

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2019.0067

孙文,王理明,刘吉宝,等.2019.北运河沙河水库沉积物营养盐分布特征及其溯源分析[J].环境科学学报,39(5):1581-1589

Sun W, Wang L M, Liu J B, et al. 2019. Nutrients distribution and its sources analysis of sediments in Shahe reservoir of Northern Canal [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 39(5): 1581-1589

北运河沙河水库沉积物营养盐分布特征及其溯源分析

孙文^{1,2}, 王理明¹, 刘吉宝², 张俊亚², 郁达伟², 佃柳^{2,3}, 卢铁东^{2,4}, 张爽¹, 魏源送^{2,5,6,*}

1. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710048
2. 中国科学院生态环境研究中心 水污染控制实验室, 北京 100085
3. 中国人民大学, 北京 100872
4. 广西大学, 南宁 530004
5. 中国科学院生态环境研究中心 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085
6. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 通过采集沙河水库表层(0~20 cm)沉积物样品,分析了沉积物中氮、磷、有机质的分布特征,并结合排污口附近和水库典型区域沉积物中有机质(Organic Matter, OM)和溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)的荧光光谱特征、分子量分布特征(Molecular Weight Distribution, MWD),研究了点源污染对沙河水库沉积物营养盐分布的潜在影响。结果表明,表层沉积物间隙水中氨氮(NH₄⁺-N)、磷酸盐(PO₄³⁻-P)平均浓度及沉积物中总氮(TN)、总磷(TP)的平均含量依次为(52.13±40.32)、(1.75±1.88) mg·L⁻¹与(2853.81±1501.93)、(1496.00±454.06) mg·kg⁻¹。库区沉积物中TN、TP含量由库上游((1898.00±1047.54)、(1264.00±104.61) mg·kg⁻¹)经库心区((2996.67±1405.13)、(1340.00±332.47) mg·kg⁻¹)至库下游((4500.00±920.00)、(1750.00±10.00) mg·kg⁻¹)依次增高。沉积物C/N比分析表明,点源污染区与库区沉积物中有机质来源于陆源与自生生物源的混合源。而三维荧光光谱和分子量分布的分析表明,点源污染区与库区沉积物中DOM的组成特性具有一致性,且主要来源于自生生物源。Pearson相关性分析表明,沉积物中营养盐(TN、TP)与有机质具有显著相关关系($p < 0.01$)。这些结果清楚地表明,点源污染区沉积物中高的营养盐、有机质含量是库区污染物累积的潜在重要来源。

关键词: 点源污染; 沉积物; 营养盐; 空间分布; 溯源

文章编号: 0253-2468(2019)05-1581-09 中图分类号: X524 文献标识码: A

Nutrients distribution and its sources analysis of sediments in Shahe reservoir of Northern Canal

SUN Wen^{1,2}, WANG Liming¹, LIU Jibao², ZHANG Junya², YU Dawei², DIAN Liu^{2,3}, LU Tiedong^{2,4}, ZHANG Shuang¹, WEI Yuansong^{2,5,6,*}

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048
2. Department of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing 100085
3. Renmin University of China, Beijing 100872
4. Guangxi University, Nanning 530004
5. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing 100085
6. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract: This study carried out investigating distribution of nutrients and organic matters, as well as the source analysis in the surface sediments (0~20 cm) of Shahe reservoir. Through characterizing 3D-EEM and molecular weight of organic matter (OM) and dissolved organic matter (DOM) in the sediment, the potential effect of point source pollution on the nutrients distribution was discussed in this study. Results showed that the average concentrations of ammonia (NH₄⁺-N) and orthophosphate (PO₄³⁻-P) in the interstitial water were (52.13±40.32), (1.75±1.88) mg·L⁻¹, and those of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in the surface sediment were (2853.81±1501.93), (1496.00±454.06) mg·kg⁻¹, respectively. The concentrations of TN and TP in the sediment increased in the order of the upstream ((1898.00±1047.54), (1264.00±104.61) mg·kg⁻¹), the reservoir center ((2996.67±1405.13), (1340.00±332.47) mg·kg⁻¹) and the downstream ((4500.00±920.00), (1750.00±10.00) mg·kg⁻¹). The C/N ratio of the sediment indicated that the organic matter in the sediments of the point source pollution area and reservoir is derived from the complex sources of terrestrial plants and aquatic organisms. And the results of 3D-EEM and molecular weight distribution showed that the characteristics of DOM in sediments

收稿日期: 2018-12-04 修回日期: 2019-02-03 录用日期: 2019-02-03

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2017ZX07102-002)

作者简介: 孙文(1994—),男, E-mail: imsunwen@gmail.com; * 责任作者, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

in both the point source pollution area and the reservoir area were similar, which mainly derived from the aquatic organisms. Results of the Pearson analysis showed that the distribution of nutrients (TN, TP) in sediments significantly correlated to organic matters ($p < 0.01$). Therefore, based on these above mentioned results, point source pollution is an important potential contamination source for the accumulation of nutrients and organic matters in Shahe reservoir.

Keywords: point source pollution; sediment; nutrients; spatial distribution; contamination source

1 引言(Introduction)

湖泊、水库等封闭型水体的富营养化是全球性的水环境污染问题。据统计(Trivedi *et al.*, 1992), 全球约有 75% 以上的封闭型水体存在富营养化问题。自 2010 年以来(赵永宏等, 2012), 我国 131 个主要湖泊中, 已达富营养程度的湖泊有 67 个, 占 51.2%。在 39 个代表性水库中, 达富营养程度的有 12 座, 占 30%。沉积物作为湖泊、水库潜在的污染“源”, 其在水体富营养化的影响不容忽视。氮、磷、有机质等随颗粒物在沉积物中沉积(刘杰等, 2012), 而当有水动力扰动、温度波动及溶解氧等环境因素变化时, 氮、磷便容易重新释放进入水体(Portielje *et al.*, 1999), 成为水体富营养化的重要驱动因素。

近年来, 北运河水质污染状况严重, 各段水质多属 V 类和劣 V 类(单保庆等, 2012)。陈永娟等(2015)研究表明, 北运河北京段上游区域为重污染区, 其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 和 TP 的输入量分别占总污染负荷的 27.32%、30.22% 和 31.00%。由点源污染排放到受纳水体的污染物(包括雨水径流、生活污水、管道沉积物)会破坏生态环境(Goulding *et al.*, 2012), 导致水体富营养化(赵庆豪, 2013)。同时, 湖库沉积物污染的来源往往与点源污染排放有直接关系。陈志刚等(2013)进行了重金属相关溯源分析, 发现人为排放是底泥污染的重要污染源; 杨丽原等(2007)以有机质和总磷为溯源对象, 发现城市生活污水、工农业废水为南四湖沉积物污染的主要来源。郁达伟等(2012)研究发现, 北运河温榆河段污径比的逐年增大导致点源污染已成为目前最主要的污染来源。但有关北运河沉积物中营养盐的污染情况, 特别是其来源分析, 仍然认识不足。

沉积物中有机质随陆源、微生物源等来源不同而存在差异, 如 C/N 比值差异可以表示湖泊沉积物的生物地球化学作用差异, 亦可有效地指示有机质的来源(李青芹等, 2010)。近年来, 三维荧光光谱技术(Three-Dimensional Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectra, 3DEEM)较之同位素示踪等溯源方法具有样品用量少、灵敏度高、不破坏样品结构等优势(Osburn *et al.*, 2012; Sanchez *et al.*, 2014),

已被用于研究湖泊沉积物、水体等溶解性有机物(Dissolved Organic Matter, DOM)特性及来源分析(Zhang *et al.*, 2005)。因此, 本研究通过采样分析北运河沙河水库及其上游河道和周边排污口区域沉积物中营养盐的分布规律, 并结合排污口附近和水库典型区域沉积物中有机质(OM)和溶解性有机物(DOM)的荧光光谱特征、分子量分布特征与 C/N 比值, 明确沙河水库沉积物污染的分布特征及其源解析, 以为沙河水库生态修复提供理论支撑。

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 研究区域概况

沙河水库属北运河的源头区(图 1), 流域面积约 1125 km^2 , 其中, 山区面积约占 75%(张伟等, 2012)。北运河是北京市的主要排污河流, 1999—2005 年污水年均入库量约占来水总量的 55%

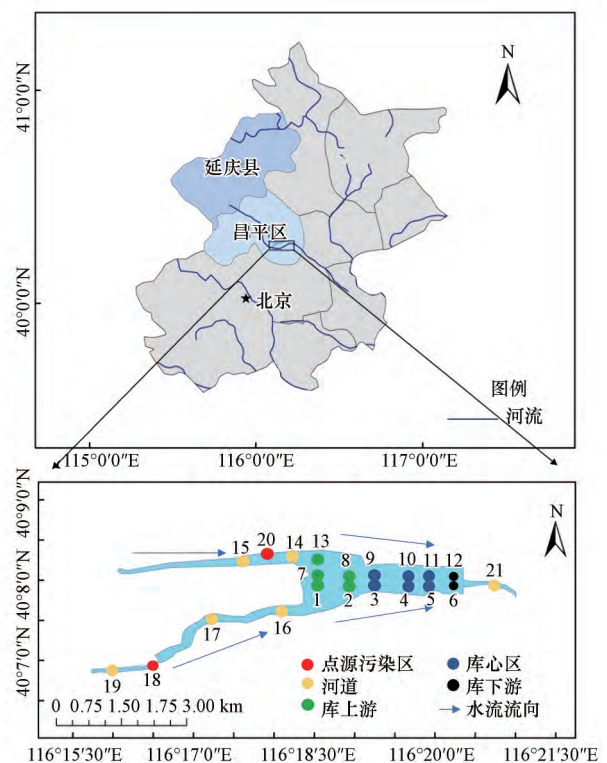


图 1 沙河水库沉积物与间隙水采样点布置与分区图

Fig.1 Arrangement and zoning map of sediment and interstitial water sampling points in Shahe reservoir

(原盛广等 2014). 3 条主要支流东沙河、北沙河、南沙河汇入沙河水库, 其中, 北沙河、东沙河、南沙河的流域面积分别为 597、265、263 km² (刘博等, 2011). 沙河水库是由沙河闸控制的河道式水库, 建于 1960 年, 水库总面积约为 1.8 km², 水位约为 36 m, 总库容为 2045 万 m³, 日均出库流量为 12.5 万 m³·d⁻¹, 水力停留时间达 69~110 d, 流动性差.

2.2 样品采集与处理

结合地形特点, 以沙河水库为研究区域设置沉积物采样点 21 个(图 1). 2017 年 11 月采用彼得森采泥器采集 0~20 cm 表层沉积物. 3[#]、14[#]、16[#] 采样点分别位于沙河水库中央库心区、点源污染区和南沙河河道, 用自重力柱状采泥器采集沉积物柱状样, 共采集 3 根.

采集的表层沉积物避光、低温保存带回实验室, 沉积柱按 2 cm 分层, 分层样品与沉积物表层样品冷冻干燥(FD-1A-50 型冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司)后, 用玻璃棒压散, 剔除砾石、贝壳及动植物残体等杂质, 用研钵研磨后过 100 目筛备用. 同时, 采用抓泥斗取得泥样混匀后装入 50 mL 离心管, 4000 r·min⁻¹ 离心 20 min 得到间隙水, -4 °C 冷藏保存.

2.3 分析方法

2.3.1 沉积物样品分析

取沉积物鲜样用烘干法测定含水率和有机质(以烧失量表示, LOI) (韩璐等 2010). 采用元素分析仪(Vario MAX cube 型, Elementar)测定沉积物中总氮(TN)含量和 C/N 值(白亚之等 2013). 沉积物中总磷(TP)采用欧洲标准测试委员会框架下发展的 SMT(Standards, Measurements and Testing)法提取(Ruban *et al.*, 1999). 底泥样品经 450 °C 灼烧, 并用 3.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 在室温下振荡 16 h, 然后采用钼锑抗分光光度法测定提取液中 TP 含量(王圣瑞 2013).

2.3.2 间隙水样品分析

间隙水测定的营养盐指标包括正磷酸盐(PO₄³⁻-P)及氨氮(NH₄⁺-N); 溶解性有机质(DOM)指标包括三维荧光光谱(3D EEM)及分子质量分布(MWD). 其中, 间隙水经过 0.45 μm 滤膜过滤后, 用于营养盐指标与三维荧光测试. 营养盐测试方法(国家环境保护总局, 2002)为: PO₄³⁻-P 测定采用钼锑抗分光光度法, NH₄⁺-N 测定采用纳氏试剂分光光度法; 测定所用仪器均为紫外可见分光光度计(TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司). 有机质测试方法为: 采用荧光光度计(Hitachi

F-4500, Japan)测定三维荧光光谱(3D EEM), 其激发波长区间为 200~400 nm, 波长间距为 10 nm, 发射波长区间为 220~550 nm, 波长间距亦为 10 nm. 光谱的扫描速度为 12000 nm·min⁻¹; 采用高效体积排阻色谱(HPSEC)(Waters2487, America)测定 MWD, HPSEC 由 Waters2487 双波长吸收检测器、Waters1525 泵组成. 分离所用色谱柱为 Shodex KW 802.5 柱. 流动相为用超纯水配制的 5 mmol·L⁻¹ 的磷酸盐缓冲液和 0.01 mol·L⁻¹ NaCl 溶液, 配制后经 0.22 μm 滤膜过滤后, 超声波脱气 15 min. 流动相流速为 0.8 mL·min⁻¹, 进样量为 200 μL. 聚苯乙烯磺酸钠(PSS)作为分子量的标准物质, 标线中所用的 PSS 分子量分别为 1.8、4.2、6.5 和 32 kDa.

2.4 数据处理与分析方法

利用 SPSS 25.0 软件进行 Pearson 相关性分析, 检验有机质与沉积物中 TN 和 TP 的相关性. 沉积物与间隙水中营养盐的水平空间分布特征利用 ArcGIS 10.2 软件包进行反距离差值(inverse distance weighting interpolation)绘图分析. 有色溶解性有机质组分采用 Origin 2017 进行绘图分析.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 表层沉积物 N、P 营养盐的水平分布特征

沙河水库间隙水中 NH₄⁺-N 与表层沉积物中 TN 空间变化特征如图 2 所示. 间隙水 NH₄⁺-N 浓度在 13.52~178.79 mg·L⁻¹ 之间, 平均值为(52.13±40.32) mg·L⁻¹. 沉积物间隙水中氨氮浓度远高于国家地表水环境质量标准(GB 3838—2002)中的劣 V 类水标准. 将所有 21 个采样点按照点源污染区(18[#]、20[#])、河道(14[#]、15[#]、16[#]、17[#]、19[#]、21[#])、库上游(1[#]、2[#]、7[#]、8[#]、13[#])、库心区(3[#]、4[#]、5[#]、9[#]、10[#]、11[#])、库下游(6[#]、12[#])分为 5 个区域. 沙河水库间隙水 NH₄⁺-N 浓度以点源污染区最高, 达(111.66±67.14) mg·L⁻¹. 沉积物间隙水中 NH₄⁺-N 浓度高值出现在库上游, 其平均浓度为(64.27±41.38) mg·L⁻¹, 其次是库下游, 平均值为(61.41±26.09) mg·L⁻¹, 最低区域为库心区, 其均值为(49.26±14.42) mg·L⁻¹. 而库下游又以 12[#] 样点 NH₄⁺-N 浓度较高(87.50 mg·L⁻¹), 因其位于水库的东北角, 水力因素影响较小, 营养盐易于累积(周睿等 2018).

沙河水库表层(0~20 cm)沉积物的 TN 含量在 610.00~5420.00 mg·kg⁻¹ 之间, 其均值为(2853.81±1501.93) mg·kg⁻¹, 点源污染区和水库下游沉积物

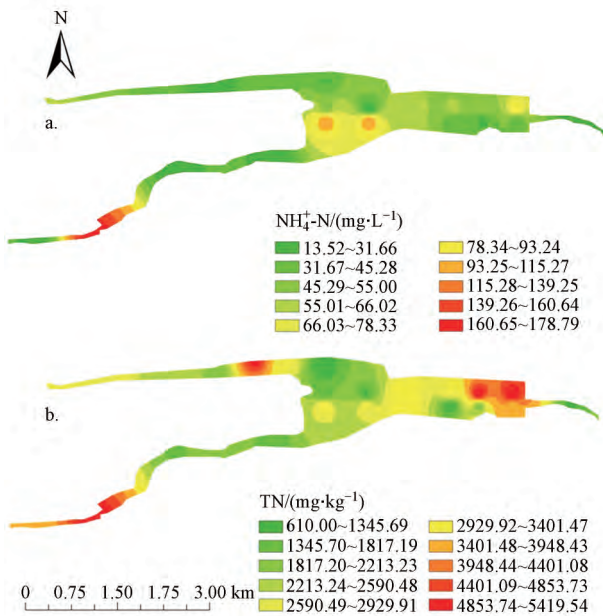


图2 间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (a) 与表层沉积物中 TN (b) 水平分布特征

Fig.2 Horizontal characteristics of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (a) in the pore water and TN in the sediments (b)

中 TN 含量显著大于河道、库上游与库心区。沙河水库属于狭长的河道型闸坝水库,且北沙河入库口(13# 样点附近)有再生水厂退水流入(约 $8 \text{万} \text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$),水库下游有闸坝拦截,因此,沙河水库入库口和上游的流速高于水库中下游。由此可知,尽管污染物在水库水体中可能存在着沿上游自下游逐渐降低的趋势,但颗粒污染物在水库下游比入库口和上游更易沉积,在正常的水深条件下,颗粒污染物在泥水界面和深水区的自净作用速率可能并不高,而污染物的沉积作用却要更为明显,由此产生了污染物由库上游至库下游逐渐累积的现象,即沉积物中 TN 含量由库上游($1898.00\pm 1047.54 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 经库心区($2996.67\pm 1405.13 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 至库下游($4500.00\pm 920.00 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 依次增高。库区沉积物中 TN 高值位于库下游 12# 样点($5420.00 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。库心区 4#、5# 采样点 TN 含量(840.00 、 $1950.00 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 较低,这是由于其上覆水体安装有曝气设施。吴比等(2018)、李金荣等(2012)研究发现,增加溶解氧会促进氮、磷营养盐从沉积物中释放从而降低其含量。

沙河水库间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 与表层沉积物 TP 有明显的空间分布差异(图 3)。间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度在 $0.15\sim 6.14 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,均值为($1.75\pm 1.88 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

库区不同区域的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度有所不同,间隙水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度的高值主要出现在库下游,其平均浓度最大($1.98\pm 0.88 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),其次是库心区($0.62\pm 0.45 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),最小为库上游($0.56\pm 0.52 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

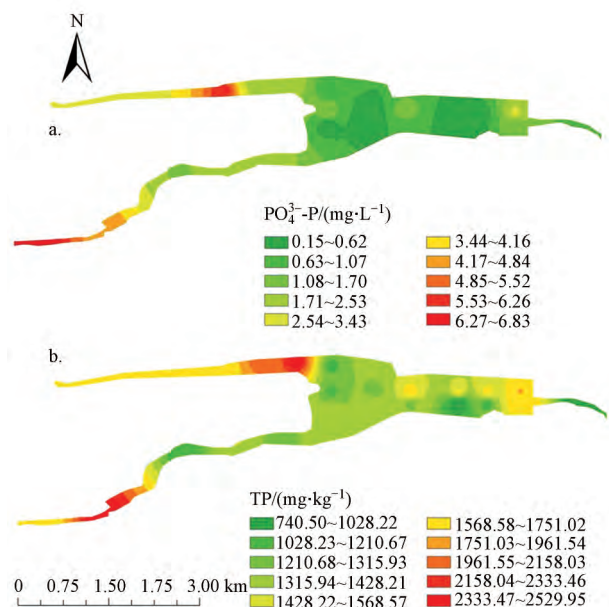


图3 隙水中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (a) 与表层沉积物中 TP (b) 水平分布特征

Fig.3 Horizontal characteristics of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the pore water (a) and TN in the sediments (b)

沙河水库表层沉积物中 TP 含量在 $740\sim 2530 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,均值为($1496\pm 454.06 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。表层沉积物中 TP 与 TN 的水平分布规律相同,亦是由库上游($1264.00\pm 104.61 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 经库心区($1340.00\pm 332.47 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 至库下游($1750.00\pm 10.00 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 依次增高。库区沉积物中 TP 高值位于点源污染区 18# 样点($2530.00 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。河道 TP 含量均值最低($1197.50\pm 273.44 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),其原因是河道上覆水体有大量藻类与水生植物存在,沉积物释放出的磷大量被藻类与水生植物所利用(Xin *et al.*, 2016),同时,河道水流速度较快,致使沉积物中磷含量降低。沙河水库表层沉积物 TN、TP 空间分布特征上的差异,除受水利因素影响外,也可能与库区不同位置的化学环境作用(李森, 2013)及不同的微生物作用(张晓军, 2011)有关。

沙河水库点源污染区多处于城乡结合部附近,污径比高(郁达伟等, 2012),污染物来源多为生活污水、地表径流与管道沉积物,而管道沉积物中的氮、磷污染物占比往往较高。如李思远(2015)对常州

市老城区的合流制管网研究发现,点源污染中 11%~30%的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、18%~35%的 TN 与 19%~47% 的 TP 来自于生活污水,23%~46% 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、43%~56% 的 TN 与 42%~62% 的 TP 来自于管道沉积物.污水、管道沉积物进入沙河水库后,导致沙河水库点源污染区沉积物与间隙水中氮、磷等营养盐显著高于河道、库上游、库心区与库下游,这可能是沙河水库沉积物中氮、磷营养盐的重要来源.

3.2 沉积物中 N、P 营养盐的垂直分布特征

图 4 为沙河水库库心区与南、北沙河(点源污染区附近)入库口沉积物中 TN、TP 的垂直变化特征.库心区 3 号沉积柱(0~42 cm)、点源污染区附近 14 号沉积柱(0~30 cm)与南沙河河道 16 号沉积柱(0~26 cm)的 TN 含量分别在 1210~9540、1400~

6640 与 1100~5480 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,TP 含量分别在 1040~2890、1110~3550 与 820~1750 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间.沙河水库沉积物 TN、TP 的垂直分布显示表层含量变化较大、下层差异较小,从 10 cm 处呈现表层 TN 和 TP 含量增加的趋势.TN、TP 的分布呈现减少-增加-减少的三段式特征,并在 10~20 cm 处存在富集层.张伟等(2012)研究发现沙河水库沉积物 30 cm 以下含水率相对稳定,并根据水库建坝时间(1960 年)估算出沉积物沉积厚度约为 30 cm,沉积物线性沉积速率为 $0.60\text{ cm}\cdot\text{a}^{-1}$.这与本研究分析结果相一致.由图 4 中库心区 3 号沉积柱可以发现,30 cm 以下 TN、TP 含量呈现稳定状态.0~30 cm 主要为沙河水库建库后外源污染沉积产生的底泥.

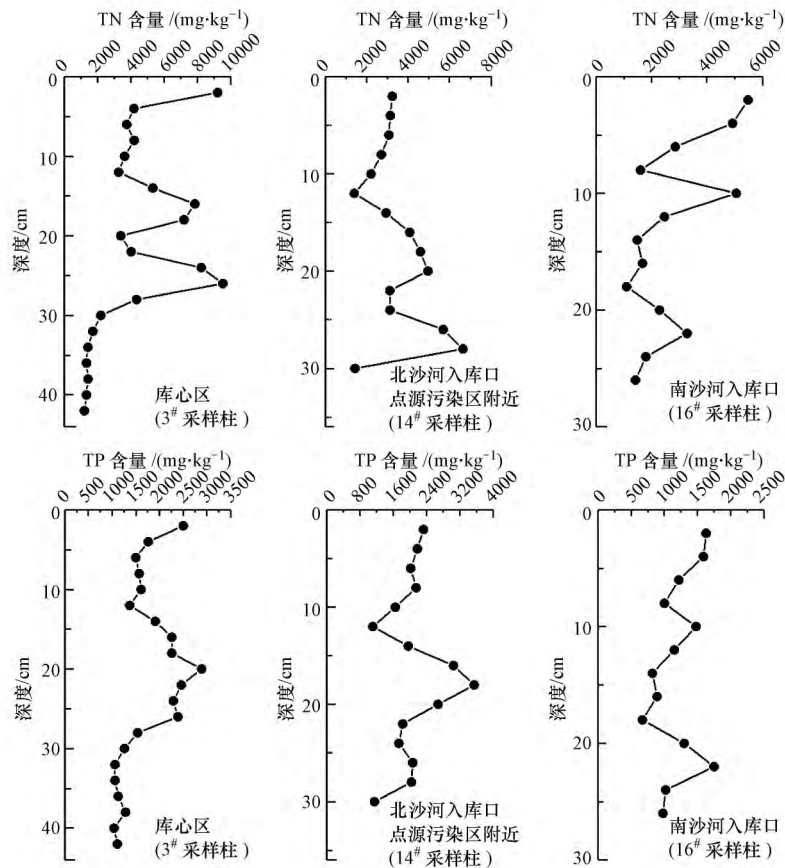


图 4 沉积物中 TN、TP 垂直分布特征

Fig.4 Vertical characteristics of TN, TP in the sediments

3.3 典型区域沉积物中污染物的溯源分析

3.3.1 沉积物有机质与 C/N 值 如表 1 所示,沙河水库沉积物中 C/N 值与有机质含量分别在 8.18%~18.73%、1.77%~31.03% 之间,均值分别为 $11.27\% \pm 2.49\%$ 、 $8.29\% \pm 6.02\%$,高值分别出现在库上游 13#

样点和点源污染区 20# 样点,分别达到 18.73% 和 31.03%.沉积物中有机质(OM)与总氮、总磷的 Pearson 相关分析结果表明(图 5),有机质与总氮($p < 0.01$)、总磷($p < 0.01$)均具有显著正相关关系,说明沉积物中总氮和总磷可能大部分来源于有机

质中的有机氮、有机磷组分,或者是吸附于有机质组分的颗粒性氮、磷、氮、磷与有机质的相关性结果说明它们具有共同的来源.而已有研究表明(Stonge *et al.* 2001; Ujiié *et al.* 2001),沉积物的 C/N 值可有效地指示有机质的来源.不同来源的有机质,其总有机碳氮比值(C/N)有显著差别,陆生高等植物的 C/N 值为 14%~23%,甚至大于 30%,而湖泊浮游生物的 C/N 值为 6%~7%,因而高的 C/N 值往往表示湖泊沉积物中陆源有机质所占比例较大(Emerson *et al.* 1988; Stein, 1991; Geology *et al.* 1994).而沙河水库的 C/N 均值为 $11.27\% \pm 2.49\%$,其中,点源污染区为 $10.16\% \pm 0.27\%$,河道为 $11.90\% \pm 1.31\%$,库上游为 $12.95\% \pm 3.30\%$,库心区为 $10.58\% \pm 2.08\%$,库下游为 $8.31\% \pm 0.12\%$,这表明沙河水库点源污染区沉积物与其他 4 个区域的沉积物中有机质均具有混合来源的特征.其中,沉积物中总有机质陆源部分主

要由支流与溢流/排污口雨季排入的富含有机质的陆源植物残体产生.

表 1 沉积物中碳氮比与有机质统计

Table 1 Statistics of C/N ratio and organic matter of the sediments

采样点	C/N	OM	采样点	C/N	OM
1 [#]	9.80	10.11%	12 [#]	8.18	10.78%
2 [#]	10.16	6.79%	13 [#]	18.73	4.19%
3 [#]	10.18	12.37%	14 [#]	11.36	7.72%
4 [#]	14.84	2.99%	15 [#]	11.80	4.13%
5 [#]	11.09	5.15%	16 [#]	13.58	4.69%
6 [#]	8.43	9.45%	17 [#]	11.65	4.09%
7 [#]	11.71	5.72%	18 [#]	10.43	13.88%
8 [#]	14.35	3.18%	19 [#]	9.68	8.46%
9 [#]	8.90	9.92%	20 [#]	9.89	31.03%
10 [#]	9.98	7.72%	21 [#]	13.35	1.77%
11 [#]	8.49	9.91%			

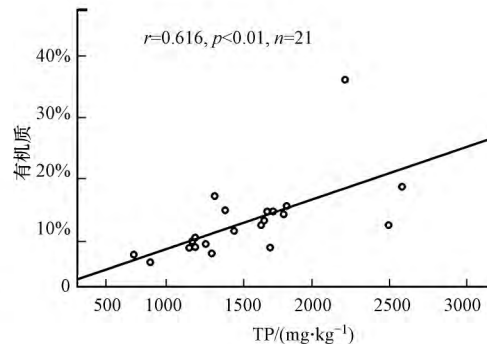
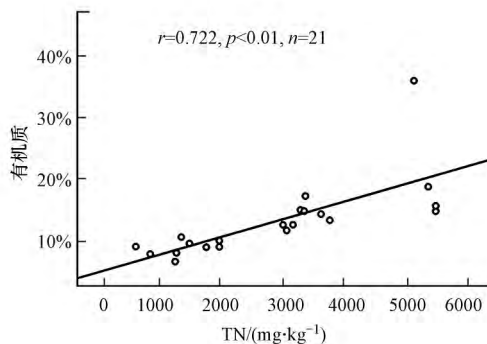


图 5 有机质与沉积物中 TN、TP 的皮尔逊相关性分析

Fig.5 The Pearson correlation analysis between organic matter and TN, TP in the sediments

3.3.2 溶解性有机物 (DOM) 如图 6a 所示,选取 1[#]样点(库上游)、9[#]样点(库心区)、12[#]样点(库下游)、20[#]样点(点源污染区) 4 个代表区域进行三维荧光分析,其荧光光谱图类似,均有明显的类蛋白 T1 峰($\lambda_{Ex/Em} = 225 \sim 230 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$)与类蛋白 T2 峰($\lambda_{Ex/Em} = 270 \sim 285 \text{ nm}/320 \sim 340 \text{ nm}$),并且 12[#]样点(库下游)与 20[#]样点(点源污染区) T1、T2 峰的荧光响应强度明显高于 1[#]样点(库上游)与 9[#]样点(库心区).在 12[#]样点(库下游)与 20[#]样点(点源污染区)还可以观察到微弱的类腐殖质 A 峰($\lambda_{Ex/Em} = 220 \sim 230 \text{ nm}/380 \sim 440 \text{ nm}$)与腐殖酸和富里酸共同形成的 C 峰($\lambda_{Ex/Em} = 280 \sim 310 \text{ nm}/380 \sim 440 \text{ nm}$)(Baker *et al.* 2002).按照陆源和生物源区分 DOM,陆源是由真菌和细菌降解的沉积物中高等动植物残体形成,多表现为类腐殖质峰占绝对优势;生物

源由水体中藻类、浮游生物、水生细菌等生物活动产生,多表现为类蛋白峰占绝对优势(Zhang *et al.* 2011).三维荧光光谱图中 DOM 的类蛋白 T1、T2 峰占主导优势,表明沙河水库点源污染区与其他各区域 DOM 来源于自生源.荧光指数(Fluorescence Index, FI)是在 370 nm 激发波长,450 nm 与 500 nm 发射波长下的荧光强度比值(Mcknight *et al.* 2001),后来将发射波长修正为 470 nm 与 520 nm(Cory *et al.* 2005),用来表征溶解有机质中腐殖质的来源,该值大于 1.9 说明来源于微生物代谢等过程,小于 1.4 说明陆源贡献占主要地位(王书航等,2016).本研究中,采用 $FI_{370/470}/FI_{370/520}$ 作为荧光指数,沙河水库各区域沉积物间隙水中荧光指数在 2.29~2.97 之间,均值为 2.67 ± 0.26 ,其中,点源污染区为 2.97,库上游为 2.84,库心区为 2.29,库下游为 2.97,这表明沙河水库点源污染区与其他各区域中 DOM 来源于自生

微生物、藻类等自生源.沙河水库点源污染区与库上游、库心区、库下游的分子质量分布特征(MWD)如图6b所示.根据Sven等(2007)的分类方法,溶解性有机质的分子质量可以大致分为3个部分:大分子质量组分(>5000 Da,蛋白质和多糖)、中分子质量组分(1000~5000 Da,腐殖酸)和低分子质量组分(<1000 Da,分子骨架物质).沙河水库点源污染区与库上游、库心区、库下游在330、1400、2000、2550、50000 Da均出现了峰,说明各区域中溶解性有机物均含有低分子质量有机物(如分子骨架物质)、中分

子质量有机物(如腐殖酸)和大分子质量有机物(如蛋白质、多糖).但点源污染区的峰强度要高于水库库区.特别是小分子质量有机物.由此说明,无论是DOM的荧光特征还是其分子量分布特征,点源污染区与水库库区具有一致的有机物组成特性,与营养盐、有机质的分布相类似,DOM浓度在点源污染区要明显高于库区.一致性的有机物组成特征和明显的浓度差异,说明点源污染是沙河水库库区(库上游、库心区、库下游)沉积物中有机质的重要来源.

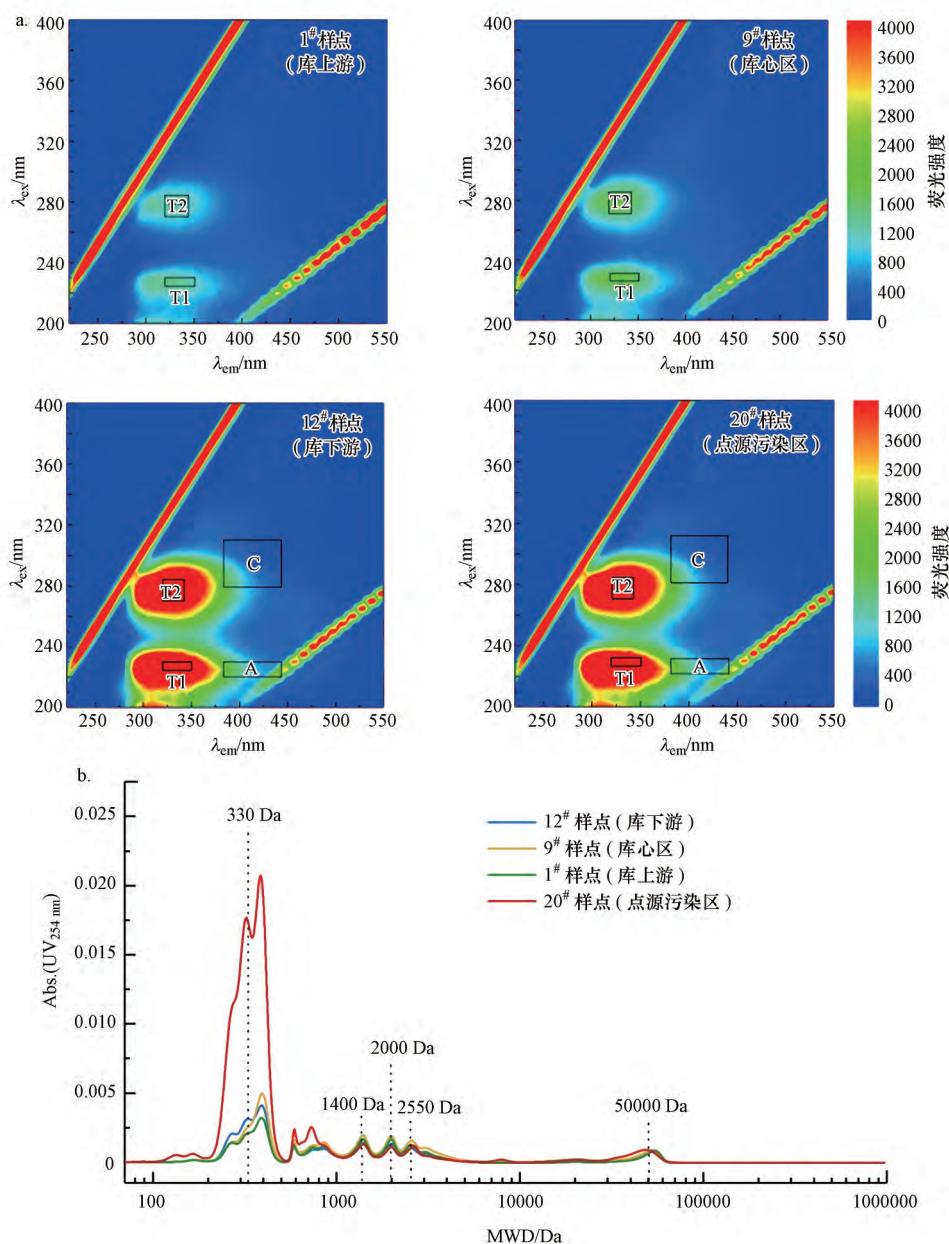


图6 沙河水库不同区域DOM的三维荧光图谱(a)与分子质量分布(b)

Fig.6 The 3DEEMs (a) and molecular weight distribution (b) of DOM in different areas of Shahe Reservoir

4 结论(Conclusions)

1) 沙河水库沉积物中营养盐具有明显的水平分布特征,表层沉积物中点源污染区氮、磷营养盐含量最高,库区中下游的氮、磷营养盐含量高于河道、库上游和库心区,具有沿水库自上而下逐渐累积的特征。

2) Pearson 相关分析结果表明,沙河水库沉积物中营养盐与有机质具有显著相关关系($p < 0.01$)。C/N值表明,点源污染区与库区(库上游、库心区、库下游)沉积物中有机质(OM)均来源于陆源与自生生物源的混合源。三维荧光指数分析表明,沉积物中溶解性有机物(DOM)均来源于自生生物源。

3) 点源污染区在有机质、DOM的组成特征上与水库库区具有一致性,但组分含量明显高于水库库区,由此推测,点源污染(生活污水、地表径流与管道沉积物)是导致沙河水库沉积物中氮、磷、有机质累积的重要来源之一。

责任作者简介:魏源送(1969—),研究员,中国科学院生态环境研究中心水污染控制实验室副主任。主要研究领域为河流生态治理与修复、污水处理与再生利用等,已在国内外核心期刊上发表学术论文 200 余篇,其中 SCI 论文 90 余篇。E-mail: yswei@rcees.ac.cn.

参考文献(References):

白亚之,刘季花,张辉,等.2013.海洋沉积物有机碳和总氮分析方法[J].海洋环境科学,32(3):444-447

Baker A.2002. Fluorescence properties of some farm wastes: Implications for water quality monitoring[J].Water Resrarch,36(1):189-195

陈永娟,庞树江,耿润哲,等.2015.北运河水系主要污染物通量特征研究[J].环境科学学报,35(7):2167-2176

陈志刚,卫安平,周晓红,等.2013.古运河镇江城区段沉积物重金属分布特征及危险评价[J].工业安全与环保,39(4):51-55

Cory R M, Mcknight D M. 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology,39(21):8142-8149

Emerson S, Hedges J I. 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments [J]. Paleocyanography,3(5):621-634

Geology P A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. Chemical Geology,114(3/4):289-302

Goulding R, Jayasuriya N. 2012. A Bayesian network model to assess the public health risk associated with wet weather sewer overflows discharging into waterways [J]. Water Resrarch,46(16):4933-4940

国家环境保护总局.2002.水和废水监测分析方法(第4版)[M].北京:中国环境科学出版社.211-213

韩璐,黄岁樑,王乙震.2010.海河干流柱芯不同粒径沉积物中有机质和磷形态分布研究[J].农业环境科学学报,29(5):955-962

李金荣,王莉,陈停,等.2012.溶解氧影响河流底泥中氮释放的实验研究[J].中国农村水利水电,(5):32-34

李青芹,霍守亮,管逢宇,等.2010.我国湖泊沉积物营养盐和粒度分布及其关系研究[J].农业环境科学学报,29(12):2390-2397

李森.2013.查干湖低温期源磷的释放及其对富营养化的影响[D].长春:吉林大学

李思远.2015.合流制管网污水溢流污染特征及其控制技术研究[D].北京:清华大学

刘博,徐宗学.2011.基于SWAT模型的北京沙河水库流域非点源污染模拟[J].农业工程学报,27(5):52-61

刘杰,郑西来,陈蕾,等.2012.水库沉积物氮磷释放通量及释放规律研究[J].水利学报,39(3):339-343

Mcknight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity [J]. Limnology and Oceanography,46(1):38-48

Osburn C L, Handsel L T, Mikan M P, et al. 2012. Fluorescence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary [J]. Environmental Science & Technology,46(16):8628-8636

Portielje R, Lijklema L. 1999. Estimation of sediment-water exchange of solutes in lake Veluwe, The Netherlands [J]. Water Research,33(1):279-285

Ruban V, Brigault S, Demare D, et al. 1999. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-les-Orgues Reservoir, France [J]. Journal of Environmental Monitoring,1(4):403-407

单保庆,管宇翔,唐文忠,等.2012.北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价[J].环境科学,33(2):352-358

Sanchez N P, Skeriotis A T, Miller C M, et al. 2014. A PARAFAC-based long-term assessment of DOM in a multi-coagulant drinking water treatment scheme [J]. Environmental Science & Technology,48(3):1582-1591

Stein P D R. 1991. Accumulation of Organic Carbon in Marine Sediments [M]. Berlin Heidelberg: Springer

Stonge G, Hillaire-Marcel C. 2001. Isotopic constraints of sedimentary inputs and organic carbon burial rates in the Saguenay Fjord, Quebec [J]. Marine Geology,176(1):1-22

Sven L, Djamilia A H, Thomas W, et al. 2007. Polymeric compounds in activated sludge supernatant - Characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor [J]. Water Research,41(17):3894-3902

Trivedi P R. 1992. Environmental Ecology [M]. Delhi: Akashdeep Publishing House.521-523

Ujiié H, Hatakeyama Y, Gu X X, et al. 2001. Upward decrease of organic C/N ratios in the Okinawa trough cores: proxy for tracing the post-glacial retreat of the continental shore line [J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology,165(1):129-140

- 王圣瑞.2013.湖泊沉积物-水界面过程: 氮磷生物地球化学[M].北京: 科学出版社
- 王书航, 雯雯, 姜霞, 等.2016.基于三维荧光光谱-平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征[J].中国环境科学, 36(2): 517-524
- 吴比.2018.河道水体水质对底泥污染物释放的影响[J].净水技术, 37(9): 132-138
- Xin C, Wang Y, Jian H, *et al.* 2016. Phosphorus mobility among sediments, water and cyanobacteria enhanced by cyanobacteria blooms in eutrophic Lake Dianchi[J].Environmental Pollution, 219: 580-587
- 杨丽原, 沈吉, 刘恩峰, 等.2007.南四湖现代沉积物中营养元素分布特征[J].湖泊科学, 19(4): 390-396
- 郁达伟, 于淼, 魏源送, 等.2012.1980—2010 年温榆河的水环境质量时空演变特征[J].环境科学学报, 32(11): 2803-2813
- 原盛广, 张文婧, 郑蓓.2014.北京市沙河水库沉积物重金属分布特征及扩散通量估算[J].安全与环境学报, 14(2): 244-249
- 张晓军.2011.乌梁素海富营养化不同程度湖区水体和沉积物微生物群落多样性及进化分析[D].呼和浩特: 内蒙古农业大学
- 张伟, 张洪, 单保庆.2012.北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究[J].环境科学, 33(12): 4284-4290
- Zhang Y L, Qin B Q, Ma R H *et al.* 2005. Chromophoric dissolved organic matter absorption characteristics with relation to fluorescence in typical macrophyte algae lake zones of lake Taihu[J].Environmental Science, 26(2): 142-147
- Zhang Y, Yin Y, Feng L, *et al.* 2011. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis[J].Water Resrarch, 45(16): 5110-5122
- 赵庆豪.2013.雨天合流制排水系统水质水量调查与分析[D].武汉: 武汉理工大学
- 赵永宏, 邓祥征, 战金艳, 等.2010.我国湖泊富营养化防治与控制策略研究进展[J].环境科学与技术, 33(3): 92-98
- 周睿, 于辉辉, 章琪, 等.2018.不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素[J].环境科学, 39(3): 1122-1128