

德州灌区地表水中磷的空间分布与来源研究

蔡文静^{1,2}, 常春平², 宋 帅¹, 李 静¹, 张 芳^{1,2}, 李发东^{1*}

(1.中国科学院地理科学与资源研究所, 生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101; 2.河北师范大学, 资源与环境科学学院, 河北省环境演变与生态建设重点实验室, 石家庄 050024)

摘 要:地表水中磷污染与人类健康及水体生态环境密切相关。以黄河下游德州引黄灌区为例, 采集研究区内主要水系的 33 个地表水样, 并于现场测定 pH 值和电导率(EC)等指标, 分析了地表水中总磷(TP)、正磷酸盐(P-ortho)、溶解性总磷(TDP)和溶解性正磷酸盐(P-D-ortho)的含量及污染状况, 为引黄灌区地表水管理提供科学依据。实验结果表明, 总磷的含量为 0.03~5.39 mg·L⁻¹, 正磷酸盐的含量为 0~5.10 mg·L⁻¹, 溶解性总磷的含量为 0.01~2.19 mg·L⁻¹, 溶解性正磷酸盐的含量为 0~1.73 mg·L⁻¹。EC、总磷、正磷酸盐、溶解性总磷以及溶解性正磷酸盐的含量均存在明显的空间差异。各河流之间相比, EC 空间差异不大, 但是每条河流内部都存在较大的变异性; 4 种形态磷含量的空间分布不均, 漳卫新河各形态磷的含量均高于其他河流; 其次为徒骇河, 而德惠新河 4 种形态磷的含量均最低。此外, 对悬浮物中吸附的磷进行了空间分析, 受河流含沙量以及工农业生产等因素的影响, 其空间分布差异明显。总磷受人类活动影响增强而增加, 灌区各水系均有不同程度的污染, 根据我国地表水环境质量标准(GB 3838—2002), 整个灌区有 84.9%的样点达到 III 类(0.1<TDP≤0.2 mg·L⁻¹)及以上水质标准, 其中漳卫新河污染最为严重, V 类(0.3<TDP≤0.4 mg·L⁻¹)及劣 V 类(TDP>0.4 mg·L⁻¹)的样点达到 77.8%。

关键词:引黄灌区; 地表水; 总磷; 正磷酸盐; 溶解性总磷; 溶解性正磷酸盐

中图分类号: X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)05-1051-09 doi:10.11654/jaes.2013.05.025

Distribution and Sources of Phosphorus of Surface Water in Dezhou Irrigated District, China

CAI Wen-jing^{1,2}, CHANG Chun-ping², SONG Shuai¹, LI Jing¹, ZHANG Fang^{1,2}, LI Fa-dong^{1*}

(1.Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China; 2.Hebei Normal University, College of Resources and Environmental Science, Hebei Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract: The phosphorus contamination of surface water is closely associated with human health and change of water ecological environment. In this study, 33 surface water samples were collected in the Dezhou Irrigated District located in the lower reaches of the Yellow River. pH, water temperature, and electrical conductivity were analyzed in situ. The concentrations of total phosphorus (TP), orthophosphate (P-ortho), dissolved total phosphorus (TDP) and dissolved orthophosphate (P-D-ortho) were determined by the method of phosphorus determination using Semi-Automated Colorimetry (Environmental Protection Agency, EPA). This study provided a scientific basis for the management of the surface water in the Yellow River Irrigated district. Results indicated that the concentrations of TP, P-ortho, TDP, and P-D-ortho were in range of 0.03~5.39 mg·L⁻¹, 0~5.10 mg·L⁻¹, 0~1.73 mg·L⁻¹ and 0.01~2.19 mg·L⁻¹, respectively. EC, TP, P-ortho, TDP and P-D-ortho had obviously spatial variations. Spatial variations of EC were found within each river. The spatial distributions of the four forms of phosphorus concentrations had significantly differences. The concentrations of phosphorus in the Zhangweixin River were the highest, followed by Tuhai River, and lowest in Dehuixin River. Moreover, the spatial distributions of phosphorus in suspended matter were affected by suspended matter concentration as well as industrial and agricultural productions. TP was affected by human activities extremely, and water bodies had different levels of contamination in the Dezhou Irrigated District. According to the Surface Water Environment Quality

收稿日期: 2012-09-09

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 蔡文静(1987—), 女, 河北唐山人, 硕士研究生, 主要从事水环境评价方面研究。E-mail: jing870822@126.com

* 通信作者: 李发东 E-mail: lifadong@igsrr.ac.cn

Standard of China(GB 3838—2002), about 84.9% of the samples have reached Class III ($0.1 < \text{TDP} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) or exceeded water quality standards in the whole irrigated area. The concentrations of phosphorus was the highest in the Zhangweixin River, about 77.8% of the samples have reached Class V ($0.3 < \text{TDP} \leq 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) or exceeded class V ($\text{TDP} > 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Keywords: Yellow river irrigated area; surface water; TP; P-ortho; TDP; P-D-ortho

在天然水体和废水中,磷以各种磷酸盐的形式存在,分为正磷酸盐、多磷酸盐和有机结合磷三大类,多存在于溶液、腐殖质粒子或水生生物中。一般天然水中磷酸盐的含量不高。化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生活污水中磷含量通常较大^[1]。磷是生物生长的必需元素之一,也是导致水体富营养化的关键因子^[2-3]。在内陆水体营养元素循环中的地位极其重要^[4-5]。磷的输入、分散和移出是一个物理、化学、生物综合作用的过程,其浓度变化受水体运动、沿岸径流、生物效应等影响明显^[6]。磷是评价水质的重要指标,目前对磷的空间分布及其影响的研究主要集中在湖泊水库和近海水体以及沉积物中^[7-10],而对河流的研究则相对较少。单保庆等^[11]对北运河下游典型河网区水体中氮磷的分布与富营养化情况进行了研究与评价,结果表明,河网区水体中氮、磷的时空分布特征明显,总磷(TP)和活性磷酸盐(SRP)随季节变化特征基本一致,且富营养化评价综合指数表明,北运河下游河网区水体在时空尺度上均处于“极富”营养状态。李志萍等^[12]以北京凉水河为例研究了污染河水中的磷对浅层地下水的影响,并通过室内模拟试验探讨磷在不同渗透介质中迁移转化的主要机理和规律,结果表明,由于河流底泥的形成,磷大部分被截留于底泥和介质内部,能够直接进入地下水的量很少,因而凉水河中的总磷对地下水影响较小。

研究悬浮物中磷的含量对研究富营养化水体同样具有重要意义^[13-14],悬浮物所吸附的磷的含量为水体中总磷与溶解性总磷之差。沉积物再悬浮和间隙水扩散是内源磷通过水界面向上释放的主要途径,沉淀在沉积物表面的污染物由于悬浮作用重新进入水体,对水体造成二次污染^[15-16]。这些污染物可以加速上覆水发生各种各样的物理化学变化,并且会导致水体富营养化^[17]。沉积物的再悬浮是营养盐迁移和输送的一个重要过程^[18-20]。Horppila 和 Nurminen^[21]认为,悬浮物对水体中可溶的活性磷有着非常重要的作用。

河流中磷含量的多少直接影响水质,对评价河流的污染状况有重要作用,对德州灌区地表水中磷的研究尚未见报道。本文以引黄灌溉工程——黄河下游德州引黄灌区为例,通过对灌区内漳卫新河、马颊河、德

惠新河、徒骇河和黄河及引黄干渠的现场调查和取样分析,研究了德州引黄灌区主要水系地表水中总磷(TP)、正磷酸盐(P-ortho)、溶解性总磷(TDP)、溶解性正磷酸盐(P-D-ortho)及悬浮物磷含量的空间分布和部分水环境因素(pH值和EC)的特征,进一步探讨了德州灌区地表水中磷的主要来源并评价了其对该研究区水质的影响,对评价德州灌区地表水磷污染及地表水环境都具有重要的科学意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究位于德州灌区内(图1),包括齐河、禹城、平原、夏津、武城、德城区、宁津、陵县、临邑、乐陵、庆云等县(市),主要水系分别由漳卫新河、马颊河、德惠新河及徒骇河组成。黄河流经研究区南端,漳卫南运河流经西北及北部边界,徒骇河、马颊河、德惠新河三千流纵贯全区,还包括众多支流,其中有两大于1000 km²的较大支流:一是新赵牛河,属徒骇河流域;二是六五河,属漳卫新河流域。除此以外,300~1000 km²的支流有12条,徒骇河流域的有苇河、四新河、老赵牛河等;马颊河流域的有宋家河、宁津河、跃进河等;德惠新河流域的禹临河、临商河、跃进河。该区位于黄河流域下游的黄泛冲积平原(36°24'~38°0'N、115°45'~117°36'E),地势平缓,自西南向东北倾斜;属于暖温带半湿润半干旱区,四季分明、冷热干湿界限明显。降水时空分布极不均匀,水资源十分短缺,十年九旱是其基本的自然特征。全区总面积为10 341 km²,其中耕地5780 km²,农作物以小麦、玉米等粮食作物和棉花、油料等经济作物为主,为我国重要的商品粮棉基地。灌区自1972年开灌以来至今已40年,共计引黄河水近500亿m³,引黄水占城市供水水源的33.7%。截至2009年底,灌区地表水供水总量达13.93亿m³^[22]。

1.2 样品采集与分析方法

2011年4月初采集研究区内主要河流的33个地表水样(图1)。沿漳卫新河的采样点有9个,沿马颊河的采样点有7个,沿德惠新河的采样点有6个,沿徒骇河的采样点有4个,黄河及引黄干渠的采样点

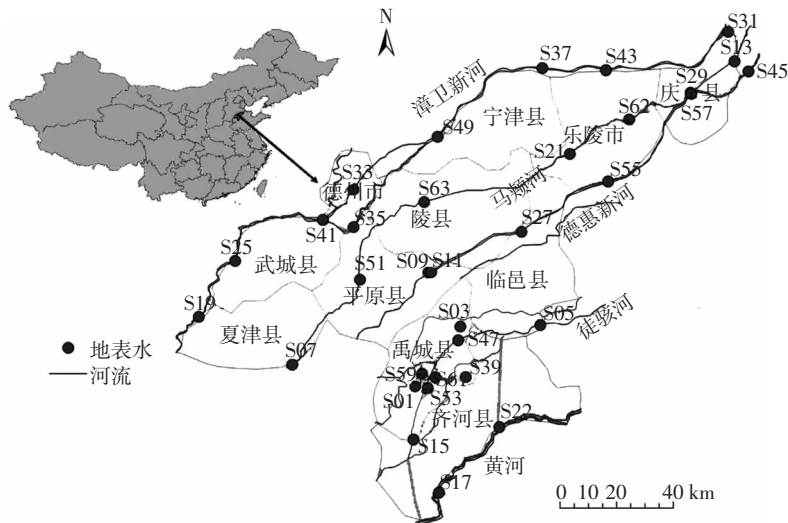


图 1 德州灌区主要水系与采样点分布图

Figure 1 Main river reaches and sampling sites in Dezhou irrigation district

共 7 个。各采样点进行 GPS 定位,现场测定 pH 值、电导率(EC)和水温。样品保存在用去离子水洗净的塑料瓶中,用于分析 TDP 和 P-D-ortho 的水样经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,所有样品在 $4\ ^\circ\text{C}$ 下冷藏待分析。采样分布图上的编号为过滤后的水样编号(过滤后的水样编号为 S01,则过滤前的编号对应为 S02)。

各形态磷的测定参考美国环境保护局(Environmental Protection Agency, EPA)^[23]的方法,首先采用过硫酸钾消解未经过滤的水样(包括悬浮物)和过滤后的水样,在中性条件下加入抗坏血酸和钼酸盐混合液显色后,通过分光光度计测定 TP 和 TDP 的含量。在未经过滤的水样(包括悬浮物)和过滤后水样为中性时,加入抗坏血酸和钼酸盐混合液显色后,直接通过分光光度计测定 P-ortho 及 P-D-ortho 的含量。

德州灌区采样点分布图和各磷含量的空间分布图利用 ARCGIS 9.0 进行统计和分析;箱图应用统计软件 SPSS 17.0 完成,来反应磷含量的空间变异程度。

2 结果与讨论

2.1 pH 和 EC 的变化特征

pH 值是反映水体酸碱度的重要指标。研究区中 pH 值变化较大($7.84\sim 9.74$),均值为 8.63,呈弱碱性,其中徒骇河均值最高,为 8.77,而引黄干渠 pH 值均值最小,为 8.35。

EC 是水体中含盐浓度的综合反映,也是水体质量好坏的重要标志之一^[22]。本研究区内,河流之间 EC 差异较小,而各河流内 EC 变异性较大(图 2)。漳卫新河 EC 均值最高,达 $2084\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,而位于该河的 S19

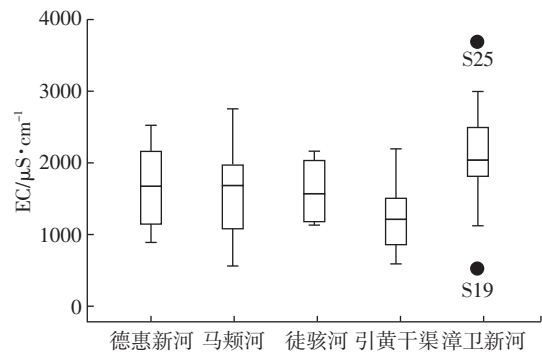


图 2 主要水系 EC 的空间分布图

Figure 2 Spatial distribution of EC in the main river reaches

点 EC 值在整个研究区中最小 ($510\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), S25 点 EC 值最大($3690\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。漳卫新河各段 EC 值的波动说明人类工农业生产所造成的点源污染比较严重。以河流上游的第一个采样点为 0, 德惠新河和徒骇河 EC 沿径流方向呈总体上升趋势(图 3)。宋献方等研

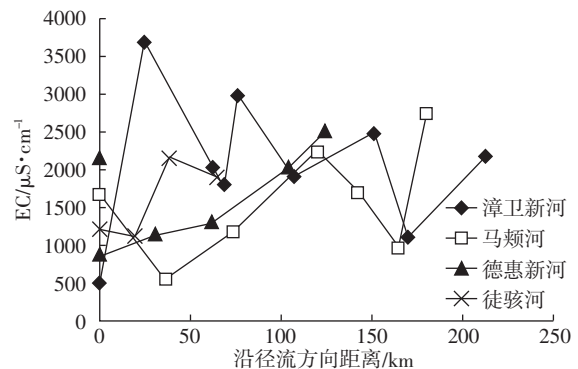


图 3 主要河流 EC 沿河变化趋势

Figure 3 Variation of EC along the rivers

究表明^[24],水在运移过程中,随着滞留时间和运移路径的延长,由于溶滤作用,不断溶解围岩和土壤中的溶解性盐类,如果没有与电导率较小的水体混合并且无溶解性固体沉淀,水体的EC势必逐渐升高。漳卫新河和马颊河在研究区内流经路径相对较长,受沿河支流水体和城市工农业排水影响较大,因此EC变异性较大。

2.2 TP、P-ortho 和 TDP、P-D-ortho 的空间分布特征

由图4可知,不同河流间TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho的含量差异都较为显著。德惠新河这4种形态磷的平均值均最小,并且波动范围也最小。漳卫新河的含量波动范围均较大,出现两个极端值,即S36、S26(过滤后的编号对应为S35、S25),整个研究区TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho的最大值都出现在该河的S35点,分别为 5.39 、 5.10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.19 、 1.73 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在黄河及引黄干渠中,P-ortho的含量出现了极端值S24,达到 1.11 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。通过实验分析可知,该点的TP、TDP和P-D-ortho含量同样较高,其位于齐河县祝阿镇黄河段,祝阿镇经济发展较快,畜产品加工、面粉加工、建材、养殖业、运输业等工业发达,工业发展对河流污染造成重要影响。研究区内TDP最低值出现在引黄干渠的S61点,为 0.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。根据地

表水环境质量标准(GB 3838—2002),该采样点达到了I类水质标准($\text{TDP}\leq 0.02$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),是研究区水质最好的点。

由图5可以看出,TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho含量的空间分布不均,较为明显的是,漳卫新河的各种形态磷的含量均高于其他河流。位于漳卫新河上游卫运河段的S19和S25两采样点的TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho含量都较高,表明卫运河段污染较严重。已有研究表明,漳卫南运河近20年来水污染形势严峻,化工厂、造纸厂、煤矿、电厂、钢铁厂、屠宰厂等工业污水的排放量占排污总量的近90%,对河流造成严重影响。对漳卫南运河的评价结果显示,卫运河、漳卫新河水质均劣于V类,中下游河道已经成为排污沟^[25]。因此,上游省市污染源超标排污,导致河水污染严重,是造成其污染的重要原因。

2.3 TP、P-ortho 和 TDP、P-D-ortho 的沿河演变规律

2.3.1 漳卫新河各形态磷的变化

由表1可知,漳卫新河4种形态磷含量最大,标准差也最大,表明漳卫新河4种形态磷的含量变异性较大。漳卫新河自上游到下游,TP和P-ortho的变化幅度很大(图6a),其中,S41点的4种形态磷的含量都很低,这是因为此采样位置位于三水汇合之处,漳

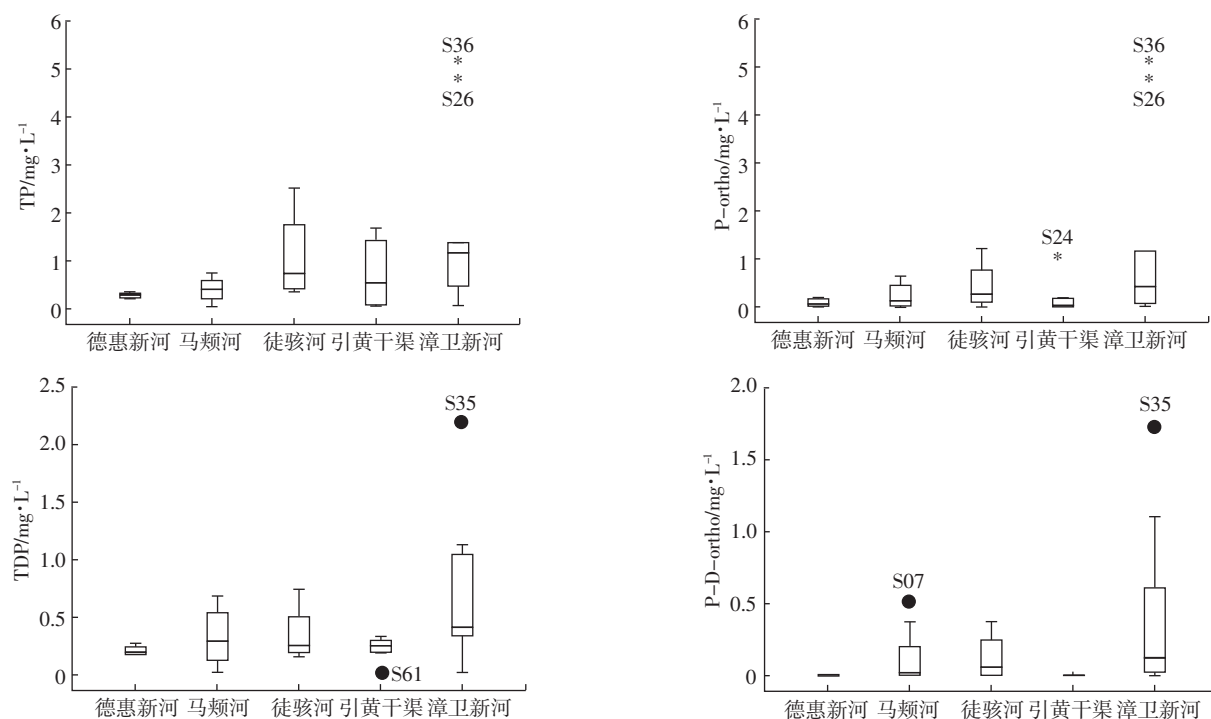


图4 主要水系TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho的含量分布和变化情况

Figure 4 Concentrations and spatial variations of TP, P-ortho and TDP, P-D-ortho in the main river reaches

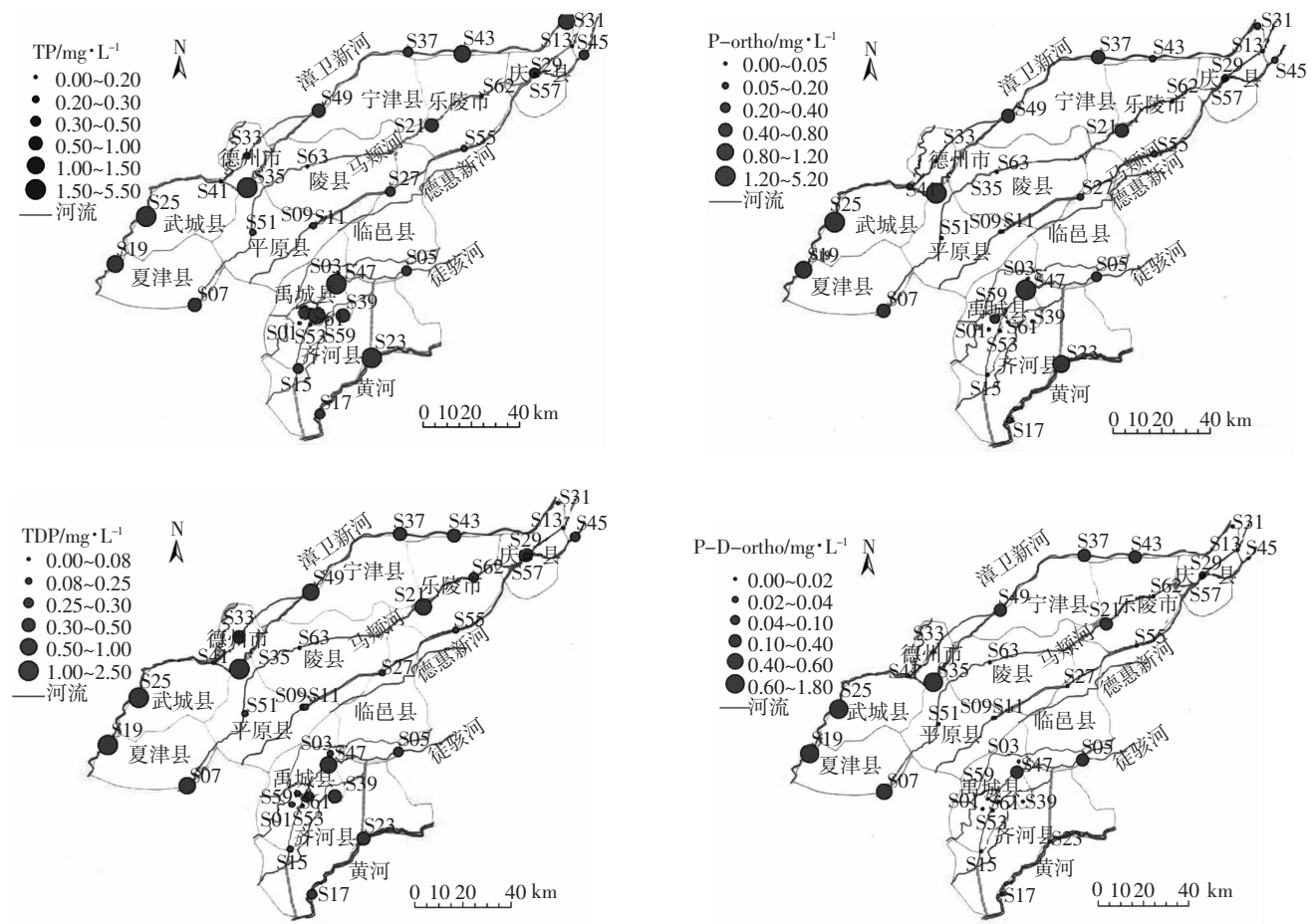


图 5 主要水系 TP、P-ortho 和 TDP、P-D-ortho 的空间分布

Figure 5 Spatial distributions of TP, P-ortho and TDP, P-D-ortho in the main river reaches

表 1 主要河流各形态磷含量分析(mg·L⁻¹)

Table 1 Concentrations of phosphorus forms of the main rivers

项目		最大值	最小值	平均值	标准差
漳卫新河	TP	5.39	0.06	1.76	2.04
	P-ortho	5.10	0.01	1.42	2.11
	TDP	2.19	0.02	0.70	0.68
	P-D-ortho	1.73	0	0.45	0.60
马颊河	TP	0.74	0.03	0.39	0.29
	P-ortho	0.64	0	0.25	0.28
	TDP	0.69	0.03	0.33	0.27
	P-D-ortho	0.52	0	0.14	0.22
德惠新河	TP	0.33	0.20	0.26	0.06
	P-ortho	0.20	0	0.09	0.09
	TDP	0.28	0.18	0.21	0.04
	P-D-ortho	0	0	0	0
徒骇河	TP	2.52	0.35	1.08	1.00
	P-ortho	1.21	0	1.74	0.54
	TDP	0.74	0.16	0.35	0.26
	P-D-ortho	0.37	0	0.12	0.18

卫新河高浓度营养盐被支流水体稀释,磷的含量明显降低。在调查中发现,位于平原县黄河涯大桥的 S35 点,发生了局部小范围的水华。水体富营养化是水体生物对水中营养盐浓度升高的响应,而水华是富营养化过程最明显的表征^[26-27],S35 点水体 4 种形态磷含量均高于其他点,TP 和 TDP 分别达到 5.39 mg·L⁻¹ 和 2.19 mg·L⁻¹。据杨顶田等报道^[28],太湖藻类大量生长,易形成水华时总磷的浓度区间为 0.1~0.3 mg·L⁻¹。一般认为,在水华发生时,水体中氮、磷等营养元素的含量会减少,而当水华消退时,由于藻类的降解,水体中氮磷含量又会激增^[29-30]。因此,发生水华后的该处水体中,磷的含量很高。

由图 6a 还可以看出,位于漳卫新河—卫运河段的 S25 点的 4 种形态磷的含量也很高,仅次于 S35。S25 点为武城县甲马营乡卫运河浮桥,该乡汽车零部件加工业发达,橡塑企业现已发展到 23 家,在橡胶制品生产过程中会产生大量含磷的废水。污水排入河内,致使河流污染严重,磷含量较高。

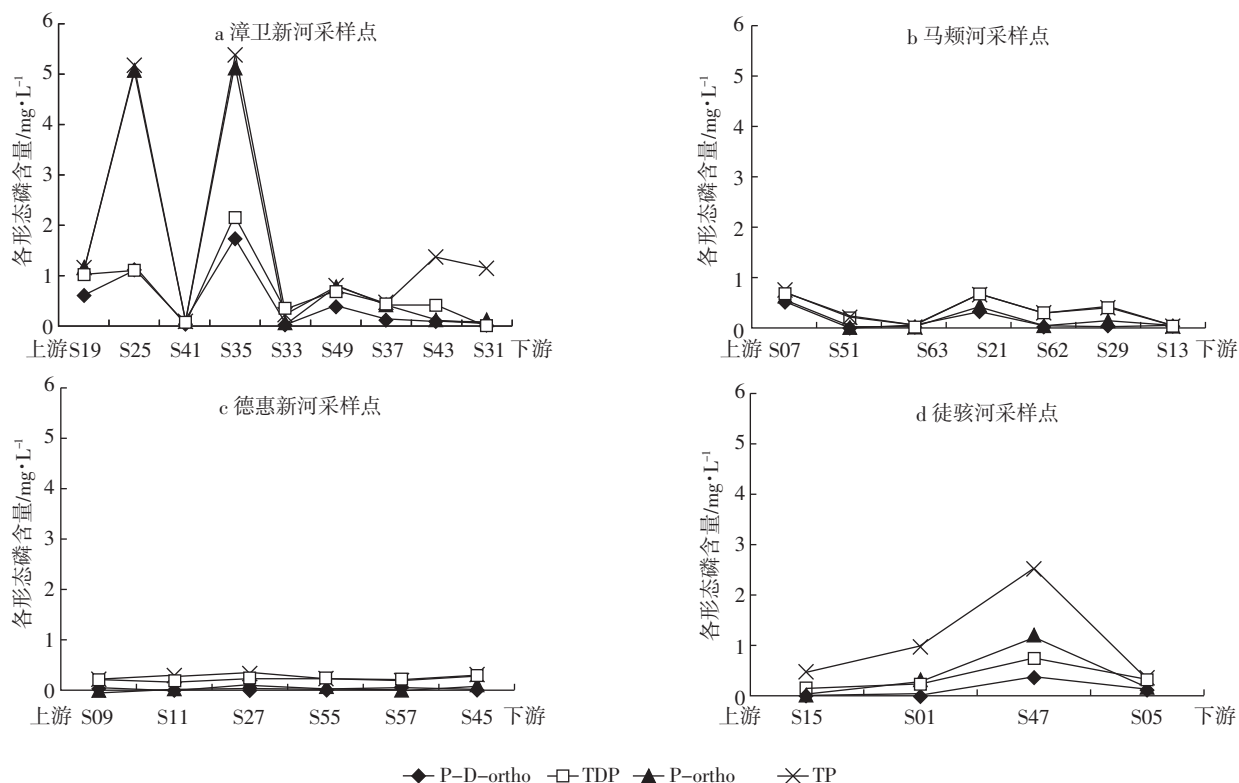


图6 主要河流采样点各形态磷的含量变化趋势

Figure 6 Variations of phosphorus forms along the main rivers

2.3.2 马颊河各形态磷的变化

近年来,向马颊河排放污水的现象日趋严重,大量未经处理的污水直接排入河道,致使水质严重污染^[31]。由表1可知,马颊河各形态磷的平均值和标准差都小于漳卫新河,图6b反映了马颊河自上游到下游TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho的变化趋势,这4种形态磷的变化趋势较一致。在该河流中,S07和S21两点磷的含量较其他点高。Fadiran等^[32]认为,影响地表水和地下水中磷水平的主导因素有工业活动、农业活动(包括牲畜)、人口密度、地理位置(如城市、郊区和农村)等。点S07和S21都位于人口密集的城镇,S07为夏津县香赵庄镇,在采样过程中发现,其附近有小型造纸厂和制铝厂,磷含量高的原因可能源于当地工业污水的排放;而S21点位于乐陵市孔镇,生活污水和工业废水的排放造成其磷含量很高。S63和S13两采样点的磷含量都很低,污染较小。S63之所以低的原因在于该点有多条小支流汇合,汇合后的水体被稀释,磷含量降低。

2.3.3 德惠新河各形态磷的变化

由表1可以看出,德惠新河TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho含量的平均值和标准差在整个研究区内均

最小,表明德惠新河4种形态磷的含量较研究区其他河流低且变异性不大。由图6c也可以看出,德惠新河各形态磷的含量自上游到下游变化趋势较小且平稳。

2.3.4 徒骇河各形态磷的变化

徒骇河TP、P-ortho和TDP、P-D-ortho的平均值和标准差仅低于漳卫新河(表1)。由图6d可以看出,徒骇河的4种形态磷的变异性较大,从上游到下游,变化趋势趋于一致。该河流的4种形态磷的最高值均出现在S47点处,表明该处河流受污染较为严重。S47点位于徒骇河禹城段的下游河段,为禹城市月牙湾村北石桥,距离村落不到500 m。采样期间正值小麦灌溉施肥时期,德州灌区地处洪泛积平原,受土壤孔隙度大、入渗率高等因素的影响^[23],农田中过量磷素较容易在降雨和灌溉过程中随地表径流迁移流失,造成河流中磷含量升高。

2.4 悬浮物磷的空间分布

悬浮物所吸附的磷的含量为水体中总磷与溶解性总磷之差。由图7可知,德州灌区地表水体悬浮物磷的空间差异比较大。漳卫新河、徒骇河、黄河及禹城市境内的引黄干渠悬浮物磷的含量较高,而德惠新河和马颊河悬浮物磷的含量相对较低。悬浮物作为悬浮

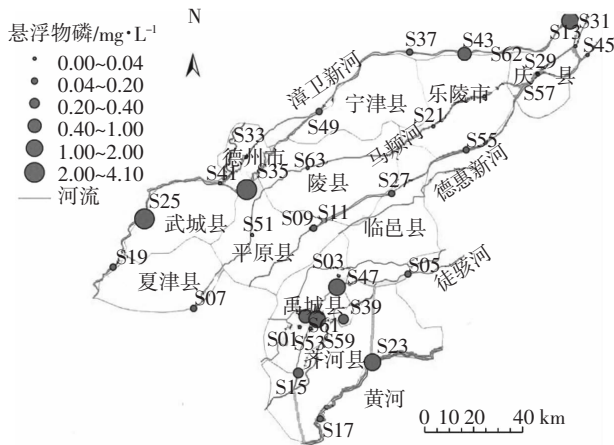


图 7 悬浮物磷的空间分布

Figure 7 Spatial distribution of phosphorus in suspended matter

物磷的主要载体,由于地表水体悬浮物主要来自于上游泥沙、河道沉积物再悬浮,各河流之间的含沙量不同是造成悬浮物中磷的空间差异较大的原因之一。黄河及引黄干渠悬浮物磷含量的平均值较高,为 $0.49 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最大值出现在黄河的 S23 点,为 $1.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。工农业生产造成的磷污染是致使磷的空间差异性的另一个原因。漳卫新河和徒骇河两条河流被工农业生产造成的氮磷污染较严重^[25],导致悬浮物中磷的含量也很高,平均值分别为 1.08 、 $0.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如漳卫新河的 S25、S35 两点以及徒骇河的 S47 点(图 7),其悬浮物磷的含量分别达 4.05 、 3.20 、 $1.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这些采样点河水的 TP 和 TDP 的含量很高(见图 6a、图 6d),所以其悬浮物磷的含量同样也高。

2.5 德州灌区主要水系磷的污染状况分析

根据地表水环境质量标准(GB 3838—2002),当溶解性总磷(TDP)的含量达到Ⅲ类水质标准时,说明水质已经较差。整个灌区有 84.9%的样点达到了Ⅲ类及以上水质标准,其中,超过Ⅴ类水质标准的样点达到 30.3%,表明该研究区水质总体较差。

研究区主要河流水质情况见表 2。由此可知,各河流均已受到不同程度的磷污染,尤以漳卫新河最为严重,达到Ⅴ类及劣Ⅴ类水质标准的样点达 77.8%;其次为马颊河,达到劣Ⅴ类水质标准的样点为 42.9%;德惠新河有 66.7%的样点为Ⅲ类水质标准,33.3%的样点为Ⅳ类水质标准,无Ⅴ类及劣Ⅴ类样点,污染程度相对较轻。

3 结论

本研究以德州引黄灌区为例,探讨了 TP、P-ortho 和 TDP、P-D-ortho 这 4 种形态磷的沿河分布规律和

表 2 主要河流水质情况(%)

Table 2 Water quality of the main rivers(%)

主要河流	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类	劣Ⅴ类
漳卫新河	0	0	11.1	66.7
马颊河	0	28.6	0	42.9
德惠新河	66.7	33.3	0	0
徒骇河	25	50	0	25

注:水质参照标准为地表水环境质量标准(GB 3838—2002)。其中:Ⅰ类水质标准: $\text{TDP} \leq 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Ⅱ类水质标准: $0.02 < \text{TDP} \leq 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Ⅲ类水质标准: $0.1 < \text{TDP} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Ⅳ类水质标准: $0.2 < \text{TDP} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Ⅴ类水质标准: $0.3 < \text{TDP} \leq 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,劣Ⅴ类水质标准: $\text{TDP} > 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

空间分布状况,得出以下结论:

(1)灌区内 pH 值变化范围为 7.84~9.74,均值为 8.63,呈弱碱性,其中徒骇河均值最高,为 8.77,而引黄干渠均值最小,为 8.35。主要水系各河流之间相比,EC 空间差异不大,但是每条河流内部都存在较大的变异性;德惠新河和徒骇河 EC 沿径流方向总体呈上升趋势;漳卫新河和马颊河受人类活动所造成的点源污染影响较大,所以 EC 变化幅度很大。其中,漳卫新河的 EC 均值最高,达 $2084 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(2)在整个灌区中,漳卫新河 TP、P-ortho 和 TDP、P-D-ortho 含量最高,平均值分别为 1.76 、 $1.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.70 、 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,说明漳卫新河污染较严重。其次为徒骇河,而德惠新河 4 种形态磷的含量均最低,变化趋势较平稳,污染相对较轻。

(3)不同河流间 TP、P-ortho 和 TDP、P-D-ortho 的含量差异较为显著。4 种形态磷含量的空间分布不均,漳卫新河的各形态磷的含量均高于其他河流,同时变异性也最大。整个灌区有 84.9%的样点达到Ⅲ类及以上水质标准,表明该研究区总体水质较差,尤以漳卫新河最严重。漳卫新河中,TDP 含量达到Ⅴ类及劣Ⅴ类的样点达到 77.8%。

(4)受河流含沙量以及工农业生产等因素的影响,该研究区地表水体悬浮物中磷的含量的空间差异比较大。漳卫新河悬浮物磷的含量为全区最高。

pH 值和 EC 直接反映水体的酸碱度和含盐浓度,是水体质量好坏的重要标志。磷是评价水质的重要指标,是生态系统中必不可少的营养元素之一,而水体中过高的磷含量会造成水体的富营养化,污染水体生态环境。当地表水受到污染后,会直接影响地下水的环境质量,从而使居民的饮水安全和人类健康受到威胁。因此,研究德州灌区地表水中磷的空间分布

和来源具有十分重要的意义。

在本研究区中,人类活动造成的点源污染和农业非点源污染是水系磷的主要来源,如工业活动(包括工业生产造成的污水废水的排放)、农业活动(包括农药施肥、牲畜)等因素,此外还包括人类日常活动造成的各类生活污水的排放等。因此,在人口和工厂密集的地区,其附近地表水体中磷含量往往较高。整个灌区已经受到了较严重的磷污染,整体水质较差,特别是漳卫新河污染形势严峻。对已污染的地表水体,应积极采取措施减轻或控制污染发展的趋势。

致谢:感谢柳强、张妍、赵广帅等在野外采样和室内分析实验过程中给予的帮助!

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 243-250.
State Environmental Protection Administration (SEPA). Water and Wastewater Monitoring and Analysis methods[M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 243-250.
- [2] Bechmann M E, Berge D, Eggstad H O, et al. Phosphorus transfer from agricultural areas and its impact on the eutrophication of lakes—two long-term integrated studies from Norway[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 304(1-4): 238-250.
- [3] Bowes M J, Smith J T, Neal C, et al. Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working?[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(18): 3418-3430.
- [4] Penn M R, Auer M T. Seasonal variability in phosphorus speciation and deposition in a calcareous, eutrophic lake[J]. *Marine Geology*, 1997, 139: 47-59.
- [5] 孙宁波, 王宇庭, 孙春光, 等. 黄河三角洲水库底泥中氮、磷特征及其与水体磷富营养化关系[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2007, 24(4): 274-278.
SUN Ning-bo, WANG Yu-ting, SUN Chun-guang, et al. Nitrogen and phosphorus characteristics in the reservoir sediments of Yellow River Delta and their relationship to the phosphorus eutrophication of the water[J]. *Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science)*, 2007, 24(4): 274-278.
- [6] 张欣泉, 邓春梅, 魏伟, 等. 黄河口及邻近海域溶解态无机磷、有机磷、总磷的分布研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4): 660-666.
ZHANG Xin-quan, DENG Chun-mei, WEI Wei, et al. The distribution of dissolved inorganic phosphorus, dissolved organic phosphorus, dissolved total phosphorus in the Yellow River estuary and adjacent water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(4): 660-666.
- [7] Wu L, Long T Y, Cooper W J. Temporal and spatial simulation of adsorbed nitrogen and phosphorus nonpoint source pollution load in Xiaojiang Watershed of Three Gorges Reservoir Area, China[J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, 29(4): 238-247.
- [8] 陈永川, 汤利, 谌丽, 等. 滇池水体中磷的时空变化特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6): 1145-1151.
CHEN Yong-chuan, TANG Li, CHEN Li, et al. Spatially and temporally dynamic variation of phosphorus in water of Dianchi Lake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6): 1145-1151.
- [9] 李莉, 梁生康, 石晓勇, 等. 2007年环胶州湾入海河流污染状况和污染物入海通量分析[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(6): 23-28.
LI Li, LIANG Sheng-kang, SHI Xiao-yong, et al. Contaminative conditions analysis of main rivers flowing into Jiaozhou Bay in 2007[J]. *Environmental Science and Management*, 2009, 34(6): 23-28.
- [10] Zhu B, Wang Z H, Zhang X B. Phosphorus fractions and release potential of ditch sediments from different land uses in a small catchment of the upper Yangtze River[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12(2): 278-290.
- [11] 单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 等. 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, 2012, 33(2): 352-358.
SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, et al. Temporal and spatial variation of nitrogen and phosphorus and eutrophication assessment in downstream river network areas of North Canal River[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 352-358.
- [12] 李志萍, 陈平货, 阴国胜. 污染河水中磷对浅层地下水的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2004, 34(3): 435-440.
LI Zhi-ping, CHEN Ping-huo, YIN Guo-sheng. Influence on shallow groundwater by phosphorus in polluted river[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2004, 34(3): 435-440.
- [13] Neal C, Neal M, Leeks G J L, et al. Suspended sediment and particulate phosphorus in surface waters of the upper Thames Basin, UK[J]. *Journal of Hydrology*, 2006, 330(1-2): 142-154.
- [14] 魏俊峰, 陈洪涛, 刘鹏霞, 等. 长江悬浮颗粒物中磷的赋存形态[J]. 水科学进展, 2010, 21(1): 107-112.
WEI Jun-feng, CHEN Hong-tao, LIU Peng-xia, et al. Phosphorus forms in suspended particulate matter of the Yangtze River[J]. *Advances in Water Science*, 2010, 21(1): 107-112.
- [15] Sondergaard M, Kristensen P, Jeppesen E. Phosphorus release from resuspended sediment in the shallow and wind-exposed lake Arreso, Denmark[J]. *Hydrobiologia*, 1992, 228(1): 91-99.
- [16] 胡俊, 刘剑彤, 刘永定. 沉积物与悬浮物中磷分级分离形态差异的初步研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1517-1522.
HU Jun, LIU Jian-tong, LIU Yong-ding. Study on the difference of phosphorus fractionations between the sediment and the suspended matter[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(11): 1517-1522.
- [17] Kim L H, Choi E, Gil K I, et al. Phosphorus release rates from sediments and pollutant characteristics in Han River, Seoul, Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 321(1-3): 115-125.
- [18] 钱嫦萍, 陈振楼, 胡玲珍, 等. 崇明东滩沉积物再悬浮对沉积物-水界面氮、磷交换行为的影响[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 114-119.
QIAN Chang-ping, CHEN Zhen-lou, HU Ling-zhen, et al. Effects of sediment resuspension on nitrogen and phosphate exchange at the sediment-water interface in east Chongming Tidal Flat[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(5): 114-119.
- [19] Achman D R, Brownawell B J, Zhang L C. Exchange of polychlorinated biphenyls between sediment and water in the Hudson River Estuary[J].

- Estuaries*, 1996, 19(4):950-965.
- [20] Palmer-Felgate E J, Bowes M J, Stratford C, et al. Phosphorus release from sediments in a treatment wetland: Contrast between DET and EPC (0) methodologies[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37(6):826-832.
- [21] Horppila J, Nurminen L. The effect of an emergent macrophyte (*Typha angustifolia*) on sediment resuspension in a shallow north temperate lake[J]. *Freshwater Biology*, 2001, 46(11):1447-1455.
- [22] 吴向东, 李发东, 郭建青, 等. 黄河下游引黄灌区主要河系硝态氮及铵态氮安全评价[J]. 水资源与水工程学报, 2011, 22(4):114-117.
- WU Xiang-dong, LI Fa-dong, GUO Jian-qing, et al. Security evaluation of nitrate and ammonium nitrogen in main river reaches of irrigation districts in downstream of Yellow River[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2011, 22(4):114-117.
- [23] Environmental Protection Agency. Determination of Phosphorus by Semi-Automated Colorimetry[EB/OL]. http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/methods_index.cfm
- [24] 宋献方, 刘相超, 夏 军, 等. 基于环境同位素技术的怀沙河流域地表水和地下水转化关系研究[J]. 中国科学(D 辑:地球科学), 2007, 37(1):102-110.
- SONG Xian-fang, LIU Xiang-chao, XIA Jun, et al. The study of interaction between surfacewater and groundwater using environmental isotope technology in Huaisha River Basin[J]. *Science in China(Series D: Earth Sciences)*, 2007, 37(1):102-110.
- [25] 于伟东. 漳卫南运河流域水污染趋势与控制[J]. 水资源保护, 2008, 24(4):83-86.
- YU Wei-dong. Water pollution and control in Zhangweinan River Basin[J]. *Water Resources Protection*, 2008, 24(4):83-86.
- [26] 张佳磊. 三峡库区大宁河富营养化和水华研究[D]. 上海:华东师范大学, 2011.
- ZHANG Jia-lei. Researches on eutrophication and algal bloom in the Daning River: A case study from Three Gorges-Reservoir [D]. Shanghai: East China Normal University, 2011.
- [27] Oliver R L and Ganf G G. Freshwater blooms[M]//Whitton, B. A. and M. Potts eds. *The Ecology of Cyanobacteria*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000:149-194.
- [28] 杨顶田, 陈伟民, 江 晶, 等. 藻类爆发对太湖梅梁湾水体中 NPK 含量的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(6):969-972.
- YANG Ding-tian, CHEN Wei-min, JIANG Jing, et al. Effects of algal bloom on N, P and K contents in Meiliang Bay of Taihu Lake[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(6):969-972.
- [29] Prasad B N, Singh Y. Algal indicators of water pollution[M]. Dehra Dun, India: Shiva Offset Press, 1996:188-198.
- [30] 徐 敏, 程 凯, 孟 博, 等. 环境因子对衣藻水华消长影响的初步研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2001, 35(3):322-325.
- XU Min, CHENG Kai, MENG Bo, et al. Study on several environmental factors' influence on the formation and degradation of a *Chlamydomonas* bloom[J]. *Journal of Central China Normal University(Nat. Sci.)*, 2001, 35(3):322-325.
- [31] 曹建荣, 张保华, 刘衍君. 马颊河水质评价与生态安全研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(7):121-123.
- CAO Jian-rong, ZHANG Bao-hua, LIU Yan-jun. Water quality assessment and agro-ecological safety research in Ma Jia River[J]. *Environmental Science and Management*, 2009, 34(7):121-123.
- [32] Fadiran A O, Diamini S C, Mavuso A. A comparative study of the phosphate levels in some surface and ground water bodies of Swaziland[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 2008, 22(2):197-206.