

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析

张华俊¹, 陈修康¹, 韩博平^{1*}, 罗勇², 杨浩文², 曾艳^{3,4}, 陈敬安³

(1. 暨南大学水生生物研究所, 广州 510632; 2. 广东省水文局, 广州 510150; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 为揭示鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征, 对水库代表性区域柱状沉积物样品营养盐及重金属含量进行测定. 在此基础上综合分析了水库沉积物营养盐及重金属空间分布特征、磷形态组成及其对水质的潜在影响, 并对表层沉积物重金属进行了潜在生态危害评价. 鹤地水库 3 个样点沉积物总氮 (TN) 含量在 2.314~2.427 mg·g⁻¹ 之间, 其含量大小顺序为: 湖泊区 > 过渡区 > 河流区. 总磷 (TP) 含量在 0.591~0.760 mg·g⁻¹ 之间, 其含量大小顺序为: 过渡区 > 湖泊区 > 河流区; 重金属 (Cu、Cr、Pb、Zn、Cd 和 Hg) 平均含量分别为 31.094、46.85、75.615、385.739、0.624 和 0.171 mg·kg⁻¹. 除 Cr 外, 湖泊区重金属含量均高于过渡区. 垂直剖面上, 沉积物营养盐及重金属含量总体上均表现出表层富集的特征. 鹤地水库沉积物磷形态以无机磷 (IP) 为主, IP 又以铁铝结合态的 NaOH-P 为主, NaOH-P 含量占到 IP 含量的 80% 以上. 磷组成特点表明其具有较强的潜在释放能力. 潜在生态危害评价中, 以工业化前沉积物最高背景值为参比的评价结果表明单种重金属基本属于轻微到中度污染. 综合生态危害指数 (RI) 表明鹤地水库沉积物尚处于轻微生态危害程度; 而以广东省土壤元素背景值为参比的评价表明重金属 Cd 和 Hg 均已达到强到极强污染程度, 其余重金属则处于轻微污染水平. 沉积物重金属综合 RI 值达到强到较强危害程度. 这与该地区红壤中 Cd 和 Hg 的环境背景值较低有关, 尽管 2 种参比评价结果有所不同, 但均表明重金属 Cd 和 Hg 污染较其他重金属严重, 对 RI 值的贡献最大.

关键词: 鹤地水库; 沉积物; 营养盐; 重金属; 磷形态; 潜在生态危害评价

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1167-09

Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir

ZHANG Hua-jun¹, CHEN Xiu-kang¹, HAN Bo-ping¹, LUO Yong², YANG Hao-wen², ZENG Yan^{3,4}, CHEN Jing-an³

(1. Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Hydrology Bureau of Guangdong Province, Guangzhou 510150, China; 3. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Core sediments were collected from the riverine, transition and lacustrine zones of Hedi Reservoir in southern China to investigate the spatial distributions of nutrients and heavy metals and assess the potential ecological risk of heavy metals. The total nitrogen (TN) contents of the sediments at three sampling sites are between 2.314–2.427 mg·g⁻¹, while total phosphorus (TP) contents range from 0.591 mg·g⁻¹ to 0.760 mg·g⁻¹, TN contents of the surface sediments increase from the riverine zone to the lacustrine zone, but the TP content in the transition zone is higher than that in the other two sites (riverine zone and lacustrine zone). The mean contents of heavy metals are: 31.094, 46.85, 75.615, 385.739, 0.624 and 0.171 mg·kg⁻¹ respectively, except Cr, the contents of heavy metals in sediment of lacustrine zone are higher than the sediment of transition zone. In all core sediments, the contents of nutrients and heavy metals decrease from the surface to the bottom of core sediments. Inorganic phosphorus (IP) is the dominant fraction of phosphorus in the sediment and the NaOH-P is the main forms of inorganic phosphorus. The potential ecological risk assessed by using of the highest environmental background values before industrialization as the reference indicates that each single heavy metal only causes slightly pollution, but two heavy metals (Cd and Hg) cause heavy pollution based on the soil environmental background values of Guangdong province. In spite of the slight difference between two kinds of risk assessment, all demonstrated that Cd and Hg resulted in more serious pollution than the other metals and these two metals contributed most to the RI values.

Key words: Hedi Reservoir; sediment; nutrients; heavy metals; phosphorus fractions; potential ecological risk assessment

磷作为淡水水体富营养化的主要限制因子之一^[1], 具有重要的环境学意义. 沉积物营养盐(如磷)对上覆水体的“汇/源”效应, 影响着整个水体的营养盐循环^[2-5]. 当外源控制后, 沉积物的作用仍可加速水体富营养化进程, 延迟水体修复效果, 严重时

收稿日期: 2011-06-30; 修订日期: 2011-09-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U0733007); 广东省水利科技创新基金内源污染项目

作者简介: 张华俊(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为淡水生态学和水环境化学, E-mail: zhanghuajun83@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: tbphan@jnu.edu.cn

导致藻类水华发生^[6]. 重金属作为一类具有潜在危害的元素, 进入水体后, 不易自然降解, 在沉积物中积累而成为持久性污染物^[7, 8], 当环境条件改变时(如氧化还原电位、pH、溶氧及水温等), 沉积物会释放这些重金属, 对水体造成“二次污染”^[8, 9], 这将严重影响供水安全, 因此研究沉积物营养盐及重金属含量分布和形态组成, 对了解其对水质的影响具有重要意义.

国内外对浅水湖泊、海洋及河口地区沉积物营养盐及重金属有较多研究^[2, 6, 10, 11~14]. 相对而言对水库的研究较少, 水库作为特殊的半自然半人工水体, 其水深、水动力学、水生态系统等特征明显区别于湖泊^[15]和海洋, 是具有重要研究价值的水体类型. 国内学者已对北方温带地区水库^[16]及西南高原水库^[17, 18]沉积物营养盐空间分布、磷形态组成等进行了研究, 但热带亚热带地区水库沉积物研究鲜见报道. 不同地质环境、气候条件和人为因素影响程度的水体, 沉积物磷形态组成、污染状况及污染物分布特征必然不同. 鹤地水库是一座大型河道型水库, 地处北回归线以南, 位于广东与广西两省交界处. 该水库水温常年较高且全年热分层时间长, 生物新陈代谢旺盛, 物质循环过程较快, 而长时间的热分层与高水温等形成了沉积物中营养盐与重金属释放的环境条件^[2, 19]. 作为热带水体, 鹤地水库沉积物有自身的特点, 同时作为粤西沿海地区供水保障关键水源地, 供水地位重要, 对其进行研究也具有重要应用意义. 本研究结合水库功能区划分, 在鹤地水库河流区、过渡区及湖泊区开阔水域采集沉积物样品, 对沉积物营养盐及重金属含量空间分布特征、磷形态组成进行了综合研究并对重金属进行潜在生态危害评价, 着重讨论了磷形态组成对水体水质的潜在影响, 以期增加热带亚热带地区供水水库沉积物污染基础数据, 为我国南方大型水库生态系统健康管理及保障供水安全提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 鹤地水库概况

鹤地水库 (N21° 42′ ~ 22° 22′, E109° 54′ ~ 110° 25′) 是一座大型供水水库, 1959 年建成. 该水库地跨广东广西两省, 主库区位于广东省湛江市境内, 主要有九州江、丹兜河、兰山河共 3 条支流汇入. 水库最大库容为 $1.19 \times 10^{10} \text{ m}^3$, 集雨面积 1 496 km^2 , 库长 21.6 km, 平均水深 10.1 m, 流域内年均降雨量 1 735 mm, 是广东省 5 个大型饮用水源地之

一, 年均供水量约 $1.55 \times 10^{10} \text{ m}^3$. 该水库是粤西沿海地区供水保障的关键水源地, 已对其进行了大量的水生态环境研究工作, 目前是一个中度富营养化水体^[20].

1.2 样品采集与实验方法

2008 年 7 月 19 日, 在鹤地水库湖泊区 (S1)、过渡区 (S2) 及河流区 (S3) 3 处代表性区域开阔水域利用奥地利产 Uwitec 采泥器采集未受扰动的柱状沉积物样品 (图 1), 每个样点采集 2 个柱状沉积物, 以 4 cm 为单位进行分割装入聚乙烯封口袋密封后带回实验室. 样品经自然风干去除植物残体、贝壳、石块等杂质后用玛瑙研钵研磨过 100 目塑料筛密封干燥保存备用. 在本研究中 0~4 cm 的泥样称为表层沉积物.

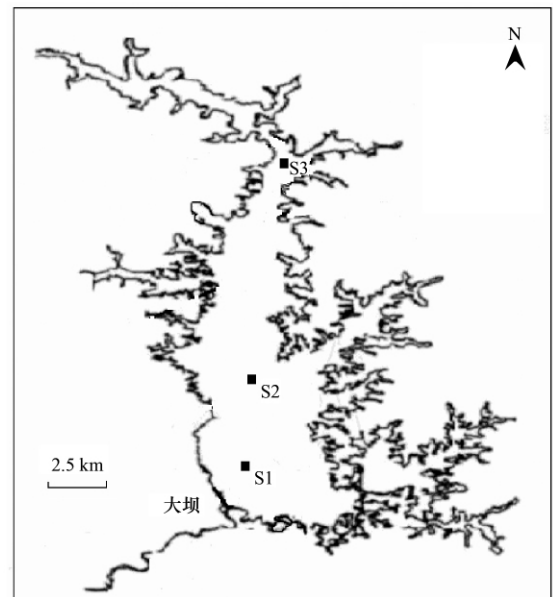


图 1 沉积物采样点位置

Fig. 1 Sampling sites for sediments in Hedi Reservoir

沉积物总氮 (TN) 含量采用碱性过硫酸钾消解法测定^[21, 22]; 可交换态氨氮 ($\text{NH}_4^+ \text{-N}$) 含量采用纳氏试剂比色法测定^[23]; 有机质 (OM) 含量采用烧失量法测定^[24]; 总磷 (TP) 及磷形态含量测定采用 SMT 法^[25]; 重金属 (Cu、Cr、Pb、Zn、Cd、Hg) 含量的测定在中国科学院地球化学研究所 (贵阳) 完成, 沉积物样品经 HNO_3 和 HF 消解后, 利用 ICP-MS (型号 ELAN DRC-e) 测定重金属 Cu、Cr、Pb、Zn 和 Cd 含量. 消解样加已知浓度内标物 Rh, 并随机选取样品做平行以保证结果准确性. 其中微量元素的重复性测试相对标准偏差 $< 5\%$; 沉积物样品经王水水浴 (95°C) 消解^[26]后利用 F732-S 型测汞仪测量 Hg 含

量,同时测量水系沉积物标准物质 GBW-07305 (GSD-5) Hg 含量控制回收率在 90% 以上。

1.3 重金属潜在生态危害评价方法

采用 Hakanson^[27] 提出的沉积物污染评价方法对鹤地水库表层沉积物重金属含量进行潜在生态危害评价。根据此方法,评价区域内沉积物中第 i 种重金属的潜在生态危害系数 (E_r^i) 以及多种重金属的潜在生态危害指数 (RI) 的计算公式分别为:

$$E_r^i = T_r^i \cdot c_f^i \quad (1)$$

$$c_f^i = c_s^i / c_n^i \quad (2)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot c_f^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \cdot c_s^i / c_n^i \quad (3)$$

表 1 重金属评价参比值与毒性系数

Table 1 Reference values and toxicity coefficients of heavy metals

项目	Cu	Cr	Pb	Zn	Cd	Hg
工业化前沉积物最高背景值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	30	60	25	80	0.5	0.25
广东省土壤元素背景值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	17	50.5	36	47.3	0.056	0.078
毒性系数 (T_r^i)	5	2	5	1	30	40

2 结果与分析

2.1 营养盐及有机质含量分布

在鹤地水库表层沉积物中,其 TN 含量在 2.314 ~ 2.427 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均含量为 2.358 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, TN 含量从湖泊区向过渡区、河流区逐渐降低,但三者间差异性并不显著(图 2),变异系数(CV)仅为 2.5%。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量在 0.439 ~ 0.655 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,平均含量为 0.523 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,湖泊区 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量高于过渡区和河流区,而河流区又高于过渡区。TP 含量在 0.591 ~ 0.760 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,3 个样点间 CV 值为 12.7%,平均含量为 0.670 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,TP 含量在过渡区最高,其次分别为湖泊区和河流区,各样点间沉积物 TP 含量空间分布差异性较 TN 明显 ($\text{CV}_{\text{TP}} >$

式中 c_f^i 为第 i 种重金属的富集系数(单因子污染物污染参数); c_s^i 为表层沉积物重金属 i 浓度的实测值; c_n^i 为计算所需的参照值(环境背景值); T_r^i 为重金属 i 的毒性系数。

本研究采用 Hakanson^[27] 提出的现代化前正常颗粒沉积物中重金属含量的最高背景值和广东省土壤重金属背景值^[28] 作为参比(表 1)来综合评价鹤地水库沉积物重金属污染,前者能反映沉积物的实际污染程度,后者则反映水体沉积物的相对污染程度,二者相结合能更好地反映沉积物潜在的生态危害程度。潜在生态危害程度划分参考文献^[27] 中的标准。

CV_{TN})。OM 含量(以烧失量计)在 12.30% ~ 13.34% 之间,平均含量为 12.77%,其空间分布特征与 TP 一致,但各样点有机质含量空间差异性不大 ($\text{CV}_{\text{OM}} = 4.1\%$)。磷形态方面,除 HCl-P 外,其余各磷形态含量在过渡区均最高,钙结合态为主的 HCl-P 含量在所有样点处含量均最低,各磷形态含量空间分布特征与总磷比较一致(图 2)。

在垂直剖面上,3 个样点沉积物 TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP 及有机质含量总体表现出随沉积深度的增加而递减(即表层含量最高)的特征(图 3)。TN 含量在 1.002 ~ 2.427 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间变化,各样点垂直剖面上 TN 含量的变异系数相差不大,其值分别为: $\text{CV}_{\text{湖泊区}} = 29.3\%$; $\text{CV}_{\text{过渡区}} = 29.2\%$; $\text{CV}_{\text{河流区}} = 25.8\%$,表明 TN 含量在 3 个样点的垂直分布特征较一致,均是随

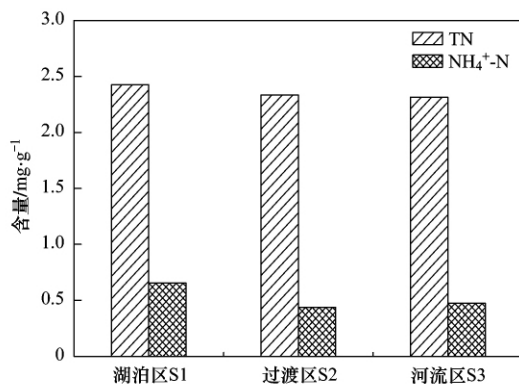
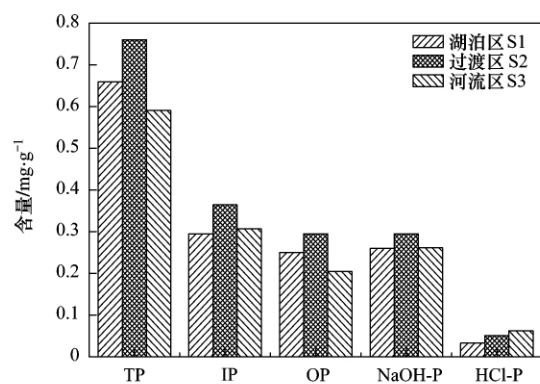


图 2 鹤地水库表层沉积物 TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP 及不同形态磷含量的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of TN, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, TP and phosphorus fractional contents in surface sediment of Hedi Reservoir



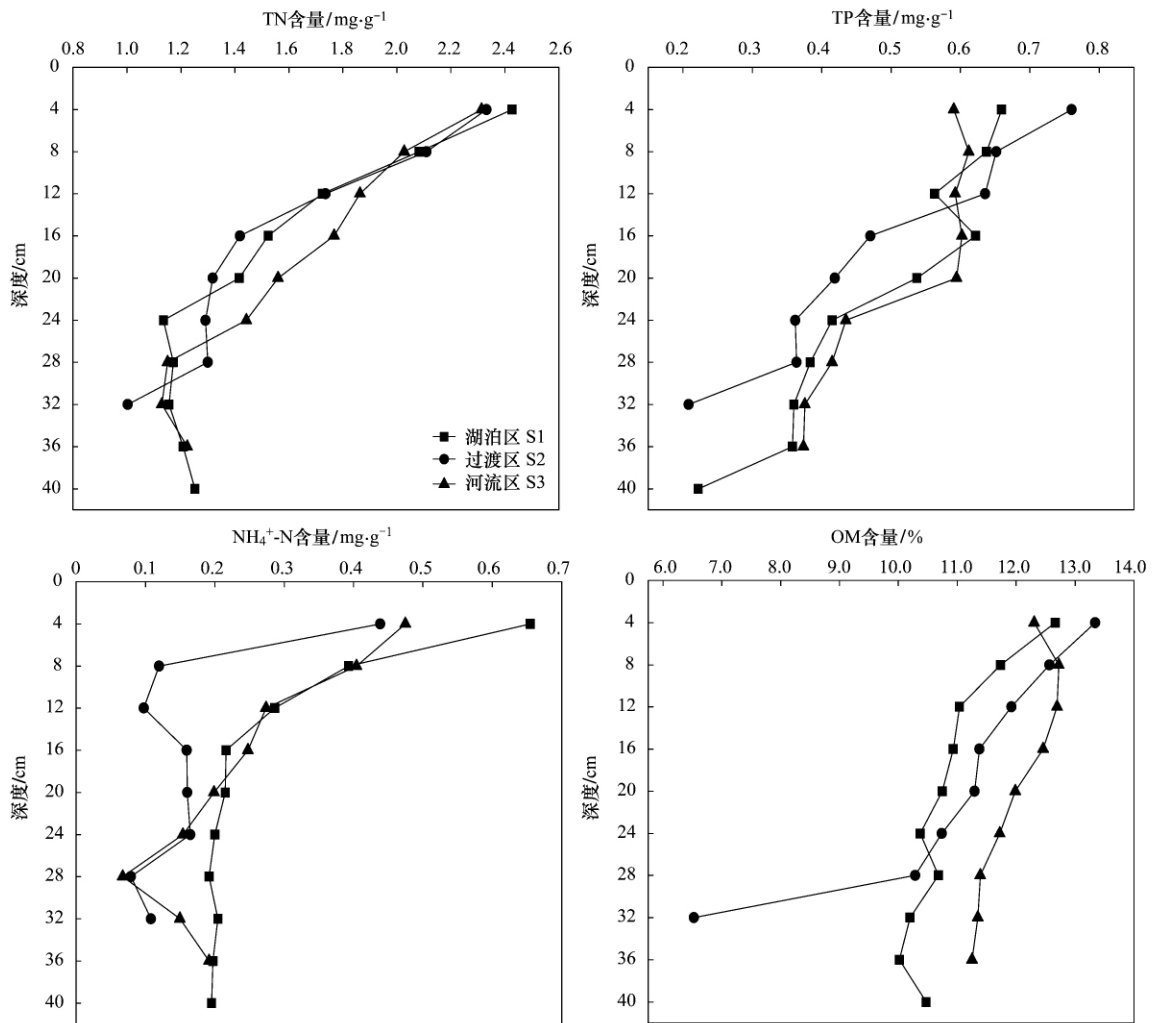


图3 鹤地水库沉积物 TN、NH₄⁺-N、TP 及有机质含量的垂直剖面分布

Fig. 3 Vertical profiles of TN, NH₄⁺-N, TP and OM contents in sediments of Hedi Reservoir

沉积深度的增加而缓慢减少。3 个样点 TN 含量分别在 20、24 及 28 cm 沉积深度后趋于稳定, 配对样本 *t* 检验表明 3 个样点间 TN 含量差异性都不显著 ($P > 0.05$)。NH₄⁺-N 含量在 0.068 ~ 0.655 mg·g⁻¹ 之间, 在表层沉积物中其含量较高, 在 8 ~ 12 cm 处急剧降低后趋于稳定。NH₄⁺-N 与 TN 含量的比值, 在垂直剖面下层有一个增加的趋势, 配对样本 *t* 检验表明湖泊区与过渡区 NH₄⁺-N 含量具有极显著差异性 ($P < 0.01$), 而河流区同湖泊区和过渡区间的 NH₄⁺-N 含量差异性并不显著 ($P > 0.05$)。TP 含量在 0.208 ~ 0.760 mg·g⁻¹ 之间, 在湖泊区沉积物中 TP 含量首先在 16 cm 深处急剧降低后在 24 cm 后趋于稳定, 过渡区则在 12 cm 处急剧降低后逐渐趋于稳定, 而河流区则是从表层到 20 cm 处, TP 含量比较稳定, 但在 20 ~ 24 cm 急剧降低后又趋于稳定。3 个

样点沉积物 TP 含量在垂直方向的变异系数分别为: $CV_{\text{湖泊区}} = 31.1\%$; $CV_{\text{过渡区}} = 38\%$; $CV_{\text{河流区}} = 20.9\%$ 。相对而言, 鹤地水库 TP 含量在垂直剖面上的差异性要大于 TN。配对样本 *t* 检验表明 3 个样点间沉积物 TP 含量差异性均不显著 ($P > 0.05$)。OM 含量在 6.53% ~ 13.34% 之间, 平均含量为 11.29%, 湖泊区及河流区的 OM 含量变化较小 ($CV_{\text{湖泊区}} = 7.3\%$; $CV_{\text{河流区}} = 4.9\%$), 过渡区 OM 含量变化最大 ($CV_{\text{过渡区}} = 18.7\%$), 配对样本 *t* 检验表明湖泊区与河流区的 OM 含量差异性显著 ($P < 0.05$), 而过渡区同湖泊区和河流区 OM 含量差异性并不显著 ($P > 0.05$)。

2.2 磷形态组成及其含量空间分布

鹤地水库沉积物磷形态以无机磷 (IP) 为主, IP 又以铁铝结合态的 NaOH-P 为主, 其含量占到 IP 含

量的 80% 以上. 各样点沉积物磷形态含量总体上也是随沉积深度的增加而降低, 约在 24 cm 沉积深度后趋于稳定(图 4). 在表层沉积物中, 3 个样点沉积物 IP 含量都高于 OP 含量, 作为 IP 主要形态的 NaOH-P 含量也都要高于 OP 含量. 在垂直剖面上, 上层沉积物 IP 含量高于 OP 含量, 而在下层沉积物中 OP 含量则高于 IP, 其中湖泊区在 20 cm 处出现两者含量大小的转换, 过渡区则在 12 cm 处, 而河流区在 36 cm 处才出现. 3 个样点各磷形态含量垂直剖面上的变异系数分别为: 湖泊区 $CV_{IP} = 41\%$, $CV_{OP} = 20.2\%$, $CV_{NaOH-P} = 39.6\%$, $CV_{HCl-P} = 24.7\%$; 过渡区 $CV_{IP} = 46.9\%$, $CV_{OP} = 29\%$, $CV_{NaOH-P} = 46.4\%$, $CV_{HCl-P} = 27.4\%$; 河流区 $CV_{IP} = 29.1\%$, $CV_{OP} = 12.1\%$, $CV_{NaOH-P} = 31.2\%$, $CV_{HCl-P} = 19.4\%$, 可知 IP 和 NaOH-P 含量在垂直剖面上的变异系数大于 OP 和 HCl-P 的, 这与沉积物磷形态以 IP 为主, 而 IP 中又以 NaOH-P 为主, 且两者含量易受外界影响有关. 配对样本 t 检验表明, 过渡区同湖泊区和河流区之间的 IP 和 NaOH-P 含量差异性不显著 ($P >$

0.05), 但 IP 和 NaOH-P 在湖泊区与河流区具有显著差异性 ($P < 0.05$); OP 含量在 3 个样点间的差异性均不显著 ($P > 0.05$), 而 HCl-P 含量在湖泊区与过渡区之间具有不显著差异性 ($P > 0.05$), 河流区同湖泊区和过渡区之间具有极显著的 HCl-P 含量差异性 ($P < 0.01$).

2.3 营养盐、有机质含量的相关性分析

取所有样点沉积物营养盐及有机质含量数据进行相关性分析, 结果见表 2. 可知, 鹤地水库沉积物 TN 与 TP 和各磷形态之间具有极显著的相关性 ($P < 0.01$), 其中 TN 同 IP 和 NaOH-P 相关系数最高, 分别达到 0.916 和 0.924. TP 与各磷形态含量相互之间也表现出极显著的相关性 ($P < 0.01$), 其中 TP 与 IP、OP 及 NaOH-P 相关性最好, 相关系数都在 0.9 以上. 同时各磷形态之间也都表现出了显著的相关性(表 2), 其中 IP 与 NaOH-P 之间的相关性最高, 但 HCl-P 与其他形态磷和有机质的相关性都较弱, 但也达到显著水平. 有机质与 TN、TP 及各磷形态之间也都存在着显著的相关性 ($P < 0.01$).

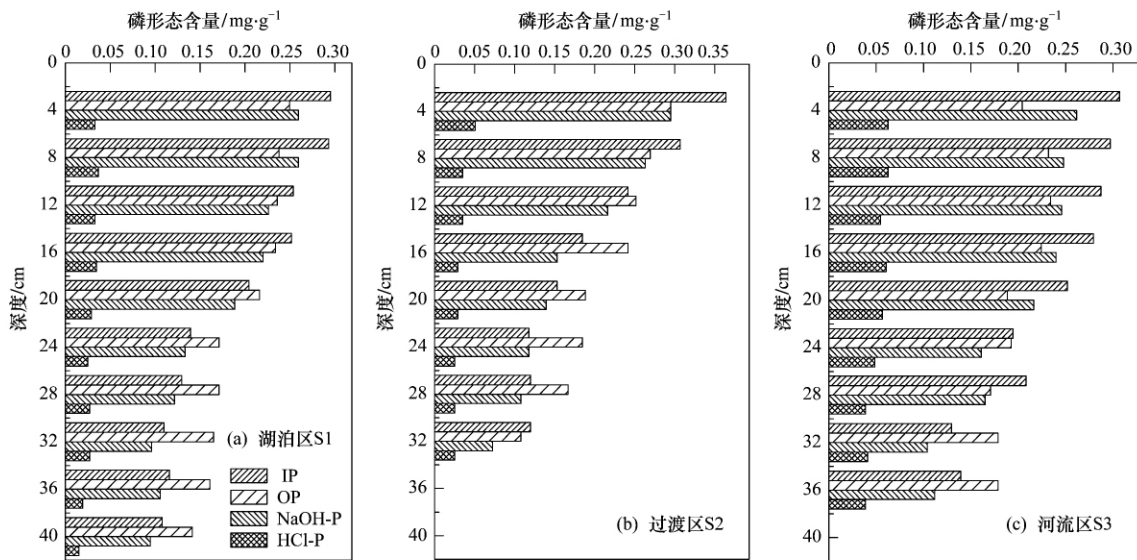


图 4 鹤地水库沉积物中各种形态磷含量的垂直分布

Fig. 4 Vertical profiles of phosphorus fractional contents in sediments of Hedi Reservoir

表 2 鹤地水库沉积物营养盐、有机质含量间相关性系数¹⁾ ($n = 27$)

Table 2 Correlations between nutrients and OM contents of the sediments in Hedi Reservoir

	TP	IP	OP	NaOH-P	HCl-P	OM
TN	0.866 **	0.916 **	0.810 **	0.924 **	0.576 **	0.742 **
TP		0.939 **	0.923 **	0.963 **	0.615 **	0.792 **
IP			0.844 **	0.988 **	0.710 **	0.750 **
OP				0.869 **	0.437 *	0.792 **
NaOH-P					0.665 **	0.779 **
HCl-P						0.659 **

1) * 和 ** 分别表示相关系数达到 0.05 和 0.01 的显著水平

2.4 重金属含量分布及潜在生态危害评价

在鹤地水库各样点柱状沉积物各泥层中,湖泊区柱样泥层间 Cr 含量的变化较过渡区大,通过配对样本 *t* 检验表明 2 个样点 Cr 含量差异性显著 ($P < 0.05$); Cu 的最高含量出现在过渡区泥样表层,2 个样点含量差异性并不显著 ($P > 0.05$); 样点各泥层间 Zn 含量变化为所测重金属中最大,但 2 个样点含量的差异性不显著 ($P > 0.05$),Cd 具有较明显的表层富集特征,其含量在 $0.382 \sim 1.048 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,且 2 个样点间含量差异性显著 ($P < 0.05$),Pb 的含量在 $62.44 \sim 91.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,2 个样点间含量差异不显著 ($P > 0.05$),Hg 在 2 个样点间含量的差异性不显著 ($P > 0.05$). 总体上,鹤地水库沉积物重金属含量均表现出表层富集的特征,表明改革开放以来随着广东省经济的发展,水库沉积物重金属污染有加重的趋势. 空间分布上,湖泊区 Cr 和 Hg 的含量要高于过渡区,而 Cu、Zn、Cd 和 Pb 的含量都是过渡区高于湖泊区,这与磷盐和有机质的空间分布规律较一致.

鹤地水库表层沉积物重金属潜在生态危害评价表明,湖泊区 Cr 和 Hg 的潜在生态危害系数要高于过渡区,而 Cu、Zn、Cd 和 Pb 则是过渡区高于湖泊区,2 种参比值的评价结果一致. 以工业化前沉积物重金属最高背景值为参比,各重金属生态危害系数的强弱顺序为: $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr}$,两样点

Cd 和 Hg 的潜在生态危害系数 > 40 ,属中等污染程度,其余重金属的生态危害系数均小于 40,属于轻微污染,表明水库沉积物中单种重金属没有受到较严重的污染,但可发现,Cd、Hg、Pb 较 Cr、Cu、Zn 污染严重,尤其是 Cd 和 Hg. 以广东省土壤重金属背景值为参比的评价结果表明各重金属生态危害系数的强弱顺序为: $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cr}$,两样点 Cd 和 Hg 的潜在生态危害系数较高,达到很强和极强的程度,其余重金属都属轻微污染程度. 湖泊区和过渡区的评价结果一致,均是 Cd 对 RI 值的贡献最大,其次是 Hg. 总的来看,以工业化前沉积物最高背景值为参比的综合潜在生态危害指数 (RI) < 150 ,2 个样点相差不大,都属轻微生态危害,而以广东省土壤背景值为参比的评价结果: RI 在坝前处达到 584.9,属强生态危害程度,而在库中处更高达到 636.0,属很强生态危害程度,这需引起有关管理者的重视. 以不同参比值的评价结果差距较大,主要是由于广东省土壤中 Cd 和 Hg 的环境背景值要远小于工业化前的沉积物最高背景值,导致评价结果较差. 由于 Hakanson^[27] 在潜在生态危害评价中的污染物种类多于本研究,故评价标准应作适当调整,但没有统一的标准,评价仍按原标准进行,导致鹤地水库沉积物评价结果会稍好于实际情况,故鹤地水库沉积物重金属污染状况仍需引起重视.

表 3 重金属潜在生态危害评价结果¹⁾

Table 3 Potential ecological risk coefficients and risk indices of heavy metals in Hedi Reservoir

项目	E_i^p												RI	
	Cr		Cu		Zn		Cd		Pb		Hg		S1	S2
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2		
以工业化前沉积物最高背景值为参比	1.73	1.53	5.93	6.38	6.02	6.43	46.1	53.9	17.9	18.4	43.2	36.8	120.8	123.4
以广东省土壤背景值为参比	2.05	1.82	10.5	11.3	10.2	10.9	411.4	481.2	12.4	12.7	138.3	118.1	584.9	636.0

1) S1 表示湖泊区, S2 表示过渡区

3 讨论

相比于国内外湖泊水体,鹤地水库沉积物营养盐及有机质含量相对较高,其 TN 和 TP 含量高于我国温带长江中下游地区的巢湖、龙感湖及太湖西山、贡湖流域等水体^[11,29]; 有机质含量也要比希腊 Volvi 湖的 2.1% ~ 9.7%、Koronia 湖的 1.8% ~ 11.2%^[4] 以及我国长江中下游诸多湖泊沉积物的 2.69% ~ 13.36%^[30] 高; 但相比于我国北方温带地区水库^[16] 及西南高原水库^[3,17],其营养盐含量较低,也低于法国的 Bort-les-Organes 水库^[19]. 重金属方面,其含量稍高于同在亚热带地区的长潭水库^[9],

潜在生态危害评价结果同该地区其他水体沉积物研究结果较一致^[31],均表明重金属 Cd 和 Hg 的污染最为严重,但其他重金属污染等级略有差别. 鹤地水库沉积物营养盐及有机质较高含量形成的主要原因是该水库位于广东省农业最为发达的粤西沿海地区,水体受面源营养盐污染较为严重,同时发源于广西境内的水库最大支流九州江,已受到严重农业、生活污染,也带来了大量的营养盐,导致水生浮游植物的大量生长^[20],加上该水库地处热带亚热带地区,水温常年较高,水生生物更新快,其死后残体等有机物大量分解矿化、沉积,水库沉积物现状受其所处的气候带影响较大. 与其他水库^[16,17,19] 相比较则主

要与水库环境背景及污染源有关,如法国 Bort-les-Orgues 水库流域内 55% 的土地被农业利用,且存在大量牲畜养殖及食品加工工厂,人口较多,污水大多不经处理直接排放^[19],其污染源相对更多,导致营养盐含量较鹤地水库高。此外污染物含量与水库功能也有直接关系,长潭水库以发电为主^[9],而鹤地水库以防洪灌溉为主兼具旅游,受人类活动影响更大。

根据形态结构及吞吐流等特征,水库从入水口到大坝依次可分为河流区、过渡区和湖泊区^[15]。不同功能区水动力学等特征不同,导致各区营养盐及重金属的分布必然不同。鹤地水库沉积物营养盐空间分布特征不同于 Bort-les-Orgues 水库和密云水库^[16,19]。鹤地水库沉积物 TP 含量最高值出现在过渡区而 Bort-les-Orgues 水库及密云水库过渡区 TP 含量却最低,这与水库库形、来水质量及各功能区所处的环境有关。在空间分布上,鹤地水库虽河流区水体营养盐浓度较高^[20],但水流湍急不利于浮游植物的生长,而过渡区营养盐浓度较高的同时加上水流有所减缓,适合浮游植物的生长,该样点位于水库两大支流丹兜河、兰山河口交汇处,同时受 3 条支流污染物的综合影响,污染物大多在此沉积,导致水库沉积物营养盐、有机质及重金属都表现出过渡区样点含量较河流区和湖泊区样点高的分布特征,这是人和自然因素共同作用的结果。

沉积物 TP 含量并不能较好地预测潜在的磷释放速率,因为有些磷形态是易释放的而有的则固定在晶体中较难释放,因此研究沉积物磷形态及相互之间的关系能较好预测未来内源磷负荷^[4,19,32,33]。鹤地水库沉积物磷形态以 IP 为主,这与 Bort-les-Orgues 水库^[19]和密云水库^[16]沉积物磷形态组成特征一致,但与红枫湖、百花湖水库不同,红枫湖及百花湖水库沉积物磷形态以 OP 为主,含量占到 TP 的 50% 以上^[3,18]。鹤地水库沉积物 TP 及各磷形态之间极显著的相关性表明该水库沉积物中各种磷形态含量不仅在空间上具有一致的分布规律,相互之间影响较大,且污染来源较为一致。其中 TP 与 IP、OP 及 NaOH-P 的相关系数在 0.9 以上,表明 TP 含量的增加主要来自 Fe/Al 结合态的 NaOH-P (IP 的主要组分),其次是 OP,这与 Ruban 等^[34]的研究结果一致。NaOH-P 主要指吸附在铁、铝氧化物和氢氧化物胶体表面的磷,是沉积物中主要的活性组分,在沉积物-水界面磷的循环过程中起着主要的作用^[32,34],作为 NaOH-P 主要组分的 Fe-P 含量可以直接反映出

湖泊沉积物间隙水与上覆水体的磷浓度差,是沉积物磷释放潜力的一个重要指标^[18,35]。研究发现沉积物 TP 释放速率与铁铝结合态磷 (NaOH-P) 有较强的相关性,在湖泊修复中,这种磷是磷释放的主要形态^[6]; OP 则是部分活性的磷形态,瑞典的 Erken 湖大约 50% 的 OP 可以被降解成生物可利用的磷形态^[36],这均表明 NaOH-P 及 OP 是预测沉积物磷释放负荷的最佳选择^[33]。沉积物中 IP 的蓄积主要来源于 OP 的矿化和形态的转化^[37],由于有机磷分解会释放出溶解态磷酸根,溶解磷进入沉积物孔隙水后很快为沉积物中的铁氧(或氢氧)化物吸附和共沉淀成为铁结合态磷^[3,18],因此,铁结合态磷与有机磷关系密切,鹤地水库中这 2 种磷形态就表现出了显著的相关性 ($P < 0.01$)。HCl-P 是沉积物中较惰性的磷组分主要是 Ca 结合态磷,来源于流域的磷灰石碎屑岩,其含量受其他影响因素小^[32,34],因此在鹤地水库中它与其他磷形态及有机质的相关性最弱,但也达到显著水平,这可能是该水库沉积物中各种形态的磷主要来自于外源输入,磷形态之间的相关性显著,而其他形态磷也有一部分来自内源,其含量部分受水体自身生物有机体、环境等因子的影响,而 HCl-P 惰性较强,含量不易受水体内部环境影响,减弱了 HCl-P 与其他形态磷之间的相关性。鹤地水库沉积物 HCl-P 不高,而 NaOH-P 与 OP 含量的和占到了 TP 的 68% ~ 86%,两者均具有极强的释放能力,有机磷等的矿化耗氧极易造成厌氧环境^[18],增加了沉积物磷释放到水体几率,鹤地水库沉积物磷形态的组成特点表明水库沉积物具有较强的磷潜在释放能力,需引起重视。

有机质对氮、磷在沉积物中的迁移、转化等地球化学行为起着至关重要的作用^[38,39],这是因为沉积物及界面附近发生的各种反应和作用过程(包括早期成岩作用)都直接或间接与有机质降解有关。有机质含量的增加必然导致 TN、TP 的显著增加^[3],鹤地水库沉积物有机质与 TN 相关性显著 ($P < 0.01$),表明在水库沉积物埋藏过程中,TN 的分布与有机质矿化降解密切相关。有机质矿化降解也是沉积物磷的重要影响因素^[40],有机质与 TP、IP 及 OP 的显著相关性 ($P < 0.01$) 表明鹤地水库沉积物中这几种磷形态在物质来源和成岩变化上与有机质有着密切的关系(图 5),沉积物中 TP 的早期成岩作用改造显然受到有机质矿化降解的控制,这与贵州高原水库^[3]研究结果一致。Watts^[41]也发现类似规律,认为沉积物中有机质的增加会导致 OP 含量的增加,温度普

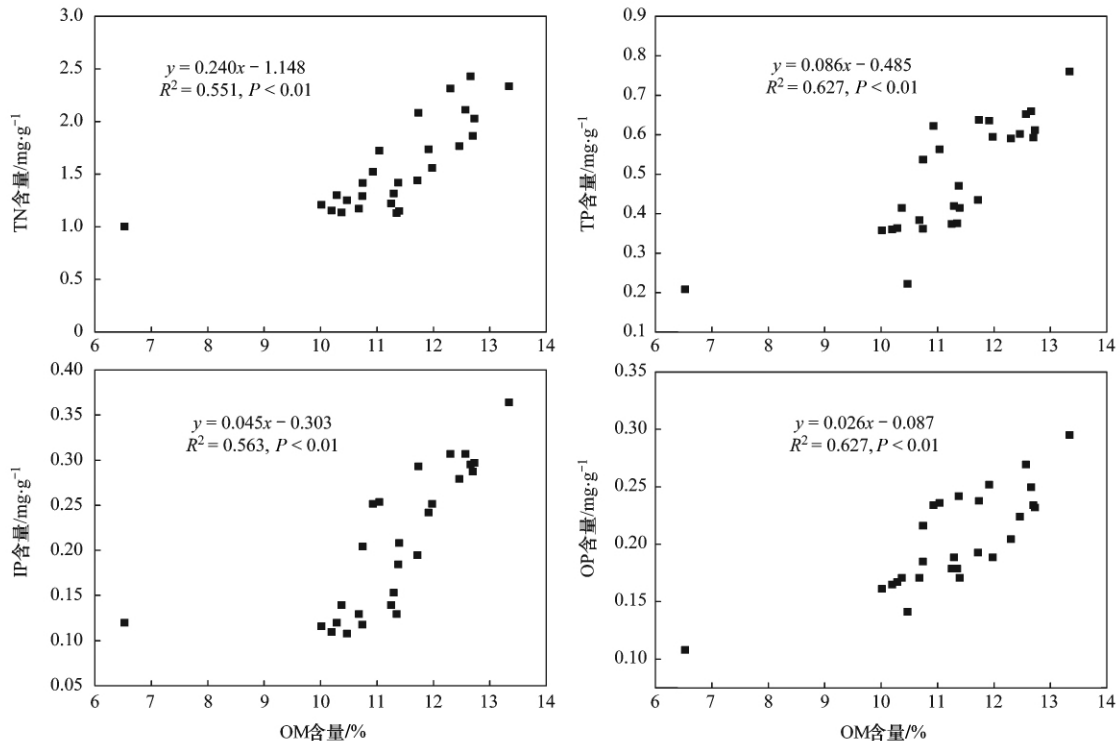


图5 沉积物有机质与TN、TP、IP、OP含量之间的回归关系

Fig. 5 Regressions of TN, TP, IP and OP to organic matter in the sediments of Hedi Reservoir

遍被认为是通过促进微生物矿化作用而提高内源负荷较重要的驱动力^[2,42],亚热带地区的较高水温将对鹤地水库高有机质含量沉积物的营养盐负荷产生较大影响。基于鹤地水库沉积物磷形态组成及高有机质含量特点,可知该水库在水体分层形成底部厌氧层期间具有较高的磷释放风险。

4 结论

(1) 鹤地水库沉积物营养盐及重金属含量空间分布规律较明显,尤其是磷盐及重金属,均为过渡区最高,河流区次之,湖泊区最低;在垂直剖面上,均表现出表层富集特征,水库沉积物污染近年有增加趋势。

(2) 鹤地水库沉积物磷形态以IP为主,而IP又以铁铝结合态的NaOH-P为主,沉积物有机质含量较高,矿化剧烈,这种磷形态组成和较高有机质含量特点表明其具有较强的磷潜在释放能力,各形态磷在空间分布上具有同TP较一致的规律。

(3) 鹤地水库过渡区沉积物重金属含量高于湖泊区样点。潜在生态危害评价表明沉积物中Cd和Hg污染较严重,它们对RI值的贡献最大,其余重金属尚属轻微到中度污染。以广东省土壤环境背景值为参比评价表明鹤地水库沉积物具有较强的生态危

害风险,这主要是由于广东省土壤中Cr和Hg的环境背景值较低,导致评价结果较差。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所冯新斌研究员、商立海副研究员在重金属Hg的测定过程中提供的帮助。

参考文献:

- [1] Schindler D W. Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management [J]. *Science*, 1974, **184**(4139): 897-899.
- [2] Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes [J]. *Hydrobiologia*, 1999, **408-409**: 145-152.
- [3] 王雨春. 贵州红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素(磷、氮、碳)的生物地球化学作用[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2001.
- [4] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments-lakes Volvi and Koronia, N. Greece [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(8): 1147-1155.
- [5] Ahlgren J, Reitzel K, De Brabandere H, *et al.* Release of organic P forms from lake sediments [J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 565-572.
- [6] Søndergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 2003, **506-509**(1-3): 135-145.
- [7] Loska K, Wiechula D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination

- in surface sediments from the Rybnik Reservoir [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(8): 723-733.
- [8] Singh K P, Malik A, Sinha S, *et al.* Estimation of source of heavy metal contamination in sediments of Gomti River (India) using principal component analysis [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, **166**(1-4): 321-341.
- [9] 胡国成, 许振成, 彭晓武, 等. 广东长潭水库表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30**(6): 1166-1171.
- [10] Jensen H S, Mortensen P B, Andersen F O, *et al.* Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark [J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, **40**(5): 908-917.
- [11] 秦伯强, 朱广伟. 长江中下游地区湖泊水和沉积物中营养盐的赋存、循环及其交换特征 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(增刊 II): 1-10.
- [12] Mort H P, Slomp C P, Gustafsson B G, *et al.* Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(4): 1350-1362.
- [13] Rydin E, Malmaeus J M, Karlsson O M, *et al.* Phosphorus release from coastal Baltic Sea sediments as estimated from sediment profiles [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, **92**(1): 111-117.
- [14] 袁和忠, 沈吉, 刘恩峰. 太湖重金属和营养盐污染特征分析 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 649-657.
- [15] 林秋奇, 韩博平. 水库生态系统特征研究及其在水库水质管理中的应用 [J]. *生态学报*, 2001, **21**(6): 1034-1040.
- [16] 刘浏, 刘晓端, 徐清, 等. 密云水库沉积物中磷的形态和分布特征 [J]. *岩矿测试*, 2003, **22**(2): 81-85.
- [17] 王雨春, 万国江, 尹澄清, 等. 红枫湖、百花湖沉积物全氮、可交换态氮和固定铵的赋存特征 [J]. *湖泊科学*, 2002, **14**(4): 301-309.
- [18] 王雨春, 马梅, 万国江, 等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史 [J]. *湖泊科学*, 2004, **16**(1): 21-27.
- [19] Ruban V, Demare D. Sediment phosphorus and internal phosphate flux in the hydroelectric reservoir of Bort-les-Orgues, France [J]. *Hydrobiologia*, 1998, **373-374**: 349-359.
- [20] 邹红菊, 胡韧, 韩博平. 鹤地水库浮游植物群落的结构与动态 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2010, **18**(2): 196-202.
- [21] Smart M M, Rada R G, Donnermeyer G N. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion. An evaluation and comparison with the Kjeldahl procedure [J]. *Water Research*, 1983, **17**(9): 1207-1211.
- [22] 钱君龙, 张连弟, 乐美麟. 过硫酸盐消化法测定土壤全氮全磷 [J]. *土壤*, 1990, **10**(5): 258-262.
- [23] 中科院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [24] Heiri O, Lotter A F, Lemcke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2001, **25**(1): 101-110.
- [25] Ruban V, López-Sánchez J F, Pardo P, *et al.* Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, **3**(1): 121-125.
- [26] 李仲根, 冯新斌, 何天容, 等. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, **24**(2): 140-143.
- [27] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach [J]. *Water Research*, 1980, **14**(8): 975-1001.
- [28] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 334-378.
- [29] 金相灿, 姜霞, 徐玉慧, 等. 太湖东北部沉积物可溶性氮、磷的季节性变化 [J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(4): 409-413.
- [30] 朱广伟, 秦伯强, 高光, 等. 长江中下游浅水湖泊沉积物中磷的形态及其与水相磷的关系 [J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(3): 381-388.
- [31] 许振成, 杨晓云, 温勇, 等. 北江中上游底泥重金属污染及其潜在生态危害评价 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(11): 3262-3268.
- [32] Fytianos K, Kotzakioti A. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of northern Greece [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, **100**(1-3): 191-200.
- [33] Ruban V, Brigault S, Demare D, *et al.* An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, **1**(4): 403-407.
- [34] Ruban V, López-Sánchez J F, Pardo P, *et al.* 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*, 2001, **370**(2-3): 224-228.
- [35] 朱广伟, 秦伯强, 张路. 长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量 [J]. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2005, **35**(增刊 II): 24-32.
- [36] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. *Water Research*, 2000, **34**(7): 2037-2042.
- [37] 范成新, 张璐. 太湖沉积物污染与修复原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [38] 朱广伟, 陈英旭. 沉积物中有机质的环境行为研究进展 [J]. *湖泊科学*, 2001, **13**(3): 272-279.
- [39] 范成新, 张路, 秦伯强, 等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化-1. 铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量 [J]. *湖泊科学*, 2004, **16**(1): 10-20.
- [40] Mach D L, Ramirez A, Holland H D. Organic phosphorus and carbon in marine sediments [J]. *American Journal of Science*, 1987, **287**(5): 429-441.
- [41] Watts C J. The effect of organic matter on sedimentary phosphorus release in an Australian reservoir [J]. *Hydrobiologia*, 2000, **431**(1): 13-25.
- [42] Spears B M, Carvalho L, Perkins R, *et al.* Sediment phosphorus cycling in a large shallow lake: spatio-temporal variation in phosphorus pools and release [J]. *Hydrobiologia*, 2007, **584**(1): 37-48.