

广西北部湾典型入海河流上中下游城市河段 沉积物碳氮磷富集特征*

刘建伟 余小璐 张建兵 姚秋翠 胡宝清[#]

(广西师范学院北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室,
广西师范学院地表过程与智能模拟重点实验室,广西 南宁 530001)

摘要 通过对广西北部湾典型入海河流南流江上、中、下游城市河段表层沉积物碳、氮、磷的调查分析,揭示其富集特征,并利用单因子直接评价法、内梅罗综合污染指数法与有机指数法对沉积物污染状况进行了评价。结果表明:(1)上游河段沉积物中总有有机碳(TOC)、总碳(TC)、总氮(TN)、总磷(TP)平均质量浓度分别为9.2、21.4、1.6、0.126 g/kg,中游河段分别为13.9、23.8、1.1、0.083 g/kg,下游河段分别为9.8、12.6、0.9、0.082 g/kg。(2)从Pearson相关分析可知,TP、TN、TC、总无机碳(TIC)两两间均具有显著相关性,表明碳、氮、磷的来源具有一定的同源性。(3)从单因子评价结果看,TN污染最严重;从内梅罗综合污染指数来看,中游河段污染最严重,上游次之,下游最优;从有机指数来看,3个城市河段总体均处于Ⅲ级(高营养)水平。

关键词 北部湾 入海河流 沉积物 碳 氮 磷 富集特征

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.07.007

Analysis on carbon, nitrogen and phosphorus enrichment characteristics of sediments in urban parts along upriver to downriver of a typical river bounding for sea in Beibu Gulf, Guangxi LIU Jianwei, YU Xiaolu, ZHANG Jianbing, YAO Qiucui, HU Baoqing. (Key Laboratory of Beibu Gulf Environment Change and Resources Use, Ministry of Education, Guangxi Key Laboratory of Earth Surface Processes and Intelligent Simulation, Guangxi Teachers Education University, Nanning Guangxi 530001)

Abstract: Based on the survey of surface sediment nutrients (C, N, P) in urban parts along upriver to downriver of a typical river bounding for sea in Beibu Gulf, namely Nanlijiang River, enrichment characteristics were analyzed. The pollution status was assessed by using single-factor index, Nemerow index and organic index. Results showed that: (1) the mass concentrations of TOC, TC, TN, TP in upriver were 9.2, 21.4, 1.6, 0.126 g/kg, respectively; those in midriver 13.9, 23.8, 1.1, 0.083 g/kg, respectively; those in downriver 9.8, 12.6, 0.9, 0.082 g/kg, respectively. (2) Based on the Pearson correlation analysis, TP, TN, TC and TIC were all significantly correlated, indicating that carbon, nitrogen and phosphorus might come from the same sources. (3) Single-factor index showed that TN was the most polluted factor; as Nemerow index showed, midriver was the most polluted parts, while upriver second and downriver third; from organic index, the urban parts of Nanlijiang River were at high level nutrition pollution (Level Ⅲ).

Keywords: Beibu Gulf; river bounding for sea; sediment; carbon; nitrogen; phosphorus; enrichment characteristics

河流是一个动态、复杂的生态系统,可为人类的生产、生活提供诸多生态服务和经济服务^[1]。虽然河流水体具有流动性,自净能力较强,但是城市河段往往受人类干扰较严重且流速较慢,自净能力较弱。碳、氮、磷等营养元素随污水进入水体和沉积物中后,除少部分发生化学转化或被水生生物利用外,大部分会富集在沉积物中,并可在一定条件下再悬浮释放,如苏州河^[2]、湘江中下游^[3]等。另一方面,入海河流还会把陆源营养物质带向海洋,

导致近岸河口海洋环境富营养化^[4]。

南流江是广西北部湾入海河流中流域面积最广、水量最丰富的河流,全长287 km,流域面积达9 705 km²,多年平均径流量为77.4亿m³,其水流速度缓慢,水体氮、磷等营养物质污染问题严重,尤其是城市河段。近年来,城市河段水质不断恶化,常年在《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的Ⅳ类、Ⅴ类、劣Ⅴ类水平^[5-7]。因此,本研究以北部湾典型入海河流南流江为研究对象,通过对上、

第一作者:刘建伟,男,1988年生,硕士研究生,研究方向为自然资源与水环境。[#]通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.41361022);广西北部湾重大基础研究专项(No.2011GXNSFE018003、No.2012GXNSFEA053001)。



图1 南流江城市河段采样断面分布

Fig.1 Distribution of sampling sites in urban parts of Nanlijiang River

中、下游城市河段沉积物中总氮(TN)、总磷(TP)、总碳(TC)、总有机碳(TOC)和总无机碳(TIC)的分析,研究了南流江不同城市河段碳、氮、磷的富集特征及影响因素,并对沉积物污染状况进行评价。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2014年7月23—25日,在南流江上游玉州区、中下游博白县和下游合浦县城市河段利用抓斗式采样器进行表层(0~5 cm)沉积物样品采集,每一河段设置7个采样断面,相邻采样断面间隔0.5~3.0 km,采样断面分布如图1所示。每个断面采集河流中心和距河岸1.5~2.0 m处的3个样品,去除植物根系、石块、垃圾等杂物后混匀,取1.5~2.0 kg装入自封袋,贴上标签,作为该断面的沉积物样品。样品

采集后放入储物箱,立即运回实验室,自然风干,待测。

1.2 样品测定

将自然风干的样品过10目筛,四分法取其中1份再过200目筛。称取1.000 0 g过200目筛后的样品,在55℃下烘干2 h,准确称取40.0~80.0 mg,用锡舟包裹置于元素分析仪(德国Elementar公司, Vario EL cube)中测定TC、TN。测试过程中,用乙酰苯胺做标样,用土壤成分标准物质(GSS-28)和平行样做质量控制。仪器分析采用碳氢氮硫(CHNS)模式,工作参数为:氧气0.15 MPa、氮气0.12 MPa,氧化炉温度为1 150℃,还原炉温度为850℃,热导检测器(TCD)温度为59.8℃。样品测定结果均扣除仪器空白。

称取1.000 0 g过200目筛后的样品,添加1

mL 摩尔浓度为 1 mol/L 的盐酸后超声振荡 1.5 h, 再添加 1 mL 摩尔浓度为 1 mol/L 的盐酸超声振荡 1.5 h, 以除去 TIC。在 55 ℃ 下烘干 2 h 后准确称取 40.0~80.0 mg, 用锡舟包裹置于元素分析仪中测定 TOC 浓度。仪器参数及质量控制同 TC 测定。TIC 由 TC 减去 TOC 得到。

TP 根据《土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法》(HJ 632—2011) 测定。干物质按照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011) 测定。TP 和干物质测定均用土壤成分标准物质(GSD-9、GSS-28) 和平行样做质量控制。

另取 1 份过 10 目筛的样品, 用电子分析天平称取 2.000 0 g 于 50 mL 烧杯中, 并贴好标签。取 76.47 g 六偏磷酸钠作为分散剂, 用超纯水溶解后定容至 250 mL。移取 5 mL 六偏磷酸钠溶液至装有样品的烧杯中, 静置 12 h。用激光粒度分析仪(英国马尔文公司, Mastersizer 2000) 测定粒度。粒度分级采

用 Udden-Wentworth 等比制粒度分级标准, 如表 1 所示。

表 1 Udden-Wentworth 等比制粒度分级标准
Table 1 Udden-Wentworth's particle diameter classification system

粒度分级		粒径范围/mm
黏土		<0.003 9
	极细粉砂	0.003 9~<0.007 8
粉砂	细粉砂	0.007 8~<0.015 6
	中粉砂	0.015 6~<0.031 2
	粗粉砂	0.031 2~<0.062 5
砂	极细砂	0.062 5~<0.125 0
	细砂	0.125 0~<0.250 0
	中砂	0.250 0~<0.500 0
	粗砂	0.500 0~<1.000 0
	极粗砂	1.000 0~<2.000 0

1.3 沉积物污染评价

1.3.1 单因子直接评价法

参照中国水利水电科学研究院给出的单因子直接评价法污染等级标准^[8], 如表 2 所示。

表 2 单因子直接评价法污染等级标准
Table 2 Standards of single-factor direct evaluation method

等级	污染类别	有机质(OM) ^[1] /(g·kg ⁻¹)	TP/(g·kg ⁻¹)	TN/(g·kg ⁻¹)
1	清洁	<26	<0.73	<1.1
2	较清洁	26~<39	0.73~<1.10	1.1~<1.6
3	轻度污染	39~<52	1.10~<1.50	1.6~<2.0
4	重度污染	≥52	≥1.50	≥2.0

注: ^[1]根据将 TOC 转化为 OM 的 Van Bemmelen 因数(1.724)计算得到^[9]。

1.3.2 内梅罗综合污染指数法

内梅罗综合污染指数法既综合考虑了每个因子的污染指数, 又兼顾了污染最严重的因子, 在土壤质量评价^[10]、水环境质量评价^[11]等研究中应用广泛。TP、TN、OM 背景值来自广西第 2 次土壤普查^[12]。内梅罗综合污染指数法的评价标准见表 3, 其计算公式如下:

$$P_i = c_i / S_i \quad (1)$$

$$P_N = \sqrt{\frac{P_{\max}^2 + P_{\text{ave}}^2}{2}} \quad (2)$$

式中: P_i 为沉积物中指标 i 的单项污染指数; c_i 为指标 i 的实测质量浓度, g/kg; S_i 为指标 i 的背景值,

表 3 内梅罗综合污染指数法评价标准

Table 3 Evaluation standards of Nemerow comprehensive pollution index method

等级	P_N	污染程度
I	≤0.7	清洁(安全)
II	<0.7~1.0	尚清洁(警戒线)
III	<1.0~2.0	轻度污染
IV	<2.0~3.0	中度污染
V	>3.0	重度污染

g/kg; P_N 为内梅罗综合污染指数; $P_{\max}$ 为单项污染指数的最大值; P_{ave} 为单项污染指数的平均值。

1.3.3 有机指数法

有机指数法^[13-14]通常用来评价沉积物的有机污染状况, 评价分级标准如表 4 所示, 其计算公式如下:

$$\text{有机指数} = \text{TOC 质量分数} \times \text{有机氮质量分数} \quad (3)$$

$$\text{有机氮质量分数} = \text{TN 质量分数} \times 0.95 \quad (4)$$

表 4 有机指数法评价分级标准
Table 4 Classification standards of organic index method

分级标准	I 级(贫营养)	II 级(中营养)	III 级(高营养)
有机指数	<0.03	0.03~<0.05	≥0.05

2 结果与讨论

2.1 沉积物碳富集特征

从图 2 可知, 南流江不同城市河段沉积物 TC 平均质量浓度为 19.3 g/kg, 最高点出现在 B1, 该断面河岸两侧为农田与竹林, 植物凋落物丰富, 另一方面, B1 所在河段抽砂作业频繁, 大量深层碳酸盐碎屑被搬运至表层。TOC 平均质量浓度为 11.0

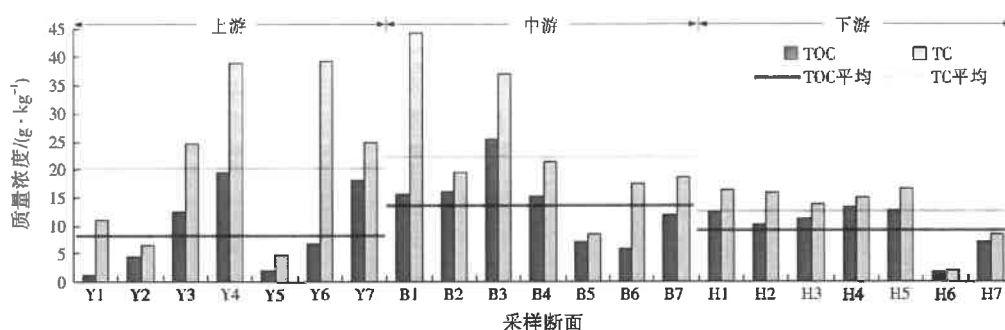


图2 沉积物中 TC 和 TOC 质量浓度
Fig.2 Mass concentrations of TC and TOC in sediments

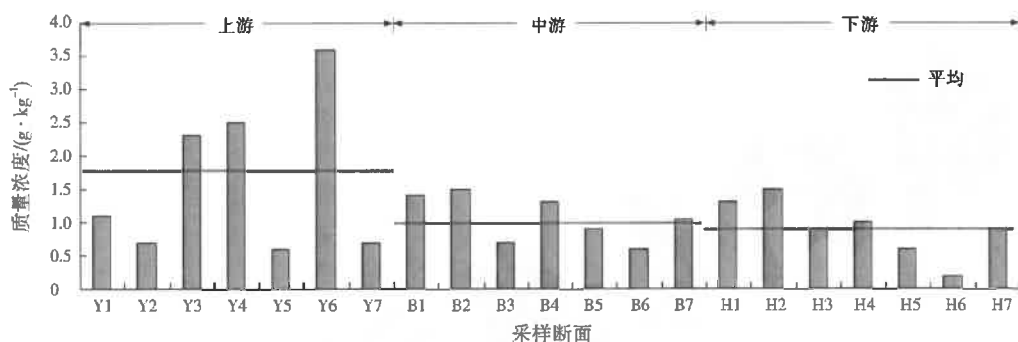


图3 沉积物中 TN 质量浓度
Fig.3 Mass concentrations of TN in sediments

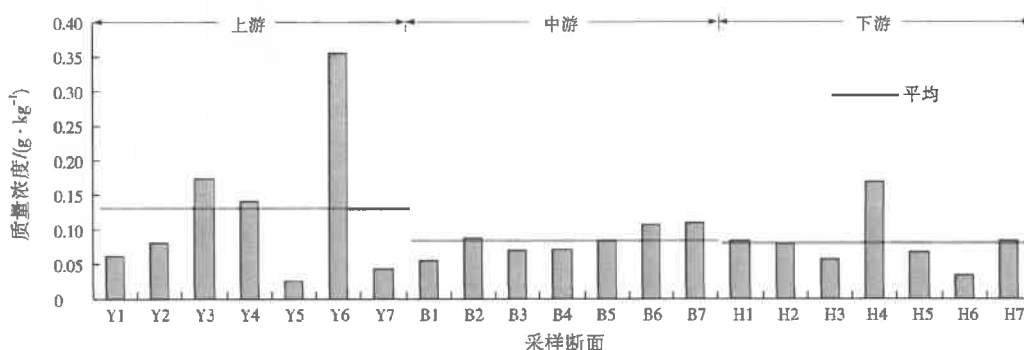


图4 沉积物中 TP 质量浓度
Fig.4 Mass concentrations of TP in sediments

g/kg,最高点出现在 B3。上游河段 TOC 平均质量浓度为 9.2 g/kg,TC 平均质量浓度为 21.4 g/kg;中游河段碳含量最高,TOC 平均质量浓度为 13.9 g/kg,TC 平均质量浓度为 23.8 g/kg;下游河段 TOC 平均质量浓度为 9.8 g/kg,TC 平均质量浓度为 12.6 g/kg。

2.2 沉积物氮富集特征

由图 3 可知,南流江不同河段沉积物 TN 平均质量浓度为 1.2 g/kg,Y6 的 TN 质量浓度最高,达到 3.6 g/kg,H6 的 TN 质量浓度最低,为 0.2 g/kg。从不同城市河段来看,上游河段 TN 最高,平均质量浓度为 1.6 g/kg;下游河段 TN 最低,平均质量浓度为 0.9 g/kg;中

游河段 TN 平均质量浓度为 1.1 g/kg。但是,上游河段采样断面 TN 浓度差异较大,主要是该河段排污口分布不均、排污类型差异较大。

2.3 沉积物磷富集特征

由图 4 可知,南流江不同河段沉积物 TP 平均质量浓度为 0.097 g/kg,其中 Y6 最高,TP 达到了 0.350 g/kg。上游河段 TP 平均质量浓度为 0.126 g/kg,其中 Y3、Y4、Y6 的 TP 浓度较高,Y3、Y4 位于玉州区城区中心,两侧有较为密集的生活污水排放口,Y6 位于排污口下游 3~5 m 处;中游河段 TP 平均质量浓度为 0.083 g/kg,各采样断面间浓度差别不大;下游河段 TP 平均质量浓度为 0.082

表 5 Pearson 相关系数矩阵¹⁾
Table 5 Pearson correlation coefficients' matrix

分析项目	黏土	极细粉砂	细粉砂	中粉砂	粗粉砂	极细砂	细砂	中砂	粗砂
TP	-0.62 * *	-0.58 * *	-0.27	0.30	0.49 *	0.45 *	0.40	0.45 *	0.22
TN	-0.48 *	-0.47 *	-0.17	0.19	0.20	0.33	0.49 *	0.47 *	0.21
TOC	-0.10	-0.25	-0.13	0.16	0.13	0.06	0.15	0.14	0.09
TC	-0.33	-0.46 *	-0.28	0.11	0.27	0.34	0.41	0.37	0.19
TIC	-0.38	-0.46 *	-0.30	0.04	0.27	0.43	0.46 *	0.41	0.19

分析项目	极粗砂	耕地	城乡建设用地	TP	TN	TOC	TC	TIC
TP	-0.11	-0.37	0.34	1.00				
TN	-0.08	-0.45 *	0.41	0.83 * *	1.00			
TOC	0.02	-0.08	0.12	0.06	0.24	1.00		
TC	-0.10	-0.16	0.20	0.53 *	0.66 * *	0.72 * *	1.00	
TIC	-0.15	-0.17	0.19	0.69 * *	0.74 * *	0.28	0.87 * *	1.00

注: ¹⁾ * * 表示在 0.01 水平上显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关。

表 6 沉积物污染评价结果
Table 6 Pollution evaluation results of the sediments

采样断面	单因子直接评价法			内梅罗综合污染指数法		有机指数法	
	TN 等级	TP 等级	OM 等级	P_N	等级	有机指数	等级
Y1	2	I	1	0.62	I	0.010	I
Y2	1	I	1	0.34	I	0.030	II
Y3	4	I	1	1.67	III	0.271	III
Y4	4	I	2	2.00	III	0.461	III
Y5	1	I	1	0.46	I	0.012	I
Y6	4	I	1	0.85	II	0.236	III
Y7	1	I	2	2.79	IV	0.120	III
B1	2	I	2	2.12	IV	0.205	III
B2	2	I	2	2.23	IV	0.231	III
B3	1	I	3	2.10	IV	0.168	III
B4	2	I	2	3.32	V	0.189	III
B5	1	I	1	1.03	III	0.062	III
B6	1	I	1	0.85	II	0.034	II
B7	2	I	1	1.66	III	0.120	III
H1	2	I	1	2.73	IV	0.152	III
H2	2	I	1	0.86	II	0.145	III
H3	1	I	1	0.81	II	0.097	III
H4	1	I	1	0.97	II	0.126	III
H5	1	I	1	0.86	II	0.072	III
H6	1	I	1	0.13	I	0.003	I
H7	1	I	1	0.39	I	0.061	III

g/kg。从总体上看,TP 分布与 TN 基本一致,表现出上游河段浓度高、下游河段浓度低的变化特征,可以推测氮和磷的来源具有同源性。

2.4 相关性分析

Pearson 相关分析得到相关系数矩阵,如表 5 所示。从表 5 可以看出,TP、TN、TC、TIC 两两间均具有显著的正相关关系,表明碳、氮、磷的来源具有一定同源性,但 TN、TP 与 TOC 相关性不显著,说明氮、磷主要以无机形态存在。由于南流江流域

生长有大量螺类软体动物^[15],其死亡后大量螺壳及碎屑进入沉积物,可促进钙结合态磷的富集。不同河段的无机氮来源不同:上游河段主要来源于工业废水及生活污水,中游河段来源于河流两侧农田面源污染;下游河段则来源于生活污水及禽畜养殖废水。TC 与 TOC、TIC 在 0.01 水平上均呈显著正相关,说明有机碳污染也不可忽视。

将 TP、TN、TOC、TC、TIC 与不同粒度进行相关分析发现,TP 与粗粉砂、极细砂、中砂在 0.05 水

平上呈显著正相关,而与黏土、极细粉砂在 0.01 水平上呈显著负相关;TN 与细砂、中砂在 0.05 水平上呈显著正相关,与黏土、极细粉砂在 0.05 水平上呈显著负相关。因此,氮、磷含量与沉积物的粒度有关,其含量可能随粒径变粗而增加。

为进一步研究碳、氮、磷等营养元素受人为干扰的影响,将 TP、TN、TC、TIC 与土地利用类型进行相关性分析。南流江各城市河段两岸土地利用类型较单一,均为耕地或城乡建设用地,故只以耕地和城乡建设用地进行相关性分析。面积统计方法为:从采样断面向上游和下游河段各延伸 250 m,向河岸两侧扩展 200 m,在划定的 500 m×400 m 的缓冲区范围内统计该采样断面土地利用类型的面积。从表 5 来看,土地利用类型与营养盐之间相关性不显著,仅 TN 与耕地在 0.05 水平上有显著的负相关性,官宝红等^[16]也发现过类似的结论。

2.5 沉积物污染评价结果

3 种沉积物污染评价方法的评价结果见表 6。

从单因子直接评价法结果来看,南流江各城市河段沉积物中 TN 污染最严重,特别是上游河段,尤其是 Y3、Y4、Y6 均达到了 4 级重度污染。OM 除 B3 呈 3 级轻度污染外,总体处于清洁或较清洁水平。TP 均处于 1 级清洁水平。

从内梅罗综合污染指数评价结果来看,有 10 个采样断面的沉积物受到了不同程度的污染,其中 B4 的污染最严重,为重度污染等级。分别计算上游、中游和下游河段采样断面的内梅罗综合污染指数平均值分别为 1.25、1.90、0.96,因此不同河段的污染程度为中游>上游>下游。

南流江不同河段各采样断面沉积物有机指数为 0.003~0.461,平均值为 0.134,有机指数总体较高,处于Ⅲ级(高营养)水平。但不同采样断面之间有机指数差异较大,最高点为 Y4,最低点为 H6,两者相差 150 多倍。

3 结 论

(1) 南流江上游河段 TOC 平均质量浓度为 9.2 g/kg,TC 平均为 21.4 g/kg,TN 平均为 1.6 g/kg,TP 平均为 0.126 g/kg;中游河段 TOC 平均质量浓度为 13.9 g/kg,TC 平均为 23.8 g/kg,TN 平均为 1.1 g/kg,TP 平均为 0.083 g/kg;下游河段 TOC 平均质量浓度为 9.8 g/kg,TC 平均为 12.6 g/kg,TN 平均为 0.9 g/kg,TP 平均为 0.082 g/kg。

(2) TP、TN、TC、TIC 两两间均具有显著相关性,表明碳、氮、磷的来源具有一定同源性。氮和磷主要以无机形态存在,碳无机形态和有机形态都有存在。

(3) 从单因子直接评价结果来看,TN 污染最严重。从内梅罗综合污染指数来看,不同河段的污染程度为中游>上游>下游。从有机指数来看,南流江城市河段有机污染较严重,有机指数总体处于Ⅲ级(高营养)水平。

参考文献:

- [1] 陈兴茹.国内外城市河流治理现状[J].水利水电科技进展,2012,32(2):83-88.
- [2] 程曦,李小平,陈小华.苏州河水质和底栖动物群落 1996—2006 年的时空变化[J].生态学报,2009,29(6):3278-3287.
- [3] 李杰,彭福利,丁栋博,等.湘江藻类水华结构特征及对重金属的积累[J].中国科学:C 辑 生命科学,2011,41(8):669-677.
- [4] HOLLIGAN P M, DE BOOIS H. Land ocean interactions in the coastal zone (LOICZ) science plan[R]. Stockholm: IGBP, 1993.
- [5] 广西壮族自治区水利厅.2010 广西壮族自治区水资源公报[R].南宁:广西壮族自治区水利厅,2010.
- [6] 广西壮族自治区水利厅.2012 广西壮族自治区水资源公报[R].南宁:广西壮族自治区水利厅,2012.
- [7] 广西壮族自治区水利厅.2013 广西壮族自治区水资源公报[R].南宁:广西壮族自治区水利厅,2013.
- [8] 周怀东,彭文启.水污染与水环境修复[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [9] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3 版.北京:中国农业出版社,2008.
- [10] 包耀贤,徐明岗,吕粉桃,等.长期施肥下土壤肥力变化的评价方法[J].中国农业科学,2012,45(20):4197-4204.
- [11] 涂剑成,赵庆良,杨倩倩.东北地区城市污水处理厂污泥中重金属的形态分布及其潜在生态风险评价[J].环境科学学报,2012,32(3):689-695.
- [12] 广西土壤肥料工作站.广西土壤[M].南宁:广西科学技术出版社,1991.
- [13] 王永华,钱少猛,徐南妮,等.巢湖东区底泥污染物分布特征及评价[J].环境科学研究,2004,17(6):22-26.
- [14] CHHATRE S, PUROHIT H, SHANKER R, et al. Bacterial consortia for crude oil spill remediation[J]. Water Science & Technology, 1996, 34(10):187-193.
- [15] 刘月英.中国经济动物志:淡水软体动物[M].北京:科学出版社,1979.
- [16] 官宝红,李君,曾爱斌,等.杭州市城市土地利用对河流水质的影响[J].资源科学,2008,30(6):857-863.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2015-08-24)