

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0854

雷沛, 曾祉祥, 张洪, 等. 2015. 汉江襄阳段主要入江支流沉积物营养盐和重金属风险特征研究[J]. 环境科学学报, 35(5): 1374-1382

Lei P, Zeng Z X, Zhang H, et al. 2015. Risk characteristics of nutrients and heavy metals in the sediments from the branches of Xiangyang section, Hanjiang River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(5): 1374-1382

汉江襄阳段主要入江支流沉积物营养盐和重金属风险特征研究

雷沛^{1,2}, 曾祉祥^{1,3}, 张洪^{1,*}, 高泽晋^{1,2}, 单保庆¹

1. 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

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 深圳市环境科学研究院, 深圳 518001

收稿日期: 2014-06-30

修回日期: 2014-07-15

录用日期: 2014-07-25

摘要: 采集汉江襄阳段主要入江支流沉积物柱状样, 分析沉积物常规理化指标、上覆水和孔隙水中营养盐含量、以及表层沉积物重金属含量, 采用一维孔隙水扩散模型(Fick 定律)计算营养盐扩散通量, 评估沉积物营养盐释放风险, 并评价表层沉积物重金属生态风险。结果表明: 所有采样点氨氮及磷酸盐均从沉积物向上覆水释放, 表明水质存在内源营养盐(氨氮和磷酸盐)释放风险。氨氮、磷酸盐扩散通量范围分别为 42.431~81.369 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 、0.745~1.437 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 均以航空路样点最大。表层沉积物重金属污染指数 SPI 值为 6.1, 总体表现为中度风险; 其中小清河样点 SPI 值为 11.8, 达到高风险。小清河 Cu、Pb 和 Zn 平均含量分别为 131.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、57.97 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 398.59 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 均超过相应的 SEL 值(最高效应阈值)。富集系数研究表明汉江支流表层沉积物中 Cd 富集现象严重, 平均富集系数高达 4.57。汉江襄阳段入江支流沉积物存在内源营养盐释放风险, 中度重金属生态风险, 且 Cd 累积风险突出。因水文调控减少汉江干流流量进而导致河流稀释自净能力减弱, 从而对汉江水质安全构成较大威胁。

关键词: 汉江; 营养盐; 重金属; 水-沉积物界面; 扩散通量

文章编号: 0253-2468(2015)05-1374-09

中图分类号: X522, X171

文献标识码: A

Risk characteristics of nutrients and heavy metals in the sediments from the branches of Xiangyang section, Hanjiang River

LEI Pei^{1,2}, ZENG Zhixiang^{1,3}, ZHANG Hong^{1,*}, GAO Zejin^{1,2}, SHAN Baoqing¹

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

3. Shenzhen Academy of Environmental Sciences, Shenzhen 518001

Received 30 June 2014;

received in revised form 15 July 2014;

accepted 25 July 2014

Abstract: Riverine sediment cores from three branches of Xiangyang section, Hanjiang River, were taken to analyze physical and chemical properties, vertical distribution characteristics of both ammonia ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) and orthophosphate ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) from the overlying water to pore water, and heavy metal contents in the surface sediments. Fluxes of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were calculated from pore water concentration gradients with a one-dimensional transport-reaction model, and the environmental risk of heavy metals was assessed by effects limits, sediment enrichment factor (SEF) and sediment pollution index (SPI). The results showed that $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations were far greater in the pore water than that in the overlying water, and both $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were released from sediments to overlying water, clearly revealing an internal nutrient releasing risk in the selected branches of Xiangyang section, Hanjiang River. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ influxes across the sediment-water interface varied from 42.431 to 81.369 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, and for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, that were from 0.745 to 1.437 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Sampling site of Hangkong Road had the maximal levels both for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ influxes. The contents of Cu, Cr, and Ni in the surface sediment from Xiaoqing River were 131.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 57.97 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and 398.59 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively, all of which exceeded their SEL (severe effect level, NYSDEC guidelines) values, denoting severely sedimentary pollution. It had been further substantiated by the SPI value of 11.8 in Xiaoqing River, significantly higher than 6.10, the SPI value for a moderate risk. SEF for Cd in surface sediments from three selected branches was

基金项目: 国家科技支撑计划(No.2012BAC06B03); 水利部公益性行业科研专项项目(No.201101001)

Supported by the National Key Technology R&D Program of the Ministry of Science and Technology (No. 2012BAC06B03) and the Public Science and Technology Research Funds Projects of the Ministry of Water Resources (No.201101001)

作者简介: 雷沛(1989—), 男, E-mail: leipei29@163.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: hongzhang@rcees.ac.cn

Biography: LEI Pei (1989—), male, E-mail: leipei29@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: hongzhang@rcees.ac.cn

4.57, revealing Cd in sediments was the most vital contributor to riverine sediment pollution. With the sharp decrease of hydrological flow of the Hanjiang River and the resulted weakened purification ability, the internal nutrient releasing risk, burdened by a moderate risk of heavy metals, could result in potential threats to the water security and ecosystem biodiversity and therefore should be paid more attention.

Keywords: Hanjiang River; nutrient; heavy metals; sediment-water interface; diffusive fluxes

1 引言(Introduction)

沉积物是湖泊、河流等水体污染物重要“源”或“汇”.沉积物中氮磷等营养盐会通过扩散、沉积物再悬浮、生物扰动等过程向上覆水体释放(Hu *et al.*, 2001).当外源营养盐负荷得到有效控制后,内源营养盐释放会导致水中营养盐浓度不能有效降低,成为影响水体富营养化进程的关键因素(Jeppesen *et al.*, 2005; 秦伯强等, 2005).沉积物中孔隙水是水-沉积物界面生物地球化学反应的灵敏指示剂(Urban *et al.*, 1997),孔隙水中溶解态营养盐通过水-沉积物界面向上覆水扩散是内源营养盐释放的重要途径,对水体化学性质和组成有着重要影响(张路等, 2004).了解水-沉积物界面(上覆水、孔隙水)营养盐浓度、垂直分布有助于研究沉积物营养盐释放风险特征(Pogodaeva *et al.*, 2007).水体沉积物同样是水环境中重金属的主要蓄积库(Gao and Chen, 2012),多数重金属进入水体后被颗粒物吸附并在沉积物中累积,当水环境条件发生时,沉积物中重金属重新释放出来导致水体“二次污染”(Yi *et al.*, 2011).此外,沉积物也是底栖动物的栖息场所,其含有的重金属可直接或间接地对水生生物产生毒害作用,并通过食物链传递而威胁人类健康(徐霖林等, 2011).评估沉积物重金属的污染状况和生态风险有助于识别沉积物对水质安全带来的潜在风险.

汉江是长江最大的支流,承担着沿岸多座城市饮用水供给服务功能,其干流水质多年维持在 II 类.近年来,干流沿岸周边如襄阳、钟祥等城市人口规模和工业规模发展迅猛,入江支流接收的废污水排放量日益增加,对汉江优良水质造成严重威胁.入江支流作为汉江干流污染输入的主要来源,其沉积物营养盐释放和重金属污染可能影响汉江干流的水质安全.目前,关于汉江的研究报道主要集中在干流的水质、水量和环境管理等方面(陈君, 2005; Chen *et al.*, 2007; 张金鑫和张明, 2008),对入江支流典型沉积物污染物的风险特征关注相对较少.本研究选取汉江襄阳段主要入江支流作为典型研究区域,获取分层沉积物和孔隙水,重点对孔隙水中氨氮、

磷酸盐剖面分布特征及扩散通量进行研究,并评估表层沉积物重金属的污染程度和环境风险,为汉江的水质风险控制与水污染防治提供依据和基础.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 研究区域概况

汉江干流流经陕西、湖北两省,全长 1532 km,年径流量为 $5.91 \times 10^8 \text{ m}^3$,流域面积为 $1.51 \times 10^5 \text{ km}^2$,途经 14 个县市,从武汉流入长江(潘晓洁等, 2014).作为长江中游最大的支流,汉江不仅是连接武汉和襄阳沿线的主要航道之一,也是沿岸带居民工业生活用水的重要来源.丹江口至汉口龙王庙之间的汉江干流控制流域为汉江中下游流域(图 1a),控制面积达 $6.38 \times 10^4 \text{ km}^2$ (陈君, 2005; 高永年和高俊峰, 2010).襄阳位于汉江流域中下游中段,是湖北省第二大城市;襄阳市对汉江中下游流域工业废水、COD 及氨氮排放量贡献率分别为 53%、45% 和 25%,是该流域工业污染贡献最大的地级市(曾祉祥等, 2014).汉江襄阳段主要汇入河流为唐白河,唐白河由源出河南方城县伏牛山唐河和源出嵩县白河组成,流至湖北襄阳市双沟镇汇合而成,至东津镇注入汉江干流,河长 310 km,流域面积为 $2.5 \times 10^4 \text{ km}^2$.唐白河下游原先纳清河再汇入汉江,后因改道淤塞,始改道南流至张家湾入汉江,而清河则单独入汉江.唐白河是汉江中下流域最大的一条支流,也是汉江径流的低值区,水体自净能力较差(刘小燕等, 2014).

据长江水利委员会监测显示汉江干流 2006—2010 年整体水质能稳定保持在 II 类;但从中游到下游,部分污染指标呈递增趋势.汉江中下游干流水质主要威胁来自于沿岸城市废污水排放以及丹江口水库水利工程实施导致河流水环境容量的减小.丹江口水库大坝是汉江上的关键性水利工程,南水北调中线工程从丹江口水库陶岔引水,近期调水 95 亿 m^3 ,远期 130 亿 m^3 ,水库由年调节水库变为不完全多年调节水库(尧桂龙, 2003).南水北调中线工程将于 2014 年实施通水,丹江口水库下泄流量将大幅减少,直接导致汉江中下游年平均流量减小,预期水位平均降低 0.5 m,水环境容量下降 26%(曾祉祥

等, 2014). 相比于调水前, 中线工程的实施使汉江中下游流域的生态环境处于明显负影响状态, 综合影响程度为 $-38\% \sim -65\%$; 其中, 对水质变量、水资源变量影响幅度分别超过了 -40% 、 -20% (高永年和高俊峰, 2010). 汉江水体稀释与自净能力减弱, 将严重威胁汉江中下游的用水安全, 并对汉江中下游流域的生态环境产生重大影响. 入江支流高污染废水排放输入可能带来较高的沉积物污染负荷存量污染; 干流河流流量的减少, 河流稀释自净能力减弱进而对汉江水质安全带来潜在风险.

2.2 沉积物样品采集与分析

2.2.1 沉积物样品采集

以汉江襄阳段城区干流以及汇入支流为研究区域, 结合地形特点, 设置沉积物采样点6个(图1b): 2011年12月, 利用柱状采泥器(Corer 60, Uwitec, Austria)采集沉积物柱状样和上覆水, 每个样点平行采集样柱2根, 分别用于沉积物常规指标分析和孔隙水的采集, 共采集6根(其中, S1、S3、S5为干流样点, 底质为大颗粒沙砾, 未采集到沉积物, 仅采集表层水).

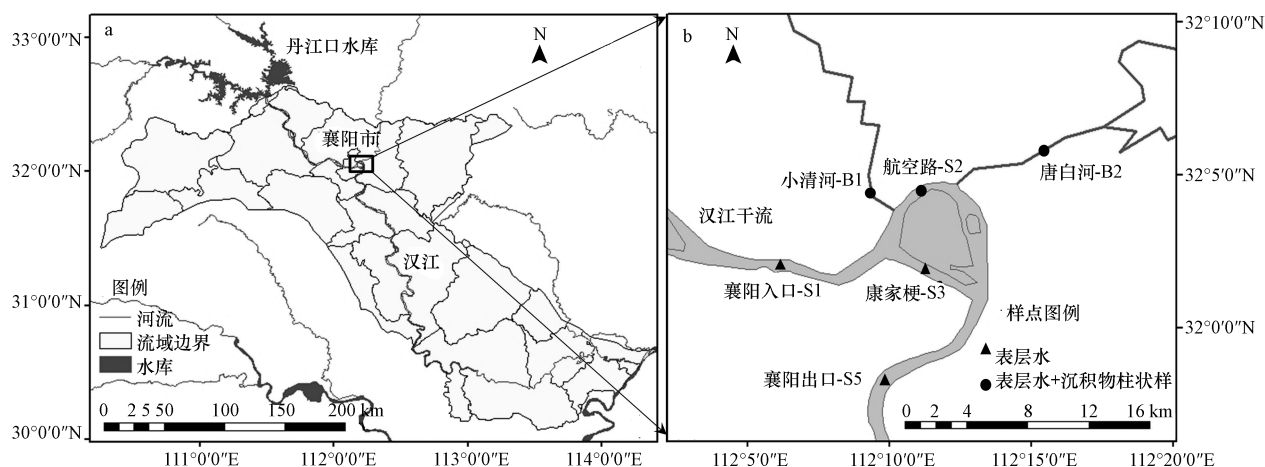


图1 汉江襄阳段入江支流沉积物采样点位置分布

Fig.1 Distribution of sampling sites for sediments from the branches of Xiangyang section, Hanjiang River

2.2.2 沉积物样品分析

取其中一根沉积柱在现场按1 cm 分层, 用于沉积物常规理化指标的测定; 分层样品低温保存带回实验室. 取分层沉积物鲜样用烘干法测定含水率和有机质(以烧失量表示, Loss On Ignition, LOI) (韩璐等, 2010), 用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000, Malvern, UK)测定沉积物粒径分布. 其余分层品在冷冻干燥(FD-1, 北京德天佑科技有限公司)后用有机玻璃棒压散, 剔除砾石、贝壳及动植物残体等杂质, 用玛瑙研钵研磨后过100目筛备用. 用元素分析仪(Vario EL III, Elementar, GRE)测定沉积物中总碳、总氮含量(白亚之等, 2013); 利用SMT法测定沉积物总磷含量, 即将沉积物置于马弗炉灼烧后利用HCl提取测定上清液磷浓度(Ruban *et al.*, 2001; 王圣瑞, 2013). 选用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法(Presley *et al.*, 1992)在微波消解仪(Mars X Press, CEM, USA)中消煮, 在ICP-OES(Optima 2000DV, Perkin Elmer, USA)或ICP-MS(7500a, Agilent Technologies, USA)测Al、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn等7种金属元素含量. 分析过程用程序空

白、水系沉积物成分分析标准物质GSD-9(GBW07309, 国土资源部物化探研究所)来控制实验的准确性和精确性(李雅娟等, 2012), 测得标准物质中各重金属变异系数均小于15%, 各金属元素回收率在85%~120%之间. 测定过程中试剂均为优级纯, 所用水均为超纯水(Milli-Q Advantage A10, Millipore, USA).

2.2.3 上覆水、孔隙水样品分析

用于获取上覆水和孔隙水的沉积柱采集后密封并保持竖直状态尽快运回实验室, 静置一夜, 消除采集和运输过程中的干扰. 用虹吸管将水-沉积物界面上方的上覆水按5 cm 进行分层抽取; 沉积样柱按0~5 cm 每0.5 cm 分层, 5 cm 后按1 cm 分层, 抽滤后经 $0.45 \mu\text{m}$ 水系微孔滤膜过滤得到孔隙水. 由于获取孔隙水体积较少(3~5 mL), 常规的分光光度法难以达到要求, 故选用全自动化学分析仪(Smart Chem 200, AMS, USA)来对孔隙水中氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)和磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)浓度进行测定.

2.3 水-沉积物界面营养盐扩散通量估算模型

水-沉积物界面物质迁移主要包括分子浓度梯度产生的扩散以及平流作用决定,而分子扩散是静态条件下水-沉积物界面溶解性营养盐迁移的主要形式,其扩散通量通常采用 Fick 第一定律进行估算 (Kuwaie *et al.*, 2003):

$$F = \varphi \times D_s \times \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

式中, F 为水-沉积物界面扩散通量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); $\partial c / \partial x$ 为界面物质浓度梯度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); D_s 为考虑沉积物弯曲效应的实际分子扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); 其与孔隙度之间的经验关系式: $D_s = \varphi D_0$ ($\varphi < 0.7$); $D_s = \varphi^2 D_0$ ($\varphi > 0.7$), 其中 D_0 为无限稀释溶液的理想扩散系数 (李宝等, 2008). 对于 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, $D_0 = 6.12 \times$

$10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 对于 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $D_0 = 17.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Warnken *et al.*, 2000). φ 为表层沉积物孔隙度,按文献中推荐的公式进行计算 (Urban *et al.*, 1997).

2.4 表层沉积物重金属污染评价方法

表层沉积物受风浪作用和物质交换作用较强,其中含有的污染物对底栖动物产生较大的毒害效应 (范成新等, 2013), 因此通常选取表层沉积物进行污染物的污染状况分析和风险评价. 一般表层沉积物选 0~5 cm, 可反映近 10 年的沉积物污染状况.

2.4.1 污染水平评价 引入纽约州立环保局标准 (NYSDEC, 1999) 来说明沉积物重金属的污染状况. 该评价标准有 2 个污染阈值 (表 1): 最低效应阈值 (Lowest effect level, LEL) 和最高效应阈值 (Severe effect level, SEL).

表 1 沉积物相关重金属背景值

类别	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
最低效应阈值 LEL (NYSDEC, 1999)	0.6	26	16	16	31	120
最高效应阈值 SEL (NYSDEC, 1999)	9.0	110	110	50	110	270
中国土壤 (黄棕壤) 背景值	0.11	66.9	23.4	30.5	29.2	71.8

2.4.2 重金属的富集 沉积物富集系数法 (sediment enrichment factor, SEF) 采用清洁对照区参比元素实测值为参比, 来评价沉积物重金属富集程度. 参比元素必须与沉积物中细颗粒相关而且没有人为来源; 沉积物中 Al 元素由于很少受地表产流的影响, 是评价水土流失的可信参数, 因而常被作为参比元素 (Chabukdhara and Nema, 2012). 重金属富集系数按推荐的公式进行计算 (Zhang and Shan, 2008): 富集系数在 0.5~1.5 之间, 表明重金属完全源自地壳和岩石圈的自然风化过程; 如果超过 1.5, 表示人为输入已经成为重金属的一个明显的来源.

2.4.3 风险评价 采用沉积物污染指数 (sediment pollution index, SPI) 评价表层沉积物重金属生态风险. 该方法将生态风险分为自然 ($\text{SPI} < 2$)、低风险 (2~5)、中度风险 (5~10)、高风险 (10~20) 及危险 (> 20) 5 个等级 (Singh *et al.*, 2002).

$$\text{SPI} = \sum_{i=1}^n [T_f^i \times (C_m^i / C_n^i)] / \sum_{i=1}^n T_f^i \quad (2)$$

式中, C_m^i 为沉积物中重金属 i 含量实测值; C_n^i 为环境背景值; SPI 为重金属 i 污染指数. 由于缺乏汉江流域水系沉积物中重金属背景值, 而汉江流域土壤以黄棕壤为主, 故采用中国土壤淋溶土纲黄棕壤中重金属背景值 (表 1) 作为参比 (中国环境监测总站,

1990). T_f^i 为重金属 i 毒性响应因子, 反映其毒性水平和生物对其污染敏感程度. 设置上 6 种重金属响应因子 T_f^i 分别为 Cd (300)、Cu (5)、Ni (2)、Pb (5)、Cr (2)、Zn (1) (敖亮等, 2012).

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 沉积物常规理化指标

对汉江襄阳段入江支流沉积物常规理化指标进行统计, 见表 2. 航空路和小清河样点沉积物含水率随深度增加均呈下降趋势, 由 50% 降到 30%. 而唐白河样点沉积物含水率在垂向上变化不大, 维持在 60% 左右, 这可能是由不同河流沉积环境的不同造成的. 有机质含量在 1%~3% 之间, 其随深度变化趋势与含水率保持一致. 航空路和小清河样点表层沉积物总磷含量均超过 $1300 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随深度呈递减趋势; 而唐白河样点沉积物总磷含量为 570~730 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 各点总氮、总碳呈现类似变化趋势, 含量为 0.14%~0.24%、0.86%~2.28%.

各样点沉积物均以粉砂为主, 砂和黏土占有比例相对较小. 随着深度的增加, 航空路、小清河样点沉积物黏土体积范围有增加趋势, 从表层 6% 增加到底层的 13%; 砂的比例则从表层的 30% 减少到底层的 20%; 这两点沉积物受河流携带颗粒物影响,

粉砂含量较高.唐白河样点粉砂、砂和黏土的体积范围砂的比例基本低于 5%.
围垂向上保持恒定,粉砂的比例基本维持在 15%,

表 2 沉积物常规理化指标统计*

Table 2 Statistics of physical and chemical properties of the sediments

采样点	深度/cm	含水率	LOI	总磷/(mg·kg ⁻¹)	总碳	总氮	粒度组成		
							黏土	粉砂	砂
航空路 (S2)	0~5	48.92%±3.71%	3.22%±0.26%	1327.09±56.70	1.97%±0.08%	0.24%±0.01%	5.75%±0.84%	59.76%±2.04%	34.49%±2.59%
	5~10	35.16%±5.70%	1.91%±0.63%	1115.94±55.94	1.22%±0.35%	0.14%±0.04%	8.12%±2.59%	56.04%±3.34%	35.84%±5.88%
	10~15	26.63%±2.19%	1.21%±0.10%	969.91±60.78	0.86%±0.05%	0.11%±0.01%	14.52%±1.45%	64.19%±4.41%	21.29%±5.47%
小清河 (B1)	0~5	50.05%±8.145%	3.445%±0.90%	1341.87±76.50	2.28%±0.48%	0.21%±0.05%	6.50%±1.24%	64.33%±3.02%	29.17%±3.82%
	5~10	28.61%±10.65%	1.46%±0.49%	834.99±152.84	1.15%±0.28%	0.09%±0.03%	6.80%±1.39%	68.47%±4.86%	24.74%±4.47%
	10~15	35.43%±3.87%	1.29%±0.16%	673.31±45.67	0.96%±0.09%	0.10%±0.01%	12.28%±2.88%	64.74%±7.52%	22.98%±9.93%
	15~20	31.09%±4.83%	1.22%±0.29%	561.85±88.85	0.89%±0.30%	0.08%±0.02%	13.01%±2.11%	64.20%±6.51%	22.79%±8.06%
唐白河 (B2)	0~5	63.17%±2.46%	1.93%±0.29%	727.35±41.97	1.27%±0.05%	0.15%±0.01%	15.57%±0.94%	82.32%±2.45%	2.11%±1.88%
	5~10	59.20%±3.60%	2.09%±0.34%	648.8±100.70	1.35%±0.24%	0.16%±0.03%	15.48%±1.26%	79.71%±0.99%	4.81%±2.07%
	10~15	58.88%±2.64%	1.86%±0.20%	569.70±48.02	1.30%±0.12%	0.14%±0.02%	18.20%±2.74%	80.65%±2.58%	1.14%±0.43%
	15~20	59.27%±1.27%	1.93%±0.28%	618.21±21.51	1.35%±0.16%	0.16%±0.04%	17.53%±0.87%	80.86%±1.03%	8.04%±0.98%
	20~25	60.04%±2.86%	1.70%±0.19%	575.86±104.80	1.41%±0.19%	0.17%±0.03%	18.50%±3.07%	77.58%±3.40%	3.93%±0.51%

*注:统计值为“平均值”±“标准差”;黏土(粒度< 3.9 μm)、粉砂(粒度范围为 3.9 ~ 62.5 μm)、砂(粒度范围为 62.5 ~ 2000 μm).

3.2 水-沉积物界面营养盐垂直分布特征

入江支流沉积物氨氮浓度从上覆水到孔隙水中在垂直剖面上总体都呈现出增大趋势,尤其是进入水-沉积物界面后氨氮浓度急剧增加.以小清河样

点为例,上覆水氨氮浓度为 1.5 mg·L⁻¹,进界面后增加到 6.0 mg·L⁻¹,这种指数递增趋势一直保持到沉积物底层,孔隙水中氨氮浓度超过 20 mg·L⁻¹(图 2b).孔隙水中氨氮浓度主要与沉积物污染水平、水

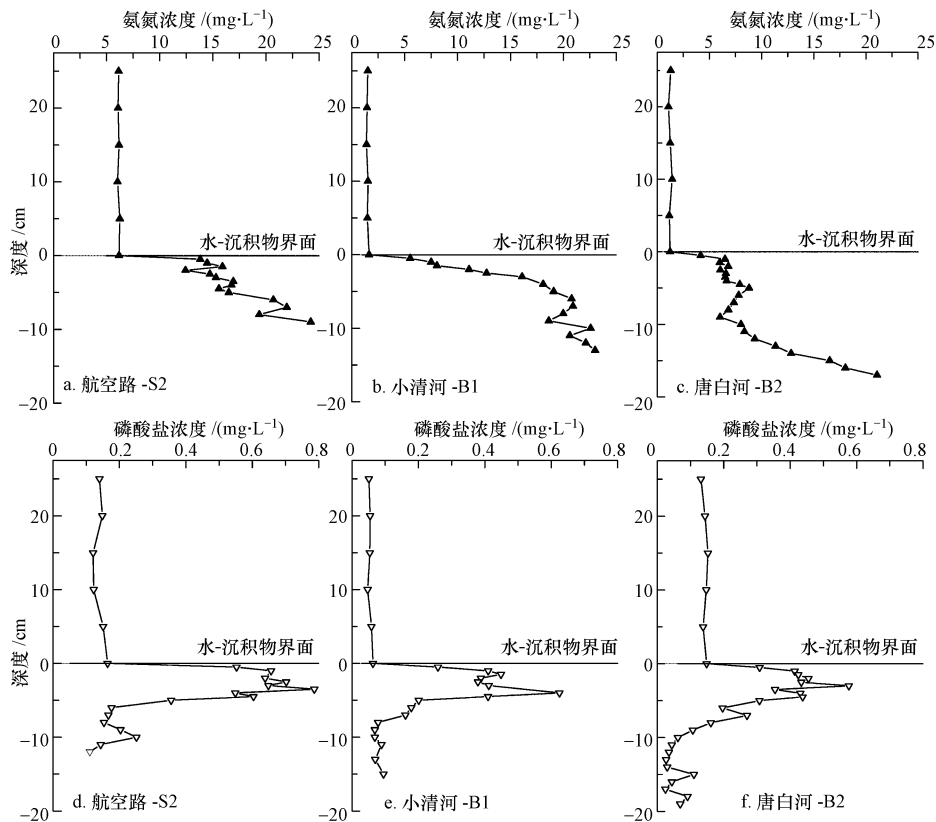


图 2 上覆水和孔隙水中氨氮、磷酸盐垂直分布特征

Fig.2 Vertical characteristics of NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P in the overlying water and pore water

动力条件和生物作用等多种条件有关(古小治等, 2010).汉江襄阳段接受大量城市点源及面源污染输入,沉积物污染存量负荷较大;由于生物分解作用显著而使近表层沉积物缺氧容易形成还原环境,生物氨化作用明显,使表层孔隙水中接纳更多的氨氮(Grenz *et al.*, 2010).底层沉积物缺氧程度较高,有利于高价态氮(如亚硝氮、硝氮)向氨氮等低价态氮转化,从而表现出表层沉积物孔隙水氨氮含量低于

底层的分布特点(刘碧波等, 2012).

统计上覆水和表层沉积物孔隙水氨氮浓度发现,航空路样点上覆水氨氮平均浓度最高,达 $6.137 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;而小清河、唐白河样点上覆水氨氮的平均浓度均低于 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 3),这可能与不同河流接受污染输入的强度有关.各点表层沉积物孔隙水中氨氮平均浓度在 $6.604 \sim 15.243 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,是相应点位上覆水中氨氮含量 2~8 倍.

表 3 上覆水和孔隙水氨氮、磷酸盐浓度统计*

Table 3 Statistics of NH_4^+-N and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ contents in the overlying water and pore water

营养盐	采样点	上覆水		表层(0~5 cm)孔隙水	
		Min~Max	Mean±S.D.	Min~Max	Mean±S.D.
氨氮	航空路(S2)	6.027~6.246	$6.137 \pm 0.075 (n=6)$	12.426~16.926	$15.243 \pm 1.421 (n=9)$
	小清河(B1)	1.396~1.649	$1.510 \pm 0.086 (n=6)$	5.529~19.089	$12.277 \pm 5.106 (n=9)$
	唐白河(B2)	1.087~1.443	$1.246 \pm 0.123 (n=6)$	4.171~8.807	$6.604 \pm 1.213 (n=10)$
磷酸盐	航空路(S2)	0.121~0.165	$0.141 \pm 0.017 (n=6)$	0.356~0.787	$0.611 \pm 0.120 (n=9)$
	小清河(B1)	0.047~0.063	$0.055 \pm 0.006 (n=6)$	0.201~0.625	$0.392 \pm 0.119 (n=9)$
	唐白河(B2)	0.127~0.153	$0.140 \pm 0.010 (n=6)$	0.308~0.577	$0.414 \pm 0.078 (n=10)$

*注:单位均为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;Min、Max 和 Mean 分别表示浓度最小值、最大值和平均值;S.D.为 Standard deviations,表示标准偏差;n 为统计样本数.

孔隙水中磷酸盐在界面垂直分布总体表现为先增大再减小,但在表层孔隙水均出现最大值.以唐白河样点为例,上覆水磷酸盐浓度为 $0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进入水-沉积物界面后,磷酸盐浓度有较大幅度增加,在界面下 3 cm 处出现最大值,达 $0.577 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;随后深度增加磷酸盐浓度又逐渐降低并趋于稳定,界面下 10 cm 浓度维持在 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 2f).好氧环境会促进沉积物对磷的吸附,厌氧则利于磷从沉积物向孔隙水释放.沉积物中非定型态铁的氢氧化物对磷具有较高吸附力(Cha *et al.*, 2005),因而,水-沉积物界面以下氧化带中铁氢氧化物可吸附孔隙水中的磷,从而使靠近表层水中的磷含量偏低,但到一定深度转变为还原条件时,可溶性磷再次溶

入孔隙水中而使磷浓度增高(王志齐等, 2013).航空路、唐白河样点上覆水中磷酸盐浓度均超过 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而小清河样点上覆水中磷酸盐浓度相对较低,仅为 $0.055 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.表层孔隙水磷酸盐平均浓度为 $0.392 \sim 0.611 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,是上覆水的 4~7 倍.

3.3 水-沉积物界面营养盐扩散通量估算

水-沉积物界面营养盐扩散通量估算结果见表 4.航空路样点氨氮扩散通量为 3 个样点最高,达 $81.369 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,小清河、唐白河样点氨氮扩散通量分别为 $42.431 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $47.613 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,比较接近.汉江襄阳段入江支流氨氮均表现为由沉积物向上覆水释放,即表明汉江襄阳段支流水质存在内源氨氮释放风险(邓可等, 2009),可能会对汉

表 4 水-沉积物界面氨氮和磷酸盐扩散通量*

Table 4 Diffusion flux of NH_4^+-N and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ across the sediment-water interface

营养盐	采样点	$\frac{\partial c}{\partial x}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	φ	$D_0/$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_s/$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$F/$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
氨氮	航空路(S2)	15.295	$70.46\% \pm 3.00\%$	17.60×10^{-6}	8.74×10^{-6}	81.369
	小清河(B1)	7.759	$71.11\% \pm 6.32\%$	17.60×10^{-6}	11.57×10^{-6}	42.431
	唐白河(B2)	5.878	$81.06\% \pm 1.61\%$	17.60×10^{-6}	8.90×10^{-6}	47.613
磷酸盐	航空路(S2)	0.836	$70.46\% \pm 3.00\%$	6.12×10^{-6}	3.04×10^{-6}	1.437
	小清河(B1)	0.340	$71.11\% \pm 6.32\%$	6.12×10^{-6}	3.10×10^{-6}	0.745
	唐白河(B2)	0.320	$81.06\% \pm 1.61\%$	6.12×10^{-6}	4.02×10^{-6}	0.901

*注:1)实验室采集的孔隙水平均温度约为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,所以取 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时无限稀释溶液中的分子扩散系数;2)孔隙度 φ 取表层(0~5 cm)沉积物平均值;3) $\frac{\partial c}{\partial x}$ 和 F 数值为正表示物质由孔隙水向上覆水扩散,为负表示由上覆水向孔隙水扩散.

江干流维持 II 类优良水质构成威胁.3 个样点水-沉积物界面磷酸盐也均表现为由沉积物向上覆水释放,同样表明支流水质有内源磷酸盐释放风险.航空路、小清河和唐白河样点磷酸盐扩散通量分别为 1.437 、 $0.745 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.901 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,航空路样点因为其界面营养盐浓度梯度较大而使得其内源扩散通量最大.唐白河样点界面营养盐浓度梯度低于小清河样点,但营养盐扩散通量略高于小清河,这可能与唐白河样点表层沉积物具有较高的黏土比例(表 2),具有更高的孔隙结构、利于污染物迁移和扩散有关(温胜芳, 2013).

3.4 表层沉积物重金属污染、富集及风险

各点表层沉积物中重金属含量与相应重金属 LEL、SEL 值比较结果如图 3 所示.表层沉积物中 Cd、Cr 和 Ni 平均含量均在相应重金属 LEL 值和 SEL 值之间,处于轻度污染水平.小清河样点表层沉积物 Cu、Pb 和 Zn 平均含量分别为 131.17 、 57.97 和 $398.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均超过相应重金属的 SEL 值,表明小清河沉积物受到严重污染;航空路、唐白河样点表层沉积物重金属 Cu、Pb 和 Zn 都基本低于 LEL 值,处于未污染或轻度污染水平,目前尚不会对水中生物产生毒害作用(Liu *et al.*, 2008).

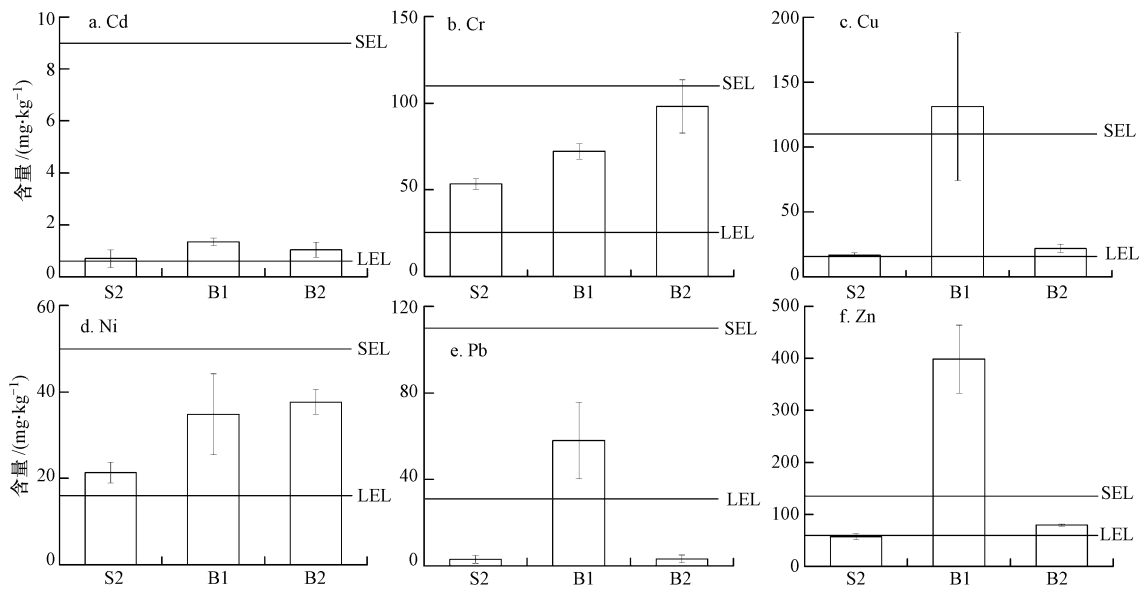


图 3 表层沉积物中重金属含量及效应阈值

Fig.3 Concentrations of heavy metals and related effects limits in the surface sediments

表层沉积物中 Cd 富集现象严重,平均富集系数达 4.57,而其它几种重金属均未发生富集(图 4).

从空间分布来看,Cd 在各点表层沉积物中的富集系数均超过 3.0.航空路和唐白河样点表层沉积物其它几种重金属元素均未发生富集,而小清河样点表层沉积物 Cd、Cu 和 Zn 均存在不同程度的富集,富集系数分别为 8.86、4.06 和 4.02,富集现象严重,表明人为输入已成为这些金属的重要来源(贾铁飞等, 2009).

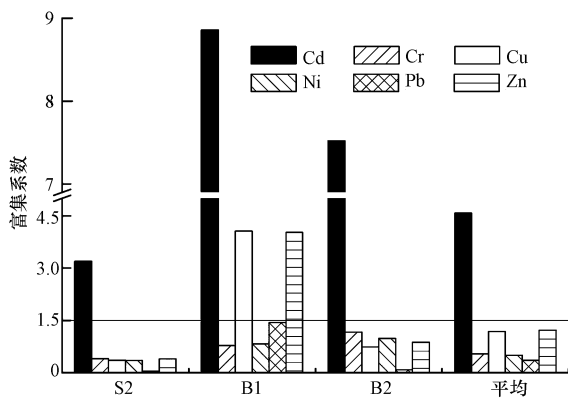


图 4 表层沉积物中重金属富集系数

Fig.4 Enrichment factors of heavy metals in the surface sediments

计算各点表层沉积物重金属的 SPI 值发现,表层沉积物总体表现为中度风险(SPI 值为 6.1),其中航空路、唐白河样点表现为中度风险,小清河样点达到高风险,SPI 值为 11.8(图 5).富集系数显示汉江入江支流表层沉积物 Cd 呈现较高的富集,同时由于 Cd 相对于其它重金属其毒性系数最高,从而导致入江支流表层沉积物总体呈现中度风险.汉江入江支流表层沉积物 Cd 累积的风险问题较为突

出;因此,防治 Cd 在沉积物中累积、降低其环境风险,应成为汉江入江支流重金属污染防治和风险控制的重要目标。

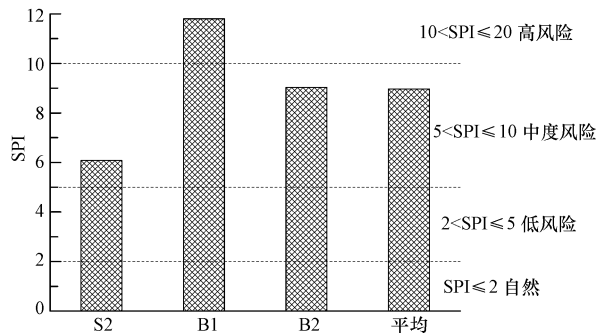


图 5 表层沉积物中重金属生态风险

Fig.5 Ecological risk of heavy metals in the surface sediments

4 结论 (Conclusions)

1) 水-沉积物界面氨氮从上覆水到孔隙水在垂直剖面上总体都呈现出增大趋势;表层沉积物孔隙水中氨氮平均浓度为 $6.604 \sim 15.243 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是上覆水氨氮平均含量 2~8 倍.磷酸盐垂直分布特征总体表现为先增大再减小,在表层孔隙水出现最大.沉积物孔隙水中磷酸盐平均浓度为 $0.392 \sim 0.611 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是上覆水平均含量 4~7 倍。

2) 所有样点氨氮及磷酸盐均表现为由沉积物向上覆水释放,表明水质存在内源氨氮和磷酸盐释放风险.航空路样点氨氮扩散通量高达 $81.369 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 为 3 个样点最大;小清河、唐白河样点氨氮扩散通量分别为 $42.431, 47.613 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.点磷酸盐扩散通量分别为 $1.437, 0.745 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.901 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

3) 表层沉积物 Cd、Cr 和 Ni 平均含量均在相应重金属 LEL 值和 SEL 值之间,处于轻度污染水平.小清河样点表层沉积物 Cu、Pb 和 Zn 平均含量分别为 $131.17, 57.97$ 和 $398.59 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均超过 SEL 值;航空路和唐白河样点表层沉积物重金属 Cu、Pb 和 Zn 都基本低于 LEL 值.3 个样点表层沉积物中 Cd 富集现象严重,平均富集系数达 4.57.汉江襄阳段入江支流表层沉积物总体表现为中度风险, SPI 值为 6.1。

责任作者简介:张洪(1980—),男,博士,副研究员,主要研究方向为流域水污染控制及沉积物-水界面污染化学. E-mail: hongzhang@reecs.ac.cn.

参考文献 (References):

- 敖亮,单保庆,张洪,等. 2012. 三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价[J]. 环境科学, 33(4): 1176-1181
- 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
- Cha H J, Lee C B, Kim B S, *et al.* 2005. Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea)[J]. *Marine Geology*, 216(3): 127-143
- Chabukdhara M, Nema A K. 2012. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach[J]. *Chemosphere*, 87(8): 945-953
- Chen H, Guo S L, Xu C Y, *et al.* 2007. Historical temporal trends of hydro-climatic variables and runoff response to climate variability and their relevance in water resource management in the Hanjiang basin[J]. *Journal of Hydrology*, 344(3/4): 171-184
- 陈君. 2005. 南水北调中线工程对汉江中下游的水质影响[D]. 武汉: 武汉大学
- 邓可,杨世伦,刘素美,等. 2009. 长江口崇明东滩冬季沉积物-水界面营养盐通量[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), (3): 17-27
- 范成新,周易勇,吴庆龙,等. 2013. 湖泊沉积物界面过程与效应[M]. 北京: 科学出版社
- Gao X L, Chen C T A. 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay[J]. *Water Research*, 46(6): 1901-1911
- 高永年,高俊峰. 2010. 南水北调中线工程对汉江中下游流域生态环境影响的综合评价[J]. 地理科学进展, 29(1): 59-64
- Grenz C, Denis L, Pringault O, *et al.* 2010. Spatial and seasonal variability of sediment oxygen consumption and nutrient fluxes at the sediment water interface in a sub-tropical lagoon (New Caledonia)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 61(7): 399-412
- 古小治,张雷,柏祥,等. 2010. 南四湖湿地沉积物及孔隙水基本特性研究[J]. 环境科学, 32(4): 939-945
- 韩璐,黄少樑,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
- Hu W F, Lo W, Chua H, *et al.* 2001. Nutrient release and sediment oxygen demand in a eutrophic land-locked embayment in Hong Kong[J]. *Environment International*, 26(5): 369-375
- Jeppesen E, Soendergaard M, Jensen J P, *et al.* 2005. Lake responses to reduced nutrient loading- an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies[J]. *Freshwater Biology*, 50(10): 1747-1771
- 贾铁飞,张卫国,俞立中. 2009. 1860s 以来巢湖沉积物金属元素富集特点及其对人类活动的指示意义[J]. 地理研究, 28(5): 1217-1226
- Kuwae T, Kibe E, Nakamura Y. 2003. Effect of emersion and immersion on the porewater nutrient dynamics of an intertidal sandflat in Tokyo Bay[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5): 929-940
- 李宝,丁士明,范成新,等. 2008. 滇池福保湾底泥内源氮磷营养盐释放通量估算[J]. 环境科学, 29(1): 114-120
- 李雅娟,杨世伦,侯立军,等. 2012. 崇明东滩表层沉积物重金属空

- 间分布特征及其污染评价[J]. 环境科学, 33(7): 2368-2375
- 刘碧波, 丰民义, 刘剑彤. 2012. 东湖典型区域间隙水中营养盐的时空分布[J]. 长江流域资源与环境, 21(8): 979-986
- Liu H L, Li L Q, Yin C Q, *et al.* 2008. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 20(4): 390-397
- 刘小燕, 况明生, 代振, 等. 2014. 唐白河水污染分析及治理措施[J]. 重庆文理学院学报, 33(2): 82-86
- NYSDEC (New York State Department of Environmental Conservation). 1999. Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments [M]. Albany, New York: Department of Fish, Wildlife and Marine Resources
- 潘晓洁, 朱爱民, 郑志伟, 等. 2014. 汉江中下游春季浮游植物群落结构特征及其影响因素[J]. 生态学杂志, 33(1): 33-40
- Pogodaeva T V, Zemskaia T I, Golobokova L P, *et al.* 2007. Chemical composition of pore waters of bottom sediments in different Baikal basins[J]. *Russian Geology and Geophysics*, 48(11): 886-900
- Presley B J, Taylor R J, Boothe P N. 1992. Trace metal concentrations in sediments of the Eastern Mississippi Bight [J]. *Marine Environmental Research*, 33(4): 267-282
- 秦伯强, 朱广伟, 张路, 等. 2005. 大型浅水湖泊沉积物内源营养盐释放模式及其估算方法——以太湖为例[J]. 中国科学(D辑 地球科学), 2005, 35(S2): 33-44
- Ruban V, López-Sánchez J F, Pardo P, *et al.* 2001. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments-A synthesis of recent works [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(2/3): 224-228
- Singh M, Müller G, Singh I B. 2002. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1/4): 35-54
- Urban N R, Dinkel C, Wehrli B. 1997. Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake; I. Porewater profiles from dialysis samplers[J]. *Aquatic Sciences*, 59(1): 1-25
- 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
- 王志齐, 李宝, 梁仁君, 等. 2013. 南四湖沉积物磷形态及其与间隙水磷的相关性分析[J]. 环境科学学报, 33(1): 139-146
- Warnken K W, Gill G A, Santschi P H, *et al.* 2000. Benthic exchange of nutrients in Galveston Bay, Texas [J]. *Estuaries*, 23(5): 647-661
- 温胜芳. 2013. 一种沉积物结构研究的方法学构建及在巢湖的应用研究[D]. 北京: 中国科学院大学(生态环境研究中心)
- 徐霖林, 马长安, 田伟, 等. 2011. 淀山湖沉积物重金属分布特征及其与底栖动物的关系[J]. 环境科学学报, 31(10): 2223-2231
- 尧桂龙. 2003. 南水北调中线汉江中下游水质预测与水污染控制仿真研究[D]. 西安: 西安理工大学
- Yi Y J, Yang Z F, Zhang S H. 2011. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin [J]. *Environmental Pollution*, 159(10): 2575-2585
- 曾祉祥, 张洪, 单保庆, 等. 2014. 汉江中下游流域工业污染源解析[J]. 长江流域资源与环境, 23(2): 252-259
- Zhang H, Shan B Q. 2008. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze-Huaihe region, China[J]. *Science of the Total Environment*, 399(1/3): 113-120
- 张金鑫, 张明. 2008. 湖北汉江流域环境管理探讨[J]. 环境科学与技术, 31(5): 153-156
- 张路, 范成新, 王建军, 等. 2004. 太湖草藻型湖区间隙水理化特性比较[J]. 中国环境科学, 24(5): 556-560
- 中国环境监测总站. 1990. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社