

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志辉, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例

丁瑶^{1,2}, 欧阳莉莉¹, 石清¹, 高平川¹, 赖承钺¹, 陈舒平¹, 贾滨洋^{1*}, 姚刚^{2,3}

(1. 成都市环境保护科学研究院, 成都 610072; 2. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065; 3. 德国亚琛工业大学环境工程研究所, 德国 北威州 100600)

摘要: 为研究河流沉积物内源污染与人类活动的响应关系, 采集成都市内 33 个点的河流表层沉积物, 采用 SMT 和 DGT 方法监测沉积物中各形态磷及生物有效性磷含量, 结合多元统计方法分析其空间分布特征, 计算沉积物及其孔隙水中有效态磷的释放通量。结果表明, 成都市河流表层沉积物各形态磷存在空间差异性; 成都市河流表层沉积物 TP 的平均含量为 $1\,132.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 高于成都市土壤背景值 $365.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ca-P 为最主要磷形态, 平均占 TP 的 70.58%; 研究区域可划分为 3 类, 第 1、3 类的磷形态结构差异大, 而第 2 类小, 且第 1、3 类各形态磷含量普遍高于第 2 类; $\omega(\text{DGT-P})$ 分别与水体 $\omega(\text{DTP})$ 、具有生物有效性的 $\omega(\text{Fe/Al-P})$ 和 $\omega(\text{OP})$ 均有良好的相关性, DGT 技术可作为快速原位检测沉积物生物有效磷含量的可靠方法; 有效态磷释放量较高的为 N8 > W11 > N2, 分别为 20.05 、 17.13 、 $14.79\text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 其释放能力与人类活动密切相关。

关键词: 特大城市; 沉积物; 磷形态; 生物有效性; 多元统计分析

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0219-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201805193

Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu

DING Yao^{1,2}, OUYANG Li-li¹, SHI Qing¹, GAO Ping-chuan¹, LAI Cheng-yue¹, CHEN Shu-ping¹, JIA Bin-yang^{1*}, YAO Gang^{2,3}

(1. Chengdu Institute of Environmental Protection, Chengdu 610072, China; 2. College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Institute for Environmental Engineering of RWTH Aachen University, Nordrhein-Westfalen 100600, Germany)

Abstract: A total of 33 surface sediments were collected from rivers in Chengdu. The content of phosphorus species was measured with the chemical continuous extraction method (SMT) and *in situ* monitoring techniques (DGT). Multivariate statistical analysis was used to analyze the spatial distribution of phosphorus species in sediments. The release flux of DGT-P in sediments and their pore water was calculated in this study. It is helpful to understand the influence of sediment endogenous pollution and human activities on the environment. The results show that the phosphorus species have a spatial variability. The average content of TP in the surface sediments is $1\,132.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, which is higher than the background value of $365.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in Chengdu. The Ca-P is the most dominant species, accounting for 70.58% of the TP on average. The study area is divided into three groups based on spatial clustering. Groups 1 and 3 show large differences of phosphorus morphological structures, while Group 2 is small. The contents of phosphorus in the surface sediment of Groups 1 and 3 are generally higher than those of Group 2. The DGT-P concentration has a good correlation with the soluble DTP concentration, bioavailable Fe/Al-P, and OP concentration, respectively. The DGT technology can be used as a fast, *in situ*, reliable method for measurements of the bioavailable content of sediments. The higher release fluxes of bioavailable phosphorus are N8, W11, and N2, which are 20.05 , 17.13 , and $14.79\text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ respectively. The available phosphorus release capacity is closely related to human activities.

Key words: megalopolis; sediment; phosphorus form; bioavailability; multivariate statistical analysis

成都市是我国西南地区特大城市之一, 2017 年成都市常住人口 1 604.47 万人, 比 2012 年增长了近 200 万人口, 现主城区人口近 600 万人(数据来源:成都市统计局)。经济飞速发展, 人口不断聚集, 成都市城区不断向郊区延伸, 人类活动强度不断增大, 水环境污染问题日益突出。从 2012 ~ 2017 年以来, 随着环保截污工作的不断推进, 污染物的陆源排放量减少, 成都市地表水中高锰酸盐指数和氨氮(NH_4^+-N)质量浓度逐年下降, 总

磷(TP)质量浓度却不降反升(图 1)。磷是水体富营养化的主要限制性因子, 高负荷磷在河道中可以引起藻类大量繁殖, 水质恶化, 致使生态系统失衡^[1~3]。已有研究普遍认为在特性的环境条件

收稿日期: 2018-05-23; 修订日期: 2018-07-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07504-005); 成都市环境保护局专项

作者简介: 丁瑶(1988 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为河流污染源解析, E-mail: dingyao1220@163.com

* 通信作者, E-mail: sisayang@126.com

下,富集在沉积物中的磷会重新迁移至水体,即使没有外来磷源的输入,也会造成水中溶解性磷质量浓度升高^[4,5].沉积物内源磷有可能是水体磷的重要来源^[6~9],所以研究沉积物磷释放对上覆水体的水质影响尤为重要.

沉积物中磷主要以吸附态、有机态、铁/铝结合态、钙结合态等形式存在,而只有具有生物有效性的磷才能够促进藻类生长致使水体富营养化^[10~12].沉积物磷的释放潜力、生态效应均取决于其赋存形态(及生物可利用态)而非其总量^[13,14].传统的化学法测试沉积物形态磷,采用欧洲标准测试委员会建立的淡水沉积物磷形态分离法,即SMT法^[15,16].该方法提取生物有效性磷操作繁琐,易改变磷形态,却有着重现性好,适用范围广,利于研究结果相互比较的优点.由英国兰卡斯特大学(Lancaster University)的Bill Davison和张昊研发的梯度扩散薄膜技术(diffusive gradients in thin films)^[17],是一种原位被动采样技术,广泛应用于生物有效性元素研究.该方法是以Fick第一定律为基础,通过模拟植物根系细胞吸收过程对在一定时间内穿过特性厚度扩散膜的某一离子进行定量化检测并计算得出准确浓度值^[18].该方法可有效避免主动采样存在的操作繁琐、扰动较大等缺点,相较渗析(pore water equilibrators, Peeper)、薄膜扩散平衡(diffusive equilibrium in thin films, DET)等技术具有更高分辨率、更短的平衡时间和离子选择性^[19~22].本研究利用SMT法的测试结果分析河流表层沉积物空间分布特征,同时以DGT技术测定沉积物中有效态磷含量,并估算生物有效态磷的释放通量,研究结果在一定程度上有助于分析人类活动对河流的影响,并为河流沉积物内源磷释放风险评价提供参考依据.国内外关于沉积物中磷赋存形态的研究主要集中于湖泊、水库、海洋等区域,对河流沉积物磷赋存形态的研究鲜见报道.

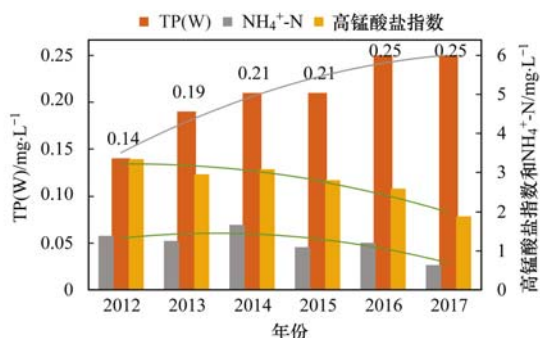


图1 2012~2017年成都市地表水平均水质状况

Fig. 1 Surface water quality of Chengdu City from 2012 to 2017

1 材料与方法

1.1 研究区背景

本研究区域为成都市市域范围,位于四川省中部,四川盆地西部,介于东经102°54'~104°53',北纬30°05'~31°26'之间.全市东西长192 km,南北宽166 km,总面积12 390 km²,地势西北高,东南低.成都市境内河网密度1.22 km·km⁻²,流经河流属岷江和沱江两大水系(图2).都江堰鱼嘴将岷江分为两支,其西侧为外江,实为岷江正流,东侧为内江,为引水干渠,二江于新津汇流后,复称岷江,多年平均径流量(紫坪铺水文站)约为145.00亿m³·a⁻¹.自都江堰渠首又可分为蒲阳河、柏条河、走马河、江安河、沙沟河、黑石河六大河渠系统,多年平均径流量分别为26.42、11.76、26.61、9.65、11.80、7.69亿m³·a⁻¹.沱江基本呈南北流向,穿过成都市东隅,上源分三条水流,多年平均径流量分别为:东源绵远河(天河王场)4.61亿m³·a⁻¹,中源石亭江(高景关站)6.73亿m³·a⁻¹,西源湔江(关隘站)7.14亿m³·a⁻¹,于金堂县赵镇相汇,成沱江主干流.沱江接纳岷江水源近25亿m³·a⁻¹,故为非封闭型流域,多年平均径流量(三皇庙站)约为76.40亿m³·a⁻¹.成都市大部分地域属岷江流域,面积占全市幅员面积的70.4%,流域面积为9 169 km²;沱江流域面积占29.6%,流域面积为3 221 km².

1.2 样品采集与处理

于2016年10月下旬,在成都市行政区范围内的河流上布设33个采样点进行采样,具体如图3所示.

采用有机玻璃采水器采集河流中层水水样,置入聚乙烯塑料采样瓶中,调节水样pH至2左右,在4℃条件下保存,24 h内测定溶解性总氮(DTN)、溶解性总磷(DTP)及其他指标.采用抓斗式不锈钢采泥器采集距岸边2~3 m的表层沉积物样品,每个点位采集3次样品混合成样,挑拣除去植物残体等杂物,置于聚乙烯塑料自封袋中,避光密封保存.沉积物样品送至实验室后分成两部分,一部分经冷冻干燥后,用玛瑙研钵充分研磨,再过100目筛,放入玻璃瓶置于阴凉干燥处用于磷形态分析;另一部分沉积物样品置于室温下棕色玻璃瓶内,待进行DGT试验.

1.3 样品分析方法

现场使用HACH HQ40d和HQ11d测试pH、溶解氧(DO)指标.水样经0.45 μm孔隙滤膜过滤,分别用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法(HJ 636-

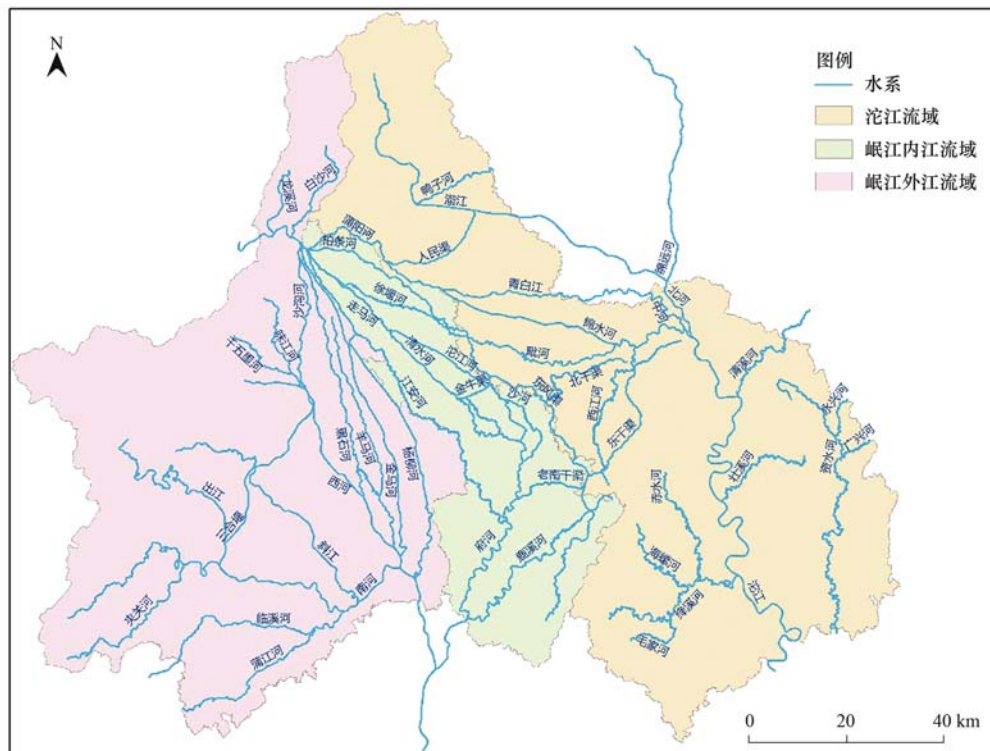


图2 研究区域水系示意

Fig. 2 Water system in the study area

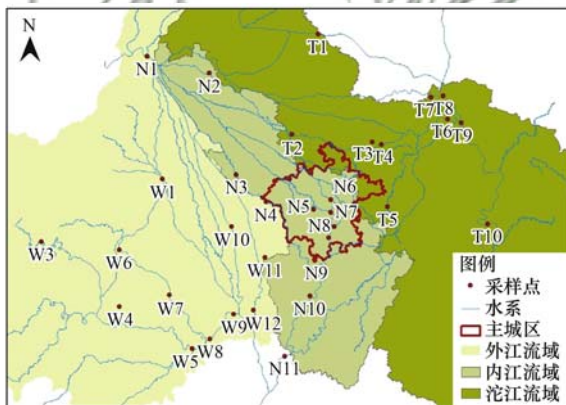


图3 研究区域采样点示意

Fig. 3 Sampling sites in the study area

2012) 和钼锑抗分光光度法 (GB 11893-1989) 测定 DTN 和 DTP 质量浓度, 使用岛津 TOC-L 测定可溶性总有机碳 (DOC) 质量浓度, 高锰酸盐指数依照 GB 11892-1989 测定. 沉积物中总磷 (TP)、无机磷 (IP)、有机磷 (OP)、氢氧化钠提取态磷 (Fe/Al-P)、盐酸提取态磷 (Ca-P) 含量采用 SMT 方法测定. 沉积物中总氮 (TN) 含量使用碱性过硫酸钾氧化紫外分光光度法测定, 有机质 (TOC) 含量依照 NY/T 1121.6-2006 测定, 颗粒粒度依照 GB/T 50123-1999 测定, 含水率依照 HJ 613-2011 测定.

DGT 装置购自 DGT 研究有限公司 (英国兰卡斯特大学), 采用的吸附膜为铁氧化物凝胶, 吸附膜上覆盖着 0.78 mm 厚度的水凝胶扩散层以及

0.14 mm 厚的 $0.45 \mu\text{m}$ 孔隙滤膜, 该装置暴露面积为 3.14 cm^2 . DGT 装置保存在 4°C 冰箱中, 试验前将 DGT 装置置于室温过夜, 使其温度与环境温度一致. 使用时将滤膜方向朝下轻按入沉积物样品中, 使 DGT 表面的滤膜与沉积物充分接触 24 h, 并记录试验前后样品温度. 取出后用去离子水冲洗 DGT 表面, 去除表面附着的沉积物颗粒, 然后将装置拆开展出吸附膜. 用 $5 \text{ mL } 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 浸提吸附膜 8 h, 采用美国标准方法 EPA method 365.3 (钼酸铵分光光度法) 测定浸提液磷质量浓度.

吸附膜上目标物的质量可由方程 (1) 计算得到^[20]:

$$M = \frac{c_e (V_{\text{acid}} + V_{\text{gel}})}{f_e} \quad (1)$$

式中, c_e 为洗脱液中目标物质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可由稀释液中质量浓度乘以稀释倍数获得; V_{acid} 为所用洗脱液体积, mL; V_{gel} 为 Fe-oxide 吸附膜体积 (0.25 mL); f_e 为目标物的洗脱效率, PO_4^{3-} 在 Fe-oxide 膜中的 f_e 为 1.

溶液中可被 DGT 测得的质量浓度 (c_{DGT}) 可通过方程 (2) 计算得到:

$$c_{\text{DGT}} = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (2)$$

式中, Δg 为扩散层厚度, 一般为扩散膜的厚度 (0.78 mm) 与滤膜的厚度 (0.014 cm) 之和; D 为各

种目标物在扩散层中的扩散系数(本研究试验时温度为 21℃,查表得 D 为 $5.42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [23]); t 为放置时间(s); A 为 DGT 装置的采样窗口面积 (3.14 cm^2).

沉积物以及沉积物孔隙水中的某离子被选择性地固定在吸附膜上,依据 Fick 第一定律,在一定时间内通过扩散膜被吸附膜固定的某离子的通量 F 可以用方程(3)计算得到:

$$F = \frac{Dc_{\text{DGT}}}{\Delta g} \quad (3)$$

式中, F 为有效态磷从沉积物界面到上覆水的释放通量, $\mu\text{g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; D 和 Δg 同方程(2); c_{DGT} 为在一定时间内 DGT 装置界面与水或空隙水中离子的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.4 数据处理与分析

采用 SPASS 18.0 软件进行数据的统计描述分析、聚类分析及相关性分析. 借鉴 Barbour 的评价方法[24]比较箱形图中位数和四分位数范围,根据

箱体不同的重叠情况分别赋予不同的值,没有重叠, $\text{IQ} = 3$; 各自中位数值均在对方箱体四分位数范围之外, $\text{IQ} = 2$; 仅一方中位数值在对方箱体范围之内, $\text{IQ} = 1$; 各自中位数值均在对方箱体范围之内, $\text{IQ} = 0$. 采用 R 语言进行数据的非度量多维尺度分析 (nonmetric multidimensional scaling, NMDS). 采用 Arcgis 10.0 和 Origin 8.5 软件绘图.

2 结果与讨论

2.1 水质及沉积物指标分析

对本研究区域 33 个点位水质及沉积物指标进行统计分析(表 1). 除 N5 以外,各点位水体 pH 变化不明显,在 7.26~8.20 之间浮动,呈弱碱性, N5 的 pH 为 6.77,呈弱酸性,推测周边餐饮废水进入水体所致. DOC、高锰酸盐指数、BOD₅ 指标均反映水体有机物的污染程度, T5 这 3 个指标均处于高水平,周围多为农业用地,推测为有机肥农药污染所致.

表 1 河流水质及表层沉积物监测数据统计描述

Table 1 Descriptive statistics of the water quality and surface sediment content at different sections of the river

类别	指标	单位	极小值	极大值	均值	中位数	标准差	标准误
水质指标	pH	无量纲	6.77	8.20	7.79	7.80	0.31	0.05
	DO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	4.00	9.40	7.10	7.40	1.58	0.27
	DOC	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.18	8.40	2.39	1.70	2.14	0.37
	高锰酸盐指数	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.80	5.80	2.62	2.40	1.20	0.21
	BOD ₅	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.60	7.40	3.05	2.50	1.82	0.32
	DTN	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.64	7.88	2.87	2.80	1.85	0.32
	NH ₄ ⁺ -N	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.08	4.24	1.04	0.60	1.06	0.18
	DTP	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.05	0.82	0.26	0.20	0.19	0.03
沉积物指标	DGT-P	$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.39	334.70	60.74	5.72	94.93	16.53
	含水率	%	15.74	355.47	45.99	29.10	65.81	11.46
	TOC	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.10	58.10	12.93	10.60	11.94	2.08
	TN	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	300.00	3 300.00	886.36	700.00	646.30	112.51
	TP	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	535.47	2 390.17	1 132.41	1 045.50	487.45	84.85
	IP	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	458.67	1 907.37	994.14	908.50	397.29	69.16
	OP	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	13.10	511.90	138.27	96.20	108.25	18.84
	Fe/Al-P	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	18.00	761.10	152.98	101.10	160.95	28.02
	Ca-P	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	197.53	1 422.03	766.94	802.90	273.08	47.54
	卵石 > 60 mm	%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
沉积物粒度	卵石 60~40 mm	%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	卵石 40~20 mm	%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	砾 20~10 mm	%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	砾 10~5 mm	%	0.00	40.06	2.44	0.00	7.22	1.26
	砾 5~2 mm	%	0.00	31.88	2.60	1.00	5.66	0.98
	砂 2~0.5 mm	%	0.00	39.72	6.47	3.60	8.74	1.52
	砂 0.5~0.25 mm	%	0.15	33.66	6.96	4.40	8.28	1.44
	砂 0.25~0.075 mm	%	10.24	85.79	44.80	40.90	21.56	3.75
	粉粒 < 0.075 mm	%	1.79	85.47	37.01	42.50	24.91	4.34

本研究区域沉积物的 $\omega(\text{TOC})$ 为 $(12.93 \pm 11.94) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. $\omega(\text{TN})$ 为 $(886.36 \pm 646.30) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值约为成都市土壤氮背景值 (373

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 2.4 倍. $\omega(\text{TP})$ 为 $(1 132.41 \pm 487.45) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值约为成都市土壤磷背景值 ($365 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 3.1 倍. 与其他河流表层沉积物

$\omega(\text{TP})$ 相比, 成都市河流表层沉积物的磷营养水平高于自然河道, 总体处于一般水平(表 2)。根据加拿大安大略环境和能源部 1992 年制定的沉积物质量评价指南为标准, 其中 $\omega(\text{TP})$ 超过 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 能够引起最低级别生态毒性效应, 超过 $2\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 能够引起严重级别生态毒性效应, 可知大部分点位存在一定的生态环境风险, 其中 N7 和 W9 为严重级别。

本研究区域有 29 个点位的沉积物中 60% 以上

的粒径小于 0.25 mm , 以砂和粉粒为主。共有 21 个点位的沉积物中半数以上的粒径为 $2 \sim 0.075 \text{ mm}$ 的砂。共有 11 个点位的沉积物中半数以上的粒径为小于 0.075 mm 的粉粒。大部分点位的沉积物中含有少量粒径为 $10 \sim 2 \text{ mm}$ 的砾, 而 W7 含有 46.35% 的砾, 该点位位于研究区域西侧, 周边主要以农田为主。粉粒颗粒较小, 容易进一步风化, 营养元素含量丰富。石砾及砂粒粒径大, 抗风化, 有效养分贫乏^[25]。

表 2 研究区域河流沉积物总磷含量与其他地区比较/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

研究区域	总磷含量范围	总磷含量平均值
本研究	535.47 ~ 2 390.17	1 132.41 $\pm$ 487.45
坦噶尼喀湖东北部入湖 ^[26] (自然河道)	73.05 ~ 239.94	152.64 $\pm$ 55.37
岷江干流 ^[3]	453.16 ~ 1 338.15	744.98
京杭大运河(苏州段) ^[27]	560.00 ~ 1 130.00	/
香溪河 ^[28]	480.00 ~ 1 650.00	960.00
南京市秦淮河 ^[29]	447.00 ~ 3 517.00	/
杭州城市河道 ^[30]	880.00 ~ 2 850.00	1 556.90
秦淮河 ^[31]	387.60 ~ 2 141.10	1 027.70 $\pm$ 595.40
上海枫泾镇 ^[32]	1 390 ~ 5 930	/
海河 ^[33] (重污染)	568.2 ~ 9 171.9	4 159.7

2.2 沉积物空间聚类分析

按照采样点地理位置的相似性和差异性, 通过空间尺度的聚类分析可将研究区域划分为 3 类(图 4)。第 1 类为沱江流域(T2 ~ T10)以及城市中心区域(N5 ~ N9)。其中, T2 ~ T6 为沱江重污染支流毗河上点位, T2 为毗河上游来水点位, 水质状况较好, 随着毗河自西向东汇入沱江干流, 污染程度不断加剧, 该段污染物来源复杂多样; T7、T8 为沱江支流中河、北河上点位, 受上游德阳磷化工业的影响, 磷污染突出; T9、T10 为沱江干流上点位, 接纳上游 3 条支流(毗河、中河和北河)来水而受污染;

N5 ~ N9 位于城市中心位置, 河道三面硬化, 周边人口密度高。第 2 类为全域上游(T1, N1 ~ N4, W1), 均为自然河道, 水质及沉积物营养水平基本保持自然状态。第 3 类为内江下游(N10, N11)及外江流域(W2 ~ W12)。其中, N10、N11 位于内江下游, 属城市开拓发展中区域, 人类活动频繁, 城乡结合污染问题突出, 加上承接中游来水, 水质受到污染, 而沉积物营养水平趋于稳定; W2 ~ W9 自西向东分布于外江干流西侧支流上, 污染程度也随河流流向加剧, W9 点位接纳了上游来水, 同时周边人类活动频繁, 污染来源复杂且污染程度大; W10

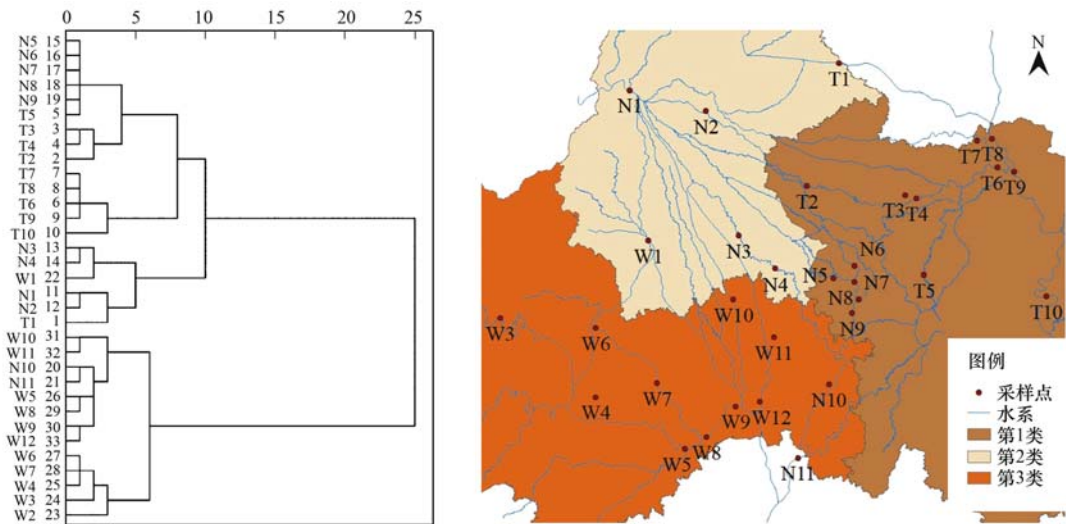


图 4 采样点聚类树状图和空间聚类区域划分

Fig. 4 Dendrogram of the sampling sites and area division by spatial clusters

为外江干流上游点位,污染主要以农业源为主;W11、W12 为内江重污染支流杨柳河上点位,常年接纳周边城镇生活污水及周边农业地表径流。

2.3 沉积物磷形态的空间差异性

如图 5 和表 3 所示,第 1 类和第 3 类点位沉积物各形态磷含量普遍高于第 2 类。第 1 类和第 2 类的磷形态存在明显差异,主要体现在 TP、IP 和 Fe/Al-P 指标上。第 2 类与第 3 类仅在 Fe/Al-P 指标上存在明显差异。沉积物各形态磷均值呈现第 1 类 > 第 3 类 > 第 2 类趋势。第 1 类与第 3 类仅在 TP 和 IP 指标上有较大差异,Fe/Al-P 指标差异不显著。总体上,3 个类在 TP、IP 和 Fe/Al-P 指标上差异显著,而 Fe/Al-P 是 IP 中最为活跃的一种形态,IP 是 TP 中的无机形态,进而推测 Fe/Al-P 是决定各断面差异性的最主要指标。Ca-P 含量虽高,但其差异不显著。

本研究区域表层沉积物 $\omega(\text{TP})$ 最高值出现在 N7,属第 1 类位于主城区中心位置,最低值出现在 W2,属第 3 类位于外江蒲江河上游。沉积物 $\omega(\text{TP})$ 总体呈第 1 类 ($1413.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 第 3 类 ($992.03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 第 2 类 ($781.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。IP 和 OP 是 TP 的两种形态, $\omega(\text{IP})$ 占 $\omega(\text{TP})$ 的平均质量分数为 89.36%,是 TP 的主要赋存形态。 $\omega(\text{IP})$

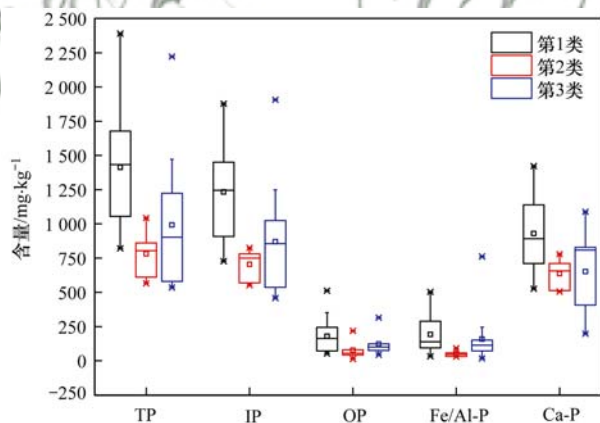


图 5 研究区域表层沉积物磷形态箱线图

Fig. 5 Phosphorus box diagram of surface sediments in the study area

表 4 沉积物中各形态磷以及上覆水体中可溶性有机磷之间的相关性¹⁾

Table 4 Correlation between various phosphorus species in sediments and soluble organic phosphorus in the overlying water

	TP	IP	OP	Fe/Al-P	Ca-P	DGT-P	DTP
TP(S)	1	0.991 **	0.867 **	0.806 **	0.781 **	0.417 *	0.353 *
IP	0.991 **	1	0.791 **	0.763 **	0.833 **	0.396 *	0.244
OP	0.867 **	0.791 **	1	0.829 **	0.461 **	0.424 *	0.569 *
Fe/Al-P	0.806 **	0.763 **	0.829 **	1	0.312	0.467 **	0.569 *
Ca-P	0.781 **	0.833 **	0.461 **	0.312	1	0.237	-0.015
DGT-P	0.417 *	0.396 *	0.424 *	0.467 **	0.237	1	0.498 **
DTP	0.353 *	0.244	0.569 *	0.569 *	-0.015	0.498 **	1

1) * * 表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关, * 表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关

表 3 IQ 评分^[24]

Table 3 Values of IQ

类别	TP	IP	OP	Fe/Al-P	Ca-P	IQ 均值
第 1 和第 2 类	3	3	2	3	2	2.6
第 2 和第 3 类	1	1	2	3	1	1.6
第 1 和第 3 类	2	2	1	0	1	1.2
IQ 总计	6	6	5	6	4	5.4

最高值出现位置与 $\omega(\text{TP})$ 相同,最低值出现在 W5,属第 3 类位于外江南河上游位置。而 Fe/Al-P 和 Ca-P 是构成 IP 的主要形态,分别占 IP 的平均质量分数为 12.92% 和 80.17%,Ca-P 为主要赋存形态。Fe/Al-P 被认为是沉积物中主要活性磷成分,来源与人类活动有关,易释放进入上覆水体。Ca-P 被认为是沉积物中的惰性磷成分,难以被生物利用,且受人类活动干扰小,不易被释放进入上覆水体^[11]。 $\omega(\text{OP})$ 占 $\omega(\text{TP})$ 的平均比例为 10.64%,占比小。 $\omega(\text{OP})$ 最高值出现位置与 $\omega(\text{TP})$ 相同,最低值出现在 N1,属第 2 类位于全域河流源头。OP 包括来自于陆源排放的难降解性有机磷物质和死亡的水生生物尸体的可降解性有机磷物质,部分有机磷化合物可被磷酸酶水解转化为无机磷进而被藻类或微生物等利用,OP 也是重要的有效态磷^[34]。

2.4 DGT-P 与各形态磷相关性分析

如表 4 所示,DGT-P 与水体和沉积物中部分形态磷具有一定的相关性。 $\rho(\text{DGT-P})$ 与 $\omega(\text{Fe/Al-P})$ 呈极显著相关($R = 0.467, P < 0.01$), $\rho(\text{DGT-P})$ 与 $\omega(\text{OP})$ 呈显著正相关($R = 0.424, P < 0.05$)。 $\rho(\text{DGT-P})$ 与 $\omega(\text{Ca-P})$ 没有相关性。 $\rho(\text{DGT-P})$ 与水体 $\omega(\text{DTP})$ 、与具有生物有效性的两种形态磷 $\omega(\text{Fe/Al-P})$ 和 $\omega(\text{OP})$ 均有良好的相关性,证明 DGT 技术可作为快速原位检测沉积物生物有效磷含量的可靠方法。龚莹等^[35]在巢湖的研究沉积物磷形态及有效性时发现沉积物中 DGT-P 与高活性 AAP、Fe/Al-P、OP 和 DIP 显著相关,这与本研究的结果一致。

利用多元统计分析中 NMDS 方法对各点位表层沉积物磷形态结构进行研究。NMDS 是利用相似

性数据的排位信息, 将各种事物间的感觉相似信息, 通过适当的降维方法, 用低维度空间距离表示, 以体现事物间的相似性^[36]. 本研究利用各点位沉积物磷形态 (DGT-P、Fe/Al-P、Ca-P 和 OP) 之间的相异性来构造多维空间上点的相对坐标 (图 6), 如果 2 个点位沉积物磷形态越相似, 它们对应空间上的点之间的距离就越近.

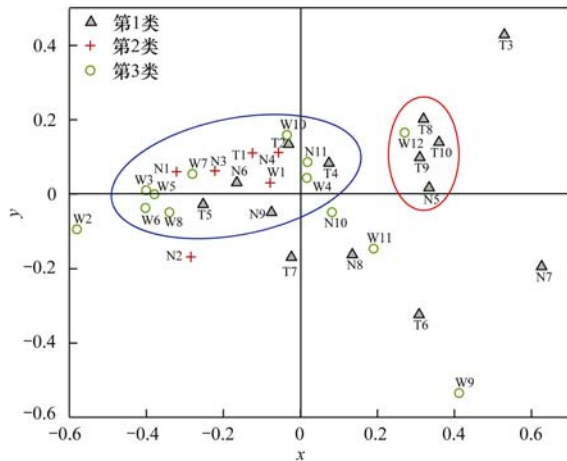


图 6 流域表层沉积物 DGT-P、Fe/Al-P、Ca-P 和 OP 非度量多维尺度分析

Fig. 6 NMDS of surface sediments DGT-P, Fe/Al-P, Ca-P and OP in the watershed

由图 6 可知, 大部分点位沉积物因内部磷形态结构、含量相近而聚集在一起. 而 N7、T3、W9 和 W2 位于图形边缘, 其分别含有最高的 OP、Ca-P、Fe/Al-P 以及最低的 Ca-P 含量, 且 W2 其他形态磷含量均处于较低水平. 综合分析认为, 第一维 (第一象限) 主要反映沉积物中高 Ca-P 含量; 第二维 (第四象限) 主要反映沉积物中高 OP 和 Fe/Al-P 含量; 第三维 (第二、三象限) 主要反映沉积物中各形态磷含量低.

第 1 类点位较为分散, 沉积物磷形态差异较

大. 其中 N5、T8 ~ T10 形成小范围集中, 均含有较高的 $\omega(\text{Ca-P})$, 较低的 $\rho(\text{DGT-P})$, 说明沉积物生物活性低, 潜在内源污染风险小. 其他点位围绕该区域分散, T6 因高生物有效性磷含量而向 y 轴负方向偏离. N8、T7、T3 分别因为较高的 $\rho(\text{DGT-P})$ 、 $\omega(\text{Fe/Al-P})$ 和 $\omega(\text{Ca-P})$ 而偏离. 第 2 类点位分布较集中, 沉积物磷形态特征较为接近, 沉积物各形态磷含量较低, 而点 N2 因有较高的 $\rho(\text{DGT-P})$ 而与其他点位分离. 第 3 类点位较为分散, 沉积物磷形态差异较大. 其中 N10、W11、W9 点位因 $\omega(\text{OP})$ 与 $\omega(\text{Fe/Al-P})$ 逐渐增大而不断偏离, N10 和 W11 因高 $\rho(\text{DGT-P})$ 而靠近 y 轴. 综上所述, N8、T6、N2、N10 与 W11 均含有较高含量的生物有效性磷, 内源污染风险较大, 且水体营养程度高, 应注意加强管理避免有效磷污染的输入, 对已造成污染的河道进行清淤处理.

2.5 河流水-沉积物界面磷释放通量

利用 DGT 原位监测技术计算得到沉积物在河流水-沉积物界面附近的表观释放通量. 如图 7 所示, 研究区域内有效态磷释放通量较大的是 $\text{N8} > \text{W11} > \text{N2}$, 分别为 20.05 、 17.13 和 $14.79 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 同时在图 5 中这 3 个点位均由于较高 $\rho(\text{DGT-P})$ 而分散分布. 不同点位沉积物有效态磷释放能力不同, 这与水-沉积物界面浓度梯度、沉积物理化性质及粒径等有关, 这些环境因素易受人类活动影响而变化. 第 1 类有效态磷释放通量较大的为 $\text{N8} > \text{T6} > \text{N9}$, N8 和 N9 位于高新区城市化建设快速发展区域, 近年来人口不断增长, 人类活动加剧; T6 是重污染岷河下游点位, 其水体营养程度较高, 周边人口集中且餐饮业发达; 但是 N5、N6、N7 均位于老城区人口密集区域内, 其有效态磷释放量低, 主要由于环保截污工作到位, 成熟片区内较少施

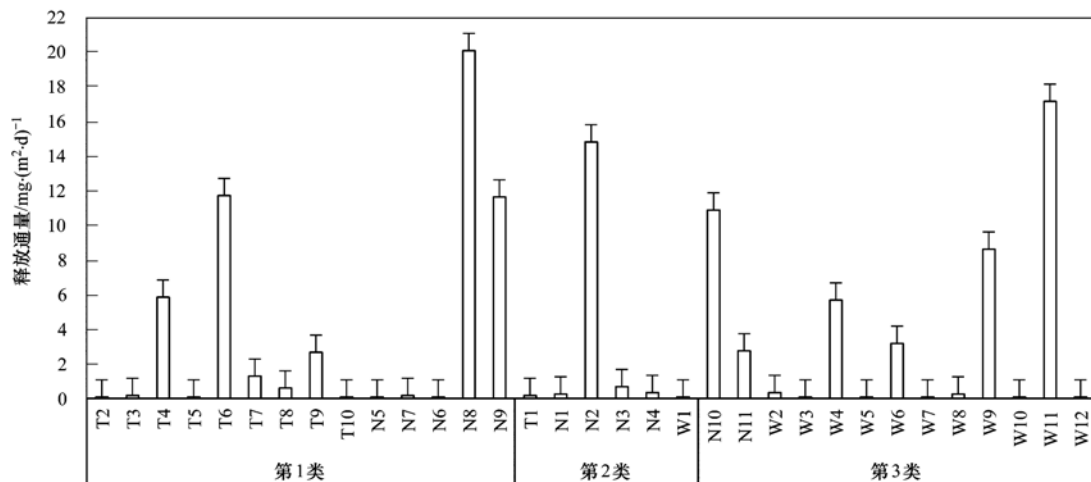


图 7 河流水-沉积物界面磷释放通量

Fig. 7 Phosphorus release fluxes at the river water-sediment interface

工项目,河道水体功能主要为景观用水,人为干扰小.第2类点位中除N2以外,其他点位有效态磷释放通量低,N2位于城乡交界处,随着周边城镇化建设和旅游业的发展,建设施工对河道干扰强烈.第3类有效态磷释放通量较大的为W11>N10>W9,W11上游不到10 km有成都机场和双流客运站,人流量大,且区域管理不善,散乱污排放问题严重;N10周边为天府新区政府重点打造区域,施工建设项目多,对河道沉积物扰动较大;W9是重污染南河下游点位,位于新津县城人口密集区域,长期接纳上游污染来水.综上所述,沉积物有效态磷释放通量大的点位普遍为受人类活动干扰较强的区域,一些周边人烟稀少的点位有效态磷释放通量则较小,能说明河流沉积物中有效态磷的释放量与人类活动密切相关.随着城镇化推进,部分区域人口快速增长,人类活动日渐频繁,进而促进沉积物中有效态磷的释放,对生态环境产生一定的影响.

3 结论

(1)成都市河流表层沉积物TP的平均含量为 $1\,132.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于成都市土壤背景值 $365.00\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,具有一定的生态环境风险.

(2)研究区域按照空间聚类可划分为3类,第1类为沱江流域(T2~T10)以及城市中心区域(N5~N9),第2类为全域上游(T1、N1~N4、W1),第3类为内江下游(N10、N11)及外江流域(W2~W12).

(3)沉积物形态磷含量和结构存在空间差异性,各指标均值呈现第1类>第3类>第2类趋势.根据NMDS分析可知,第1、3类磷形态结构差异大,第2类磷形态结构相似.其中N8、T6、N10与W11生物有效态磷含量大,应注意加强管理和对河道清淤.

(4) $\rho(\text{DGT-P})$ 与水体 $\omega(\text{DTP})$ 、与具有生物有效性的 $\omega(\text{Fe/Al-P})$ 和 $\omega(\text{OP})$ 均有良好的相关性,证明DGT技术可作为快速原位检测沉积物生物有效磷含量的可靠方法.

(5)研究区域河流沉积物有效态磷释放通量最大的是N8>W11>N2,分别为 20.05 、 17.13 、 $14.79\text{ mg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$,释放量与人类活动密切相关.可见,河流沉积物内源污染及人类活动对生态环境有局部影响.

参考文献:

[1] El-said G F, Khalil M K, Draz S E O. Anomalous distribution of fluoride and phosphorus forms in surface sediments along eastern Egyptian Mediterranean Sea coast[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(14): 14240-14253.

[2] 刘佳,雷丹,李琼,等.黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析[J].环境科学,2018, **39**(4): 1608-1615.
Liu J, Lei D, Li Q, et al. Characteristics of phosphorus fractions and phosphate diffusion fluxes of sediments in cascade reservoirs of the Huangbai River[J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1608-1615.

[3] 杨耿,秦延文,韩超南,等.岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征[J].环境科学,2018, **39**(5): 2165-2173.
Yang G, Qin Y W, Han C N, et al. Distribution of phosphorus fractions in surface sediments of Minjiang Mainstreams[J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2165-2173.

[4] Xu D, Chen Y, Ding S, et al. Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(18): 10477-84.

[5] Xue W, Lu S Y. Effects of inactivation agents and temperature on phosphorus release from sediment in Dianchi Lake, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(5): 3857-3865.

[6] Zhang W Q, Jin X, Zhu X L, et al. Phosphorus characteristics, distribution, and relationship with environmental factors in surface sediments of river systems in Eastern China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(19): 19440-19449.

[7] 揣小明,杨柳燕,程书波,等.太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素[J].环境科学,2014, **35**(3): 951-957.
Chuai X M, Yang L Y, Cheng S B, et al. Characteristics and influencing factors of phosphorus adsorption on sediment in Lake Taihu and Lake Hulun[J]. Environmental Science, 2014, **35**(3): 951-957.

[8] Huang L D, Qiu W, Xu X F, et al. Opposite response of phosphorus sorption to pH and ionic strength: a comparative study in two different shallow lake sediments[J]. Chemistry and Ecology, 2013, **29**(6): 519-528.

[9] Li L P, Liu L, Wang S R, et al. Spatial distribution of phosphorus fractions in sediment and the potential mobility of phosphorus in Dianchi Lake[J]. Environmental Earth Sciences, 2015, **74**(5): 3721-3731.

[10] 金晓丹,吴昊,陈志明,等.长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性[J].环境科学,2015, **36**(2): 448-456.
Jin X D, Wu H, Chen Z M, et al. Phosphorus fractions, sorption characteristics and its release in the sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 448-456.

[11] Li H X, He H J, Yang S F, et al. The contribution of opal-associated phosphorus to bioavailable phosphorus in surface and core sediments in the East China Sea[J]. Journal of Ocean University of China, 2018, **17**(3): 571-580.

[12] Liu J Z, Luo X X, Zhang N M, et al. Phosphorus released from sediment of Dianchi Lake and its effect on growth of *Microcystis aeruginosa*[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(16): 16321-16328.

[13] 许春雪,袁建,王亚平,等.沉积物中磷的赋存形态及磷形态顺序提取分析方法[J].岩矿测试,2011, **30**(6): 785-794.
Xu C X, Yuan J, Wang Y P, et al. Speciation and release mechanism of phosphorus in sediments and analysis methods for sequential extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, **30**(6): 785-794.

[14] Song G D, Liu S M. Phosphorus speciation and distribution in

- surface sediments of the Yellow Sea and East China Sea and potential impacts on ecosystem[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2015, **34**(4): 84-91.
- [15] 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.
- [16] 俞振飞, 王国祥, 钱君龙, 等. SMT 法测定沉积物标准样品有机磷形态分析方法探究[J]. *中国环境监测*, 2013, **29**(3): 117-122.
- Yu Z F, Wang G X, Qian J L, *et al.* A research of characterizing the organic phosphorus from standard sediment samples by SMT[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, **29**(3): 117-122.
- [17] Davison W, Zhang H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels[J]. *Nature*, 1994, **367**(6463): 546-548.
- [18] Wu Z H, Wang S R. Release mechanism and kinetic exchange for phosphorus (P) in lake sediment characterized by diffusive gradients in thin films (DGT) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **331**: 36-44.
- [19] 范洪涛, 隋殿鹏, 陈宏, 等. 原位被动采样技术[J]. *化学进展*, 2010, **22**(8): 1672-1678.
- Fan H T, Sui D P, Chen H, *et al.* In-situ passive sampling techniques[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, **22**(8): 1672-1678.
- [20] Burns E E, Comber S, Blake W, *et al.* Determining riverine sediment storage mechanisms of biologically reactive phosphorus in situ using DGT [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(13): 9816-9828.
- [21] Shi Y X, Guéguen C. In situ monitoring of labile vanadium in the Mackenzie River Basin (Canada) using diffusive gradients in thin films[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, **228**(11): 420.
- [22] Wu Z H, Wang S R, Zhang L, *et al.* DGT induced fluxes in sediments model for the simulation of phosphorus process and the assessment of phosphorus release risk[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(14): 14608-14620.
- [23] Teasdale P R, Hayward S, Davison W. In situ, high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films with computer-imaging densitometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, **71**(11): 2186-2191.
- [24] Barbour M T, Gerritsen J, Griffith G E, *et al.* A framework for biological criteria for Florida Streams using benthic macroinvertebrates [J]. *Journal of the North American Benthological Society*, 1996, **15**(2): 185-211.
- [25] 黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2010.
- [26] 余成, 陈爽, 张路, 等. 坦噶尼喀湖东北部入湖河流表层沉积物中磷的形态和分布特征[J]. *湖泊科学*, 2017, **29**(2): 334-342.
- Yu C, Chen S, Zhang L, *et al.* Phosphorus fractions and their spatial distribution in surface sediments of inflow rivers in the northeastern Lake Tanganyika [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, **29**(2): 334-342.
- [27] 刘焱见, 李大鹏, 李鑫, 等. 京杭大运河(苏州段)内源磷形态分布及其对扰动的响应[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(1): 125-132.
- Liu Y J, Li D P, Li X, *et al.* Distribution of internal phosphorus and its response to disturbance in the Beijing-Hangzhou Grand Canal (Suzhou section) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(1): 125-132.
- [28] 罗玉红, 聂小倩, 李晓玲, 等. 香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2345-2354.
- Luo Y H, Nie X Q, Li X L, *et al.* Distribution and emission flux estimation of phosphorus in the sediment and interstitial water of Xiangxi River[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2345-2354.
- [29] 叶宏萌, 袁旭音, 徐荆棘. 南京近城市河流沉积物营养水平与磷形态的空间分布[J]. *长江流域资源与环境*, 2011, **20**(10): 1262-1267.
- Ye H M, Yuan X Y, Xu J J. Distribution of phosphorus speciation and trophic level of sediment from the peri-urban river, Nanjing[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2011, **20**(10): 1262-1267.
- [30] 涂烨楠, 仲玉芳, 范华, 等. 杭州典型城市河道污染特征及差异性分析评价[J]. *环境科学与技术*, 2016, **39**(S1): 360-365, 375.
- Tu Y N, Zhong Y F, Fan H, *et al.* Analysis and evaluation of characteristics of river pollution and differences in typical rivers of Hangzhou[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **39**(S1): 360-365, 375.
- [31] 尹爱经, 吴鹏豹, 周慧平, 等. 秦淮河干流沉积物磷形态沿程分布特征[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(5): 1366-1373.
- Yin A J, Wu P B, Zhou H P, *et al.* Forms and distribution of phosphorus in Qinhuai River sediments along an urbanization gradient[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(5): 1366-1373.
- [32] 刘伟, 陈振楼, 许世远. 上海市小城镇河流沉积物磷污染特征研究[J]. *水土保持学报*, 2004, **18**(6): 100-102, 135.
- Liu W, Chen Z L, Xu S Y. Seasonal and spatial variation of phosphorus in river sediment of small towns in Shanghai City[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2004, **18**(6): 100-102, 135.
- [33] 张文强, 李洁, 金鑫, 等. 基于³¹P-NMR 与 SMT 方法的海河流域典型河流沉积物中磷形态特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(6): 1891-1900.
- Zhang W Q, Li J, Jin X, *et al.* Detection of phosphorus components in the sediments of typical river in the Haihe Basin by SMT and ³¹P-NMR[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(6): 1891-1900.
- [34] 熊强, 焦立新, 王圣瑞, 等. 滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4118-4126.
- Xiong Q, Jiao L X, Wang S R, *et al.* Characteristics and bioavailability of organic phosphorus from different sources of sediments in Dianchi Lake[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4118-4126.
- [35] 龚莹, 王宁, 李玉成, 等. 巢湖水体-沉积物磷形态与有效性[J]. *生态与农村环境学报*, 2015, **31**(3): 359-365.
- Gong Y, Wang N, Li Y C, *et al.* Forms and bioavailability of phosphorus in water and sediments of Lake Chaohu[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, **31**(3): 359-365.
- [36] 赵一鸣. 基于多维尺度分析的潜在主题可视化研究[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2015.
- Zhao Y M. A research on underlying topics visualization based on MDS model[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2015.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> (1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> (11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> (24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> (33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> (55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> (76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> (86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> (114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> (121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> (126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> (135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> (143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> (149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> (157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> (164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue (192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> (200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiwuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> (211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> (219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> (228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan (239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> (256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> (263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> (273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> (281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> (293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> (300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> (310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> (336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> (352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> (360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> (369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> (392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> (401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> (412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> (437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping (445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong (461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> (470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> (480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> (488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> (504)