basin characterized with ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy(³¹P-NMR) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(8): 2870-2877

基于液相³¹P核磁共振技术的人工河流沉积物中生物磷形态特征的研究

刘冬^{1,2}, 李思敏¹, 张文强², 单保庆^{2,*}, 王旭^{2,3}, 韩旭⁴, 郝艳娜⁵

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
3. 东北师范大学环境学院, 长春 130117
4. 邢台市环境保护局, 邢台 054000
5. 邢台市邢台县环境保护局, 邢台 054000

收稿日期: 2016-11-14 修回日期: 2016-12-30 录用日期: 2016-12-30

摘要: 利用液相³¹P核磁共振技术分析了我国北部海河流域典型人工河流滏阳新河沉积物磷形态. 结果发现, 滏阳新河沉积物中共检测出 6 类磷化合物: 正磷酸盐(Ortho-P)、磷酸单酯(Mono-P)、磷脂(Lipids-P)、DNA 磷(DNA-P)、焦磷酸盐(Pyro-P)、磷酸盐(Phon-P). 滏阳新河沉积物中的生物磷包括磷酸盐(Phon-P, 0.11%~1.57%)、磷酸单酯(Mono-P, 8.96%~29.58%)、磷脂(Lipids-P, 0.28%~2.66%)、DNA 磷(DNA-P, 0.75%~2.03%)、焦磷酸盐(Pyro-P, 0.22%~0.86%). 其中, 磷酸单酯是生物磷的主要组成部分. 沿艾辛庄坝坝水流方向, 磷化合物含量差异明显: 坝坝附近 TP 和生物磷含量最高, 分别为 6804.1 mg·kg⁻¹和 1709.58 mg·kg⁻¹; 沿河流流向, TP 变化率分别为 84.97%、-24.11%、32.84%和 -0.11%, 生物磷变化率分别为 93.15%、-58.83%、42.65%和 18.99%. 上覆水中 TP 和 SRP 的平均浓度分别为 3.0 mg·L⁻¹和 2.6 mg·L⁻¹, 分别超过我国地表水环境质量标准(GB3838-2002) V 类水标准(0.4 mg·L⁻¹) 7.5 倍和 6.5 倍. 基于液相³¹P核磁共振技术, 对人工河流水体磷的分布与传输有了全新的认知. 因此, 本研究可为深入认识磷在典型人工河流沉积物-水体系统中的转化提供支持, 有助于深入研究典型人工河流磷生物地球化学循环过程, 同时为多闸坝人工河流的水流量调度与水生态构建提供数据支持.

关键词: 磷; 人工河流; 沉积物; ³¹P核磁共振

文章编号: 0253-2468(2017)08-2870-08 中图分类号: X522, X17 文献标识码: A

Biogenic phosphorus speciations in the sediments of an artificial river in the Haihe River Basin characterized with ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy(³¹P-NMR)

LIU Dong^{1,2}, LI Simin¹, ZHANG Wenqiang², SHAN Baoqing^{2,*}, WANG Xu^{2,3}, HAN Xu⁴, HAO Yanna⁵

1. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038
2. State Key Laboratory on Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
3. School of Environment, Northeast Normal University, Changchun 130117
4. Xingtai Environmental Protection Agency, Xingtai 054000
5. Xingtai County Environmental Protection Agency, Xingtai 054000

Received 14 November 2016; received in revised form 30 December 2016; accepted 30 December 2016

基金项目: 国家自然科学基金(No.21507146); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2015ZX07203-011, 2012ZX07203-003)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21507146) and the Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment(No.2015ZX07203-011, 2012ZX07203-003)

作者简介: 刘冬(1990—), 男, E-mail: Liudong188@yeah.net; * 通讯作者(责任作者) E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

Biography: LIU Dong(1990—), male, E-mail: Liudong188@yeah.net; * Corresponding author E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

Abstract: Phosphorus (P) speciations in the sediments of Fuyang New River, located in the Haihe River Basin of eastern China, were detected by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy (³¹P-NMR). Totally six P species were detected in Fuyang New river, including two inorganic P species (orthophosphate and pyrophosphate) and four OP species (phosphonates, orthophosphate monoesters, phospholipids and DNA). Biogenic phosphorus in the sediments of Fuyang New River included phosphonates (0.11% ~ 1.57%), orthophosphate monoester (8.96% ~ 29.58%), phospholipids (0.28% ~ 2.66%), DNA (0.75% ~ 2.03%) and pyrophosphate (0.22% ~ 0.86%). Among which, phosphate monoester was the main component in biogenic phosphorus. The difference of phosphorus concentration was significant along with the water flow. The highest concentration of TP and biogenic phosphorus were 6804.1 mg·kg⁻¹ and 1709.58 mg·kg⁻¹, respectively near the watergate; along with the water flow, the TP change rates were 84.97%, -24.11%, 32.84% and -0.11%, respectively; The change rates of biogenic phosphorus were 93.15%, -58.83%, 42.65% and 18.99%, respectively. The concentrations of TP and SRP were 3.0 mg·L⁻¹ and 2.6 mg·L⁻¹, respectively, which were 7.5 and 6.5 times higher than the Grade V of the National Water Quality Standard (GB3838-2002). Based on the ³¹P-NMR, there is a new cognition of the distribution and transmission of P in the artificial river. Therefore, this paper provides a solid support for better understanding the transformation of phosphorus in the artificial rivers system and it is useful for further research into the bio-geochemical cycle process of phosphorus in the artificial river. Meanwhile, it provides data support for water flow scheduling and water ecological building in the multi-dam artificial rivers.

Keywords: phosphorus; artificial river; sediment; ³¹P-NMR

1 引言 (Introduction)

磷 (P) 是淡水生态系统中重要的营养元素 (Cade-Menun *et al.*, 2006). 农业、工业和生活污水的过量排放导致水体中磷含量急剧增加, 引起淡水生态系统富营养化频发, 水质恶化, 进而影响淡水生态系统健康 (Carpenter, 2008). 针对湖库的磷形态特征及富营养问题的研究已经有很多, 但有关典型人工河流生态系统中磷形态特征的研究还很少 (Deborde *et al.*, 2007; Matzinger *et al.*, 2007). 20 世纪 50 年代到 60 年代, 为了分流洪水, 降低洪涝灾害, 人们在海河流域修建了许多人工河流. 近 30 年, 随着海河流域人口的急剧增加和工农业的飞速发展, 导致流域污水排放量增加, 人工河流的功能由泄洪变为污水排放渠道, 大量磷随着污水水进入人工河流, 上覆水和沉积物中磷大量积累, 增加了人工河流富营养化爆发的风险. 另一方面, 人工河流河道蜿蜒度小, 河岸带形态单一, 坡降小, 河流闸坝林立, 河流水流缓滞, 加剧了河流富营养化程度 (张文强等, 2016). 因此, 有关磷在人工河流生态系统中的形态特征和循环转化过程亟需深入研究.

核磁共振 (NMR) 技术是现代科学中用途广泛的分析手段, 它可以快速准确地分析土壤、动植物组织、沉积物等环境样品 (Simpson *et al.*, 2012). 液相³¹P核磁共振 (³¹P-NMR) 能够根据振动频率的不同分析磷化合物形态 (Cardoza *et al.*, 2004; Reitzel *et al.*, 2006). 通过液相³¹P-NMR 分析, 膦酸酯、正磷酸盐、磷酸单酯、磷酸二酯 (磷酯和 DNA 磷)、焦磷酸盐和多磷酸盐等被成功检测 (Cade-Menun *et al.*, 2005). 因此, 液相³¹P-NMR 不仅可以提供海洋、湖泊沉积物中磷的组成和形态特征信息, 也可以提供磷的生物地球化学循环过程信息.

生物磷 (Biogenic-P) 与生物的新陈代谢密切相关, 被用来描述所有有机磷化合物、焦磷酸盐和多磷酸盐 (Ahlgren *et al.*, 2005). 生物磷是沉积物磷的重要组成部分, 占 NaOH-EDTA 提取总磷的平均比例为 25.6% (Shinohara *et al.*, 2012), 主要通过腐殖质、浮游植物和细菌的沉淀进行累积, 形成最初的磷储蓄库, 参与到磷的循环过程中. 随着研究的深入, 人们发现在磷的内源负荷中, 生物磷的矿化和对正磷酸盐的释放将会影响水体的整体生产力 (Ahlgren *et al.*, 2006). 近几年, 国内学者利用核磁共振技术开展了有关有机磷形态的研究, 但对于生物磷的研究较少, 且由于分析技术不够成熟, 对于生物磷的形态特征和转化过程认识也不够深入.

目前, 运用核磁共振技术分析湖库磷形态特征的研究较多, 但运用³¹P核磁共振分析人工河流中生物磷形态特征和循环转化过程的研究较少. 因此, 本研究以滏阳新河沉积物为研究对象, 运用液相³¹P-NMR 技术分析生物磷化合物的形态和变化特征, 以期深入认识磷在人工河流系统中的传递和转化过程, 并为深入认识磷的生物地球化学循环过程提供支持.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 样点布置

海河流域位于我国华北地区, 流域面积 31.8 × 10⁴ km², 其中, 山丘和高原面积 18.9 × 10⁴ km², 占 60%; 平原面积 12.9 × 10⁴ km², 占 40%. 1998—2010 年, 流域年均地表水资源量为 118 × 10⁸ m³, 水资源严重匮乏, 面临较大的富营养化问题. 海河流域囊括了北京、天津、河北、山西等 8 个省、自治区、直辖市的全部或部分地区, 总人口数约 1.5 亿, 经济社会发展迅速、人口密度较高是海河流域的鲜明特征. 滏阳新河

是海河流域典型的人工河流,主河道长 33 km,宽 1600~1700 m,横跨衡水市和邢台市。为了提高滏阳新河泄洪能力,海河流域在 1967—1968 年修建完成滏阳新河,主要接纳来自北澧河、洺河和滏阳河的洪水。随着经济和人口的高速增长,滏阳新河逐渐变成纳污河流。污染物的大量排放导致滏阳新河水体磷含量急剧增加,复合污染较严重(表 1)。水体中 TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均浓度分别超过地表水环境质量标准(GB3838—2002) V 类限值($2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 17.9 倍和 12.4 倍,DO 平均浓度低于地表水 V 类限值($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),低氧现象严重,TP 平均浓度超过地表水 V 类限值($0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 7.5 倍。

表 1 文献资料中的常规水质指标数据

Table 1 Data concerning conventional water quality indicators in

河段	literature				文献来源
	TN	$\text{NH}_3\text{-N}$	DO	TP	
滏阳新河	35.79	24.89	—	—	赵钰等 2014
滏阳新河	—	—	0~1	—	王超等 2012
滏阳新河	—	—	—	3	本研究
地表水 V 类限值	2	2	2	0.4	

本研究中,沿滏阳新河流向依次布设 5 个采样点,研究河段设有 4 座闸坝,以河段上游艾辛庄闸坝(闸坝 a)规模最大。样点与闸坝间隔布设,相对位置如图 1 所示。样点 1 布设在艾辛庄闸坝上游,距艾辛庄闸坝约 200 m,样点 2 布设在滏阳新河衡水段上游、c 闸坝上游,距 c 闸坝约 10 km,样点 3 布设在滏阳新河衡水段下游、d 闸坝上游,距 d 闸坝约 2 km,样点 4、5 分别布设在滏阳新河衡水段下游(图 1)。

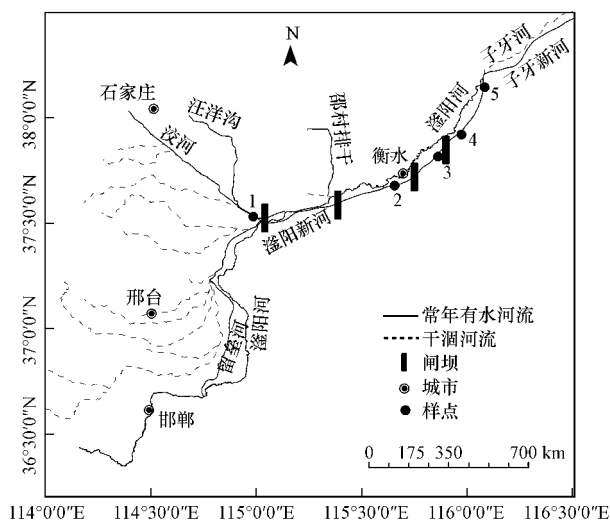


图 1 滏阳新河采样点示意图

Fig.1 Location of sampling sites in Fuyangxin River

2.2 样品采集和分析

于 2012 年 7 月进行样品采集,利用自重力沉积物采集器(奥地利 UWITEC)采集沉积物表层约 5 cm 的样品,为了取得具有代表性的样品,根据样点实际情况,每个样点平行采集 3 个沉积物样品,且平行样点之间距离不少于 500 m。同一样点的平行样品合并混匀,所有样品立即在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻保存。水样在表层采集。

沉积物中的总磷(TP)和无机磷(IP)测定:称取沉积物样品两份,每份 0.5 g,一份于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灰化 2 h,然后用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 提取 16 h,另一份直接用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 提取 16 h,分别对其中的 TP 和 IP 进行提取和分析。沉积物中 OP 含量由 TP 和 IP 的差值得到(Aspila *et al.*, 1976)。沉积物 pH 测定:去 CO_2 水与过 20 目筛沉积物以 2.5 mL/1 mg 的水土比混合后,利用 pH 计测定。沉积物有机质(OM)含量测定:将去除水分的沉积物样品置于马弗炉中 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 4 h,通过灼烧前后的质量差值得到(Jensen *et al.*, 1992)。上覆水中的 TP 采用《水与废水监测分析方法(第四版)》钼锑抗分光光度法测定,具体操作为:5%的过硫酸钾溶液消解,10%的抗坏血酸与钼酸盐溶液显色,700 nm 波长处比色。

2.3 沉积物 OP 提取与液相 ^{31}P -NMR 分析

本研究中选择沉积物与提取液的比例为 1 g/10 mL,提取时间为 16 h,提取剂选择 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 的混合溶液。具体操作步骤为:称取 3 g 沉积物放入离心管中,加入 30 mL $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 的混合溶液,在室温下提取 16 h(Turner *et al.*, 2003b);冷冻离心 40 min,取适量提取液稀释来分析 IP 和 TP,分析方法采用钼锑抗分光光度法。提取液中的 OP 由 TP 与 IP 的差值得出(Aspila *et al.*, 1976)。剩余上清液用冷冻干燥机冷干至粉末状,用于 ^{31}P -NMR 分析。研究表明,冻干的提取液不会改变磷的组成(Hupfer *et al.*, 1995; Hupfer *et al.*, 2004)。

称取提取所得的干燥粉末 300 mg,溶于 0.6 mL D_2O 和 0.1 mL $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的混合溶液中,于室温超声 30 min,超声完毕后静止平衡 5 min。向平衡溶液中加入 2%的碳酸氢钠-连二亚硫酸钠缓冲溶液以减少 Fe 和 Mn 等顺磁性离子的干扰。混合溶液在转速为 $14000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的高速离心机中离心 15 min,将离心获得的上清液转移至 5 mm 的核磁共振管中上机检测,获得图谱。核磁共振仪选用瑞士

BRUKER 公司的 BRUKERAV400 运行条件为: 温度 20 °C, ³¹P 共振频率 129.53 MHz, ³¹P 谱的脉冲为 12.00 usec, 脉冲功率 3.00 dB, 循环延迟 3.6 s, 扫描 20000 次左右 (白秀玲等, 2011). 对图谱进行解析, 所有³¹P化学位移均参照 85%的 H₃PO₄ (δ=0 ppm), 根据参考文献 (Turner *et al.*, 2003a; Cade-Menun *et al.*, 2005) 中主要磷形态峰值的位移确定其组成, 分别为正磷酸盐 (Ortho-P, δ=6~7 ppm)、焦磷酸盐 (Pyro-P, δ=-3.5~-4.5 ppm)、磷酸单酯 (Mono-P, δ=4~6 ppm)、磷酸盐 (Phon-P, δ=12~23 ppm)、磷脂 (Lipids-P, δ=1~3 ppm) 和 DNA 磷 (DNA-P, δ=0~-1 ppm). 最后对沉积物有机磷不同组分图谱进行积分, 根据不同组分所占比例及 NaOH-TP 含量, 计算沉积物中不同组分有机磷的含量.

3 结果 (Results)

3.1 沉积物及上覆水理化特征

濠阳新河沉积物及上覆水理化特征见表 2. 对于这 5 个样点的沉积物来说, TP 含量为 852.38 ~ 6804.10 mg·kg⁻¹, 变化幅度较大, 最高值出现在艾辛庄大坝附近的样点 1, 接近 7000 mg·kg⁻¹. 濠阳新河沉积物中 TP 含量的平均值为 2160.29 mg·kg⁻¹, 其中 IP 占主要部分; OP 含量为 132.93 ~ 2909.98 mg·kg⁻¹, 占 TP 的比例为 15.6%~42.8%. 上覆水 pH 为 7.08~7.96, 平均值为 7.47. 有机质 (OM) 含量随着沉积物 TP 含量的变化而变化, 为 3.98%~16.75%, 平均值为 7.38%. 上覆水中 TP 和 SRP (活性磷) 浓度变化较大, 分别为 2.23~3.48 mg·L⁻¹ 与 1.52~3.58 mg·L⁻¹.

表 2 沉积物及表层水基本理化性质

Table 2 Physical chemical properties of sediments in and concentration of total P in the water column

样点	沉积物			上覆水			
	OM	TP / (mg·kg ⁻¹)	OP ^a / (mg·kg ⁻¹)	IP ^b / (mg·kg ⁻¹)	TP / (mg·L ⁻¹)	SRP / (mg·L ⁻¹)	pH
1	16.75%	6804.10	2909.98 (42.8%)	3894.12 (57.2%)	2.23±0.71	1.52±0.11	7.12
2	6.48%	1022.58	204.84 (20.0%)	817.74 (80.0%)	3.48±0.43	3.58±0.65	7.71
3	5.42%	1269.11	245.32 (19.3%)	1023.79 (80.7%)	3.31±0.27	2.73±0.24	7.08
4	3.98%	852.38	168.88 (19.8%)	683.5 (80.2%)	2.97±0.20	2.55±0.21	7.96
5	4.26%	853.29	132.93 (15.6%)	720.36 (84.4%)	3.00±0.10	2.62±0.12	7.48

注: a. 括号中数据为沉积物中有机磷占总磷的百分比; b. 括号中数据为沉积物中无机磷占总磷的百分比.

3.2 ³¹P-NMR 分析

濠阳新河沉积物的核磁共振图谱如图 2 所示. 利用³¹P-NMR 技术在 NaOH-EDTA 提取液中共检测到

6 类磷化合物, 分别为磷酸盐 (Phon-P, δ=12~23 ppm)、正磷酸盐 (Ortho-P, δ=6~7 ppm)、磷酸单酯 (Mono-P, δ=4~6 ppm)、磷脂 (Lipids-P, δ=1~3 ppm)、

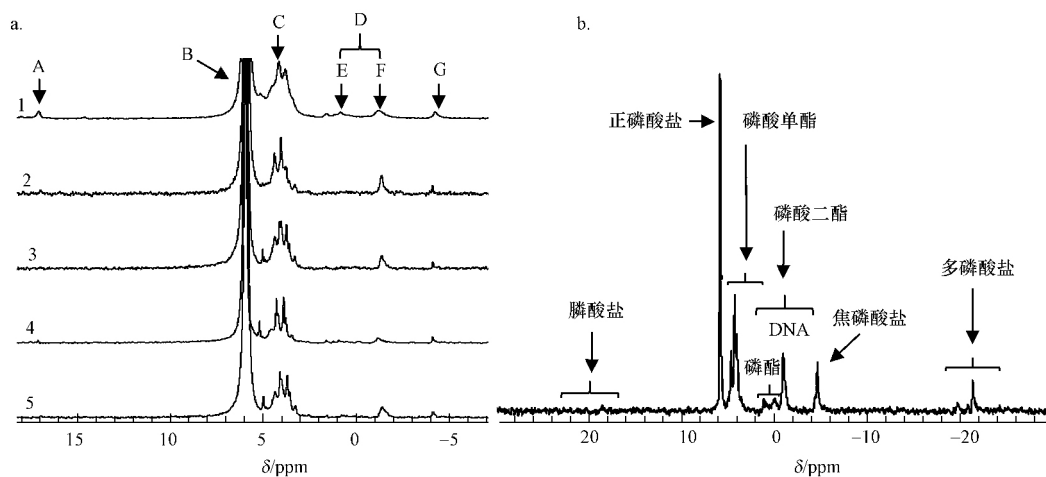


图 2 濠阳新河沉积物 NaOH-EDTA 提取物核磁共振图谱 (a) 和标准图谱 (b) (A. 磷酸盐, B. 正磷酸盐, C. 磷酸单酯, D. 磷酸二酯, E. 磷脂, F. DNA 磷, G. 焦磷酸盐) (修改自 Cade-Menun, 2005)

Fig. 2 ³¹P-NMR spectra of NaOH-EDTA extracts (a) and NaOH-TP extracts in P fraction (b) of the sediments in Fuyangxin River (A. Phon-P, B. Ortho-P, C. Mono-P, D. Diesters-P, E. Lipids-P, F. DNA-P, G. Pyro-P)

DNA 磷 (DNA-P $\delta=0$ ppm) 及焦磷酸盐 (Pyro-P $\delta=-3.5\sim-4.5$ ppm) (Turner *et al.*, 2003; Cade-Menun, 2005; Cade-Menun *et al.*, 2006). 样点 2 和 4 未检测到磷酸盐, 样点 4 和 5 未检测到磷酸酯。

濠阳新河沉积物中磷化合物的含量和相对分布如表 3 所示. NaOH-EDTA 提取液中 OP 含量为 85.59 ~ 1671.42 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 回收率为 56.15% ~ 74.69%. 正磷酸盐 (Ortho-P) 是 NaOH-EDTA 提取液的主要组成部分, 含量为 303.50 ~ 2820.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占比为 63.30% ~ 89.37%. 焦磷酸盐 (Pyro-P) 含量远

低于正磷酸盐, 含量为 0.81 ~ 38.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占比为 0.22% ~ 0.86%. 磷酸单酯 (Mono-P) 也是 NaOH-EDTA 提取液的主要组成部分, 含量为 33.71 ~ 1318.04 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占 NaOH-EDTA 提取液中 TP 的百分比为 8.96% ~ 29.58%. DNA-P 含量为 5.03 ~ 90.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占 NaOH-EDTA 提取液中 TP 的百分比为 0.75% ~ 2.03%. 磷酸酯 (Lipids-P) 和磷酸盐 (Phon-P) 含量分别为 n.d. ~ 118.70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 n.d. ~ 69.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占 NaOH-EDTA 提取液中 TP 的百分比分别为 0.28% ~ 2.66% 和 0.11% ~ 1.57%.

表 3 液相 ^{31}P NMR 检测的 NaOH-EDTA 提取液中磷化合物的含量

样点	TP	OP ^a	无机磷 ^b		有机磷 ^b			
			Ortho-P	Pyro-P	Mono-P	Lipids-P	DNA-P	Phon-P
1	4455.77	1671.42 (57.42%)	2820.70 (63.30%)	38.16 (0.86%)	1318.04 (29.58%)	118.70 (2.66%)	90.37 (2.03%)	69.80 (1.57%)
2	469.88	115.01 (56.11%)	376.21 (80.06%)	2.08 (0.44%)	80.22 (17.07%)	3.08 (0.65%)	8.30 (1.77%)	n.d.
3	898.51	183.22 (74.73%)	760.00 (84.58%)	2.76 (0.30%)	124.60 (13.87%)	2.55 (0.28%)	6.78 (0.75%)	1.80 (0.20%)
4	367.57	105.65 (62.60%)	303.50 (82.56%)	1.01 (0.27%)	58.04 (15.79%)	n.d.	5.03 (1.37%)	n.d.
5	376.27	85.59 (64.41%)	336.26 (89.37%)	0.81 (0.22%)	33.71 (8.96%)	n.d.	5.09 (1.35%)	0.40 (0.11%)

注: n.d. 表示未检测到; a. 括号中数据为 NaOH-EDTA 提取液中 OP 占沉积物中总 OP 的百分比; b. 括号中数据为 NaOH-EDTA 提取液中磷组分占提取液中 TP 的百分比。

4 讨论 (Discussion)

4.1 人工河流沉积物磷污染

濠阳新河磷污染比较严重, 上覆水中 TP 和 SRP 的平均浓度分别为 3.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别超过我国地表水环境质量标准 (GB3838-2002) V 类水标准 (0.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 7.5 倍和 6.5 倍. 濠阳新河沉积物累积了大量的磷, 样点 1 中的含量高达 6804.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量也达到 2160.29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 远高于全国土壤磷平均含量 (500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 也高于该区域背景值 (545 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 张文强等, 2016). 沉积物中磷的含量高于土壤、湖泊沉积物和海洋沉积物 (表 4). 上覆水和沉积物中磷含量差异较大, 根据实验结果可知, 在濠阳新河沉积物中, 磷酸二酯和焦磷酸盐的含量较低, 平均占比分别为 0.72% 和 0.42%; 另一方面, 磷酸二酯和焦磷酸盐是不稳定态磷, 被认为是河流沉积物中磷的主要来源, 矿化速度相对较快, 并释放磷酸盐至孔隙水, 最终进入上覆水, 导致上覆水和沉积物中磷含量差异巨大.

濠阳新河的补给水源以沿岸生活和生产废水

为主, 污废水携带磷进入水体. 濠阳新河两岸覆盖农田, 灌溉和雨水冲刷导致的地表径流磷含量较高; 水体上游工业废水的排放导致水体磷含量进一步升高. 丰水期, 水量较大, 流速较快, 磷不易沉积, 水质相对较好; 枯水期, 水量较少, 流速缓慢, 同时由于濠阳新河形态特点和闸坝的截留作用, 进一步加速了磷的沉积, 外源的持续输入导致水体磷含量相对较高, 水质较差. Pernet Coudrier 等 (2012) 研究发现, 北京及其周边地区每天向海河流域释放 4.4 t 磷, 外源输入量较大; 大气沉降也会携带磷进入水体, 成为水体中磷输入的又一重要来源, 对磷的生物地球化学循环过程产生重要影响 (Gross *et al.*, 2013). 因此可以推测, 海河流域水体磷含量高与华北地区雾霾关系密切; 当大量污染物输入河流生态系统, 水体溶解氧 (DO) 浓度降低 ($<63 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 导致磷从沉积物重新释放 (Sulugambari *et al.*, 2016). 濠阳新河复合污染严重, 高浓度氨氮、低 DO 增加了磷重新释放的风险; Sulugambari 等 (2016) 研究发现, 在冬天和春天, 电缆细菌使硫化亚铁重新溶解, 导致亚铁离子结合 P 形成 Fe-oxide-P, 沉积在

缺氧层; 在夏天, 当沉积物-水界面氧气耗尽, Fe-oxide-P 会释放磷酸盐到孔隙水和上覆水, 增加了磷的生物可利用性. 另一方面, 由于濠阳新河为人工河流, 河道蜿蜒度小, 河岸带单一, 闸坝众多, 流速缓慢, 进一步加剧了河流富营养化程度, 导致濠阳新河沉积物中磷的含量逐渐升高.

表 4 相关文献中通过³¹P-NMR 提取的 TP 数据

Table 4 Data concerning extracted TP by ³¹P-NMR spectroscopy in literature

样品	TP / (mg·kg ⁻¹)	文献
土壤(草地土壤, 新西兰)	116~2746	McDowell <i>et al.</i> 2005
湖泊沉积物(太湖, 中国)	510	白秀玲等 2011
海洋沉积物(Baltic Sea)	1371	Ahlgren <i>et al.</i> 2006
河流沉积物(九龙江北溪, 中国)	387~2092	鲁婷等 2013
人工河流沉积物(中国)	888~1984	Liu <i>et al.</i> 2009

Qu 等(2010) 研究显示, 在 1970—2000 年间, DIN 和 DIP 的主要来源分别为农业和城市污水, 预测在 2030—2050 年间, 这些污染源将占据主导地位. 近年来, 大量含磷化肥随地表径流入河, 城镇生活污水大量排放, 导致河流水体磷素急剧增加. 研究显示(李惠敏等 2000), 1980—2007 年, 工业与城镇污水产生量由 31.4×10^8 t 增加到 47.5×10^8 t. 将来如果不进行控制, 磷污染会越来越严重.

4.2 生物磷在人工河流系统中的变化

关于濠阳新河沉积物的试验数据显示(表 5), 从样点 1 到样点 5, TP 和生物磷含量呈逐渐递减趋势, 其中样点 1~2 降幅明显, 降幅分别为 84.97% 和 93.15%. 在关于子牙河的研究中, 沿河流流向, TP 降幅为 87.05% (张文强等 2016); 样点 2~5, TP 和生物磷降幅较小, TP 降幅分别为 -24.11%、32.84% 和 -0.11%, 生物磷降幅分别为 -58.83%、42.65% 和 18.99%, 生物磷降幅高于 TP. 沿艾辛庄大坝水流方向, TP 和生物磷在样点 1 和样点 2 含量差异明显, 分析样点图可知, 由于规模相对较大的艾辛庄闸坝的修建, 导致河流流量间歇性波动, 使人工河流具有和自然河流相似的磷沉积量, 对磷截留量影响较大; TP 和生物磷在样点 2~5 含量差异较小, 分析样点图可知, 样点 2~5 之间建有 3 座小型闸坝, 可以推测小型闸坝对磷的沉积作用较小; 另一方面, 人工河流河道蜿蜒度小, 河岸带单一, 坡降小, 物理连续性差, 对磷的沉降作用较小. 样点 1~5, TP 含量为 853.29~6804.1 mg·kg⁻¹, 其中,

样点 1 的 TP 含量最高, 接近 7000 mg·kg⁻¹; 生物磷含量为 86.40~1709.58 mg·kg⁻¹, 占 TP 的比例为 10.13%~25.13%, 其中, 样点 1 的生物磷含量最高, 接近 2000 mg·kg⁻¹.

表 5 沿坝方向沉积物中 TP 和生物磷含量变化

Table 5 The concentrations of TP and biogenic-P as the distance from Aixinzhuang dam

样点	TP / (mg·kg ⁻¹)	变化速率 CR	生物磷 / (mg·kg ⁻¹)	变化速率 CR
1	6804.10		1709.58	
2	1022.58	84.97%	117.09	93.15%
3	1269.11	-24.11%	185.98	-58.83%
4	852.38	32.84%	106.66	42.65%
5	853.29	-0.11%	86.40	18.99%

自 20 世纪 60 年代起, 为灌溉和防洪, 人们在海河流域修建了许多人工河流, 濠阳新河是海河流域大量人工河流的缩影(张文强等 2016). 为了调控水量, 在人工河流系统修建了许多闸坝, 闸坝极大改变了河流在生态系统中的作用. 艾辛庄闸坝规模较大, 相对于其它 3 座小型闸坝, 调蓄作用明显, 截留约 85% 的 TP, 在一定程度上破坏了河流的连续统, 阻断了河流作为物质传输和能量流动的廊道. 例如, 在卡里巴湖修建的卡里巴大坝截留了约 87% 的 TP; 迪芬贝克湖截留了流入南萨斯喀彻温河约 94% 的 TP (Maavara *et al.*, 2015). Maavara 等(2015) 通过理论模型预测, 在 2000 年, 闸坝截留的 TP 为 $42 \text{ Gmol} \cdot \text{a}^{-1}$, 相当于全世界河流 TP 负荷的 12%, 同时相当于 1970 年闸坝 TP 截留量的 2 倍. 因此, 建有大闸坝的自然河流在一定程度上具有了人工河流的特点, 人为改造和人为干预较严重的自然河流会阻断物质和能量在河段上下游的传输, 均可认为是人工河流. 另一方面, 闸坝的运行引起河流流量的间歇性波动 (Perner Coudrier *et al.*, 2012). 河流流量的间歇性波动使部分河段干涸, 导致沉积物在坝前或坝后累积, 可以想象, 一旦截留量超过河段的累积容量, 在水量较大时, 水流对坝前沉积物脉冲式的冲刷将增加河段下游水污染事件爆发的风险. Zhang 等(2016) 研究发现, 一旦科纳温戈水库达到沉积物储存容量, 流经科纳温戈闸坝至下游的 TP 负荷将增加 70%, 水污染事件爆发风险较高.

从核磁共振检测结果看, 濠阳新河沉积物生物磷主要包括磷酸盐、磷酸单酯、磷酸酯、DNA 磷和焦磷酸盐. 生物磷含量为 86.40~1709.58 mg·kg⁻¹, 占

比为 10.13%~25.13%。在 NaOH-EDTA 提取液中未检测到聚磷酸盐。聚磷酸盐是沉积物中不稳定态磷,矿化相对较快(Hupfer *et al.*, 2004; Reitzel *et al.*, 2006)。焦磷酸盐来源于酯类或者在碱性提取过程中水解的聚磷酸盐(Hupfer *et al.*, 1995)。聚磷酸盐和焦磷酸盐被认为是磷化合物中最不稳定的磷,在磷循环过程中起重要作用(Ahlgren *et al.*, 2005)。磷酸单酯是 NaOH-EDTA 提取液中生物质磷的主要组成部分,来自于粪便、植物、浮游动物和藻类的肌醇磷酸酯是磷酸单酯的主要组成部分,它们被认为无生物可利用性(Turner *et al.*, 2002; 2006)。但一些研究显示,在厌氧条件下,肌醇磷酸酯可能会释放磷酸盐(Livingstone *et al.*, 1982; Golterman *et al.*, 1998)。表层水中 DO 的浓度为 $0.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉积物-水界面处于缺氧状态,在缺氧状态下,磷酸单酯将会被矿化。磷酸二酯是沉积物中的不稳定态 P,半衰期为 21 年,主要包括 DNA 磷、磷酯和磷壁酸盐(Turner *et al.*, 2003b; Ahlgren *et al.*, 2005; Cade-Menun, 2005)。磷酸二酯和焦磷酸盐可能是河流沉积物中磷的主要来源。

5 结论(Conclusions)

1) 滏阳新河上覆水中 TP 和 SRP 的平均浓度分别超过我国地表水环境质量标准 GB3838—2002 V 类水标准($0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 7.5 倍和 6.5 倍。沉积物中 TP 平均含量高达 $2160.29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于该区域背景值($545 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。表明由于沿河污染物的大量输入及多闸坝的截留作用,导致磷在沉积物中大量累积,增加了滏阳新河富营养化的风险。

2) 利用液相 ^{31}P 核磁共振技术,在滏阳新河沉积物中共检测到 6 种磷化合物,分别为:正磷酸盐(Ortho-P)、磷酸单酯(Mono-P)、磷酯(Lipids-P)、DNA 磷(DNA-P)、焦磷酸盐(Pyro-P)、磷酸盐(Phon-P)。其中,磷酸单酯为有机磷的主要组成部分。

3) 滏阳新河沉积物中生物质磷包括磷酸盐(Phon-P, 0.11%~1.57%)、磷酸单酯(Mono-P, 8.96%~29.58%)、磷酯(Lipids-P, 0.28%~2.66%)、DNA 磷(DNA-P, 0.75%~2.03%)和焦磷酸盐(Pyro-P, 0.22%~0.86%)。其中,磷酸单酯是生物质磷的主要组成部分。

4) 在人工河流系统中,闸坝附近 TP、生物质磷的含量和变化率最高,分别为 $6804.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、

$1709.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 84.97%、93.15%。生物质磷变化率高于 TP。艾辛庄闸坝对滏阳新河磷传输影响较大,人工河流形态对磷传输影响较小。

6 建议与展望(Suggestions and prospecton)

本研究利用 ^{31}P 核磁共振技术为海河流域多闸坝人工河流的水流量调度与水生态构建提供了数据支持与理论参考。①大型闸坝对人工河流物质与能量传输过程影响较大,应适当加强大型闸坝对水流量的调控和管理;②河流流量较大时,水流的不断冲刷具有将闸坝上游污染物释放到下游的风险,应加强闸坝下游水污染突发事件的预警与监测。

本文研究重点为海河流域典型人工河流滏阳新河,研究结果显示,闸坝与河流形态、岸边带对河流物质传输影响较大。我国河流复合污染比较严重,同时河流闸坝众多,河流形态多样,人为干预的河流中磷的分布及传输过程有待进一步研究,基于以上分析,将来可以扩大河流的研究范围,以得到人为干预河流中磷的分布及传输过程。

参考文献(References):

- Ahlgren J, Tranvik L, Gogoll A, *et al.* 2005. Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by ^{31}P -NMR [J]. *Environmental Science & Technology*, 39: 867-872
- Ahlgren J, Reitzel K, Tranvik L, *et al.* 2006. Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: A ^{31}P nuclear magnetic resonance study [J]. *Limnology and Oceanography*, 51(5): 2341-2348
- Aspila K I, Agemian H, Chau A S Y. 1976. A Semi-automated method for the determination of inorganic organic and total phosphate in sediments [J]. *Analyst*, 101: 187-197
- 白秀玲, 周云凯, 李斌, 等. 2011. 利用 ^{31}P 核磁共振技术优化太湖沉积物有机磷的化学提取方法 [J]. *环境科学学报*, 31(5): 996-1003
- Cade-Menun B J. 2005. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Talanta*, 66: 359-371
- Cade-Menun B J, Navaratnam J A, Walbridge M R. 2006. Characterizing dissolved and particulate phosphorus in water with ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 40: 7874-7880
- Cade-Menun B J, Benitez Nelson C R, Pellechia P, *et al.* 2005. Refining ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy for marine particulate samples: Storage conditions and extraction recovery [J]. *Marine Chemistry*, 97: 293-306
- Carpenter S R. 2008. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication [J]. *Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America*, 105(12): 11039-11040
- Cardoza L A, Korir A K, Otto W H, *et al.* 2004. Applications of NMR

- spectroscopy in environmental science [J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 45: 209-238
- Deborde J, Anschutz P, Chaillou G, et al. 2007. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: Example of the Gironde estuary (France) [J]. *Limnology and Oceanography* 52(2): 862-872
- Golterman H, Paing J, Serrano L, et al. 1998. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments [J]. *Hydrobiologia* 364: 99-104
- Gross A, Nishri A, Angert A. 2013. Use of phosphate oxygen isotopes for identifying atmospheric sources: A case study at lake Kinneret [J]. *Environmental Science & Technology* 47(6): 2721-2727
- Hupfer M, Gächter R, Ruegger H. 1995. Polyphosphate in lake sediments: ³¹P NMR spectroscopy as a tool for its identification [J]. *Limnology and Oceanography* 40: 610-617
- Hupfer M, Rube B, Schmieder P. 2004. Origin and diagenesis of polyphosphate in lake sediments: A ³¹P-NMR study [J]. *Limnology and Oceanography* 49(1): 1-10
- Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, et al. 1992. Iron: phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia* 235/236: 731-743
- 鲁婷, 陈能汪, 陈朱虹, 等. 2013. 九龙江河流-库区系统沉积物磷特征及其生态学意义 [J]. *环境科学学报* 31(5): 996-1003
- 李惠敏, 霍家明, 于卉. 2000. 海河流域水污染现状与水资源质量状况综合评价 [J]. *水资源保护* (4): 12-14
- Livingstone D, Khoja T M, Whitton B A. 1982. Laboratory studies on phosphorus sources for an upper Teesdale Calothrix [J]. *British Phycological Journal* 17: 235
- McDowall R W, Condon L M, Stewart I, et al. 2005. Chemical nature and diversity of phosphorus in new zealand pasture soils using ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy and sequential fractionation [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 72(3): 241-254
- Matzinger A, Schmid M, Veljanoska S, et al. 2007. Eutrophication of ancient Lake Ohrid: Global warming amplifies detrimental effects of increased nutrient inputs [J]. *Limnology and Oceanography* 52(1): 338-353
- Maavara T, Parsons C T, Ridenour C, et al. 2015. Global phosphorus retention by river damming [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112(51): 15603-15608
- Pernet Coudrier B, Qi W X, Liu H J, et al. 2012. Sources and pathways of nutrients in the semi-arid region of Beijing-Tianjin, China [J]. *Environmental Science & Technology* 46: 5294-5301
- Qu H J, Kroeze C. 2010. Past and future trends in nutrients export by rivers to the coastal waters of China [J]. *Science of the total Environment*, 408: 2075-2086
- Reitzel K, Ahlgren J, Gogoll A, et al. 2006. Characterization of phosphorus in sequential extracts from lake sediments using ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences* 63: 1686-1699
- Reitzel K, Ahlgren J, Gogoll A, et al. 2006. Effects of aluminum treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: a ³¹P NMR study [J]. *Water Research* 40: 647-654
- Rusu V, Postolachi L, Povar I, et al. 2012. Dynamics of phosphorus forms in the bottom sediments and their interstitial water for the Prut River (Moldova) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(8): 3126-3131
- Simpson A J, Simpson M J, Soong R. 2012. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and its key role in environmental research [J]. *Environmental Science & Technology* 46(21): 11488-11496
- Shinohara R, Imai A, Kawasaki N, et al. 2012. Biogenic phosphorus compounds in sediment and suspended particles in a shallow eutrophic lake: a ³¹P nuclear magnetic resonance (³¹P-NMR) study [J]. *Environmental Science & Technology* DOI: 10.1021
- Sulugambari F, Seitaj D, Meysman F J R, et al. 2016. Cable bacteria control iron-phosphorus dynamics in sediments of a coastal hypoxic basin [J]. *Environmental Science & Technology* 50(3): 1227-1233
- Turner B L, Papházy M J, Haygarth P M, et al. 2002. Inositol phosphates in the environment [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 357(1420): 449-469
- Turner B L, Mahieu N, Condon L M. 2003a. The phosphorus composition of temperate pasture soils determined by NaOH-EDTA extraction and solution ³¹P-NMR spectroscopy [J]. *Organic Geochemistry*, 34: 1199-1210
- Turner B L, Mahieu N, Condon L M. 2003b. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts [J]. *Soil Science Society of America Journal* 67: 497-510
- Turner B L, Richardson A E, Mullaney E J, et al. 2006. Inositol Phosphates: Linking Agriculture and the Environment [M]. Oxfordshire: CABI Publishing
- 王超, 单保庆. 2012. 子牙河水系水和沉积物好氧氨氧化微生物分布特征 [J]. *环境科学学报* 32(12): 2943-2950
- 张文强, 李洁, 金鑫, 等. 2016. 基于³¹P-NMR与SMT方法的海河流域典型河流沉积物中磷形态特征研究 [J]. *环境科学学报* 36(6): 1891-1900
- 张文强, 单保庆. 2013. 基于液相³¹P核磁共振(NMR)技术的巢湖沉积物中有机磷形态研究 [J]. *环境科学学报* 33(7): 1967-1973
- 赵钰, 单保庆, 张文强, 等. 2014. 子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征 [J]. *环境科学学报* 35(1): 143-149
- Zhang Q, Hirsch R M, Ball W P. 2016. Long-term changes in sediment and nutrient delivery from Conowingo Dam to Chesapeake Bay: Effects of reservoir sedimentation. [J]. *Environmental Science & Technology* 50(4): 1877-1886