

|                    |
|--------------------|
| 北京化工大学             |
| 硕士学位论文             |
| 官厅水库富营养化污染的磷源研究与分析 |
| 姓名： 陈红军            |
| 申请学位级别： 硕士         |
| 专业： 环境工程           |
| 指导教师： 冯流;陈明        |
| 20050525           |

## 官厅水库富营养化污染的磷源研究与分析

### 摘 要

据监测结果显示：官厅水库库水的氮磷比为 30:1，远远大于 7，磷是官厅水库富营养化的限制因子。本论文主要对官厅水库磷的污染来源进行研究。研究内容包括：入库河流永定河输入磷的历史变化；监测官厅水库磷的外负荷，研究磷的不同来源所占比重；计算官厅水库的内负荷，了解官厅水库的富营养化状况与趋势。

永定河排入官厅水库的总磷随时间变化规律是先增加后减少。在近期内总磷得到控制，但是  $\text{Ca}_2\text{-P}$ ， $\text{Ca}_8\text{-P}$ ， $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  输入量并未减少，工业和生活污染所占比重增加，磷的污染并未得到有效控制。

2004 年 7 月-11 月，官厅水库 TP 的输入量为 67.1t，其中永定河输入量占 89.8%。TDP 的输入量为 10.3t，永定河占 58.8%。DRP 的输入量为 6.9t，永定河占 47.4%。

官厅水库的外污染源以点源为主，点源输入的 DRP、TDP 和 TP 分别占到总输入量的 84.4%、72.3%和 53.6%。在点源中，以延庆所占的比重较大，其输入官厅水库中的 DRP、TDP 和 TP 分别占到 48.7%、38.2%和 7.0%。其次是怀来，其它点源对官厅水库的贡献随到官厅水库的距离加大逐渐减少。与前人的研究结果不同。

官厅水库沉积物中 TP 的负荷量为 1385.7t， $\text{Ca}_2\text{-P}$  的负荷量为 67.2t，潜在生物有效磷的负荷量为 509.8t。从各种形态磷的柱状变化中可以明显看出：磷的输入量在逐渐增加，官厅水库富营养化情况将会更加严重。

目前，官厅水库沉积物主要以“汇”存在，富营养化治理的重点应放在延庆和怀来城市污水的处理和面源污染的防治。

**关键词：**官厅水库，磷，富营养化，污染源

## RESEARCH AND ANALYSIS ON PHOSPHORUS SOURCES OF GUANTING RESERVIOR

### ABSTRACT

On basis of the data, TN/TP ratios of Guanting Reservior water is 30:1, which bigger than 7. So phosphorus is the limiting factor of Guanting Reservior eutrophication. In this article, phosphorus sources of Guanting Reservior were investigated and analysed. The content of the article includes: phosphorus historical change of Yongding River imported Guanting Reservior, investigation of phosphorus outer sources of Guanting Reservior, analysis of proportions of different phosphorus outer sources, Calculation of phosphorus inner source in Guanting Reservior and find out the trend of Guanting Reservior eutrophication.

Total phosphorus(TP) imported Guanting Reservior by Yongding River increased in early period, then decreased. TP was controlled in recent time. But  $\text{Ca}_2\text{-P}$ ,  $\text{Ca}_8\text{-P}$ ,  $\text{Al-P}$  and  $\text{Fe-P}$  didn't decrease along with TP, the pollution of Phosphorus wasn't controlled efficiently.

Total phosphorus contents imported Guanting Reservior is 67.1t from Jul. to Nov. 2004. the ratio of TP imported by Yongding River to all is 89.8%. Total dissolved phosphorus(TDP) imported Guanting Reservior is 10.3t, the ratio of TDP imported by Yongding River to all is 58.8%. Dissolved reactive phosphorus imported Guanting Reservior is 6.9t, the ratio of DRP imported by Yongding River to all is 47.4%.

The major outer phosphorus source of Guanting Reservior is

non-surface source. The ratios of DRP、TDP and TP imported by non-surface source to all were 84.4%、72.3% and 53.6%. The best part of non-surface is Yanqing, The ratios of DRP、TDP and TP imported Guanting Reservior by Yanqing to all were 48.7%、38.2% and 7.0%. The next is Huailai. The relation of Phosphorus contents imported by other non-surfaces and disturces of non-surface and Guanting Reservior is direct proportion. It's different with customary viewpoint.

Total Phosphorus contents in Guanting Reservior sediment is 1385.7t,  $\text{Ca}_2\text{-P}$  contents in Guanting Reservior sediment is 67.2t, potential bioavailable phosphorus contents is 509.8t. from the trend of multi-forms phosphorus along with the depths, we can find phosphorus imported Guanting Reservior increased gradually. Eutrophication of Guanting Reservior will become more intense.

Sediments of Guanting Reservior is a converge of phosphorus. So The importance of manage Guanting Reservior eutrophication is disposal of Yanqing and Huailai municipal wasterwater and prevention of surface loss.

**KEY WORDS:** Guanting Reservior, phosphorus, eutrophication, source, non-surface

# 北京化工大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈加年

2005 年 5 月 25 日

## 一、文献综述

### 1.1 富营养化

#### 1.1.1 富营养化的发生机制与特征

在湖泊水体污染中，富营养化是最普遍、危害最大的水环境问题之一。主要指在人类活动的影响下，生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、水库等水体诱发的灾害。一般认为水体中含生物有效磷  $20\text{mg}/\text{m}^3$  和生物有效氮  $300\text{mg}/\text{m}^3$  即会发生富营养化。富营养化的实质是由于营养物质输入输出的失衡，而造成水体生态系统中物种分布的平衡被打破，导致单一物种(如藻类)的疯长，从而进一步破坏了生态系统。

陈宜瑜<sup>[1]</sup>在香山科学会议学术讨论会上介绍湖泊富营养化概念的历史沿革时谈及，富营养化一词原用于描述植物营养物浓度增加对水体生态系统的生物学效应，但富营养化很难严格定义，因为任何一个水体的营养性质的描述常常是相对于以前的情况，而且每个水体对营养盐响应存在着差异。Lindeman(1942)在其“The trophic-dynamic aspect of ecology”经典之作中，认为富营养化是湖泊发展过程中的自然过程。Vollenweider(1968)率先以湖泊中磷和氮的营养状态作定量依据，提出了分类系统。OECD(1982)扩大了营养状态划分的指标，将叶绿素和透明度也包括进来。到20世纪中后期，当富营养化及其影响成为人们关注的问题时，其内涵已大为拓展，所指的是人为富营养化(artificial eutrophication)，即由社会城市化、工农业利用植物营养物及其废弃物的排放等所引起的生态变化。

#### 1.1.2 富营养化的危害<sup>[2]</sup>

水体富营养化的最直接表现为：浮游生物大量繁殖，水面往往呈蓝、红、棕、乳白等色，因占优势浮游生物的颜色不同而水的颜色各异。这种现象在江河湖泊

中称为水华，在海洋中则称作赤潮。水体的透明度降低，阳光难以穿透水层，而影响水中植物的光合作用，减少氧的释放，水中溶解氧减少，从而造成鱼类等生物大量死亡。

富营养化所造成的水质恶化，增加饮用水处理的困难。富营养化给饮用水处理及饮用水水质带来的问题有：①水中藻类和水生微生物的大量孳生繁殖使滤池堵塞，破坏正常运行。微生物还会穿透滤池，在配水系统中繁殖造成配水系统不畅或阻塞。而且藻类产生的微量有机物使水带有强烈异味，常规净水工艺很难去除。②水中大量藻类、有机物和氨氮的存在，混凝剂和消毒剂用量大大增加，水处理成本增高；同时有机物与氨氮和氯反应，增加了水中副产品的含量，降低了饮水安全性。③藻类分泌出的有机物经分解生成难以降解的腐殖酸即“三卤甲烷前驱物”(THM 的前驱物)。若用氯消毒即生成具有致癌、致畸和致突变作用的总三卤甲烷(TTHM)<sup>[2]</sup>，使水质更加恶化，不宜饮用。④严重时，湖库底部沉积物的厌氧发酵，在还原作用下，某些重金属元素由高价变低价后释放出来，经扩散和弥散进入上覆水体。⑤水中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在一定条件下会转化为亚硝酸盐，使其浓度增加。严重时将饮用水不能达到安全水质标准，水中过量的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  还会干扰氯消毒过程。⑥水中有机物的增加，促进水中微生物如线虫、苔藓虫等在配水系统孳生繁殖。⑦某些藻类(蓝藻)可分泌毒素危及人、畜饮水安全。

其次，富营养化水体中溶解氧浓度因藻类覆盖水面而降低，水体中水生生物常会缺氧窒息致死，导致水产养殖减产，甚至完全破产。

富营养化使水体中的水带霉臭味，因此丧失水体的游泳价值和观赏价值。

富营养化因水体中的大片藻类造成运输的困难。

富营养化使水体水质不能符合工业冷却水及工艺用水的水质要求，易造成冷却设施堵塞失效。

### 1.1.3 目前全球湖泊水库富营养化现状

近年来由于我国城市和工业的发展，以及农业大量施用化肥，加上植被破坏造

成水土流失冲刷入湖，人类活动对环境干扰的加剧，湖泊水库的氮、磷污染物的长期积累，我国大部分湖泊、近海水体的富营养化问题十分突出。1993 年，我国 56%湖库<sup>[3]</sup>发生了不同程度的富营养化。如今，湖泊富营养化问题更加严重。五大淡水湖水体中的营养盐均大大超过氮磷富营养化临界值<sup>[4]</sup>，太湖<sup>[5]</sup>和巢湖已进入富营养状态，滇池、洱海等中型湖泊已达严重富营养化水平<sup>[6]</sup>，呈现出蓝藻、绿藻等季节性频频暴发的景象。

联合国环境规划署最新公布的一份海洋调查报告显示<sup>[7]</sup>，由于富营养化污染现象日益严重，过去 10 年中，全球海洋中不适合生物生存的“死亡区域”（简称“死区”，即海水富营养化日益严重，导致海水中含氧量减少，鱼类等生物无法生存的区域）面积翻了一番，而且还呈不断扩大的趋势，有些“死区”面积高达数万平方公里。联合国环境规划署日前在其官方网站上发布的《2003 年全球环境展望年鉴》还指出，目前全球海洋中约有 150 处“死区”，数量也在不断增多。环境规划署说，情况最糟糕的一处“死区”在墨西哥湾，鱼类等生物根本无法生存。另外，美国东海岸的切萨皮克湾、波罗的海、黑海、亚得里亚海沿岸及泰国湾等海域，均有“死区”分布。在南美、日本、澳大利亚和新西兰等海域中也开始出现这样的区域。

#### 1.1.4 富营养化营养因子机理分析

富营养化过程是自养性生物(浮游藻类)在水体中建立优势的过程。它包含着一系列生物、化学和物理变化的过程，与水体化学、物理性状，水库的形态和底质等众多因素有关。国际经济合作与开发组织对水质富营养化的研究表明：氮、磷等营养物质的输入和富集是水体发生富营养化的最主要原因。根据对藻类化学成分进行分析研究，提出了藻类的“经验分子式”为  $C_{106}H_{236}O_{110}N_{16}P$ ，利贝格最小值定律指出，植物生长取决于外界提供给它的所需养料中数量最少的一种。由此可见，在藻类分子式中所占的重量百分比最小的两种元素是氮和磷<sup>[8]</sup>，磷更易成为限制性因素。根据 OECD 的研究，80%的湖泊富营养化受磷元素的制约，10%的湖泊富营养化与氮元素和磷元素直接相关，其余 10%的湖泊是氮与其它因素起作

用<sup>[9]</sup>。

氮是生物生长必须的元素。由于工业、生活污水中含有大量的氮营养物质。农业生产过程中大量使用农药、化肥，而它们中的很大一部分进入水体。此外，大气圈中氮气为具有固氮能力的植物与微生物也成为氮供给源。水体中有一些藻类具有固氮能力，能够把大气中的氮转化为能被水生植物吸收和利用的硝酸盐类。自然界中氮循环的固氮过程被不断强化而造成水体氮负荷的增加，从某种程度上说是诱发富营养化形成的原因之一。

磷是生命活动绝对必须的元素。自然界中的磷来源于天然磷酸盐矿，由于过度的人为活动(如矿山开采、土地开发等)，储藏在地球表面的磷活化后进入水循环中，使得水体中的磷负荷增加，为藻类繁殖提供了机遇。环境因素造成磷浓度的变化，通过藻类生物量表现出来。

#### 1.1.5 富营养化的治理

由于富营养化造成的严重威胁，引起人们广泛的注意，为了保护水资源，各国都对富营养化进行广泛的研究，寻找有效的治理方法。目前，对磷控型湖泊富营养化的治理手段主要有：污染源控制、工程控制和管理控制三大方面<sup>[2]</sup>。

污染源控制包括：修建与完善下水道系统，以截流输送城镇生活污水到污水处理厂进行集中脱氮除磷；将磷系洗涤剂改为非磷系洗涤剂，从根本上削减磷源排放量。工业上应优先选择推行清洁生产及生产绿色产品，将污染消除于生产过程中，对需要外排的废水，要进行脱氮除磷处理达到标准后外排。在湖库一级保护区内应不允许新建规模化养殖场，流域内畜禽养殖场粪尿及废水一定要经妥善处理，达到排放标准才允许外排。生活垃圾和固体废弃物妥善处置与处理或采用废弃物肥料化等措施。

工程措施包括：农业工程、市政工程、生物工程及水利工程等措施。

农业工程措施包括植树造林绿化，涵养水源，建立种植业、养殖业、林果业相结合的生态工程，结合小流域整治，减少水土流失，防止泥石流及塌方。

市政工程措施包括完善下水道系统，建设污水/雨水截流工程，对城市污水工业废水进行深度处理。

生物工程措施包括开发现代生物脱氮除磷技术，利用水生生物及水生态环境食物链系统达到去除水体中氮、磷营养物的目的<sup>[10,11]</sup>。如曝气混合法，将水体中浮游植物输送到光照微弱的深水层，导致生物内源呼吸速率超过光合作用速率。混合分层利于浮游动物的生存，特别对大型水蚤有好处，能促使浮游植物的减少，由于人工混合导致水质较浑浊，亦能抑制藻类的生长繁殖，通过浮游动物吞食藻类，进而控制其生长。

水利工程措施包括底泥疏浚，此法如与外源负荷削减措施相结合，将能有效控制城市湖泊、水库的富营养化。设置前置水库，兴建渗滤池，此种方法用于径流量波动小、流量小的情况，该法也适用于农村畜禽养殖场等分散污染源的污水处理；

环境是社会的，资源是社会的，因此富营养化的控制也是社会的事情，要依靠社会公众的共同努力，因此管理是富营养化控制的重要环节。首先要明确氮、磷负荷制是防止富营养化的中心环节，科学制定污染物排放标准与水质标准。其次对湖泊、水库应实施磷负荷总量控制。应测算湖泊、水库水域的氮、磷容量，再通过调研及监测弄清内外源氮、磷负荷总量，然后据此制定营养物逐年削减量计划，削减量应分配到各污染源。最后要加强湖泊、水库水质的监测、监督、预测和评价工作。制定相应法规、条例和管理办法。成立统一的保护机构。

## 1.2 磷

### 1.2.1 磷的性质

磷(P)是被称为“智慧元素”，它是生物光合作用和新陈代谢过程中不可缺少的关键元素。磷对地球上的生命过程具有重要意义，构成生命遗传物质 DNA 和 RNA 的基本材料就是磷脂。在地壳中磷为常量元素，含量丰富，克拉克值为

0.105%。爆发富营养化时水中磷的浓度介于 0.01-0.02mg/L 之间，仅为地壳中磷含量的千万分之一到二。地壳中大量存在的磷并没有给湖泊水体带来普遍性的灾难，这有两个方面的原因：一方面说明地壳中原始存在的磷是稳定的，难以以溶解形式进入水体。另一方面是水体中藻类等对磷是选择性的吸收，只能利用水中的溶解磷，自然界中，富营养化通常出现在湖泊发育的晚期-老年沼泽化时期，pH、Eh 值降低，处于还原环境，底积物中稳定的磷酸盐解体，释放出磷酸根离子，供给藻类足够的营养物质，才出现水华现象。现今大量的湖泊、水库爆发富营养化，可以说明主要是人为因素造成的，人们为了有效的利用磷资源，将自然界中稳定的磷激活，伴随着激活磷的散失和流入到湖泊、水库中，也就带来了灾害。

### 1.2.2 湖泊、水库中磷的主要来源

湖泊、水库中磷主要来源于流域岩石土壤的风化侵蚀产物、大气沉降、工农业生产以及城市生活废水等。按其来源不同，可分为内负荷磷与外负荷磷。内负荷磷即来自湖泊和水库水体与沉积物中的磷；外负荷磷即湖库水体之外，经河流、降雨、落尘等作用迁移到水体中的磷。

内负荷磷主要包括汇中沉积物释放和生物降解磷。

沉积物是湖泊水库营养物质的重要蓄积库，营养物质在沉积物中不断累积，成为湖库内负荷的主要来源<sup>[12-14]</sup>。沉积物中磷的释放，成为上覆水体中磷的重要补给源，沉积物中磷的释放常被人们视为是其上覆水体中溶解磷的重要来源，在一定条件下，沉积物中的营养盐可能成为湖泊水库富营养化的主导因子<sup>[15]</sup>。当然这应视具体情况而定。因任何湖库沉积物总磷量达数百至千余 mg/kg 是极为普遍和正常的现象。然而，不是所有的湖泊和水库都能爆发水华，关键问题还是看沉积物中含磷物质的组份，若是溶度积极小的羟磷灰石、氟磷灰石、碳氟磷灰石类磷酸盐，沉积物中含量再高，又处在相对氧化的环境下，不会溶出释放到水体中。

外负荷磷主要来源于工业、农业、生活排泄物和土壤侵蚀。

除化工厂生产黄磷、磷酸、磷酸钠和洗涤剂厂生产含磷洗涤剂外，合成纤维

厂锦纶、涤纶油剂中含有机磷酸盐，涂料印花、染色剂和棉织物阻燃剂中用到磷酸盐，造纸厂用磷酸盐作纸张增强剂，皮革整饰和工业清洗都用磷酸盐，食品厂利用聚磷酸盐作防腐剂和发泡剂等。这些工厂的排出的废水中往往含有相当可观的水溶性磷。生活污水中洗涤剂及人畜排泄物中皆含有大量磷。

通常工业和生活污染源经污水处理后排入汇中，或直接通过排污渠道进入汇中，一般视其为点源。

农业来源最常见的有过磷酸钙肥料，饲料添加剂和有机磷农药。尤其是磷酸二氢钙肥料，溶解度大，易于迁移。

人为投入到土壤中的磷和土壤内本底磷混合后融为一个整体，溶解磷和吸附磷共同受统一的固液相平衡浓度制约，即溶解磷和吸附磷分量取决于它混合后的平衡浓度，而非不同来源分量的叠置与加和。因此将土壤背景中的磷和人为施入的磷严格区分开来，分辨各自的贡献率是困难的。不过，投磷的耕作土和不投磷的自然土两相对照，有效磷含量存在明显的差异，前者高于后者，足以说明人为活动起着重要的推波助澜作用，这也就是为什么人烟罕及未受人为污染的湖泊，不易发生富营养化的原因。

农业源和土壤源通常称为面源污染。

近年来，人为污染排放成为湖泊水体中磷负荷的一个重要来源，在受人为影响较大的湖泊和水库，这种来源的磷虽然在量上要低于自然输入的磷，但在输入磷的生物有效性方面要远远超过自然输入量，对湖泊生态系统的危害性也极大。人为排放的磷已成为非常引人注目和受到广泛讨论的焦点。研究表明，最大的磷的点源污染是大量使用的工业和家用洗涤剂，而最重要的磷的面污染源可能是农业施肥的结果<sup>[55, 56]</sup>。目前许多湖泊面临的富营养化问题，主要是由于人为污染引起的<sup>[16]</sup>。

### 1.2.3 水体中的磷

#### 1.2.3.1 湖泊或水库上覆水体中的磷

自然水体中溶解无机磷的主要形式是正磷酸盐离子 ( $\text{PO}_4^{3-}$ )，根据磷酸盐的电离平衡方程可知，正常湖泊水体和沉积物 pH 条件 (7-9) 的溶解态磷主要存在形

表 1-1 磷酸在水中的派生形态与 pH 的关系[17]

Table1-1. The Relation of Phosphate forms and pH

| 磷酸根形态 \ PH                | 5     | 6     | 7     | 8     | 8.5   | 9     | 10    | 11    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ | 97.99 | 83.67 | 33.90 | 4.88  | 1.60  | 0.51  | 0.05  | -     |
| $\text{HPO}_4^{2-}$       | 1.91  | 16.32 | 66.10 | 95.12 | 98.38 | 99.45 | 99.59 | 96.53 |
| $\text{PO}_4^{3-}$        | -     | -     | -     | -     | 0.01  | 0.04  | 0.36  | 3.47  |

式是  $\text{HPO}_4^{3-}$ ；部分磷是以有机磷存在的。其实，水体中磷的实际存在形式较复杂。水体中的磷根据含磷化合物的性质或以分析方法分为不同的形态<sup>[9]</sup>。

水中的磷按其粒度大小分为真溶液磷、胶体磷和颗粒磷。真溶液磷粒径小于 1nm，胶体磷介于 1-100nm 之间，颗粒磷大于 100nm。通常用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤将水中的总磷 (TP) 可以分为溶解态 (TDP) 和颗粒态磷 (PP) 两大类，显然，过滤后水中磷浓度与真溶液磷浓度是有差异的，滤纸上悬浮物中磷含量也与理论意义上的 PP 不同。PP 的组成可以是很多种不同的形式，细分为：生物体中的磷；矿物颗粒相的磷和未定形的磷；风化残屑晶体矿物磷；吸附在颗粒有机物表面的磷。溶解态磷可分为：正磷酸盐，聚合磷酸盐和溶解的有机磷，它们主要是来源于人为污染排放的生产、生活废水，聚合磷酸盐源于人工合成的洗涤剂 and 工业合成的产物；水体中生物有机体也有可能产生聚合磷酸盐。水体中的聚磷酸盐和偏磷酸盐一般不稳定，聚合磷酸盐会逐渐水解成正磷酸盐，自然水体中溶解磷主要有正磷酸根及其络合物，聚磷酸根及其络合物，有机胶体、粘土矿物、生物体等吸附的磷酸根离子或络合物；以及低分子量的溶解性有机磷<sup>[18]</sup>。

### 1.2.3.2 沉积物中磷的形态及分析方法

沉积物中 P 的形态多种多样，分类原则也不相同，总的说来，主要有不稳定或弱结合态 P，铁、铝氧化物结合 P，Ca 结合 P，有机 P 等。其中，Ca 与 P 的结合，按其成因又分为来自火成岩和变质岩的碎屑氟磷灰石，沉积成因的生物骨骼碎屑磷灰石、羟氟磷灰石和碳氟磷灰石等。Org-P 包括酸提取有机磷 (潜在生物有效态)

和碱提取有机磷（相对较弱的生物可利用态）<sup>[19]</sup>。

沉积物中 P 的形态分析对于研究沉积物-水界面磷的交换是非常重要的，有助于评价沉积物中磷的生物有效性、记录水体的营养状态、确定氧化-还原界面、了解成岩作用及其形成过程，还可以 P 物理化学变化的条件和加深对 P 循环的理解。为此，识别、分离和定量阐述不同形态的 P 具有重要的实用意义。

现今以不同化学试剂提取并分离湖泊沉积物中不同形态的磷，已成为重要的分析手段<sup>[20,21]</sup>。化学试剂提取法是基于给定提取剂对某一结合态具有较强的选择性而定的，任何提取剂都不可能将某种形态的磷百分之百的萃取出来，而不涉及其它形态的磷，因此，沉积物中 P 的形态分析结果只是对不同结合态 P 的总体或基本估计，由此可见，提取剂的选择性萃取和提取效率显得十分重要，在较准确的定量分析沉积物中活性和非活性 P 方面起着关键作用。就操作方法而言，分为选择性化学试剂提取法和连续提取法。

从 1980 年 Hieltjes 等提出 4 步连续提取法<sup>[19]</sup>至今，沉积物中磷的形态提取方法有数十种<sup>[23-30]</sup>。这些方法由于使用的提取剂不同，所提取的磷的形态也不尽相同。但基本上将沉积物中 P 的形态分为非稳定态 P，Fe/Al 结合态 P，Ca 结合态 P，有机结合态 P 等。

研究沉积物中 P 的形态，重要目的之一是确定生物可利用的 P，即生物有效磷。生物有效磷应该包括沉积物中可以释放并参与水中 P 再循环的部分。生物可获得 P 影响水体的营养状态和初级生产力，其与磷吸附与解吸、络合与解离、氧化与还原之间的平衡，与生物中磷的循环，沉积物-水界面 P 的交换等作用息息相关。在分析方法上，用不同的试剂提取生物有效磷，其含意同样是不一样的，用 1mol/LNH<sub>4</sub>Cl，或用 0.1mol/LNaOH，还有用柠檬酸盐-碳酸氢盐-连二亚硫酸盐，再用硝基三乙酸（NTA）等，所得结果也相差较大。Stone 等 1993 年在对伊利湖两条支流的细颗粒沉积物地球化学组成、P 的形态和质量转移研究中，提出弱结合态 P、还原剂溶解活性 P 和金属氧化物吸附 P 三者之和为生物可获得 P 或非磷灰

石无机 P。Olila 等研究佛罗里达两个富营养化湖泊沉积物中无机 P 形态和分布时, 则提出易获得 P 为沉积物间隙水中 P 和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  提取 P 之和。Andriueux 等认为生物可获得 P 为沉积物中可交换 P 和有机 P 之和。还应指出, 沉积物的理化性质(组分和粒度)可影响生物可获得 P 的量, 如有机质、粘土矿物、正溶胶  $\text{SiO}_3^{2-}$  的富集均利于沉积物中生物有效 P 的储积。1989 年, 顾益初等针对中国北方石灰性土壤中无机磷的不同形态及其溶度积大小, 进一步提出分级测定方法<sup>[31]</sup>, 分为二钙结合磷 ( $\text{Ca}_2\text{-P}$ )、八钙结合磷 ( $\text{Ca}_8\text{-P}$ )、铝结合磷 ( $\text{Al-P}$ )、铁结合磷 ( $\text{Fe-P}$ ) 和十钙结合磷 ( $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ )。其主要特点是将土壤中无机磷部分的磷酸钙盐分为 3 级, 即  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 。不仅有助于对土壤中各种形态磷的转化和有效性的研究, 也有助于对湖库沉积物中不同形态磷的含量和转化的分析, 并可确定潜在生物有效磷的含量。

#### 1.2.3.3 磷的沉积物-水界面反应<sup>[32]</sup>

沉积物-水界面之间的物质交换是典型的生物地球化学过程, 该界面是水体和沉积物两相组成的环境边界, 与其它界面, 如岩-土界面、水-气界面等相比, 最显著的特点在于: 界面发生的所有反应都是在一定水深和相对缺氧(或含氧-无氧界面)条件下, 在有机质和微生物间接或直接参与下进行的<sup>[33]</sup>。1976 年 9 月在荷兰阿姆斯特丹召开了一次关于沉积物与水间相互作用的国际会议。会议认为在湖泊、河流等水体沉积物中发生的现象不仅与水体内部的生物和非生物作用有关, 还与流域地区人类的活动紧密相关<sup>[34]</sup>。Mhamdi 等<sup>[30]</sup>的研究发现, 沉积物-水界面磷的交换主要由环境的物理化学特性、流域的地质特征和水库的营养状态等三个因素控制。Bostrom 等<sup>[35]</sup>曾对磷在沉积物-水界面的交换及磷在水体环境的停留机制进行了综述, 他们认为沉积物是水体中磷的源和汇, 在大多数水体中, 存在磷的净沉降, 沉积物作为磷的“汇”, 在某些高营养水平的水体中, 在短时间内, 沉积物中磷的释放可能超过磷的沉降, 使得水体中磷的浓度保持较高的水平, 沉积物便成为磷的“源”。沉积物释放磷会影响水体的营养状态, 导致水体污染, 美国 EPA<sup>[36]</sup>

在 1998 年 9 月关于“污染沉积物战略总报告”中指出,“在全美国许多水域污染沉积物都造成生态和人体健康的危机,使沉积物成为污染物的储存库”。

磷的沉积物-水界面反应主要包括两个方面:沉积物中磷的固定及沉积物中磷的释放。

沉积物对磷固定,除了通过微生物作用变为有机态外,还包含以下三种机制:(1)物理吸附:这种吸附一般是可逆的,自由能降低较少,比较容易释放。(2)化学沉淀:水中存在的钙、镁、铁、铝等阳离子可以和磷酸根阴离子生成溶度积小的化合物,因化学沉淀而被固定。(3)物理化学吸附:由于固相表面所带的阴离子,使溶液中的磷酸根阴离子能够通过离子交换而被吸附在固相表面。这种吸附的能量变化介于物理吸附和化学吸附之间,被吸附的磷酸离子可为其它阴离子所代出。

沉积物对磷的固定根据阳离子性质的不同主要分为铁、铝化合物对磷的固定和钙化合物对磷的固定。

磷酸根与铁、铝离子结合生成的磷铝石( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )或粉红磷铁矿( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),它们的溶度积都很小。水中的  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  浓度主要受  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{Al}(\text{OH})_3$  控制,而沉积物中与磷产生化学沉淀的铁、铝离子的来源,主要是各种含水的铁、铝氧化物,如针铁矿( $\text{FeOOH}$ )、水铝石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),以及胶态的氢氧化铁  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  和氢氧化铝  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ,还包括胶体上的代换性铁和铝<sup>[33]</sup>。在碱性情况下,磷酸根离子的形态主要是  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{Fe}^{3+}]$  或  $[\text{Al}^{3+}]$  的乘积达到一氢磷酸盐化合物的溶度积时,就会产生沉淀。化学沉淀物首先是非晶质的铁、铝磷酸盐  $[\text{Fe}(\text{OH})\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ,也就是以凝胶体存在的粉红磷铁矿和磷铝石的原始形态。在酸性条件下,磷酸根离子的形态主要是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{FePO}_4$  和  $\text{AlPO}_4$  则会水解,弱酸性生成  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;强酸性生成  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。因此由磷酸盐和铁、铝化合物所形成的化学沉淀主要是非晶质磷酸铁和磷酸铝凝胶,之后逐渐转化为粉红磷铁矿和磷铝石晶体。氧化铁、铝矿物也可因代换吸附和专属性吸附

而吸附磷，代换吸附相当于阴离子代换作用。专属性吸附是配位离子的置换，被专属性吸附的磷酸离子不能为非配位离子代换。进行这种吸附作用的铁、铝矿物主要有针铁矿、水铝石，以及胶态的氢氧化铁和氢氧化铝。氧化铁、铝矿物除了通过化学沉淀和代换吸附与磷作用以外，还可以在表面上吸附磷酸根。一些研究表明，即使在磷酸根离子饱和的磷酸铁、铝表面，也有通过物理作用而吸附磷的可能，这种吸附以能量变化较小为其特征。闭蓄态磷是指氢氧化铁或氢氧化铝胶体凝聚时，把溶液中的磷酸根关闭在凝胶体内，或包裹在磷酸盐沉淀或其它含磷固体的表面，降低其溶解度。

钙化合物对磷的吸附和固定主要包括三个方面：化学沉淀、碳酸钙表面吸附和粘土矿物对磷的吸附和固定。各种磷酸盐的溶度积相差很大，其中磷酸二氢钙化合物的溶解度相当大，不易沉淀。非极端条件下，磷酸十钙化合物极难溶解。北方地区，无论是湖库沉积物还是上覆水体大多为弱碱性环境，沉积物中磷酸根离子和钙离子沉淀的方式分三种，一种是初步产物以磷酸一氢钙化合物为主，然后进一步转化为磷酸八钙五水化合物，再转为更稳定的磷酸十钙化合物，即羟磷灰石或碳氟磷灰石。另一种是沉积物中原存在固体磷酸十钙化合物，也可在其表面吸附磷酸离子，直接形成难溶性化合物而使其固定，磷酸十钙化合物的颗粒愈细，表面积愈大则吸附量愈多。再一种是当磷酸根离子以单分子层沉淀在  $\text{CaCO}_3$  的表面，还可与碳酸钙结合，碳酸钙固相吸附磷酸根离子的机制可用钙的配位理论解释，在结晶的方解石矿物内部  $\text{Ca}^{2+}$  是由六个氧原子配位的，而在固相表面，配位不完全。因此，空余的配位位置须由其他离子充填，如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等，而磷酸根离子则是其中之一。

沉积物中的次生粘土矿物对磷的吸附和固定，也是磷固定的一个重要方面。沉积物中几种常见的粘土矿物如伊利石、蒙脱石和高岭石，对磷都有一定的吸附能力。粘土矿物对磷的吸附随温度的增加而增加，而且吸附的可逆性较小，因此不是单纯的物理吸附，也不是单纯的阴离子代换吸附。关于粘土矿物粘粒吸附和

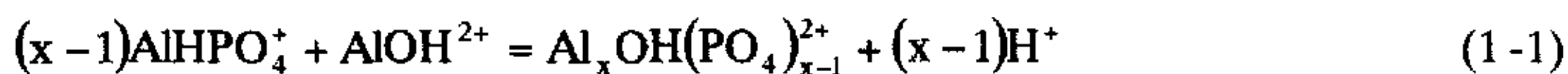
固定磷酸根离子的机制有以下几种：阴离子代换吸附、同晶置换、粘土矿物表面阳离子对磷的吸附。

沉积物和水之间存在着一种吸附和释放的动态平衡。目前，国内外对沉积物中 P 的释放影响因素的研究很多<sup>[58-76]</sup>。一般认为沉积物空隙水中 P 的浓度较大，从而形成一个向上的浓度梯度，这是造成沉积物释放的一个客观条件。

颗粒状的有机磷在生物酶的作用下，转化为无机盐溶入到空隙水中，再经扩散和弥散、生物扰动和水动力搅动等进入水体。传统上描述磷释放的化学模式是还原环境下有利于 P 的释放，而氧化环境下有利于 P 的沉积。湖泊水体中的物质进入沉积物-水界面后，在沉积物早期成岩过程中，沉积物中有机质氧化降解，使得沉积环境处于相对还原条件，此时沉积物中的铁氧化物或氢氧化物溶解，与之结合的磷酸盐也可溶解释放<sup>[38]</sup>。进入沉积物中的磷可能以四种形式向水体释放，(1)寄生在水体中悬浮颗粒上物理吸附的磷酸根和磷酸盐，随着固体颗粒的沉降，跟随着从水体中沉落到湖底，由于上覆水体处在相对氧化的环境，从表 1 中获知，溶度积低的一氢磷酸根和磷酸盐所占比例较大，下伏沉积物处于相对还原的环境，一氢磷酸根将转化为二氢磷酸根，伴随着这种变化，吸附磷将转化为溶解磷，进入到沉积物的空隙水中，故溶解度大的二氢磷酸根和磷酸盐所占比例增大，这就是上面所述的空隙水中磷浓度比上覆水体中磷浓度高的原因。(2)有机磷的降解，在生物酶的作用下，释放出溶解性的无机磷酸盐，其中一部分通过空隙水向上扩散，另一部分被沉积物矿物颗粒吸附。被吸附的磷酸盐，在空隙水中的磷释放以后，可解吸补充到空隙水中去。(3)铁氧化物解吸作用也是一个可能的释磷途径，在沉积物中，尤其是表层沉积物，绝大多数的磷酸盐可能是与非晶质或短序络合物呈共价键形式结合，这些络合物在成份上与水合铁氧化矿物有关。与铁氧化物结合的磷和有机磷一样，相对于其它形式的磷较为不稳定，当环境氧化条件变化时，很容易释放出来。而强还原作用能使阳离子  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ，而使被氧化铁束缚的磷释放。(4)扰动可能会使沉积物内氧化带之下的孔隙水中的溶解磷直接向上

覆水体释放<sup>[36]</sup>。还有的研究认为, 由于有机质的分解不完全, 会产生许多有机络合物。又因磷酸盐矿物中所含的阳离子, 如铁、铝、钙、镁等, 都有形成络合物的倾向, 容易和具有络合和螯合能力的阴离子结合, 如与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等产生络合物和螯合物, 不仅能减少磷的固定, 而且还可使被固定的磷溶解析出。

沉积物-水界面磷的循环主要受到氧化条件的影响, 有机磷、铁结合态磷以及其它结合态磷在氧化还原条件差异的界面环境和沉积埋藏环境的地球化学行为是控制磷在沉积物和水体中重新分配的主要原因<sup>[39]</sup>。沉积物表层的无机铁氧化物能够影响磷的释放, 因为这些物质在 pH 呈中性时, 能吸附阴离子; 在氧化环境里, 这些物质充当了阻挡磷元素从沉积物进入上覆水中的阻碍物。pH 对水环境的各种物理化学反应均有重要影响, 在沉积物释磷反应中也是如此。pH 接近中性, 在其它条件不变时, 磷释放量较小, 而在酸性或碱性范围内磷释放量较大, 其机理可能是 pH 影响沉积物的吸附作用和离子交换作用<sup>[37]</sup>, 而这涉及到溶解与沉淀、吸附与解析、络合与解离、氧化于还原等的总体平衡。王雨春<sup>[39]</sup>等也认为: 湖泊沉积物向水体释放的“活性磷”主要来自与铁氧化物或铁氢氧化物结合的磷, 这种相态的磷与非晶质的络合物以共价结合, Fe 的氧化状态控制了磷的释放。隋少峰等<sup>[37]</sup>在东湖底泥释磷的研究中也认为, 磷在湖底中通常被认为与 Fe, Al 盐相互作用, 其中  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的吸附作用尤为重要, 这种吸附受 pH 影响很大: 低 pH 值时, 溶解性  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  含量增多, 有利于底泥中磷的释放; 在高 pH 值时, 由于  $\text{OH}^-$  与铁、铝磷酸盐复合体中的磷酸盐发生交换, 使底泥中的磷释放出来。吴根福<sup>[42]</sup>等人在对杭州西湖底泥释磷的研究中发现, 试验中不调节 pH 值, 磷素的变化最小, 偏酸或偏碱都可有利于底泥中磷素的释放。其可能原因是一方面 pH 值的改变引起了系统内微生物结构及其活动强度的变化, 另一方面也影响了磷素的溶解状态。从理论上讲, pH 值在 6.5 左右, 水中正磷酸盐主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  存在, 最易被底泥吸附; 降低 pH, 底泥释磷以溶解为主; Goldshmid 和 Rubin<sup>[43]</sup>关于磷酸铝络合物转化的总结, 认为在  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐酸性溶液中, 一般存在如下反应:



式中  $x$  限制取 2, 3, 4。

由上式可知，在酸性条件下，难溶的羟基磷酸铝络合物转化为可溶解的磷酸氢铝。升高 pH，释磷以离子交换为主，体系中  $\text{OH}^-$  与 Fe-P 和 Al-P 复合体中的磷酸盐发生交换。如：



因此，pH 值 6.5 时磷酸盐最易被沉积物吸附，从试验结果看，上覆水 pH 值 8.0 时磷释放量最小，而这两者是吻合的。由于磷酸盐的沉积物-水界面反应，使其对水体 pH 具有缓冲作用。对于磷酸盐的缓冲机制有以下两种观点<sup>[44]</sup>：(1)沉淀溶解作用，认为羟磷灰石  $\text{Ca}_5(\text{PO})_4\text{OH}$  的沉淀和溶解控制着磷酸盐的浓度。这种观点由 Fox 等人提出，他们认为羟磷灰石与水反应生成表面络合物，这种络合物处于亚稳态，并可分解释放  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。(2)吸附解吸作用，认为水体悬浮物能从富磷水中吸附磷酸盐，同时也能在低磷水中将磷酸盐释放出来，这样就使磷酸盐浓度保持在一个恒定的范围。Istvanovics 等<sup>[45]</sup>通过研究三个湖泊水库中不同分级沉积物样品的磷的吸附规律发现，只要有沉积物的再悬浮就有解吸发生，而吸附仅出现于沉积物中。Froelich<sup>[46]</sup>提出的有关吸附反应的动力学过程，磷酸盐吸附分两步：先是  $\text{HPO}_4^{2-}$  能很快被吸附到悬浮颗粒物表面，后是表面吸附磷结晶，转为晶体，这一步却十分缓慢。

### 1.3 论文的选题及意义

本论文依托于国家重点基础研究发展规划项目（G1999045709）《首都北京及周边地区大气、水、土环境污染机理与调控原理》中第零九课题《环境污染调控原理与综合治理方案》。内容主要是对官厅水库富营养化污染进行研究，并对 P 的

来源进行分析。

官厅水库是中国建国以后修建的第一座大型水库，控制流域面积 43400Km<sup>2</sup>，总库容 41.60 亿 m<sup>3</sup>，是北京市的第二大水库<sup>[47]</sup>。曾经和密云水库一起作为北京市饮用水的两大地表水源地。具有防洪、发电、城市供水和灌溉等功能。1997 年底，由于水体污染被迫退出了北京市饮用水供水系统。随着北京市的经济发展和人民生活水平的提高，近年来北京市需水量日渐增加，供水日益紧张。而同时降水量的减少导致密云水库的蓄水量不断降低，重新治理开发官厅水库，使之回归于北京市地表水水源地对于缓解北京市用水紧张具有重要的意义。

根据对官厅水库的水质监测结果分析，官厅水库的污染主要是富营养化和有机污染。目前水库水质已处于中营养向富营养过渡的阶段，某些指标如氨氮等已达到或超过富营养化水平。尤其是磷污染近年来仍有增加的趋势<sup>[48]</sup>。因此，要解决官厅水库的水质污染问题，必须解决官厅水库的富营养化问题。

管理是富营养化控制的重要环节。磷是防止官厅水库富营养化的中心问题，首先要科学制定污染物排放标准与水质标准，对湖泊、水库应实施磷负荷总量控制。这就要求测算湖泊、水库水域的磷容量，再通过调研及监测弄清内外源磷负荷总量，然后据此制定营养物逐年削减量计划，削减量应分配到各污染源。本论文就是对上述内容进行研究。

## 二、官厅水库的自然区域环境概述

### 2.1 官厅水库的历史<sup>[49]</sup>

官厅水库是 1951 年 10 月 25 日正式开工, 1953 年汛前土坝填筑达到拦洪高程, 到 1954 年 5 月 5 日工程全部竣工。拦河坝左岸原有一官厅村, 水库因而得名。

官厅水库的入库水系主要有桑干河、洋河和妫水河和矾山河(已干涸)。桑干河发源于山西省宁武县管岭山, 由西南流向东北。洋河发源于内蒙高原南缘大同、丰镇、兴和、天镇之间的山区, 两河在怀来县夹河村汇合始称永定河(又名燕尾河)。东流约 20km 进入官厅水库。妫水河发源于延庆东北山区, 流经延庆进入官厅水库。矾山河发源于怀来盆地东南山区, 于桑园注入官厅水库。永定河出三家店峡谷进入平原, 泥沙沿途淤积, 河道宽且浅, 洪水游荡不羁, 河槽变化无常, 灾害频繁, 人称无定河。自 1736 年~1911 年的 176 年中, 共发生决溢 49 次, 平均 3.6 年一次。自 1912 年至建国前 30 余年中, 卢沟桥以下堤防大的决口就有 7 次, 受灾面积最多达 2000km<sup>2</sup>之多。其中最严重的是 1917 年和 1939 年两次大水, 当时与大清河洪水同时发生, 决堤多处, 大片土地受淹, 洪水侵入天津市区, 京津间交通断绝, 海河航道淤塞, 损失颇巨。

官厅水库设计洪水重现期为千年, 校核洪水为最大可能洪水(初期为万年), 主要建筑物按 1 级建筑物标准设计, 土坝、溢洪道按地震烈度 9 度设防, 其它建筑物按 8 度设防。自 1953 年以来, 永定河发生多次洪水, 入库洪峰大于 1000m<sup>3</sup>/s 的有 7 次, 历次洪水经水库调蓄, 削减洪峰 70~95%, 大大减轻了对下游的威胁。41 年以来, 水库总拦蓄水量 385.6 亿 m<sup>3</sup>, 向京、津、冀地区供水 371 亿 m<sup>3</sup>, 水电站累计发电 23.7 亿 kw·h。

自 80 年代后期以来, 由于水库上游工、农业迅速发展和人口的增加, 水库上

游用水量及工业废污水排放量逐年增大,同时流域水土流失严重,大量泥沙、农药及化肥进入库区,致使官厅水库水体污染较为严重,1997年底退出了北京市饮用水供水系统。

## 2.2 官厅水库流域自然环境概况

官厅水库位于北京市西北约 80km 处河北省张家口市和北京市延庆县界内,官厅水库流域大致位于  $39^{\circ} \sim 40^{\circ}$ , 东经  $112^{\circ} \sim 117^{\circ}$  之间,暖温带亚湿润的华北沿海平原与中温带干旱的内蒙高原之间的过渡带,或为中温带亚干旱的山间盆地。

官厅水库水域的地质构造位于祁、吕、贺兰山字型构造的东翼和以阴山-燕山为代表的东西向构造带以及大兴安岭-太行山为代表的华夏式构造带的交接地区。作为影响地表和地下径流及污染物迁移基本条件的地貌大致可划分为:东南部中度至深度切割的中山地貌,海拔在 2000 米上下,最高峰超过 3000 米。西北部为坡陀起伏,坦荡开阔的高原地貌,海拔一般在 1500 米左右。中部为山间盆地地貌,低山、丘陵、盆地以及它们之间的过渡地貌(如黄土台地,坡梁地相间分布),海拔一般均在 1500 米以下,东部盆地降至 500 米以下。

官厅水库流域自西北向东南总的趋势是:年平均气温约  $2 \sim 8^{\circ}\text{C}$ ,1 月平均气温  $-6^{\circ}\text{C} \sim -14^{\circ}\text{C}$ ,1 月最低气温为  $-12 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ,7 月平均气温  $20 \sim 24^{\circ}\text{C}$ ,7 月最高气温  $26 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ,年温差约  $35 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。年平均降水量约为 350~500 毫米,年降水量的 60%~70%集中于夏季,7 月最多,8 月次之,雷阵雨较多,风多而强。冬、春季多强烈的西北风。水面蒸发约在 2000 毫米左右,陆面蒸发约 300~400 毫米,干燥度  $2 \sim 1.5$  度。春季干而短,约 40~60 日,相对湿度 35~45 度,夏季热而湿润,长约 30~90 日,相对湿度 65~70 度,秋季长约 50~60 日,相对湿度 45~55 度,冬季长而冷,约 150~210 日,相对湿度 50~60 度。此外,气象条件受地形影响,东南部山区垂直变化明显,随地势升高,气温降低。降水量、相对湿度、陆面蒸发等均相应增加。在桑干河、洋河下游,地势较低平开阔,气候干暖形成

一个相对气温较高，降水量较少的中心。

官厅水库流域由东南向西北，由暖温带森林草原褐土带过渡到中温带干草原栗钙土带。东南山地气候较寒冷湿润，原为森林植被主要树种为辽东栎、油松和阔叶落叶林，目前尚有残存森林，但大部地区都是以酸枣、牡荆为主的落叶灌丛和杂草。土壤主要为褐土和棕壤。自山麓而上依次为褐土、淋溶褐土、棕壤和生草棕壤。流域的西北部内蒙高原为克氏针茅、小叶锦鸡儿为主的禾草草原，土壤为暗栗钙土。自低山丘陵至宽浅盆地，依次为粗骨薄层碳酸盐暗栗钙土、碳酸盐暗栗钙土，草甸暗栗钙土，至滨湖草滩则主要为苏打草甸碱土和盐渍草甸土。

## 2.3 官厅水库水量状况

官厅水库常年平均入库径流量 8.8 亿立方米。2001 年径流量为 7.85 亿立方米，2002 年入库水量锐减，截止 10 月底，累计入库水量为 0.788 亿立方米，出库 1.2266 亿立方米，相应库容为 2.61 亿立方米<sup>[50]</sup>。

## 2.4 目前官厅水库存在问题及研究情况

### 2.4.1 淤积问题

到目前水库已淤积泥沙 6.32 亿  $\text{m}^3$ ，其中 4 亿  $\text{m}^3$  淤积在堆沙库容内，另 2 亿  $\text{m}^3$  淤积在有效库容内。在永定河库区形成淤积三角州，并在妨水河库区口形成“拦门槛”，“槛”顶已达 474m 高，致使妨水河库区 2.54 亿  $\text{m}^3$  的水成为“死水”；三角洲上游河床抬高。两岸地下水排不出去，造成几千亩土地不能耕种；坝前淤积高程已达 462m，坝前出现异常的重力流，造成泄沙，影响下游工业用水；右岸泄洪洞进口前形成 18m 高的淤积漏斗，有坍塌和堵塞闸门的危险。

从 1962 年水库管理处提出“妨水河口拦门槛”之后，北京市水利局、水科院等部门及专家们成立了课题组，进行了大量的调查和研究工作，课题结论认为：解决官厅水库淤积问题，主要是泥沙的合理安排问题，要解决好 4 个矛盾：水库上下游的矛盾；用水与排沙的矛盾；妨水河淤堵抬高与水位的矛盾；保持坝前库容量与上游水库周边损失的矛盾。

#### 2.4.2 供水问题

官厅水库原规划年供水量为 5.5 亿  $\text{m}^3$ ，流域内年平均供水量为 17.8 亿  $\text{m}^3$ 。但上游流域内修建了数以百计的水库和灌渠，大部分水资源被拦蓄和利用。而且随着生产的发展和气候的变化，流域内的用水量还在增加。致使入库水量出现逐渐减少趋势，80 年代以来年入库水量只有 2-5 亿  $\text{m}^3$ ，已很难满足下游生活和工农业生产需要。

#### 2.4.3 水质问题

2001 年 6 月 10 日到 9 月 29 日，对官厅水库清水湾的水样进行监测，监测数据如表 2-1 所示。

表 2-1 官厅水库清水湾水样监测数据 (mg/L)  
Table2-1 Data of water in Guanting Reservoir (mg/L)

|                              |                 |                              |                              |                               |                               |                               |                 |
|------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| F <sup>-</sup>               | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> |
| 0.72                         | 70.66           | <0.01                        | 3.32                         | 85.10                         | 211.71                        | 16.97                         | 77.82           |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup>  | Mg <sup>2+</sup>             | Ca <sup>2+</sup>             | BOD <sub>5</sub>              | LAS                           | TN                            | TP              |
| 7.45                         | 5.40            | 45.52                        | 25.51                        | 11                            | <0.05                         | 2.08                          | 0.07            |
| pH                           | DO              | Eh                           | COD                          |                               |                               |                               |                 |
| 8.8                          | 6.4             | 102.7                        | 29.7                         |                               |                               |                               |                 |

据国家环境保护总局 2002 年监测：水体水质多为 V 类，全流域水环境有机污染也相当严重，主要污染物是 BOD、COD、氨氮等。主要入库河流水质 IV-V 类。其中，桑干河水质在 IV 类~V 类之间，洋河为 V 类或劣 V 类，妨水河下游为劣 V 类<sup>[50]</sup>。

官厅水库水体污染，其污染源主要来自洋河两岸，每年约有 1.0 亿  $\text{m}^3$  污水排入洋河而入库。无机污染与有机污染都在逐渐加剧，氨氮、溶解氧、大肠杆菌群等超标严重，水体颜色发黑，有异味。坝前水草丛生，并多次爆发水华。

造成官厅水库水质恶化的原因有以下三个方面：

1.上游地区建设的拦蓄工程截流入库水量，水库蓄水量锐减，水体中的污染物浓度增加。水库上游 267 座大中小型水库等蓄水工程，仅永定河水系上游就有大小水库 76 座。这些拦蓄工程拦蓄了大部分地表径流。造成水库来水少，在年均降水量相当的情况下，1985-1995 年的年均入库水量仅相当于 84 年以前的 1/4。加之气候变化，降水量减少，上游需水量骤增，用水浪费，水库来水锐减，50 年代水库来水量为 19 亿立方米/年，60 年代 13 亿立方米/年，70 年代 8 亿立方米/年，80 年代 5 亿立方米/年，到 90 年代减少到 4.0 亿立方米/年，1999 年为 1.46 亿立方米/年，比 50 年代减少 92.3%。水环境容量也随之大幅度下降。

2.大量污水排入库区。目前，非汛期污水入库量已是清水入库量的两倍。上游共有工业污染企业 643 家，主要分布在轻工、食品、酿造、医药、化工、冶金、纺织、选矿等行业，每年直接排放入河的工业污水约 15502 万吨，主要污染物 COD 排放量 5.51 万吨。据统计，工业污染企业河北省有 305 家，年排废水 7800 万吨；山西省有 318 家，年排废水 6967 万吨；北京市延庆县有 18 家，年排废水 95 万吨；内蒙古区有 2 家，年排废水 640 万吨。数河北省宣化市的钢铁、造纸、化肥等企业排放的工业废水，对水库的污染贡献率大。

上游城镇生活污水年排放总量约 14910 万吨。其中河北省 4500 万吨，山西省 9594 万吨，北京市 666 万吨，内蒙古区 150 万吨。这些污水大部分未经处理直接排放。河北省张家口、宣化和下花园地区人口集中，污水排放量大，但至今尚无一座污水处理厂建成运行，大量生活污水直接进入库区支流。加之 1997 年水库退出饮用水源功能后，建设项目环境管理标准降低，库区相继建设了一批疗养设施。

目前，在水源地一、二级保护区内，仍存在着严重违章建筑。距水库 2.5 公里的怀来县华电、温泉等疗养院至今仍以漫流方式向库区排放生活污水。

3.水库上游地区生态环境恶化。因库区上游大部分为沟壑纵横的黄土丘陵地带，植被覆盖率低，加之农民上山砍柴，山区及川区过度放牧，荒滩、河道无序开采等生态破坏，致使水土流失、沙漠化严重。张家口市过度放牧草场 57.2 万公顷，沙化、退化草场 13.5 万公顷，水土流失面积 12540 平方公里，土壤沙漠化面积 4135 平方公里，平均每年土壤流失量为 4500 吨/平方公里，官厅水库周边约有 70%的地区被沙漠化土地覆盖，每年入库泥沙为 2250 万吨。大同、朔州均是山西省水土流失严重的地区，其中大同地区森林覆盖率只有 18.5%，土地沙漠化面积 6498 平方公里。北京市妫水河流域水土流失面积 314 平方公里，由于长期不合理的开发，形成荒滩 2000 亩，土地条件十分恶劣。

### 三、永定河向官厅水库输送磷的历史

#### 3.1 样品采集及分析方法

##### 3.1.1 样品采集与前处理

沉积物样品采集于北京—怀来铁路桥(八号桥)旁,经纬度坐标为N40°21.445', E115°31.563'。样品采集深度77cm,从沉积物表层向下每一厘米为一个层位单元样品进行分割,依次编号为1、2、3...,共77个子样品。

样品冷冻干燥后,以四分法取出不同深度编号为1(0-1cm),2(1-2cm),5(4-5cm)等11个层位的适量样品,碾磨过120目筛,使样品粒度小于0.125mm,储存在样品袋中备用。

##### 3.1.2 样品分析方法

本文通过顾益初等提出的石灰性土壤无机磷分级方法<sup>[31]</sup>,连续提取沉积物中的Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、Al-P、Fe-P, Org-P通过灼烧法测定。通过差减法(TP减去各种形态磷)确定残留态磷的含量,这部分磷主要为闭蓄态磷和Ca<sub>10</sub>-P,其中以Ca<sub>10</sub>-P为主。

TP<sup>[51]</sup>: HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>消化法,称取120目烘干沉积物样品0.2克(精确到0.0001克)置于50mL三角瓶中,以少量水湿润,加入浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>3毫升,摇匀,再加入70~72%的HClO<sub>4</sub>10滴,摇匀,在瓶口加一个漏斗。置于电炉上,待瓶内溶液开始转白或灰白时,继续消煮15-20分钟,全部消煮时间为30-40分钟。同时做一个空白。将冷却后的消煮液用水小心地冲入100毫升容量瓶中,冲洗时用水应量少次多,轻轻摇动容量瓶,待完全冷却后,以水定容,用干燥漏斗和无磷滤纸过滤。取滤液5-10毫升于25毫升比色管中,用水稀释至约15mL,加二硝基酚指示剂1滴,用4mol/L NaOH溶液调节pH值至溶液刚呈微黄色,然后用2mol/L稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液一滴使

黄色刚刚退去，定容。用磷钼蓝法测定。

**Ca<sub>2</sub>-P:** 取1g沉积物样品，加入pH=7.5, 0.25mol/L的NaHCO<sub>3</sub>溶液，振荡1h，离心，取上清液用磷钼蓝法测定。

**Ca<sub>8</sub>-P:** 提取Ca<sub>2</sub>-P后的沉积物中，加入25mL, 95%的酒精清洗两次后，加入pH=4.2, 0.5mol/L的NH<sub>4</sub>Ac溶液，放置4h后，振荡1h，离心，取上清液用磷钼蓝法测定。

**Al-P:** 提取Ca<sub>8</sub>-P后的沉积物，用25mL饱和的NaCl溶液清洗两次，加入pH=8.2, 0.5mol/LNH<sub>4</sub>F溶液，振荡1h，离心，取上清液用磷钼蓝法测定。

**Fe-P:** 提取Al-P后的沉积物，用25mL饱和NaCl溶液清洗两次，加入0.1mol/LNaOH-0.1mol/LNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液，振荡2h后，静置16h，再振荡2h，离心，取上清液用磷钼蓝法测定。

**Org-P<sup>[9]</sup>:** 称取 120 目的沉积物样品 1.0g，置于 15ml 瓷坩埚中，在 550℃ 高温电炉内灼烧 1 小时，取出冷却，用 100mL0.20N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，将土样洗入 100ml 容量瓶中。另称取 1.0g 同一样品于另一个 100mL 容量瓶中，加入 100ml0.2NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。两瓶的溶液摇匀后，分别将瓶塞松放在瓶口上，一起放入 40℃(烘箱内保温 1 小时。取出冷却至室温，加水定容，过滤。吸取两瓶的滤液适量分别放入 25mL 比色管中，用磷钼蓝分光光度法测定磷(同 TP 测定)。分别算出灼烧与未灼烧土壤的含磷量，然后经灼烧的结果减去未灼烧的结果，其差值即为有机磷含量。

**残留态P:** 差减法，TP - (Ca<sub>2</sub>-P+Ca<sub>8</sub>-P+Al-P+Fe-P+Org-P)。

为验证试验方法的可靠性，利用上述方法对同样采集于永定河的3个河道沉积物样品的Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、Al-P、Fe-P、残留态磷进行连续提取，其中残留态磷为提取Fe-P后的沉积物，用25mL饱和NaCl溶液清洗两次后，加入50mL, 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，振荡1h，磷钼蓝法测定。结果显示，TP含量分别为0.5491、0.5209、0.9181mg/g，对应的各形态磷之和分别为0.5578、0.4540、1.0672mg/g。3个沉积物样品TP与各形态磷之和差值的绝对值与TP的比值分别为0.02、0.10、0.12。方法较可靠。

磷钼蓝分光光度法<sup>[52]</sup>

方法原理：在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵、酒石酸锑氧钾反应，生成磷钼杂多酸，被还原剂抗坏血酸还原，则变成蓝色络合物，通常称磷钼蓝。

本方法最低检出浓度为 0.01mg/L（吸光度  $A=0.01$  时所对应的浓度）；测定上限为 0.6mg / L

试剂：

①（1+1）硫酸：化学纯；

②10%抗坏血酸溶液：溶解 10g 抗坏血酸溶于水中，并稀释至 100mL。该溶液储存在棕色玻璃瓶中，在 4℃时可稳定几周。如颜色变黄，则弃去重配。

③钼酸盐溶液：溶解 13g 钼酸铵（ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）于 100mL 水中。溶解 0.35g 酒石酸锑氧钾（ $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）于 100mL 水中。在不断搅拌下，将钼酸铵溶液徐徐加到 300mL（1+1）硫酸中，加酒石酸锑氧钾溶液并且混合均匀。贮存在棕色的玻璃瓶中，在约 4℃下保存。

④磷酸盐贮备液：将优级纯磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）于 110℃干燥 2h，在干燥器中放冷。称取 0.2197g 溶于水，移入 1000mL 容量瓶中。加（1+1）硫酸 5mL，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50.0  $\mu\text{g}$  磷（以 P 计）。

⑥磷酸盐标准溶液：取 4.00mL 磷酸盐贮备液，投入到 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，使每毫升溶液含 2.00  $\mu\text{g}$  磷。

步骤：

标准曲线的绘制

①取数支 25ml 有塞比色管，分别加入磷酸盐标准溶液 0、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00mL，加水至 25mL。

②显色：向比色管中加入 1mL10%抗坏血酸溶液，混匀。30s 后加 2mL 钼酸盐溶液充分混匀，放置 15min。

③测量：用 10mm 比色皿，于 700nm 波长处，以零浓度溶液为参比，测量吸光度。

样品测定

取适量滤膜过滤或消解的水样加入 25mL 比色管中，用水稀释至标线。以下按绘制标准曲线的步骤进行显色和测量。减去空白试验的吸光度，并从校准曲线上查出含磷量。

计算

$$\text{磷酸盐 (P, mg/L)} = m/V \quad (3-1)$$

式中:  $m$ —由校准曲线查得的磷量(mg)

$V$ —水样体积(mL)

#### 注意事项

- ① 如试样中色度影响测量吸光度时, 需做补偿校正。在 25mL 比色管中, 分取与样品测定相同量的水样, 定容后加入 3mL 浊度补偿液, 测吸光度, 然后从水样的吸光度中减去校正吸光度。
- ② 室温低于 13℃ 时, 可在 20~30℃ 水浴中显色 15min。
- ③ 操作所用的玻璃器皿, 可用 (1+5) 盐酸浸泡 2h, 或用不含磷酸盐的洗涤剂刷洗。
- ④ 比色皿用后稀硝酸或铬酸洗液浸泡片刻, 以除去吸附的钼蓝有色物。

## 3.2 结果与分析

分析结果如表3-1所示:

表3-1 沉积物各层位中TP及各种形态磷的含量表(DWp/mg g<sup>-1</sup>)

Table3-1 The contents of TP and multiform P in core sediments (DWp/mg g<sup>-1</sup>)

| 编号 | 取样深度<br>(cm) | TP     | Ca <sub>2</sub> -P | Ca <sub>8</sub> -P | Al-P   | Fe-P   | Org-P  | 残留态<br>P |
|----|--------------|--------|--------------------|--------------------|--------|--------|--------|----------|
| 1  | 0-1          | 0.6807 | 0.0409             | 0.0441             | 0.0418 | 0.0837 | 0.1322 | 0.3380   |
| 2  | 1-2          | 0.7761 | 0.0511             | 0.0404             | 0.0471 | 0.1152 | 0.1384 | 0.3839   |
| 5  | 4-5          | 0.9927 | 0.0301             | 0.0351             | 0.0293 | 0.1093 | 0.0635 | 0.7254   |
| 10 | 9-10         | 0.9950 | 0.0420             | 0.0349             | 0.0991 | 0.0996 | 0.1496 | 0.5698   |
| 15 | 14-15        | 0.7528 | 0.0138             | 0.0164             | 0.0214 | 0.0184 | 0.0629 | 0.6199   |
| 20 | 19-20        | 1.2762 | 0.0089             | 0.0104             | 0.0087 | 0.0091 | 0.3737 | 0.8654   |
| 30 | 29-30        | 1.1963 | 0.0455             | 0.0388             | 0.0517 | 0.1112 | 0.1164 | 0.8327   |
| 40 | 39-40        | 0.8553 | 0.0110             | 0.0140             | 0.0158 | 0.0262 | 0.0936 | 0.6947   |
| 50 | 49-50        | 0.6351 | 0.0076             | 0.0102             | 0.0068 | 0.0176 | 0.0395 | 0.5534   |
| 60 | 59-60        | 0.5803 | 0.0073             | 0.0086             | 0.0210 | 0.0254 | 0.0609 | 0.4571   |
| 75 | 74-75        | 0.6070 | 0.0030             | 0.0074             | 0.0112 | 0.0171 | 0.0183 | 0.5500   |

### 3.2.1 沉积物中各种形态磷的含量

由表1可知, 沉积物中各层位TP含量在0.5803~1.2762mg/g。IP (无机磷总量) 是沉积物中磷的主要成分, 占TP的70.7%~97.0%。Org-P的含量在0.0183~0.3737mg/g, 约占TP的3.0%~29.3%。沉积物中磷的各种形态中, 残留态磷占TP比例最大, 占TP的49.4%~90.6%。Ca<sub>2</sub>-P所占的比例最小, 占TP的0.5%~6.5%。

大部分层位中IP占总磷的百分含量由小到大依次为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ ，饶有趣味的是5种无机磷在含量上由低至高的排序，与它们的溶度积由大到小排序一致，也正反映了它们在稳定程度上的顺序，反映了磷酸盐类物质在漫长的演变过程中，逐步由易溶向难溶磷酸盐转化。

### 3.2.2 沉积物中TP的变化趋势

近些年来，随着人类活动对水体环境的干扰不断加剧，水体富营养化趋势日益加剧，滇池<sup>[53]</sup>、东海<sup>[54]</sup>、南京玄武湖<sup>[55]</sup>等湖泊和海域的沉积物中TP随深度向上递增，磷负荷逐年加重，官厅水库的情况略有差异。

沉积物中TP含量随深度变化如图3-1所示，由深到浅先增大后减小。在75—30cm深度的沉积物中，从底部向上TP含量不断增大，变化曲线呈现抛物线型。说明TP增加的速度越来越大。在30—20cm之间，沉积物中TP含量稍有增加，在20cm处TP含量最大，达到 $1.2762\text{mg/g}$ 。自20cm向上直至表层，TP含量除了在15—5cm之间稍有变化外，总体呈下降趋势，且下降速度很快。到达表层时，TP含量基本与70cm处相当，减小至 $0.6807\text{mg/g}$ 。TP随深度变化的状况，反映了永定河向官厅

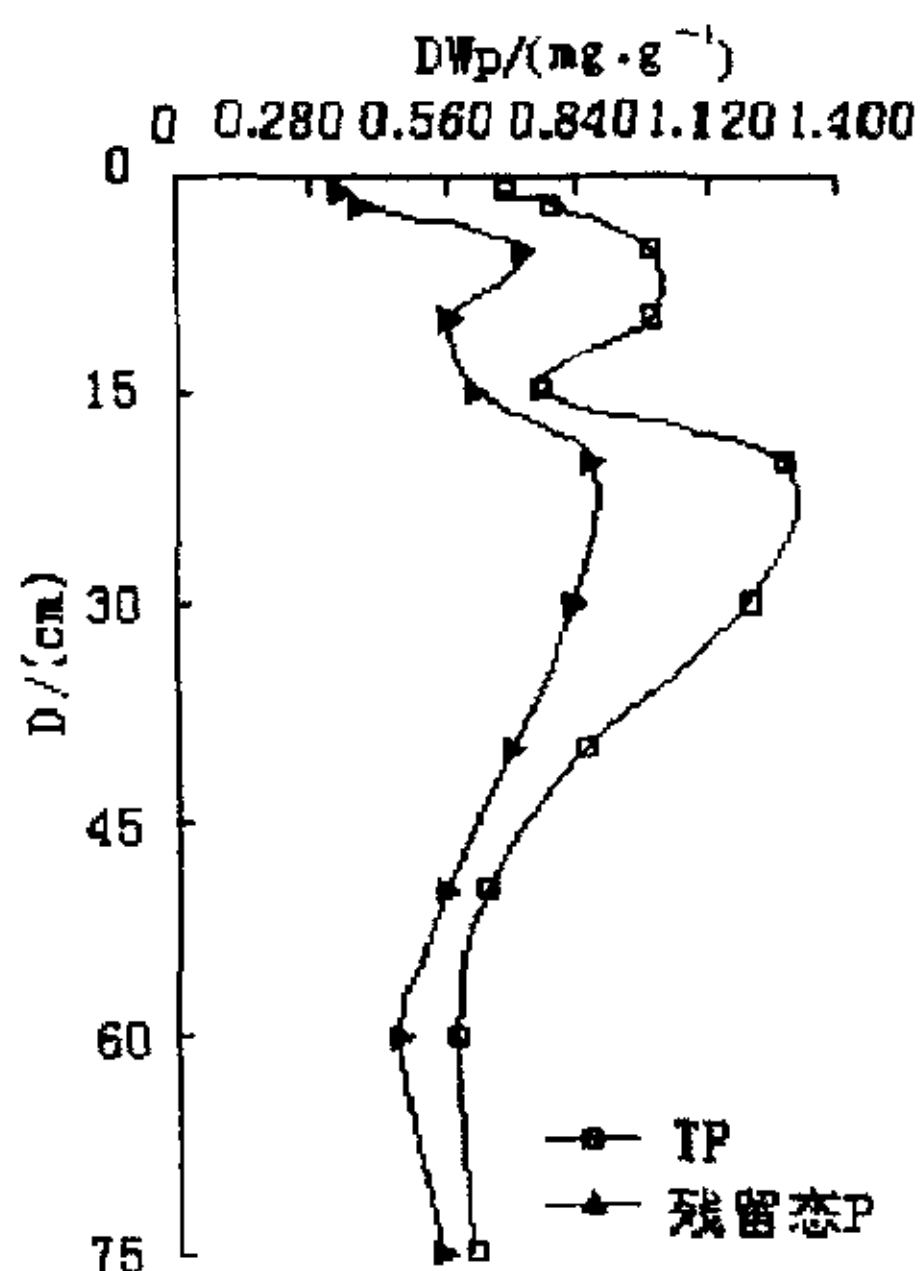


图 3-1. TP、残留态磷含量随深度的变化

Fig.3-1 Change of TP, Res-P contents  
along with depth

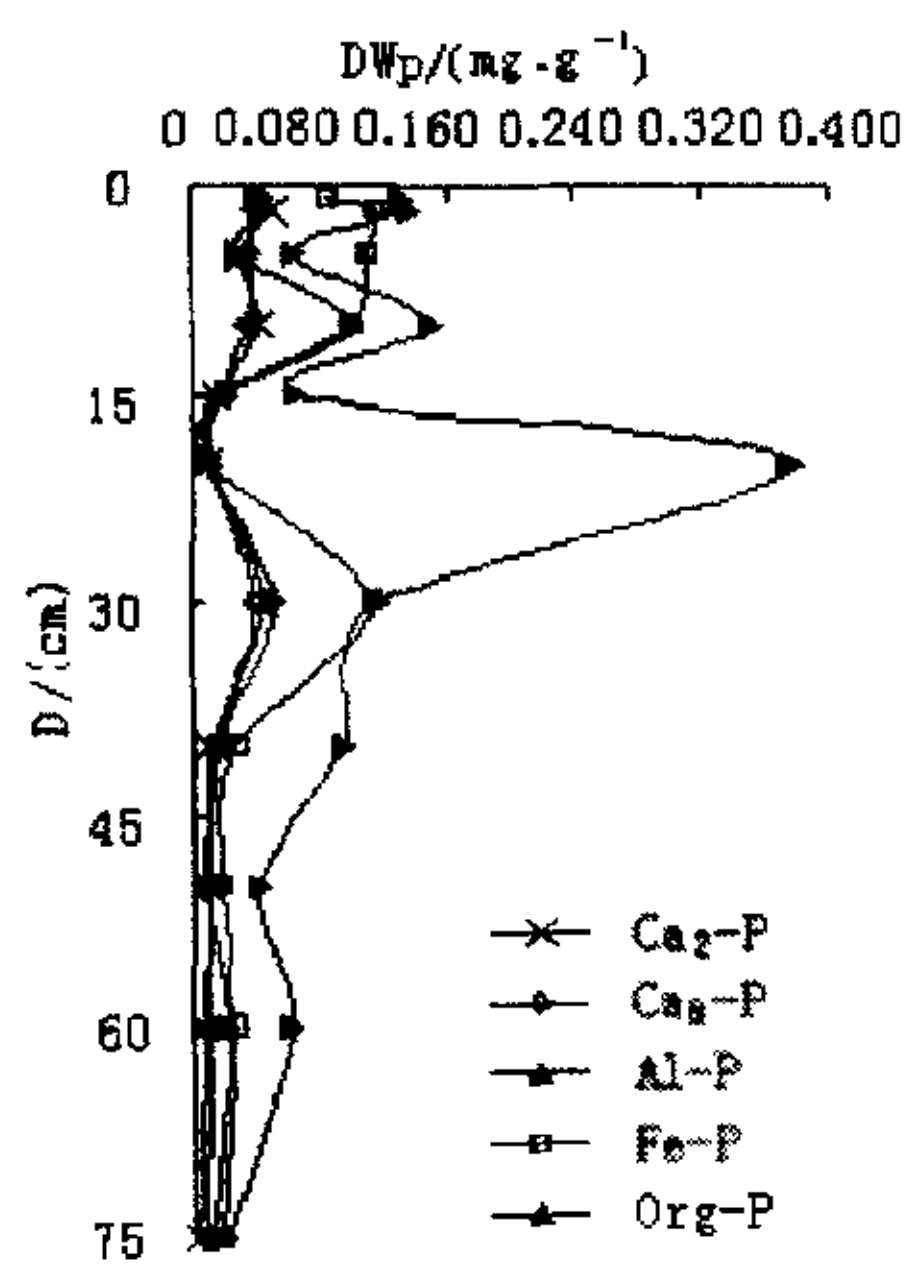


图 3-2 各种形态磷含量随深度的变化

Fig.3-2 change of multiform P contents  
along with depth

水库磷输入量的历史变化趋势<sup>[53]</sup>,在柱状样深度75—30cm的沉积年份中输入的TP逐年增加,输入速度也在不断加快,在20cm到达表层的沉积年份中输入的TP逐渐减少。

### 3.2.3 沉积物中各种形态磷随深度变化趋势

沉积物中各种形态磷随深度变化如图3-1、3-2所示。

残留态磷含量随深度的变化与TP的变化一致,在底层75cm处,残留态磷占TP比例近91%;随后层位上升至20cm处,达最高值0.8654mg/g,占TP比例为68%;再后含量下降,直至表层达最低值,仅为0.3380mg/g。尽管不同层位内残留态磷含量出现了波动,沉积物中以其为代表的主体物源,没有太大的变化。

Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、Al-P、Fe-P含量差别较大,变化复杂。总体上这四种形态磷的含量随着深度由深到浅逐渐增大,而不随TP含量的变化而变化。40cm以下相对稳定,各种形态磷的含量仅轻微上扬。40cm以上,各种形态磷的含量急剧上升,30cm和20cm深度为两个异常沉积层位,30cm处Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、Al-P、Fe-P占TP比例甚高。20cm处Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、Al-P、Fe-P占TP的比例最低。从20cm到达表层,这4种形态磷的含量总体变化趋势,均显著增加,占TP的比例也相应增加。从4种形态磷的绝对增长量来看,Fe-P增长幅度最大,其后依次为Al-P、Ca<sub>8</sub>-P和Ca<sub>2</sub>-P。

Org-P含量变化也较为复杂,大致分两个阶段,大于40cm深度,Org-P含量呈现线性增长,在40cm深度上,陡然升高,在20cm处出现一个高峰,达到0.3737mg/g,此后,在0.0629-0.1496mg/g范围内波动。

沉积物中,总体上以残留态为代表的物源占主导地位,在40cm层位以下,沉积物来源比较单一,40cm层位以上,沉积物物源发生相当大的变化,由单一变为多元,显示人为活动的痕迹。

### 3.3. 讨论

磷主要来源于工业和生活污水排放、地表径流、农业污染等。流域内的怀来县是农业大县，河道两侧遍布葡萄园和农田。张家口、宣化等城市工业发达，同时张家口，宣化，下花园，怀来等至今对磷污染未进行有效的处理，工业污水和生活污水直接经河流入库。

一般说来，工业和生活用磷，先将稳定的磷矿物活化后再加利用，排出后进入弱碱性水中，易转化为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 。官厅水库自建成之日起，水库来水量不断减少，尤其是近年来降水量不断减少，与此同时，却有大量的污水经永定河涌入官厅水库。目前，非汛期污水入库量已是清水入库量的两倍<sup>[50]</sup>。即使载水的河道，也会因日渐减少的降水和上游来水对污水稀释作用的减弱，河道水中溶解磷浓度易达到饱和状态，利于磷酸盐的积淀，沉积物中以 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 为代表的交换态含量，随着时间的延伸，将逐渐增高。

Org-P含量的波动或多或少反映了沉积年代里河道中有机质含量的变化，一般认为，沉积物中有机质含量和粘土含量与粒度将直接影响到对 $\text{Ca}_3\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 的吸附能力，对11个层位沉积物的性状进行观察发现：各个层位沉积物在粒度和组成上有明显差别。就总的趋势来看，从表层到20cm深度，沉积物中粘粒含量逐渐减少，砂粒的含量增加，粒度变大，但1、2、5、10和15cm沉积物中有团粒结构，粒径小，粘粒含量高，以淤泥质沉积物为主，不同形态磷含量与磷总量之比，呈增长趋势，同以淤泥质中磷含量作比较，显示出物源的差异。20cm主要为沙质沉积物，无团粒状结构，松散，在柱状剖面中，TP与残留态磷含量最高，显然主要与物源有关，然而，其它形态磷含量偏低，则与沉积物的粒度有一定关系。在30cm处，沉积物有团粒结构，砂粒肉眼不可见，在柱状剖面中，TP与残留态磷含量处于第二高峰，除 $\text{Fe-P}$ 外，其它形态磷的含量都比20cm处高，这不仅反映了物源的影响，同时也影射了沉积物吸附作用的差异。40和50cm处为沙质沉积物，60和75cm处沉积物性状介于淤泥质和沙质沉积物之间。60和75cm处细粒沉积物中各种形态磷含量反而低于40和50cm处粒度粗的沙质沉积物磷含量，显然，与物源关系更为

密切。尽管不同层位中磷含量受物源和吸附作用双重因素的制约，但从 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 和 $\text{Org-P}$ 含量由深到浅的总体走势来看，并不完全同步，晚期沉积量与早期沉积量的走势变化，以及出现一些异常现象，可能更多的反映了不同时间内沉积物来源的差异。

残留态磷通常以悬浮颗粒物形式迁移，主要以土壤侵蚀方式随径流进入水库。在底层75cm处，残留态磷占TP的比例最大，其它形态磷含量很低，此时土壤侵蚀的贡献率也最大，从其与TP的比值来看，含量随时间的推延而降低，反映了土壤侵蚀作用减弱，这与近些年来雨量减少相吻合。

土壤侵蚀泥沙俱下时，夹带着各种形态的磷，除TP随残留磷的上升而上升，下降而下降，呈正相关的关系外，其它形态磷均无如此密切的伴生关系，尤其是 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 。如果说，在40cm以下的沉积早期， $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量主要为土壤侵蚀的产物，尤其是在75cm深度上，根据沉积物的蓄积量取决于侵蚀量，其物质成分，在没有人为干扰时，通常较为稳定的原则以及残留态磷占TP的比例判断，此深度上的 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 含量最接近土壤侵蚀遗留下来的正常沉积量。在20cm以上的沉积晚期，土壤侵蚀作用减弱， $\text{Ca}_2\text{-P}$ 依然保持着增长的势头，且与TP比值相应增大，反映了除来自土壤侵蚀外，还有其它物源的介入。近些年来，官厅水库富营养化面临的严峻现实情况，并不随TP和残留态磷降低而减弱，与此相反，却伴随非稳定态磷的增长而加剧。沉积物中稳定态磷主要为土壤侵蚀的产物，非稳定态磷主要为工业和生活污染的结果。沉积物中 $\text{Al-P}$ 和 $\text{Fe-P}$ 的变化同样也说明工业和生活污水排放的影响<sup>[13,15,16]</sup>。另从连续跟踪的排污口和排污渠道了解到，污水中溶解磷分别为0.219~0.674mg/L和2.525~3.184mg/L，均表明来自点源的非稳定态磷污染，即人们的生产活动和社会生活带来的污染是诱发官厅水库富营养化的主因。

## 四、官厅水库的磷源分析

### 4.1 官厅水库磷的外污染源分析

#### 4.1.1 官厅水库上游流域磷源前期调查

对官厅水库上游流域进行调查发现：主要污染源集中在上游入库河流沿岸城市。包括北京市的延庆县；河北省张家口市的4区、8县；山西省的大同市、朔州市、忻州市的宁武县和神池县；内蒙古自治区丰镇市和兴和县，全流域人口为685万人。在2004年5月14日-5月17日，对整个官厅水库上游各个污染源进行野外调查。

洋河向上追溯到怀安和张家口，桑干河追溯到琢鹿。怀安为西洋河，南洋河和东洋河的交汇处，三条河流向上主要流经山区，不再有大的城市 and 居民点。桑干河流域琢鹿段向上游主要流经山区，而且，流程较大，河水在流动的过程中，因为河水的自净化作用，上游点源的排放影响已经很微弱，通过实际调查，情况也是如此。

##### 1. 洋河支流清水河（通桥河）调查

从张家口地图（1978年由中国人民解放军总参谋部测绘局出版的1:50000地形图，1981年修编，1982年第一版）上看，清水河发源于张家口上游山区，流经的主要城市为张家口，通过调查发现：清水河已经成为张家口的“下水道”，各种各样的排污管道直接将污水输送入清水河，包括两岸的生活区和工厂企业等。水色浅灰，有恶臭。从孤石村向下发现水量逐渐增加，达到纬一大桥处向后不再有污水汇入。但是，在清水河入洋河处发现，并无水排入洋河，通过询问得知，清水河已经将近一年没有水汇入洋河。

##### 2. 怀安调查

东洋河大桥上游主要流经山区，人口稀少，工业和生活影响较小，主要受雨

水等地表径流的影响，夏季流量大，可淹没河道（300m）。在怀安县政区图（1:75000，怀安县土地管理局编制，1999年12月）上，可以看到在东洋河汇入洋河前，途径地区没有大的城市及工业区。在张家口至怀安县的途中经过西洋河，发现河道已经干涸，但是在南洋河与西洋河的交汇处发现：西洋河有水汇入，可知西洋河河水主要为怀安县城区的工业和生活污水排放。2001年5月15日到达南洋河怀安县上游三道口（N40°37.735′, E114°25.100′），发现南洋河流量在洋河三条支流中最大，河水混浊，但没有发现生活和工业排污的迹象。西洋河与南洋河交汇处位于刘家窑村以北约1km处。南洋河流经怀安县城边缘时有可能有污水汇入，东洋河汇入洋河处位于第十屯村以北约1.5km处，河流流量减少，可能与河道两侧的稻田有关，农业用水使水量减少，同时，农业造成的面源污染不容忽视。

### 3.宣化和下花园调查

宣化段上游洋河河道宽阔，但是河床较浅，流量较小，河道中大型车辆能够通行，河道底积物主要为泥沙，较为坚实，在宣化阳河大桥沿着河道向上游追溯，在约1km处，点位坐标为N40°35.452′, E114°02.149′为第一炼铁厂的污水排放口，同时在排放口与阳河大桥之间发现了3-4个排放口，其中在距离洋河大桥北部约100m处有两个排放口，污水中含有大量的油污，河水恶臭，污染较为严重。同时，在洋河宣化段下游还有第二炼铁厂，因为时间关系没有调查，不过通过询问发现虽然目前宣化在投资3亿元兴建污水处理厂，但是污水目前主要还是通过管道排入了洋河。

洋河下花园段相对简单，下花园城市较小。在民胜桥（N40°28.921′, E115°16.061′）上半段与戴家营河交汇处（N40°29.276′, E115°15.682′）到下半段约2km处进行调查发现排污口10个左右，大的排污口有2-3个，在民胜桥下的污水排放口出流量最大。

### 4.涿鹿调查

涿鹿桑干河大桥位于涿鹿南约1km处，点位坐标为N40°21.703′, E115°27.464′。

海拔535m，通过调查发现，涿鹿的生活和工业污水并未排入桑干河，而是作为桑干河北岸的农田灌溉水，桑干河水质比洋河明显好，河漫滩主要为鹅卵石，而洋河主要为泥沙河道。并且，桑干河中有鱼虾等生物。而在洋河中则不能找到。

#### 5.桑干河与洋河交汇处调查

交汇处位于怀来县夹河村村东，点位坐标为 $N40^{\circ}21.285'$ ， $E115^{\circ}26.470'$ 。在此处可以明显看到桑干河与洋河水质的不同，一青一黄在此交汇，洋河河道较宽，流速较大，但河床浅。桑干河自涿鹿向下两岸遍布葡萄园。河水水质较差，但没有发现生活和工业污水的排放。

#### 6.怀来段调查

交汇处位于怀来南侧约3公里处，点位坐标为 $N40^{\circ}21.952'$ ， $E115^{\circ}30.875'$ 。交汇处发现，怀来污水水色发黑，有恶臭，为混排的生活污水与工业污水，永定河水水色昏黄，无异味。

#### 7.妫水河延庆段调查

妫水河主要流经延庆县城，在延庆县城段的上游（ $N40^{\circ}27.476'$   $E115^{\circ}59.821'$ ）水质较好，清澈见底，无异味，流经延庆县城后，水质开始变差，在妫水公园内发现水中水草疯长，富营养化现象严重，到达延庆县城段下游，水质较差，水呈黄绿色。

### 4.1.2官厅水库磷的外污染源分析数学模型

根据调查发现：工业污水和生活废水在各城市中混排，对两者较难区分，因此将官厅水库的磷的外污染源分为点源和面源。确定数学模型如下：

假定：河流的汇流处和污染源排放口下，一旦河流汇合和污水排出即均匀混合，性质一致。

1. 测定每月永定河和妫水河  $P$  的入库量（ $P_Y$  和  $P_G$ ），两者之和为  $P$  总入库量  $P_Z$ 。 $P_Y$  和  $P_G$  与  $P_Z$  的比值分别为永定河和妫水河对  $P$  总入库量的贡献率  $G_Y$ 、 $G_G$ ；

$$P_z = P_Y + P_G \quad (4-1)$$

$$G_Y(\%) = P_Y/P_z \quad G_G(\%) = P_G/P_z \quad (4-2)$$

2. 从永定河和妫水河分别向上追溯，至河流交汇处或污染源排放口，将汇流处或排放口作为一个单元，将单元的两个支流（或河流和污染排放口）作为主流的贡献体；
  3. 测出两个贡献体向主流输入 P 的量  $P_1$ 、 $P_2$ ，分别除以两者之和得到两个贡献体对主流的贡献率为  $G_1$ 、 $G_2$ 。 $G_1$  和  $G_2$  与该主流占官厅水库 P 总入库量的比值（ $G_Y$  或  $G_G$ ）相乘，即为两个贡献体对官厅水库 P 的贡献率  $G_1'$ 、 $G_2'$ 。
- $$G_1' = G_1 \times G_Y(G_G) \quad G_2' = G_2 \times G_Y(G_G) \quad (4-3)$$
4. 在选定的大的污染源和汇流处，按照以上步骤逐步算出贡献率。在各个支流继续向上追踪，方法同上，其总体贡献率在支流上重新分派。
  5. 对于因为工业污水和生活污染源排放的贡献率为点源污染，剩余部分为面源污染。

#### 4.1.3 采样点位置与方法

根据 4.1.2 的确定的数学模型。确定采样点位及坐标如图 4-1 和表 4-1 所示：

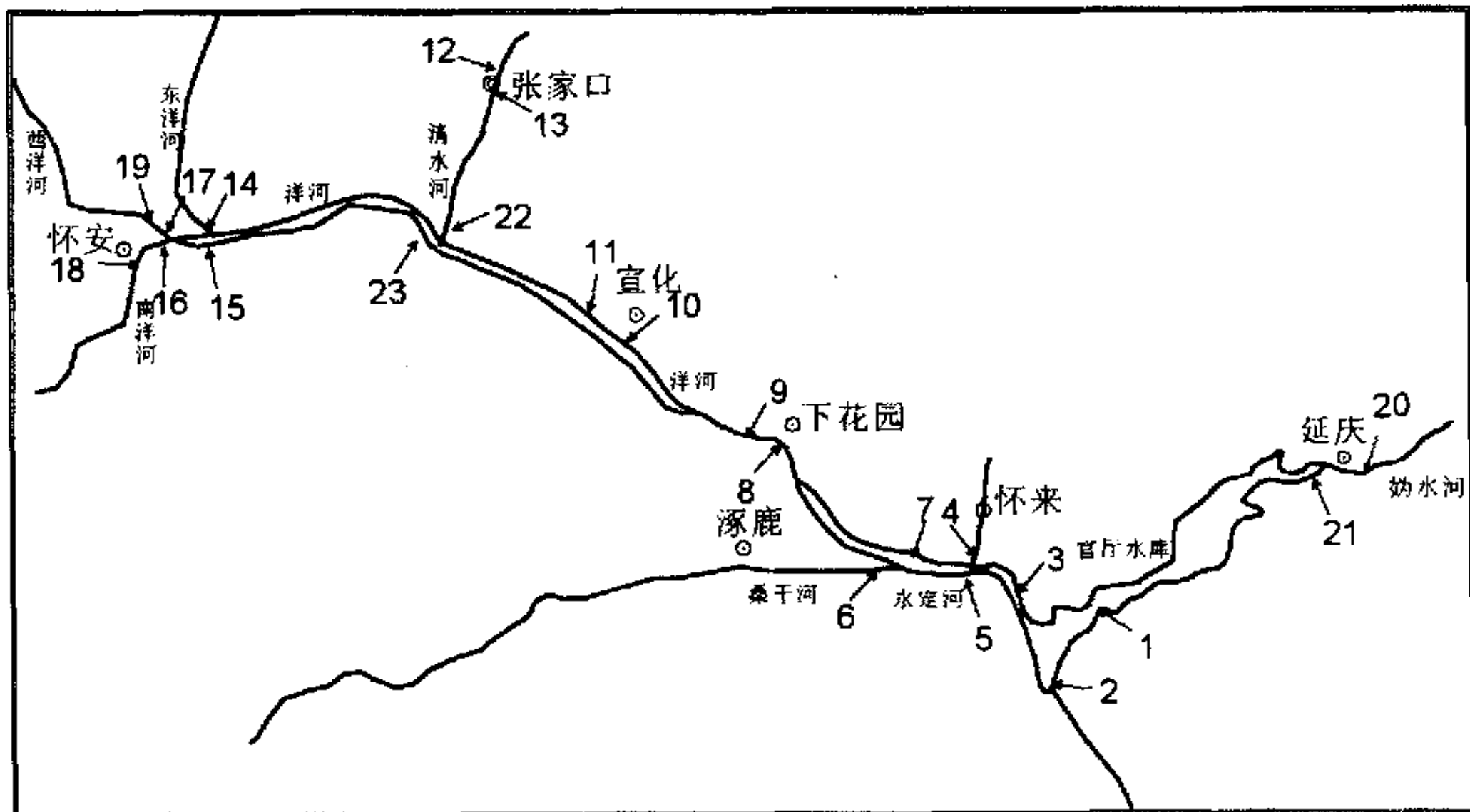


图 4-1 官厅水库 P 外污染源采样点位置图

Figure4-1 Samples sites of P source in Guanting Reservoir Valley

如前所述, 导致富营养化的是水体中生物有效磷, 它包含溶液中的溶解磷和可适时释放出来的溶解磷, 以总溶解磷 (TDP) 代表。严格说来, TDP 分为三个部分: 第一部分, 可被生物直接利用的溶解性正磷酸盐 (DRP); 第二部分, 可转化为能被生物直接利用的交换吸附态磷、多聚磷酸盐磷, 甚至包括小分子有机磷; 第三部分, 不能被生物利用的有机磷 (如细菌、病毒中的有机磷) 和粒度小于  $0.45 \mu\text{m}$  的颗粒磷。前两部分统称为生物有效磷, 或称活性磷; 后一部分称非有效磷, 或称非活性磷, 但这部分磷经过滤处理后, 通常含量甚微, 故将 TDP 视为生物有效磷。因此, 对水样分析, 我们仅分析 TP, TDP, DRP, 而占主体的稳定磷, 通常情况下, 既难以被生物利用又难以转化成可被生物利用的磷, 故不予考虑。

2004 年 7 月份到 12 月份, 每月在永定河和妫水河流域进行了野外采样。获得流量和 TP, TDP, DRP 实测和分析数据, 其中在 12 月份因为河流结冰, 未取得水样。

表 4-1 官厅水库 P 外污染源采样点位置图

Table4-1 Samples sites of P source in Guanting Reservoir Valley

| 编号 | 采样位置       | 点位坐标                     |
|----|------------|--------------------------|
| 1  | 官厅水库清水湾    | N40°16.713' E115°36.875' |
| 2  | 官厅水库出水口    | N40°13.529' E115°36.162' |
| 3  | 永定河入库处     | N40°19.055' E115°33.521' |
| 4  | 怀来污水       | N40°21.952' E115°30.875' |
| 5  | 怀来污水入永前永定河 | N40°21.890' E115°30.832' |
| 6  | 桑洋交汇处桑干河   | N40°21.284' E115°26.459' |
| 7  | 桑洋交汇后永定河   | N40°21.292' E115°26.514' |
| 8  | 下花园下游洋河    | N40°28.659' E115°16.833' |
| 9  | 下花园上游洋河    | N40°29.270' E115°15.718' |
| 10 | 洋河宣化段下游    | N40°30.927' E115°08.760' |
| 11 | 洋河宣化段上游    | N40°35.990' E115°00.837' |
| 12 | 清水河张家口上游   | N40°51.308' E114°53.305' |
| 13 | 清水河张家口下游   | N40°46.173' E114°52.028' |
| 14 | 东洋河入洋河前东洋河 | N40°40.726' E114°29.502' |
| 15 | 东洋河入洋河前洋河  | N40°40.396' E114°29.243' |
| 16 | 南西洋河交汇前南洋河 | N40°40.106' E114°26.784' |
| 17 | 南西洋河交汇前西洋河 | N40°40.106' E114°26.784' |
| 18 | 南洋河怀安上游    | N40°39.143' E114°25.362' |
| 19 | 西洋河怀安上游    | N40°41.433' E114°22.665' |
| 20 | 妫水河延庆段上游   | N40°27.476' E115°59.821' |
| 21 | 延庆污水厂出口    | N40°27.152' E115°57.585' |
| 22 | 清水河入洋河前清水河 | N40°41.179' E114°48.999' |
| 23 | 清水河入洋河前洋河  | N40°41.131' E114°48.828' |

每月样品的采集根据具体情况确定，如永定河流域在 7、8 月份，洋河断流，则水样采集到怀来污水入永定河处，向上不再采样<sup>[77]</sup>。

流量的测定：河宽用米尺丈量，测定水深，流速利用浮标法测定<sup>[77]</sup>。

#### 4.1.4 实验部分

##### 4.1.4.1 主要仪器及试剂

分光光度计（岛津公司生产的UV-2450紫外分光光度计，工作站采用UVprobe version1.11）；电炉（SC-2.4-4型，江苏省东台市跃进电器厂）；干燥箱（DGF-25003C台式电热鼓风干燥箱，重庆华茂仪器有限公司）；电子天平（CP225D，sartorius）；真空泵（HPD-25）；pH计；筛子；100ml三角瓶、100ml容量瓶、50ml容量瓶、25ml比色管，150mL三角瓶(或大试管)、药匙、吸管，各种规格的移液管。

化学纯：盐酸，硫酸，抗坏血酸，钼酸铵，酚酞，酒石酸锑氧钾，过硫酸钾；  
优级纯：磷酸二氢钾。

##### 4.1.4.2 实验方法

实验中玻璃器皿先用洗涤剂超声清洗，功率400W，时间30min。再用自来水充分清洗，再用10%盐酸浸泡一昼夜，然后用自来水和蒸馏水先后各冲洗五次。烘箱中90℃烘干备用。

水中磷测试流程如图4-2所示：

1.溶解性正磷酸盐（DRP）的测定：吸取通过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤的滤液一定量（使含磷量不超过 15ug，大约在 10mL 左右，生活污水吸取 2mL）。直接用磷钼蓝法进行测定。磷钼蓝法同 3.1.2。

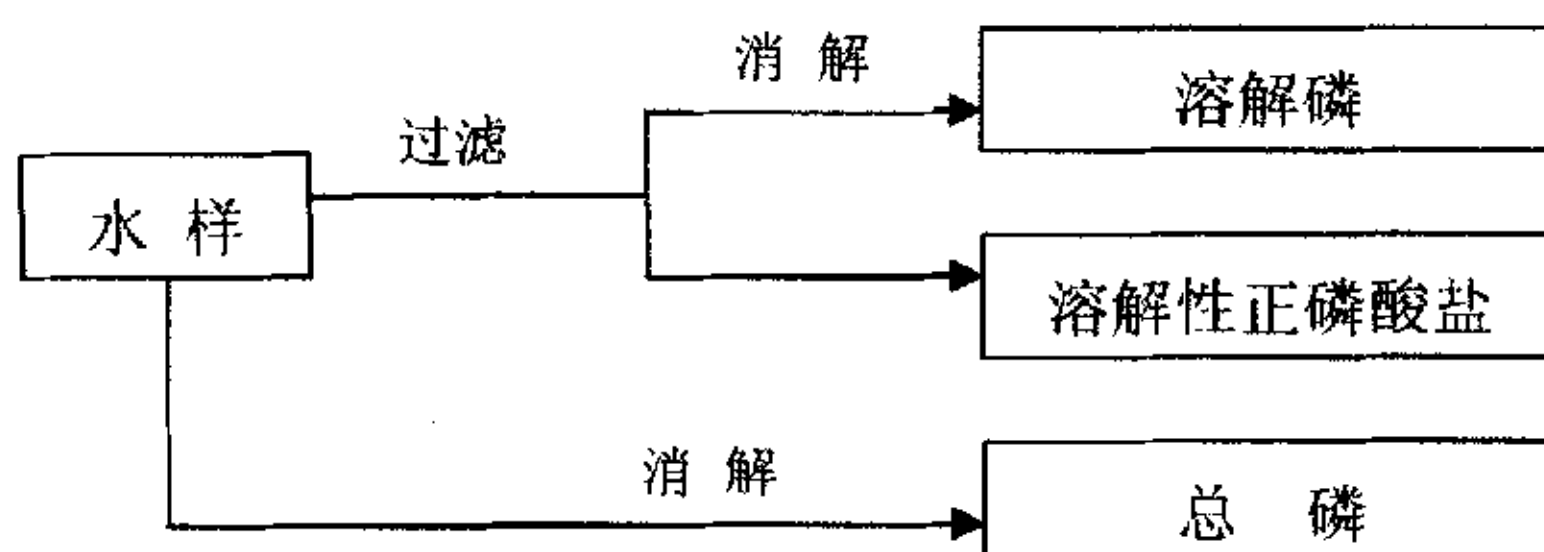


图 4-2 水中磷测试流程

Figure4-2 flow chart of P in water

2.总溶解磷（TDP）的测定：吸取通过  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤的滤液一定量（大约在 10mL 左右，生活污水吸取 2mL）。用过硫酸钾消解后用磷钼蓝法进行测定。磷钼蓝法同 3.1.2。

3.总磷（TP）的测定：取适量摇匀的水样，用过硫酸钾消解后用磷钼蓝法进行测定，磷钼蓝法同 3.1.2。

水样的消解（过硫酸钾消解法）：将待消解的水样加入到 25mL 比色管中，定容至 10mL，加入 2mL，5%过硫酸钾溶液，摇匀后加盖，并用纱布扎紧后，放入烧杯中防止倾斜。放入医用高压蒸汽消毒器中，在 220 伏特升温至蒸汽，从出气阀中出来 2 分钟后，关闭出气阀，使温度增加至 120 度，调节电压至 140 伏特，保持温度半小时后，冷却至 100 度，打开出气阀，取出样品冷却。

#### 4.1.5 结果与讨论

##### 4.1.5.1 2004年7月-11月官厅水库磷的输入量

2004年7 -11月份，官厅水库接纳永定河和妫水河输入的DRP，TDP和TP量分别为6.9t，10.3t和67.1t，接纳水量2.06亿立方米。

表4-2 2004年7月-11月官厅水库磷的输入量

Table4-2 P contents import Guanting Reservoir in 2004.7-11

|          | 7月   | 8月   | 9月    | 10月   | 11月  |
|----------|------|------|-------|-------|------|
| DRP (kg) | 1266 | 203  | 826   | 2774  | 1843 |
| TDP (kg) | 1662 | 845  | 954   | 4752  | 2094 |
| TP (kg)  | 2649 | 1748 | 17590 | 39389 | 5759 |

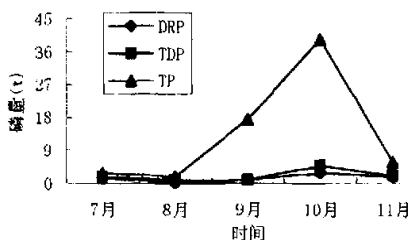


图 4-3 输入 P 量月变化

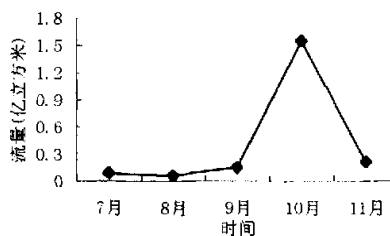


图 4-4 输入水量月变化

Figure4-3 P contents change along with months      Figure4-4 water contents change along with months

图4-3揭示了DRP，TDP和TP随时间的变化趋势，在这五个月中，8月份官厅水库接

纳的各种形态磷的量最低,十月份最高。10月份DRP的输入量是8月份输入量的13.7倍,10月份输入的DRP是7-11月这五个月份中总输入量的40%,8月份输入的DRP是7-11月这五个月份中总输入量的3%。10月份TDP的输入量是8月份的5.6倍,10月份输入的TDP是7-11月这五个月份中总输入量的46%,8月份输入的TDP是7-11月这五个月份中总输入量的8%。TP的变化较大。10月份TP的输入量是8月份的22.5倍,10月份输入的TP是7-11月这五个月份中总输入量的58%,8月份输入的TP是7-11月这五个月份中总输入量的3%。由图4-4所示,水库入水量随时间变化较大,10月份水的输入量是8月份的25.4倍,10月份输入的水量是7-11月这五个月份中总输入量的75%,8月份输入的水量是7-11月这五个月份中总输入量的3%。从图4-3和4-4中可以看出:三种形态磷与流量相关性较好,尤其是TP和TDP,TP和TDP的月变化与水的月输入量变化的相关系数为0.86和0.92。DRP的输入量随水量的变化较小,DRP与水的月输入量变化的相关系数为0.69。这可能是因为DRP的输入来源比较稳定,主要来源于工业和生活污水排放,而TP的来源主要是土壤侵蚀造成的,与河流的流量关系密切。10月份TP的输入量是7月份的15倍,相应的水的输入量是7月份的17倍。11月份三种磷的输入量都比10月份有了明显的降低,究其原因可能是由于降雨量的减小和用水量的减少所致。

#### 4.1.5.2永定河与妫水河磷的输入量

永定河与妫水河在2004年7月到11月总水量与对官厅水库DRP、TDP、TP的输入量如表4-3所示。

表4-3 2004年7月-11月永定河和妫水河的输入水量与DRP、TDP、TP的输入量

Table4-3 water and DRP、TDP and TP contents imported by Yongding and Guishui River

|     | 流量(万 $\text{m}^3$ ) | DRP(t) | TDP(t) | TP(t)  |
|-----|---------------------|--------|--------|--------|
| 永定河 | 19042.907           | 3.281  | 6.063  | 60.321 |
| 妫水河 | 1539.300            | 3.632  | 4.243  | 6.814  |

由表4-3可知:对于直接具有生物有效性的DRP,妫水河在这五个月中与永定河的输入量基本相当,永定河占47.5%,妫水河占52.5%。在对官厅水库直接生物有效磷的贡献方面,妫水河的贡献率要高。与两条河流的流量进行比较发现:永

定河的入库水量占总输入量的92.5%，妣水河只占7.5%。说明在妣水河上有相对比较大的污染源。对于TDP，与DRP的情况正好相反，永定河的TDP输入量占到总输入量的58.8%，TP输入量占总输入量的89.8%。TDP在永定河中含量高的原因主要是因为永定河中悬浮颗粒的含量高，细颗粒吸附的磷含量较大。而妣水河只占到了总输入量的41.2%和10.2%。这说明这三种不同形态磷在来源上的不同。

对于永定河和妣水河DRP、TDP和TP输入量随月份变化关系如图4-5、图4-6、图4-7所示：

永定河TP随时间变化与河流流量的时间变化相关性较好，TP的输入量与流量的关系密切，究其原因，主要是因为占TP绝大多数的PP（颗粒磷）与河流的流量关系直接相关，携带PP的悬浮物被河水携带进入官厅水库，河水流量越大，河流携带悬浮物的量就越多，输入水库的PP的量就高。妣水河的流量和TP的输入量随时间变化比较平稳，从水体中悬浮颗粒物的含量来看，妣水河流域土壤侵蚀量远比永定河流域低，这是因为妣水河发源于延庆的山区，沿途河道两侧绿化条件较好，土壤侵蚀较小。而永定河流域内地理环境恶劣，河道两侧绿化条件很差，河道底泥主要是泥沙质沉积物，土壤侵蚀严重。从两条河流上来看，永定河水量变化较大，妣水河注入水量基本稳定。这是因为永定河流程较长，河岸遍布农田，7、8月份由于农业灌溉，永定河上游洋河断流。在7、8月份流入官厅水库的水量最少。虽然，这两个月的降雨量很大，但是，对于永定河属于“枯水期”。9月份流量有所增加，10月份，官厅水库接纳的磷量和水量都达到了高峰，其原因可能是农业灌溉水的减少和工业、生活污水入库量增加所致。

两条河流的DRP输入量变化较为一致。8月份两条河流的DRP输入量最低，随之开始上升，在10月份，都达到了最大值。11月份，DRP的输入量都有所减低，与两条河流的流量进行比对发现：两者的相关性并不是很好，可以看出DRP的输入量与河流的流量关系不大，主要是来源于永定河和妣水河两岸的城市污水。

总的来说，TDP随时间的变化与河流流量的变化相同。但是，TDP随时间变化

较为激烈。与工业生活用水和流域内的农业用水有关。在7、8、9月份，虽然工业和生活用水增加，降雨集中。但流域内农业灌溉水的增加，河流流量较低，以永定河最为显著，在7、8月份，洋河因为沿河拦截河水用作灌溉，河流断流。永定

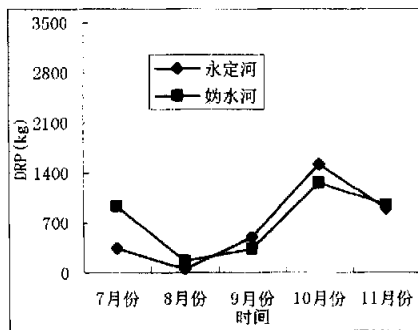


图 4-5 两河输入 DRP 量月变化

Figure4-5 DRP contents of two rivers change along with months

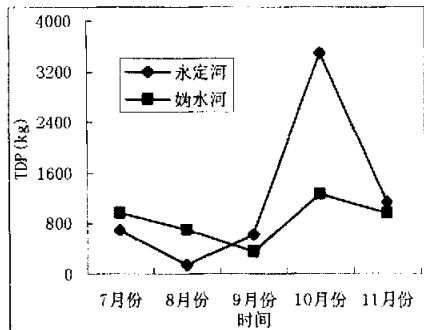


图 4-6 两河输入 TDP 量月变化

Figure4-6TDP contents of two rivers change along with months

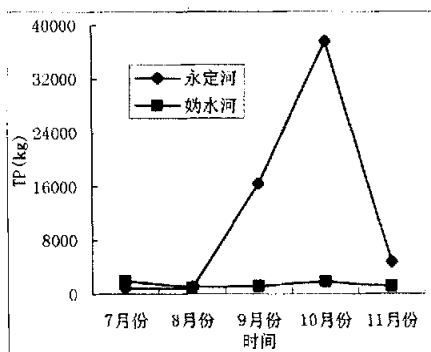


图 4-7 两河输入 TP 量月变化

Figure4-7 TP contents of two rivers change along with months

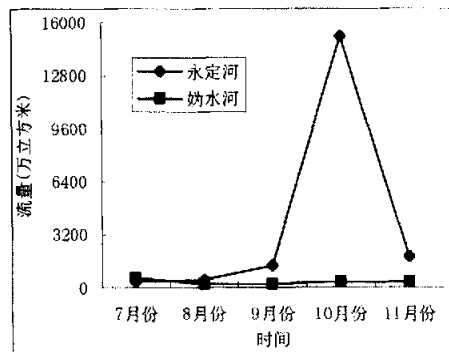


图 4-8 两河输入流量月变化

Figure4-8 water contents of two rivers change along with months

河和妫水河的TDP输入量在7、8月份降低，9月份开始，随着农业灌溉水的减少，流量有所增加，永定河的TDP输入量有所增加，妫水河在9月份TDP最低，可能是因为延庆污水处理厂采取的是SBR处理工艺，反应池露天建设，受气温的影响较大，9月份比较适合微生物的生物处理，在9月份运行条件较好。减少了TDP的排放量，而将P转化为DRP排入妫水河。10月份，两条河流的TDP输入量都达到了峰值。11月份，因为降雨量的减少，气温减低，生活用水减少，两条河流的DRP和TDP都不同程度的降低。

## 4.1.5.3 永定河和妫水河流域内点源和面源

由上表可知，在 2004 年 7-11 月中，官厅水库 DRP 的主要来源从大到小依次有延庆、怀来、面源污染、下花园、宣化、张家口和怀安。它们在向官厅水库输

表 4-4 各污染源输入官厅水库的 P 量

Table4-4 P contents imported Guanting Reservoir by sources

|        | 怀来    | 下花园    | 宣化    | 张家口   | 怀安    | 延庆    | 面源     |
|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| DRP(t) | 1.500 | 0.835  | 0.122 | 0.006 | 0.002 | 3.368 | 1.078  |
| TDP(t) | 1.763 | 1.571  | 0.163 | 0.014 | 0.003 | 3.938 | 2.853  |
| TP(t)  | 3.225 | 22.398 | 5.426 | 0.244 | 0     | 4.705 | 31.136 |

送 DRP 占总输入量分别为 48.7%、21.7%、15.6%、12.1%、1.8%、<0.1% 和 <0.1%。在这里我们可以发现：各个污染源排放的 DRP 对官厅水库的贡献率和污染源与官厅水库的距离有关。这与前期调查和前人资料有所不同，在这些污染源中，虽然张家口和宣化等城市生活和工业污水排放量大，排放的 DRP 含量加大。但是，张家口、宣化等城市因为距离官厅水库的距离较远，排放的污水在流动的过程中，通过河道两侧的农田汲水灌溉和引流，以及水体的自净化作用。造成从这些城市排放的 DRP 很难到达官厅水库。其中 7、8、9 月份，张家口的污水并未进入官厅水库。7、8 月份宣化市污水也未到达官厅水库。将各城市对官厅水库的 DRP 的贡献率相加，就得到了点源的 DRP 的贡献率为 78.3%。面源污染占到 21.7%。主要为点源污染。

各个污染源 TDP 的贡献率与 DRP 基本相同，由大到小的顺序为延庆、面源污染、怀来、宣化、下花园、张家口和怀安，分别为 38.2%、27.7%、17.1%、15.8%、15.2%、0.1% 和 <0.1%。主要是延庆、面源污染、怀来、宣化、下花园。点源的 TDP 贡献率为 72.3%

各个污染源 TP 的贡献率与 DRP 和 TDP 不同，主要来源于面源污染，占 46.4%。以下依次为下花园 (33.4%)、宣化 (8.1%)、延庆 (7.0%)、怀来 (4.8%)、张家口 (3.6%)。怀安基本上对官厅水库没有影响。这主要是因为占 TP 绝对数的 PP 主要来源于面源污染，这个城市对官厅水库 TP 的贡献率与官厅水库的远近和排水量有关。

各个污染源 DRP、TDP 和 TP 逐月的输入量如表 4-5、图 4-9、图 4-10、图 4-11

所示:

每个月各个污染源 DRP、TDP 和 TP 的排放量与五个月的总排放量所占比率

表 4-5 2004 年 7-11 月各污染源每月输入 P 量

Table4-5 P imported Guanting Reservoir by sources in 2004.7-11

|         |       | 怀来       | 下花园      | 宣化       | 张家口     | 怀安    | 延庆       | 面源       |
|---------|-------|----------|----------|----------|---------|-------|----------|----------|
| DRP (t) | 7 月份  | 98.785   | 0        | 0        | 0       | 0     | 759.883  | 407.804  |
|         | 8 月份  | 42.694   | 0        | 0        | 0       | 0     | 132.148  | 28.463   |
|         | 9 月份  | 211.367  | 133.758  | 49.539   | 0       | 2.477 | 303.84   | 124.674  |
|         | 10 月份 | 782.393  | 366.227  | 8.323    | 2.774   | 0     | 1226.305 | 388.422  |
|         | 11 月份 | 364.941  | 335.451  | 64.51    | 3.686   | 0     | 945.529  | 129.02   |
| TDP (t) | 7 月份  | 222.741  | 0        | 0        | 0       | 0     | 774.606  | 664.898  |
|         | 8 月份  | 140.24   | 0        | 0        | 0       | 0     | 671.631  | 32.948   |
|         | 9 月份  | 225.047  | 150.667  | 51.494   | 0       | 2.861 | 313.731  | 209.79   |
|         | 10 月份 | 798.292  | 926.589  | 23.759   | 9.503   | 0     | 1225.949 | 1767.648 |
|         | 11 月份 | 376.876  | 494.126  | 87.938   | 4.188   | 0     | 952.658  | 177.969  |
| TP (t)  | 7 月份  | 127.156  | 0        | 0        | 0       | 0     | 1059.632 | 1462.292 |
|         | 8 月份  | 807.465  | 0        | 0        | 0       | 0     | 891.358  | 48.937   |
|         | 9 月份  | 545.294  | 6490.754 | 4608.611 | 0       | 0     | 457.343  | 5488.117 |
|         | 10 月份 | 1221.062 | 13234.74 | 236.335  | 157.556 | 0     | 1260.451 | 23278.96 |
|         | 11 月份 | 524.077  | 2672.217 | 581.668  | 86.386  | 0     | 1036.636 | 858.104  |

致。DRP、TDP 和 TP 在 10 月份排放量最大, 7、8 月排放量最小, 其中在 7、8 月份因为在桑干河和洋河交汇处, 洋河断流, 所以张家口, 怀安, 宣化和下花园的贡献率为 0。这两个月中, 主要污染源为延庆、怀来和面源污染, 如表 所示。洋河受沿河流域农业用水的限制加大, 经常发生断流。在清水河与洋河交汇处, 9 月份, 清水河断流, 张家口的污水未汇入洋河, 而在 10、11 月, 洋河断流, 怀安排放的污水未汇入官厅水库。

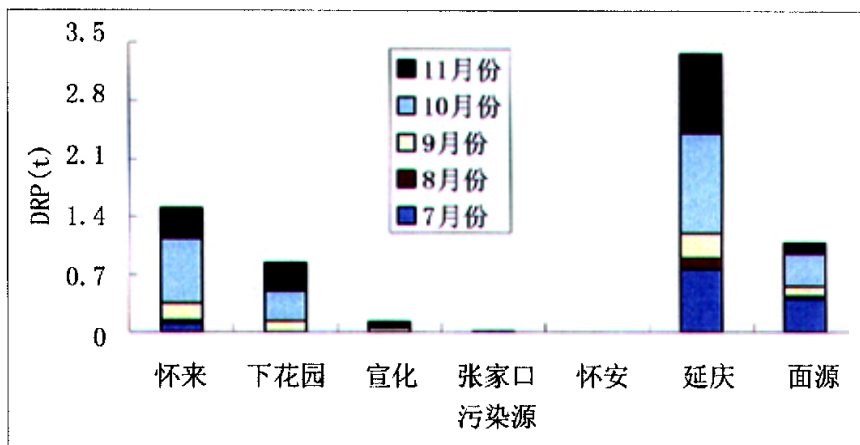


图 4-9 2004 年 7-11 月各污染源每月输入 DRP 量

Figure4-9 DRP imported Guanting Reservoir by sources in 2004.7-11

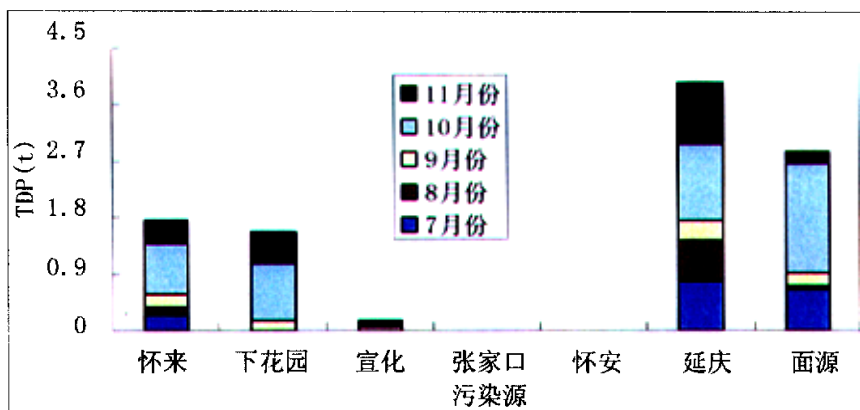


图 4-10 2004 年 7-11 月各污染源每月输入 TDP 量

Figure4-10 TDP imported Guanting Reservoir by sources in 2004.7-11

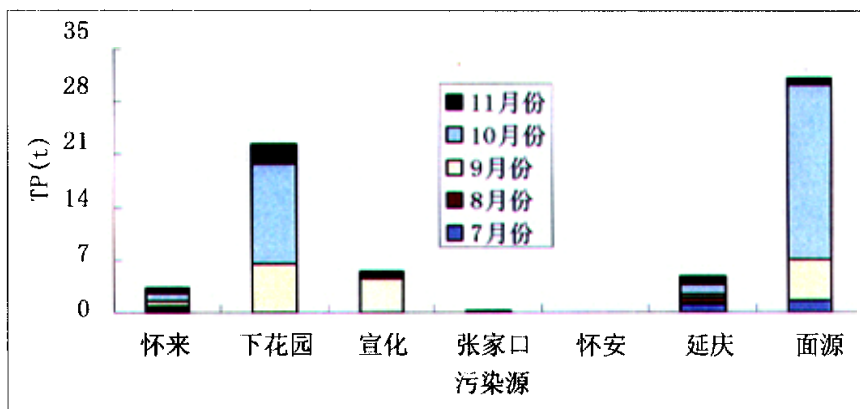


图 4-11 2004 年 7-11 月各污染源每月输入 TP 量

Figure4-11 TP imported Guanting Reservoir by sources in 2004.7-11

## 4.2 官厅水库磷的内污染源调查

### 4.2.1 沉积物在富营养化中的作用

计算 2004 年 7 月-11 月五个月内入库水 DRP、TDP、TP 的平均浓度如表 4-6 所示, 与官厅水库清水湾水样每月的浓度进行比较, 如图 4-所示, 除了 10 月份河水 TP 浓度小于库水 TP 浓度以外, 各个月份河水的 DRP、TDP 和 TP 都要高于库水中的相应磷浓度。这说明, 在这五个月中, 官厅水库沉积物在富营养化中的主要作用是作为一个“汇”存在。

表 4-6 河水磷的平均浓度与库水磷浓度

Table4-6 Average P concentration of river water  
and P concentration of reservoir water

|        | DRP   | TDP   | TP    |
|--------|-------|-------|-------|
| 7 月库水  | 0.012 | 0.032 | 0.036 |
| 8 月库水  | 0.005 | 0.018 | 0.098 |
| 9 月库水  | 0.013 | 0.031 | 0.270 |
| 10 月库水 | 0.003 | 0.011 | 0.991 |
| 11 月库水 | 0.003 | 0.014 | 0.032 |
| 7 月河水  | 0.144 | 0.190 | 0.302 |
| 8 月河水  | 0.033 | 0.138 | 0.286 |
| 9 月河水  | 0.055 | 0.064 | 1.172 |
| 10 月河水 | 0.018 | 0.031 | 0.254 |
| 11 月河水 | 0.087 | 0.099 | 0.271 |

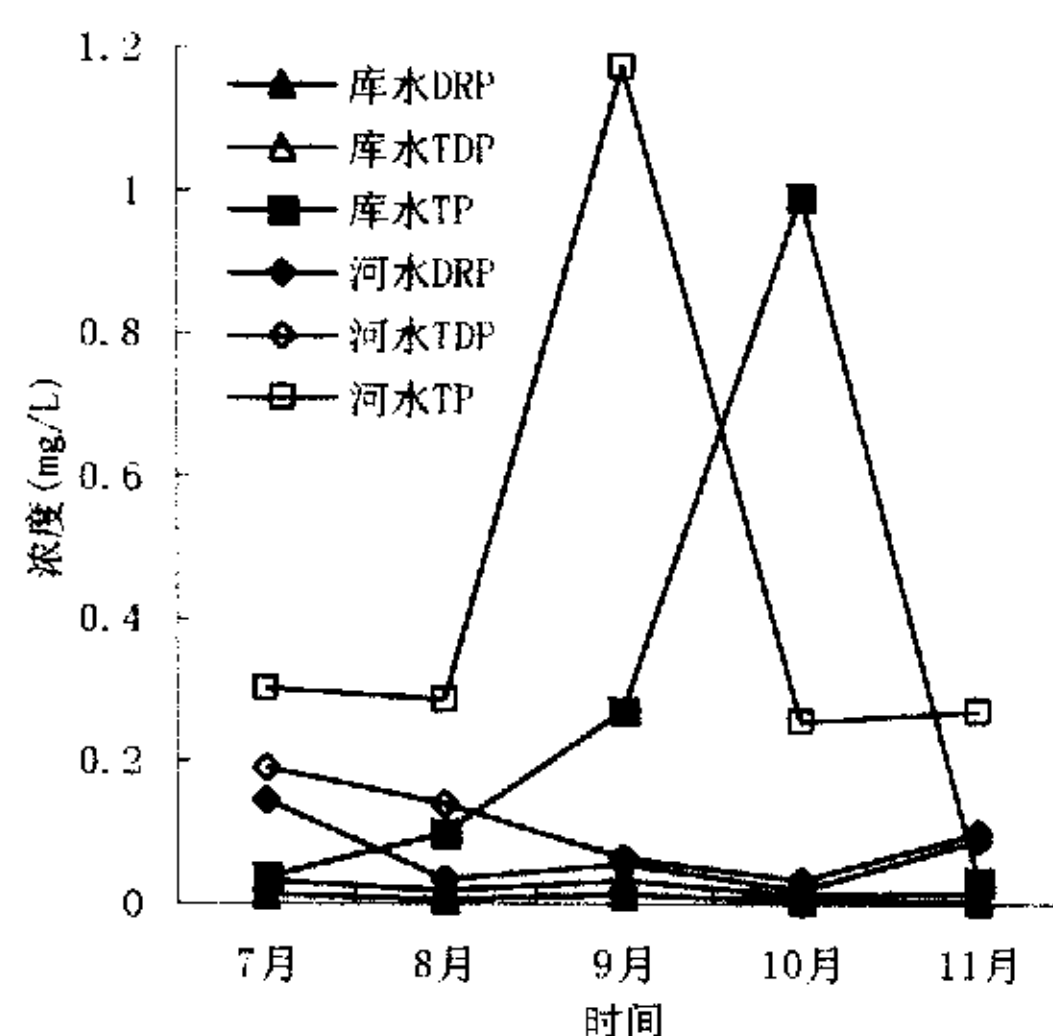


图 4-12 河水磷的平均浓度与库水磷浓度对比

Figure4-12 comparison of Average P  
concentration of river water and P concentration  
of reservoir water

### 4.2.2 沉积物的采样和预处理

2004 年 12 月, 利用重力钻在官厅水库永定河库区采集了 4 个表层沉积物样品, 柱状沉积物样品 2 个。柱状样品按照 1cm 分层。点位坐标及编号及相对位置如表 4-7 和图 4-13 所示:

表 4-7 官厅水库沉积物采样点位坐标

Table4- Sample coordinates of sediments in Guanting Reservoir

| 编号 | 1                             | 2                             | 3                             | 4                             | 5                             |
|----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 坐标 | N40° 15.157'<br>E115° 36.305' | N40° 14.670'<br>E115° 35.524' | N40° 15.569'<br>E115° 35.214' | N40° 15.260'<br>E115° 35.884' | N40° 14.346'<br>E115° 36.380' |
| 备注 | 表层样品和柱状样                      | 柱状样品                          | 表层样品                          | 表层样品                          | 表层样品                          |

|   |   |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|
| 注 | 品 |  |  |  |  |
|---|---|--|--|--|--|

采集的样品在 30℃烘箱中烘干后, 研磨过 120 目筛备用。

#### 4.2.3 沉积物分析方法

TP: 同 3.1.2

将沉积物中磷的形态分为六种进行连续提取:  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  和  $\text{Org-P}$ 。其中  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  的提取方法同 3.1.2。

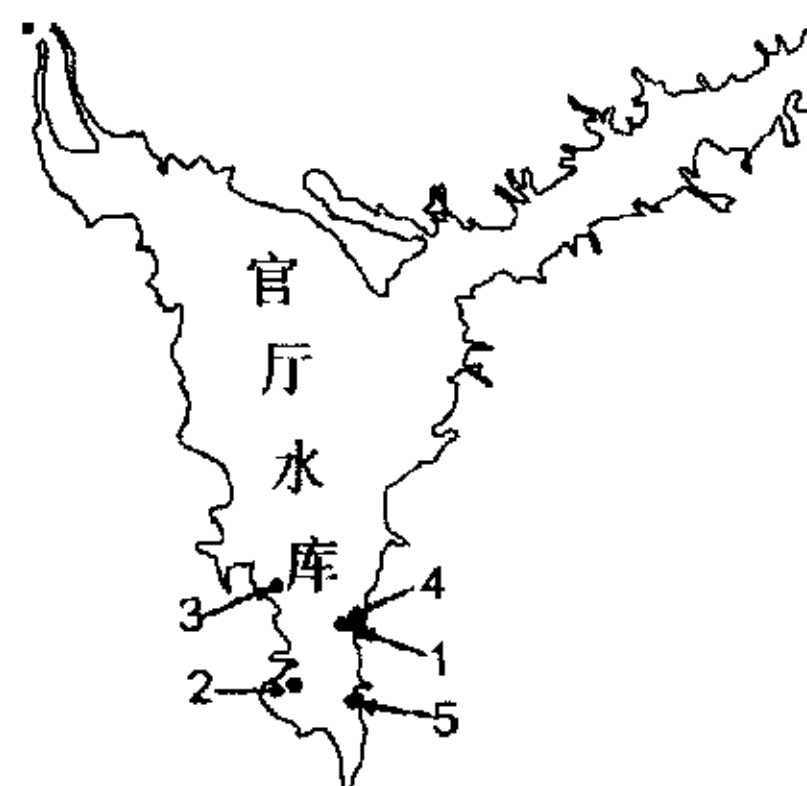


图 4-13 沉积物采样点位置图

Figure 4-13 Sediment sample sites in Guanting Reservoir

$\text{Ca}_{10}\text{-P}$ :  $\text{Fe-P}$  提后残渣加入 0.5 $\text{NH}_4\text{SO}_4$  溶液 25ml, 振荡 1 小时, 离心, 倾出上层清液置于三角瓶中。吸取浸出液 1-5ml 于 25ml 比色管中, 磷钼蓝法测定。

$\text{Org-P}$ :  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  提后残渣转移到瓷坩锅中, 马弗炉中 550℃灼烧 2 小时, 冷却后以 25mL, 1mol/LHCl 振荡提取 16 小时, 提取液过滤。滤液用磷钼蓝法测定。

#### 4.2.4 结果与讨论

4 个表层沉积物样品分析结果如表 4-8 所示。

表 4-8 表层沉积物中 TP 及各种形态磷含量 ( $\text{DWp} / 10^{-3}$ )

Table 4-8 The contents of TP and multiform P in sediments ( $\text{DWp} / 10^{-3}$ )

| 编号 | TP     | $\text{Ca}_2\text{-P}$ | $\text{Ca}_8\text{-P}$ | $\text{Al-P}$ | $\text{Fe-P}$ | $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ | $\text{Org-P}$ |
|----|--------|------------------------|------------------------|---------------|---------------|---------------------------|----------------|
| 1  | 0.4322 | 0.0043                 | 0.0110                 | 0.0047        | 0.0174        | 0.3016                    | 0.0231         |
| 3  | 0.6551 | 0.0199                 | 0.0170                 | 0.0316        | 0.1007        | 0.3178                    | 0.1015         |
| 4  | 0.5691 | 0.0186                 | 0.0180                 | 0.0271        | 0.0749        | 0.3287                    | 0.0751         |
| 5  | 0.4966 | 0.0064                 | 0.0121                 | 0.0112        | 0.0238        | 0.3551                    | 0.0516         |

在此次调查中, 只在官厅水库的永定河库区(西库区)进行了采样分析, 主要是因为, 西库区水的深度较大, 而在官厅水库的其它地方水的深度较小, 沉积环境为氧化性好氧条件, 沉积物中只有  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和部分  $\text{Ca}_8\text{-P}$  能够与水中的溶解磷进行交换, 即只有  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和部分  $\text{Ca}_8\text{-P}$  能够释放出来, 而两者在沉积物中的含量很少, 含量不大于 0.02%。因此, 相比于水深较大官厅水库永定河库区, 在水库发生富营养化时, 水中溶解氧降低, 沉积环境非常容易达到还原性缺氧条件, 沉积物中的  $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  易溶出来。潜在生物有效磷的含量很大。

由表 4-8 所示, 官厅水库表层沉积物中 TP 含量在 0.043%-0.066% 之间。平均为 0.054%。怀来县境内葡萄园土壤中 TP 含量为 0.029%, 沉积物中 TP 是土壤 TP 含量的 2 倍。根据分析, 这可能是有两个方面的原因造成的: 一是河流携带的悬浮物主要来自土壤冲刷, 而河流携带的土壤悬浮物粒径较小, 表面积较大。相对于整个土壤中的土壤颗粒表面积要大, 悬浮物中的土壤颗粒吸附的磷的含量要高于整个土壤中吸附的磷量。第二个可能的原因是因为河流携带的悬浮物进入水库在沉积的过程中, 吸附了水中的溶解磷, 以及水中有机磷的沉降都导致了水库中表层沉积物中 TP 的含量要高于周围土壤的环境背景值。3 号表层沉积物中 TP 大于 1、4 和 5 号表层沉积物 TP,  $\text{Ca}_2\text{-P}$  在沉积物中的含量在 0.0004%-0.0019% 之间, 平均占 TP 比例为 2.1%, 含量很低。 $\text{Ca}_8\text{-P}$  含量在 0.0011%-0.0018% 之间, 平均占 TP 的比例为 2.6%, 4 个样品中的  $\text{Ca}_8\text{-P}$  含量比较稳定。 $\text{Al-P}$  含量在 0.0047%-0.0316% 之间, 平均占 TP 的比例为 3.2%。 $\text{Fe-P}$  含量在 0.0017%-0.0101% 之间, 平均占 TP 的比例为 9.3%。4 个表层沉积物中  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$  含量由永定河入库口向大坝逐渐减少, 可以看出, 永定河对官厅水库沉积物的影响。4 个表层沉积物中  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含量很稳定, 在 0.030%-0.036% 之间, 平均为 0.302%, 平均占 TP 含量的 61.9%, 是沉积物中 P 的主要成分, 其在官厅水库中的水平变化与距离永定河入库口处的远近关系不大。 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  性质稳定, 主要与流域内的地质环境有关。 $\text{Org-P}$  是有机质的组成部分, 4 个点位中  $\text{Org-P}$  含量在 0.0023%-0.0102% 之间, 平均占 TP 量的 11.1%。其水平变化与  $\text{Fe-P}$  相同。原因主要有两个方面: 永定河河水携带的  $\text{Org-P}$  沉降和永定河排入的污水影响了水库内不同区域库水的溶解磷含量。在这六种形态中,  $\text{Fe-P}$  随距离永定河入库口变化最为明显, 3 号点的  $\text{Fe-P}$  含量是 1 号点的 5.7 倍。可以用  $\text{Fe-P}$  反应永定河流域内工业和生活污染对官厅水库富营养化的影响<sup>[11,13,14]</sup>。

表层沉积物中无机磷各种形态占 TP 比例由大到小的顺序依次为:  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_2\text{-P}$ , 其变化关系与永定河入库口采集的沉积物样品相同。

1 号和 2 号柱状沉积物中 TP 及各种形态磷的垂直变化如图 4-14 到图 4-19 所示。

由图 4-14 和图 4-15 中可以看到 2 个柱状样中 TP 等变化复杂, 与永定河入库口柱状沉积物中 TP 变化相似。主要与永定河流量季节性变化较大有关。从 1 号柱样 TP 和  $\text{Ca}_2\text{-P}$  随深度垂直变化大致可以将整个柱状样分为 4 个层。在 33cm 深处以下为正常湖泊沉积层, 22-33cm 之间为过渡层, 11-22cm 之间为异常层, 11cm 深处到表层为污染层。

在正常湖泊沉积层, 沉积物中 TP 含量稳定, 变化很小, 含量在 0.0670%-0.0766% 范围内波动。平均值为 0.7111mg/g。此层保持着水库周围土壤母质的岩性特征。与土壤本底值相当。 $\text{Ca}_2\text{-P}$  含量在 0.0074-0.0204mg/g 之间, 平均值为 0.0133mg/g。占 TP1.9%。

在过渡层中,  $\text{Ca}_2\text{-P}$  含量在 0.0202-0.0358mg/g 之间, 明显高于正常湖泊沉积层。在正常湖泊沉积层和过渡层中, Fe-P 和 Org-P 都在不断的上升, Fe-P 由 0.0674mg/g 上升到 0.1668mg/g, Org-P 由 0.0282mg/g 上升到 0.0703mg/g。而 TP 在过渡层中略有减少。说明在这两个层位中, 工业和生活污染所占的比例在逐渐增加。

在异常层, TP、 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、Al-P、Fe-P、Org-P 均有明显下降, 其原因可能是永定河输入水量的变化, 在此层沉积的过程中, 永定河大量的来水稀释了工业和生活污水, 使得 TP、 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、Al-P、Fe-P 含量下降。库水中生物活性磷的降低, 使得水中生物量减少, Org-P 降低。 $\text{Ca}_8\text{-P}$  在正常湖泊沉积层、过渡层和异常层中含量变化不大。平均含量在 0.0230mg/g。说明在沉积过程中,  $\text{Ca}_8\text{-P}$  逐渐转化为  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 。与  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  保持一种平衡关系。由图 4-18 可知,  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含量垂直方向变化不大。

1 号柱样自 11cm 向上为污染层, 在此层内 TP、 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、Al-P、Fe-P 急剧增加, 并且始终保持着上升的趋势。同时计算此层中  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、Al-P、Fe-P 占 TP 的比例分别为: 6.87%、5.27%、5.04%、24.4%, 正常湖泊沉积层中这四种形态磷占 TP 的比例为: 1.91%、3.02%、3.85%、14.4%, 两者相比, 污染层中

Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、Al-P、Fe-P 占 TP 的比例明显高于正常湖泊沉积层。可以看出工业和生活污染的影响。

1 号柱样中 Ca<sub>10</sub>-P 的含量始终保持稳定,说明其来源主要是土壤侵蚀引起的水土流失造成的。与水库周围土壤等地质条件有关。基本不受生活和工业污染的影响。Org-P 含量除了在异常层减少之外,整个趋势不断增加。说明官厅水库中生物量逐渐增加。富营养化日益严重。

比较 2 号与 1 号柱状样品各种形态磷含量垂直变化发现,2 个柱状样品中各种形态磷都呈现出逐渐增加的趋势。与永定河入库口柱状样的变化趋势一致。说明磷的输入量在不断增加,工业污染和生活污水排放所在的比重越来越大,官厅水库富营养化情况在逐渐加重。2 号柱 TP、Org-P 含量大于 1 号柱相应的层位。在 2 号柱中,异常层并未出现,除稳定的 Ca<sub>10</sub>-P 外,TP 和其他形态磷逐渐增加。究其原因可能是 2 号样接近于大坝,受永定河入库水的影响较小,入库水中占绝大多数的 PP 首先沉降,在坝前沉积物中的磷主要为水中溶解磷的吸附。使得沉积物中的 TP 较高,永定河水进入官厅水库之后在流向 2 号点的过程中,因为缓冲作用使得各种形态磷稳定增加。

官厅水库永定河库区面积为  $2.0 \times 10^7 \text{m}^2$ ,经测定沉积物的  $1.36 \text{t/m}^3$ 。由前面的讨论可知:沉积物中的磷主要累计于表层 11cm 内。而且,磷的释放也主要体现在污染层内。因此官厅水库中沉积物磷负荷量取表层 11cm 厚度的沉积物计算,计算公式如下:

$$W=S \cdot h \cdot \rho / G \quad (4-1)$$

式中: W—沉积物干重;

S—沉积物面积;

h—沉积物深度: 取 11cm

. —单位立方米沉积物湿重;

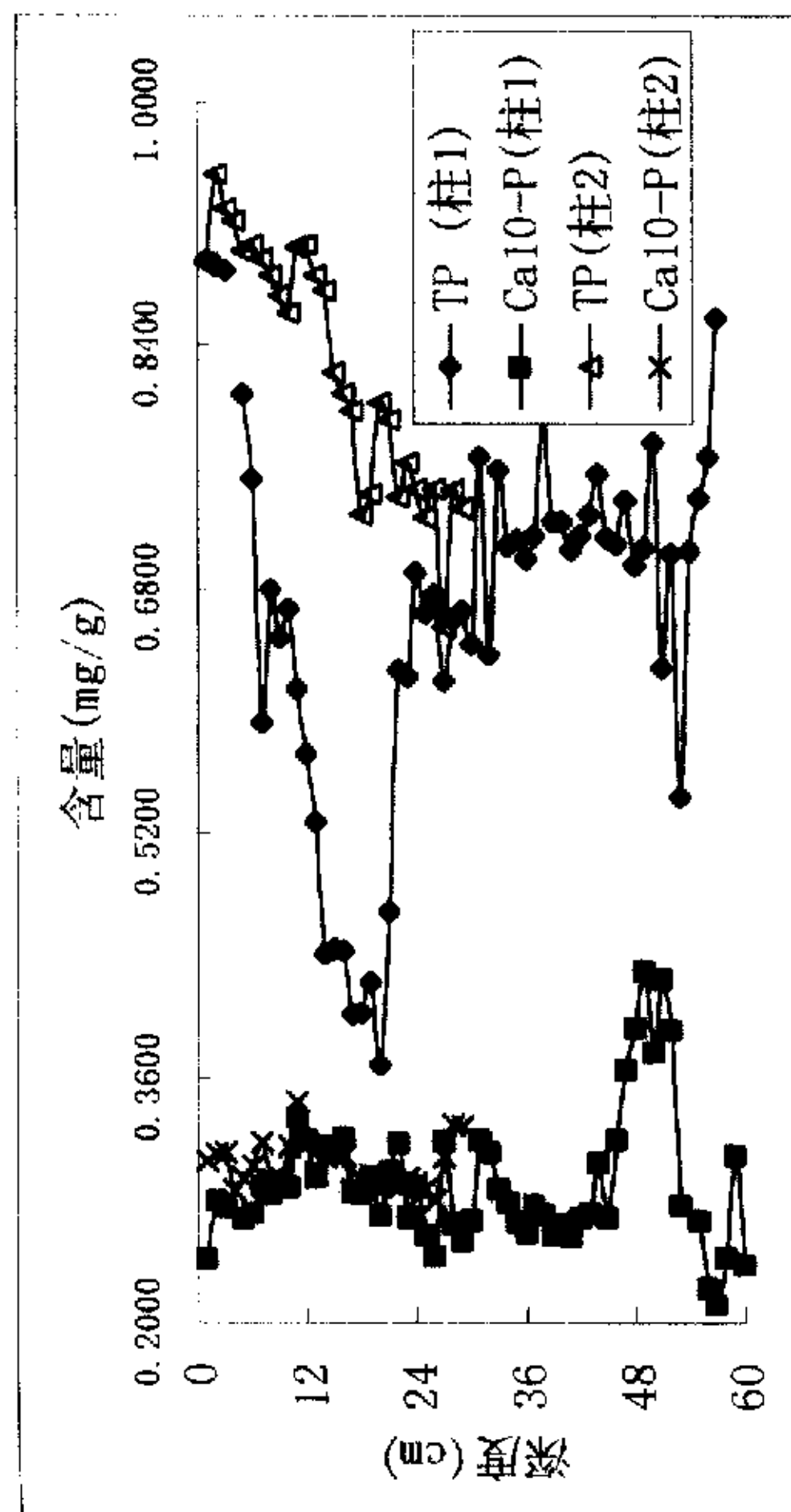


图 4-14 TP、Ca<sub>10</sub>-P 含量随深度的变化

Figure4-14 Change of TP, Ca<sub>10</sub>-P contents along with depth

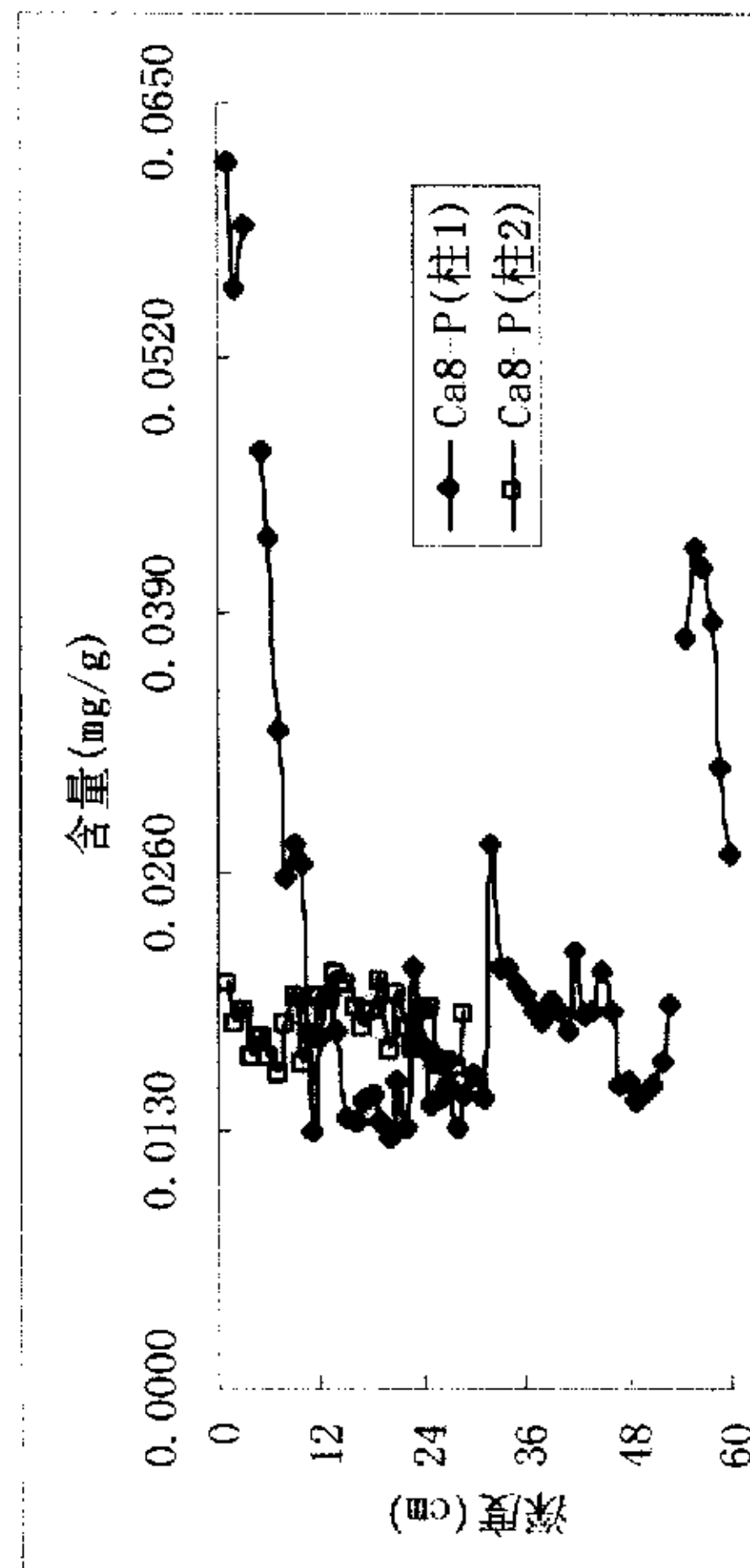


图 4-16 Ca<sub>8</sub>-P 含量随深度的变化

Figure4-16 Change of Ca<sub>8</sub>-P contents along with depth

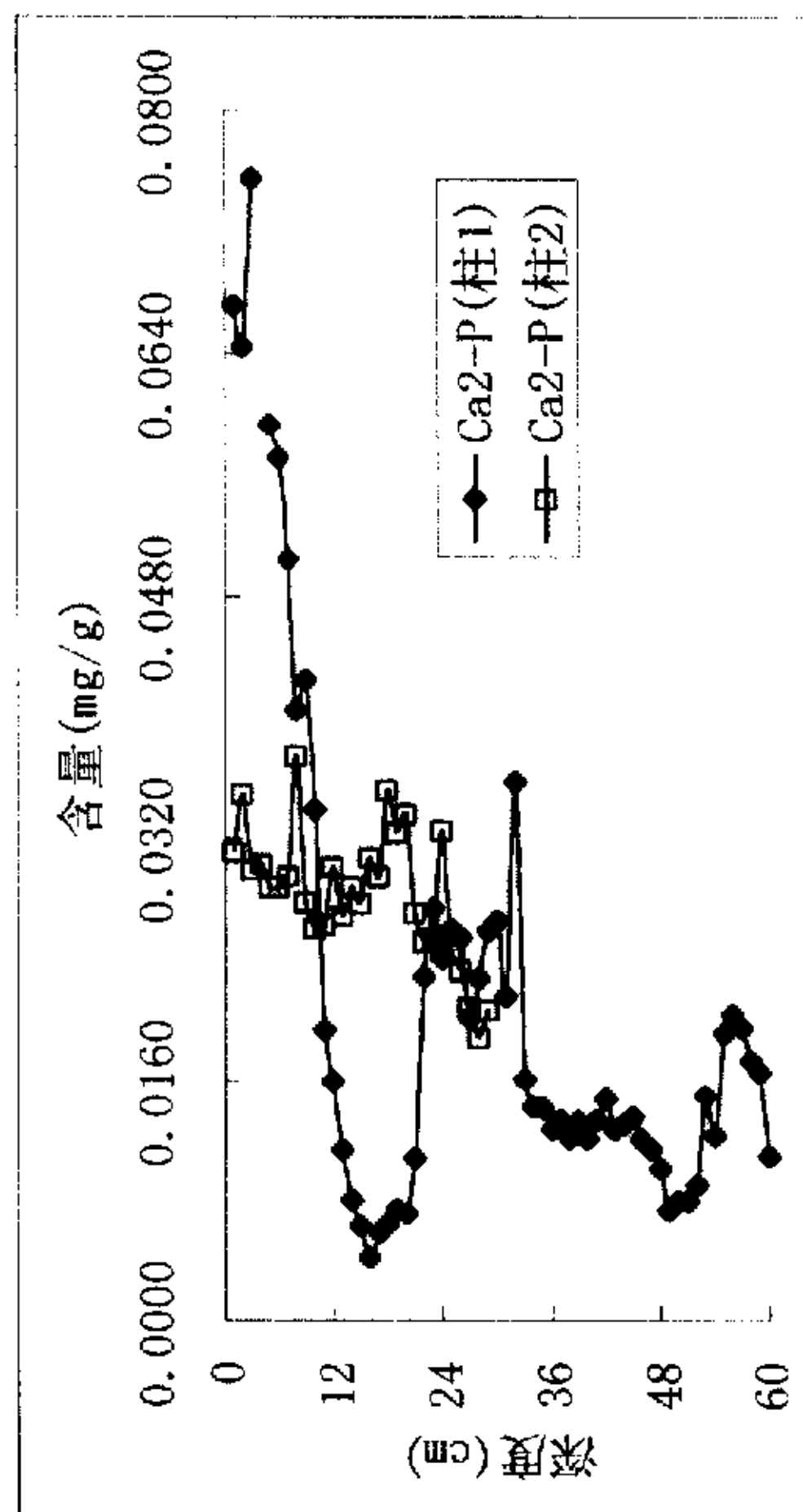


图 4-15 Ca<sub>2</sub>-P 磷含量随深度的变化

Figure4-15 change of Ca<sub>2</sub>-P contents along with depth

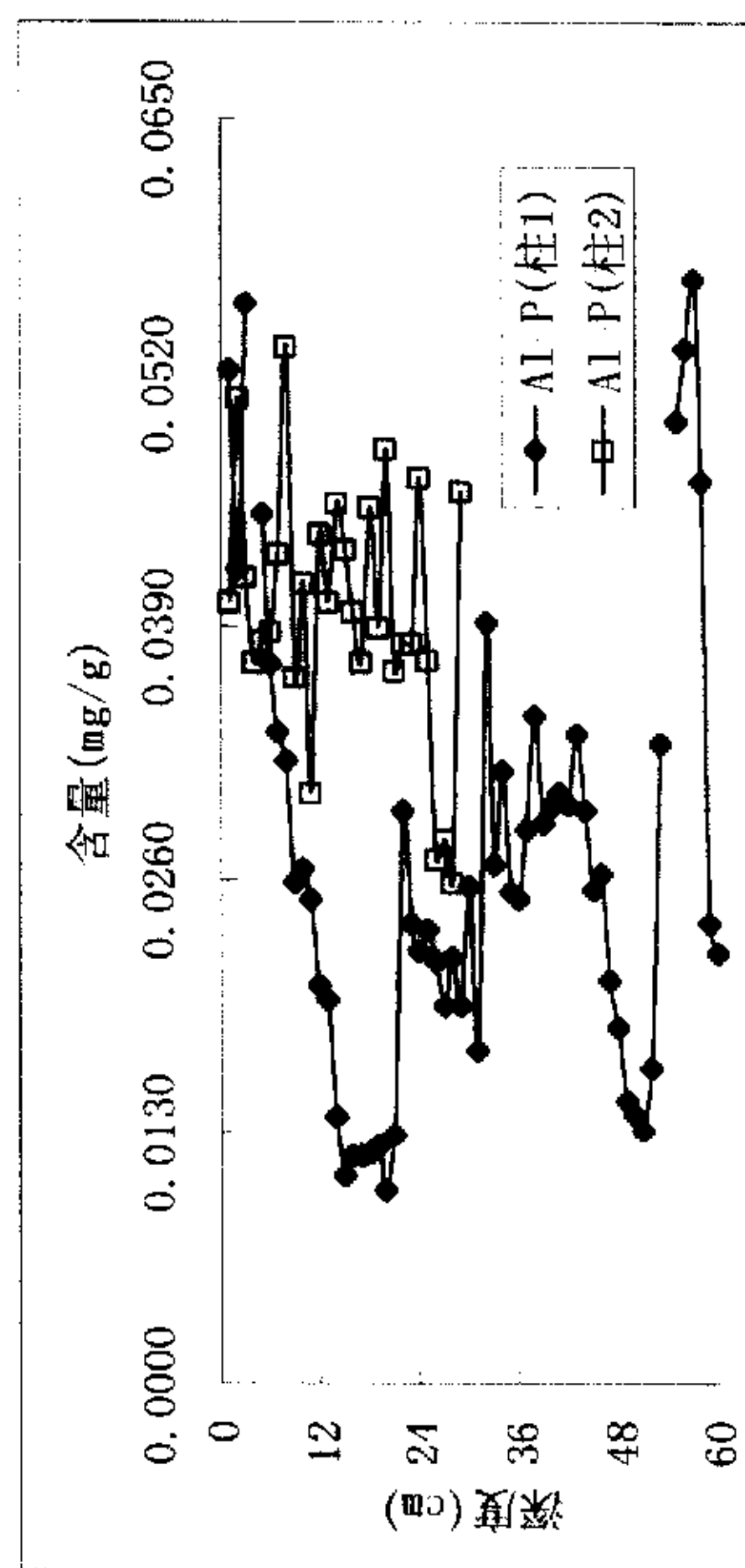


图 4-17 Al-P 磷含量随深度的变化

Figure4-17 change of Al-P contents along with depth

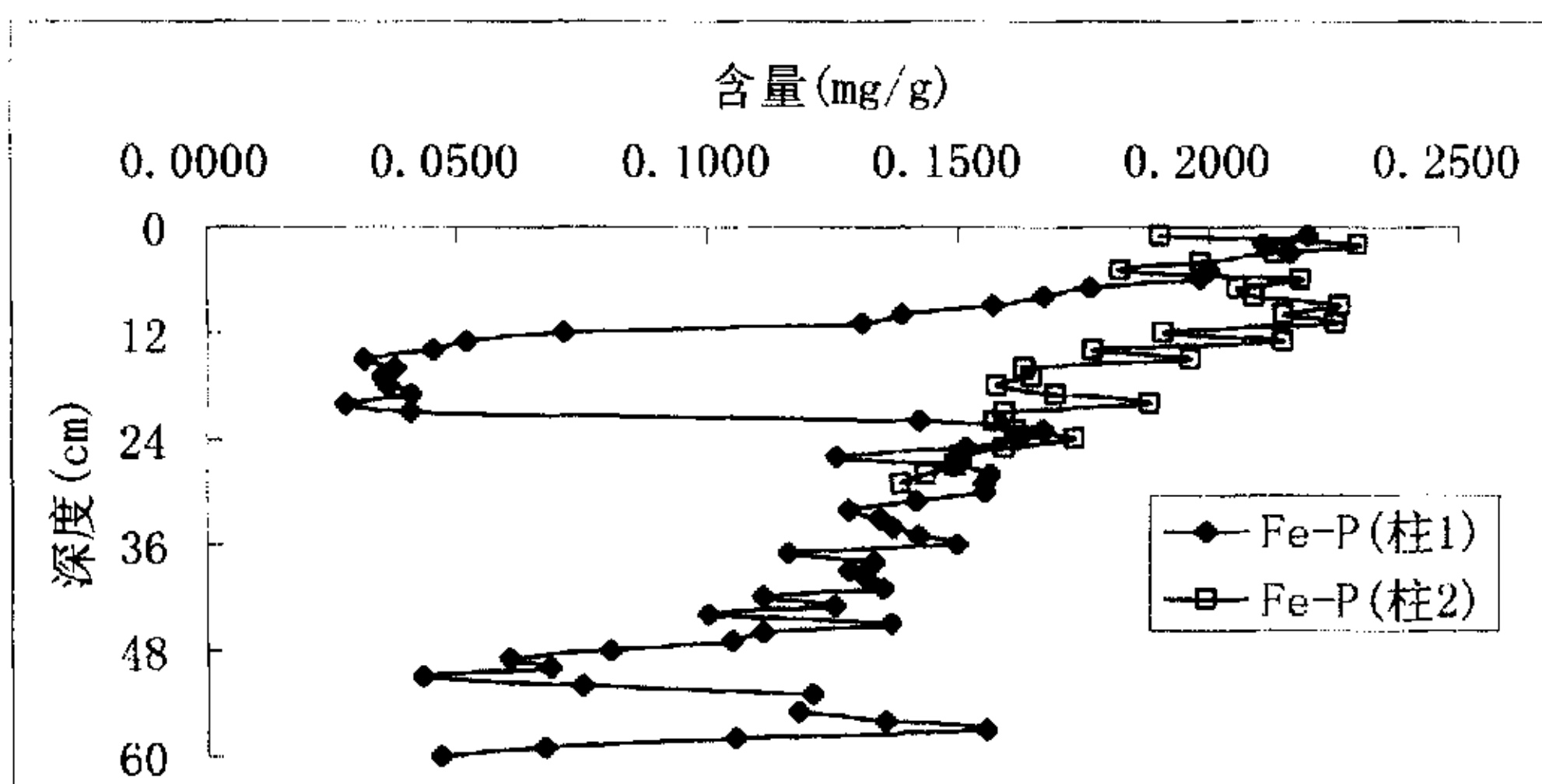


图 4-18 Fe-P 含量随深度的变化

Figure4-18 Change of Fe-P contents along with depth

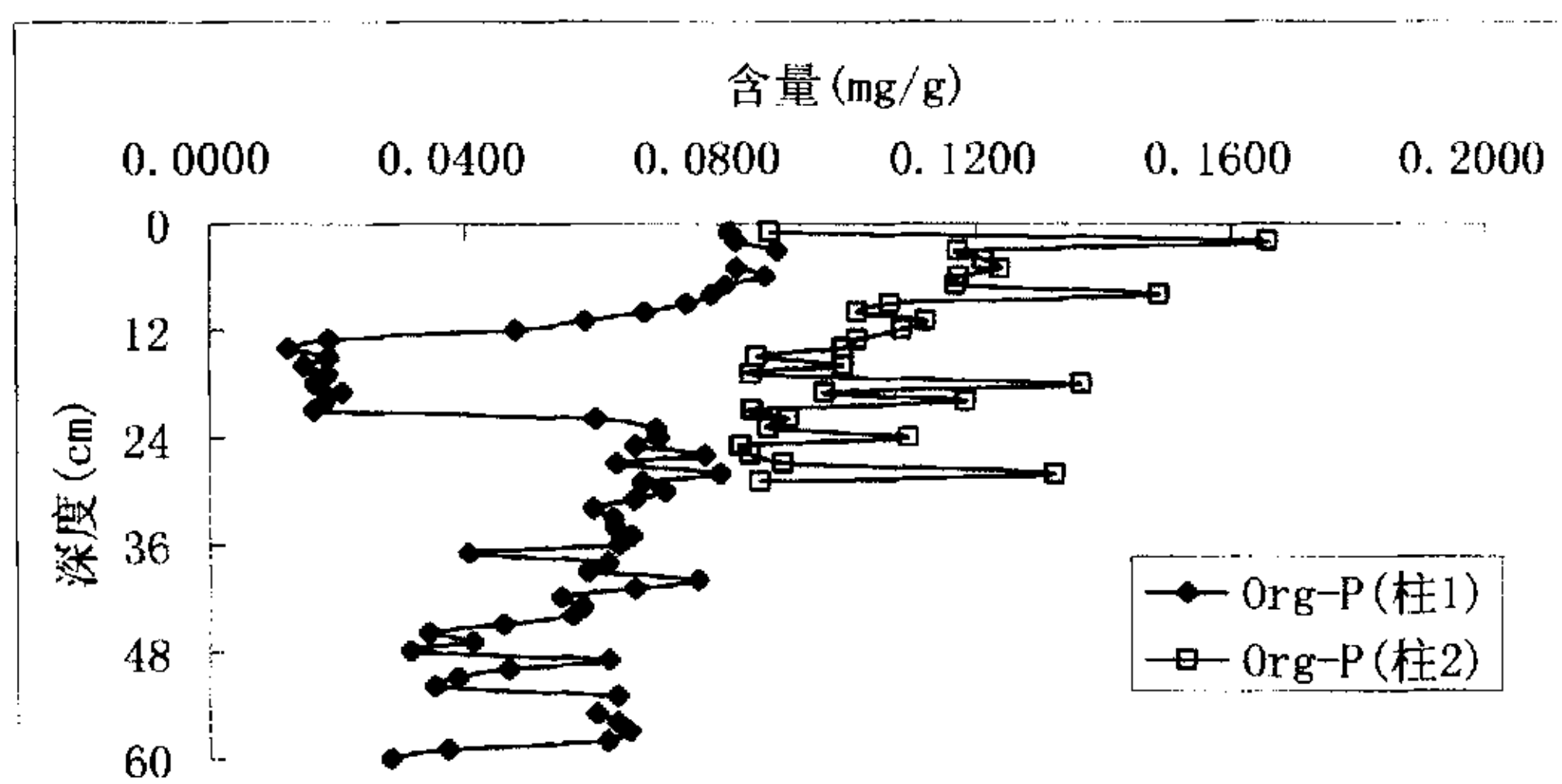


图 4-19 Org-P 含量随深度的变化

Figure4-19 Change of Org-P contents along with depth

G—湿、干沉积物重量比，官厅水库沉积物为 1.77。

官厅水库沉积物表层 11cmTP 含量均值为  $\bar{G}_p$  为 0.8271mg/g。则 11cm 厚度表层沉积物 TP 负荷为：

$$C_p = \bar{G}_p \times W \quad (4-2)$$

式中： $C_p$ —沉积物中 TP 负荷量；

$\bar{G}_p$ —TP 含量均值

W—沉积物干重；

由式 4-1 和式 4-2 可知：官厅水库沉积物中内污染 TP 的负荷量为 1385.7t。每

年永定河和妫水河排入官厅水库的 TP 为 67.1t。

同理可得：官厅水库沉积物中内污染  $\text{Ca}_2\text{-P}$  的负荷量为 67.2t，这部分磷极易溶出。官厅水库中潜在生物有效磷，即  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  的负荷量为 509.8t，部分  $\text{Org-P}$  通过生物降解也是潜在生物有效磷的一部分。

$\text{Ca}_{10}\text{-P}$  的负荷量为 495.3t，虽然其所占量很大，但是因为  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  性质稳定，在自然状态下难以溶解。是非生物有效磷。

## 五、结论与建议

随着北京市经济的发展和人民生活水平的提高,北京市的需水量会进一步增加,水资源短缺势必会制约北京市的进一步发展。这就要求在充分利用当前已有的水资源的情况下,开发新的水源成为当务之急。官厅水库的治理和开发会成为必然。据最新报道:明年官厅水库将恢复对北京市的供水。这就要求对官厅水库的富营养化问题尽快解决。这一切都建立在对官厅水库磷的来源的分析和研究的基础上。

1. 通过对永定河向官厅水库输入磷的历史进行调查发现:TP的输入量虽然在近年来有所降低,但是 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 和 $\text{Fe-P}$ 的输入量并未随TP的降低而减少,对水库富营养化有直接作用的生物有效磷的输入量逐渐增加。而湖泊水库的富营养化与输入的生物有效磷直接相关。因此磷的污染并未减轻,永定河流域内工业和生活污染源排放磷的比重不断增加。官厅水库富营养化趋势会逐渐加重。

2. 2004年7月份-11月份,官厅水库接纳永定河和妫水河输入的DRP, TDP和TP量分别为6.9, 10.3, 67.1 t。接纳水量2.06亿立方米。其中永定河输入的DRP, TDP和TP分别占到47.5%, 58.8%和89.8%。永定河TP的输入量所占比例较大,应该加强对永定河流域排放TP的治理。在永定河入库口设立前置水库,将占TP大部分的PP沉淀后,再排入官厅水库。而且也能够很好的解决官厅水库内的淤积问题。同时,在怀来入库口处修建污水处理厂,将永定河水和怀来污水进行处理。

3. 在对官厅水库富营养化监测的五个月中,对官厅水库富营养化产生影响的点源主要有:延庆,怀来,下花园和宣化。其他城市如张家口,怀安和涿鹿因为距离官厅水库较远和污水处理方式不同,对官厅水库的影响几乎为零。这与前人笼统的将官厅水库流域内大的城市作为官厅水库的污染源不同。其中延庆输入官厅水库的DRP为3.368t, 占总输入量的48.7%。为DRP的主要来源。目前,延庆已建成污水处理厂,采用SBR工艺。该工艺虽然对P有一定的处理效果。但是,需要对处理工艺进行进一步的改进,同时结合化学除磷法,对磷进一步的去除。怀来是第二大点源污染。该城市目前还没有对城市污水很好的处理设施。面源污染对官厅水库TP的输入是最大的。永定河流域内的面源污染大于妫水河流域,永定河

流域的面源污染主要是土壤侵蚀和农业施肥。其土壤类型主要为沙壤土，河道两侧的河漫滩广泛分布农田，在永定河流域植树种林，涵养水源，同时对农田施肥进行科学的管理。对官厅水库的富营养化消减具有重要意义。

4. 目前，官厅水库沉积物在富营养化的过程中，主要起到的是一个“汇”的作用，因此，首先要控制和消减磷的外污染源输入水库中的磷。沉积物的疏浚为辅。但是，沉积物中极易溶解的 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 负荷为67.2t，潜在生物有效磷的含量在509.8t。其量很大，在外污染源得到控制的情况下，必须考虑对沉积物中磷的处置。

5. 张家口、宣化等城市虽然距离官厅水库较远，对官厅水库的影响很小，但是这些城市排放的污水未经处理直接排入河道，磷在河道沉积物蓄积。一旦发生大的洪水灾害。将河道沉积物携带入官厅水库。其对官厅水库的富营养化影响是灾难性的。对这些城市的城市污水也必须进行处理。

6. 官厅水库上游地区大量的拦蓄工程使入库水量急剧减少。使得城市污水相对入库量增加，对污水的稀释能力下降。因此，要彻底解决官厅水库的水质问题，应该对官厅水库的水资源进行综合调配，并且，结合各污染源对官厅水库污染的影响，实行消减计划，逐步实现各污染源的治理，使污染源的污水达标排放。

7. 目前，国家制定的污水的排放标准中磷的标准为1.0mg/L，远远高于富营养化的发生限值0.02mg/L。因此，重新制定污水排放标准和污水处理新技术的开发。对于湖库富营养化的治理具有特殊意义。

## 致 谢

我的论文是在冯流老师和中国地质科学院国家地质实验测试中心首席科学家黄怀曾和陈明研究员的悉心指导下完成的。三位老师扎实的理论基础，严谨的科研态度，缜密的思维和独到精辟的见解，都对我产生了深刻的影响，使我不仅获得了宝贵的知识，更学到了做人的准则，这将使我终生受益。在此，我仅能借一页薄纸向我的三位恩师表示深深的谢意！

在实验的过程中，还得到了国家地质实验测试中心孙青老师和刘晓端研究员等的指导与帮助，在此向他们表示衷心的感谢。

感谢曾经给予我帮助的所有老师、同学和朋友。

我还要感谢我的父母和亲友，是你们给予了我精神上的动力并支持我读完硕士研究生课程。

陈红军

2005-3-14

## 参考文献

- [1] 我国湖泊富营养化的发生机制与控制对策. <http://www.chinaep.net/xiufu/xiufu-004.htm>.
- [2] 罗世田,毛艳丽. 水体富营养化的危害及综合防治对策[J]. 平顶山师专学报. 2003. 18(5):46-48.
- [3] 唐云梯等编. 实用环境保护数据大全[M]. 武汉: 湖北人民出版社. 1993,50-55.
- [4] 孙亚敏, 董曼玲, 汪家权. 内源污染对湖泊富营养化的作用及对策[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版). 2000. 23(2): 210-213.
- [5] 廖文根, 彭静, 铁灵芝.太湖水体的磷负荷分析[J].水利学报.1994. 11:77-81.
- [6] 调查报告显示: 富营养化污染日益严重 全球海洋“死区”不断增多.科技日报. <http://cn.tech.yahoo.com/040402/33/21anl.html>.
- [7] 国家环境保护局科技标准司. 湖泊污染控制技术指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.1-2, 69-70.
- [8] 刘春广,乔光建. 朱庄水库水体富营养化机理分析及治理对策[J]. 南水北调与水利科技.2003. 1(5): 44-48.
- [9] 付永清. 东湖沉积物磷形态、行为及生态学意义[J]. 中国科学院水生生物研究所, 2000, 1-12
- [10] 尚士友, 杜健民, 李旭英等. 草型富营养化湖泊生态恢复工程技术的研究—内蒙古乌梁素海生态恢复工程试验研究[J]. 生态学杂志.2003,22(6): 57-62.
- [11] 王晓月. 人工基质无土栽培萱草对富营养化水的净化研究[J]. 杭州师范学院学报(自然科学版). 2003. 2(6):68-70.
- [12] 陈田耕. 关于磷自沉积物的释放[J]. 环境科学丛刊. 1988. 9(1):36-41.
- [13] Frink C R, Nutrient budget: Rational Analysis of Eutrophication in a Connecticut Lake. *Envir, Sci, Technol*. 1967 1:425-428
- [14] Pomeroy L R, Smith E E, Grant C M, The Exchange of Phosphorus between Estuarine Water and Sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 10(1):167-172.
- [15] 金相灿, 徐南妮, 张雨田等. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.300-326。

- [16] 金相灿等. 中国湖泊环境[M], 第二册.海洋出版社.1995.
- [17] W.斯塔姆, J.J.摩尔根著. 水化学.科学出版社.1987.
- [18] 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[M]. 北京: 中国科学院地球化学研究所. 1999. 51~97.
- [19] 黄清辉, 王东红, 王春霞等. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J]. 中国环境科学. 2003. 26(6):583-586.
- [20] 王雨春, 万国江, 王士禄等. 红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究[J]. 矿物学报, 2000.20(3):273-278
- [21] Fu Y Q, Zhou Y Y, Li J Q. Sequential fractionation of reactive phosphorus in the sediment of a shallow eutrophic lake-Donghu lake, China. *Journal of Environmental Science*, 2000, 12(1):57-62.
- [22] Hieltjes A H M, Lijklema L. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments [J] . *Journal of Environmental Quality*, 1980, 9(3):405-407.
- [23] Golterman H. L. Differential extraction of sediment phosphates with NTA solutions. *Hydrobiologia* 1982 92, 683-687.
- [24] Penn M R , Auer M T , Van Orman E L and Korienek J J. Phosphorus diagenesis in lake sediments: investigations using fractionation techniques. *Mar.Freshwater Res.* 1995 46, 89-99.
- [25] Pettersson K., Bostrom B. and Jacobsen O. Phosphorus in sediments-speciation and analysis. *Hydrobiologia*. 1988. 170, 91-101.
- [26] Psenner R., Bostrom B., Dinka M., Pettersson K., Pucsko R. and Sager M. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih.Ergebn. Limnol.* 1988 30, 98-109.
- [27] 刘素美, 张经. 沉积物中磷的化学提取分析方法[J]. 海洋科学. 2001. 25 (1): 22-25.
- [28] Ruttenberg K C, Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol Oceanogr*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [29] 李悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J]. 海洋环境科学. 1998. 17 (1): 15-20

- [30] Aspila K I, Agemian H, Chan A S Y. A semiautomatic method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 1976, 101:187-197.
- [31] 顾益初, 蒋柏潘. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法[J]. 研究方法. 101-102, 110.
- [32] 江永春, 吴群河. 磷的沉积物-水界面反应. 环境技术. 2003年增刊:16-19.
- [33] 吴丰昌等. 沉积物-水界面的生物地球化学作用. 地球科学进展, 1996, 11(2): 191-196.
- [34] H.L Golterman, Interactions between sediments and freshwater, In proceedings of an international symposium held at Amsterdam, the Netherlands, Dr. W. Junk B. V., Publishers, Center for agricultural publishing and documentation, Wageninge ppl-9(1996)。
- [35] Bengt Bostrom, Jens M. Anderson, Siegfried Fleischer et.al., Exchange of phosphorus across the sediment-water interface, *Hydrobiologia*, 1988. 170:229-244
- [36] 曲久辉. 我国水体复合污染与控制[J]. 科学对社会的影响. 2000(1):36-40.
- [37] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[M]. 北京: 科学出版社. 1983,135-138.
- [38] 蒙飞, 袁秀顺. 天然水中磷的状态分析[J]. 环境化学. 1987,6(3).
- [39] 王雨春,万国江,黄荣贵等. 湖泊现代化沉积物中磷的地球化学作用及环境效应[J]. 重庆环境科学. 2000 22(4):39-41.
- [40] 白晓慧, 杨万东, 陈华林等. 城市内河沉积物对水体污染修复的影响研究[J]. 环境科学学报. 2002. 22(5):563-565.
- [41] 隋少峰. 武汉东湖底泥释磷特点[J]. 环境科学. 2001. 22(1):102-106.
- [42] 吴根福. 杭州西湖底泥释磷的初步研究[J]. 中国环境科学. 1998. 18(2):107-110.
- [43] Goldshmid T, Rubin A J. Aqueous chemistry and aluminum phosphate. In: R ubin A Jed. Chemistry of wastewater technology. Michigan: *Ann Arbor Sci Publ Inc*, 1978:59.
- [44] 余恒, 王红磊. 黄河河口磷酸盐的缓冲作用探讨[J]. 四川环境. 1999. 18(3):40-43.
- [45] V. Istvanovics et al., *Wat. Res.*, 1989,23(11):1357-1366.
- [46] Philip N. Froelich, Kinetic control of dissolved phosphates natural rivers and

- estuaries prime on the phosphate buffer mechanism *Limnol. Oceanogr.*, 1988,33:649-668.
- [47] 段伟, 李晓娟. 官厅水库防洪供水地理信息系统. 北京市水文总站专版. 北京水利. 1995. 5:39-42.
- [48] 郝芳华, 孙峰, 张建永. 官厅水库流域非点源污染研究进展. 地学前缘. 2002. 9(2):385-386.
- [49] 王金林. 官厅水库的历程. 北京水利. 1996 3:17-19.
- [50] <http://www.zhb.gov.cn/eic/652460108411830272/20021127/1036150.shtml>
- [51] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M] (第二版). 北京:中国环境科学出版社.1990.224-225.
- [52] 国家环境保护总局. 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京:中国环境科学出版社. 1990.246-248
- [53] 田升平, 东野脉兴, 周建民, 等. 滇池湖泊磷负荷及其对水环境的影响[J]. 化工矿产地质. 2002, 1 (24):11-16.
- [54] 郑丽波, 周怀阳, 叶瑛. 东海特定海区柱状沉积物中磷的存在形态及其环境指示意义[J]. 上海环境科学. 2003, 6 (22):414-417.
- [55] 王庭健, 苏睿, 金相灿, 等. 城市富营养湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. 环境科学研究. 1994, 4 (7):12-19.
- [56] Andrew N. S., William J. G., G. Folmar, Sources of phosphorus exported from anagricultural watershed in Pennsylvania *Agricultural Water Management* . 1999 41 :77-89.
- [57] Markku Y. H., Helina H., Petri E.. Assessment of soluble phosphorus load in surface runoff by soil analyses. *Agriculture Ecosystems and Environment* 1995. 56. 53-62.
- [58] 徐轶群, 熊慧欣, 赵秀兰. 底泥磷的吸附与释放研究进展[J]. 重庆环境科学. 2003. 25(11):147-149.
- [59] Herman,G, Nishri,A., Berman,T.. Along-term prediction model for total phosphorus concentrations in lak eKineret[J]. *WaterRes.*1989,23(1),61-66.
- [60] SlompC.P MalschaertJFP &VanRaaphorstW.. The role of adsorption in sediment water exchanger of phosphate in North sea continental margin sediments[J].

- Limmol.Oceanogr.*1998,43:832-846.3.
- [61] SmoldersAJP&RoelofsJGM.. Sulphate-mediated iron imitiation and eutrophication in aquatic ecosystems[J].*Aqual.Bot*,1993,46:247-253.4
- [62] TorrentJ.SchwertmannU&BarronV.. Phosphate sorption by natural hematites. European[J]. *J Soil Sci.*1994,45:45-51.5
- [63] DarkeA.&MarkR. Walbridge. Al and Fe biogeochemistry in a flood plain forest: Implications for Pretention[J]. *Biogeochemistry*, 2000,51:1-32.6
- [64] Velbel M A. Geo-chemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern BlueRidge[J]. *Am.J.Sci.*1985,285:904-930.7
- [65] astelan-Macan, M & Petrovic,M.. The role of fulvic acids in pho sphorus sorption and release from mineral particles[J].*Wat.Sci.Tech.*,1996,Vol.34. 7~8,PP.259~265.
- [66] Gerke J & HermannR.. Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide[J]. *Z. Pflanzenernahr Bodenk.* 1992,155:233-236.
- [67] 王庭健, 苏睿, 金相灿等. 城市富营养化湖泊沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. 环境科学研究. 1994. 7(4):12-20.
- [68] LiikanenA.N.U.. Effects of temperature and oxygen availability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of aeutrophic mid-boreal lake[J]. *Biogeochemistry*, 2002. 59:269-286.
- [69] De Montigny C. & PrairieY.. The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment[J]. *Hydrobiology*. 1993,253,141-150.
- [70] Qiu,S. &Mc,A., Comb,J., Effects of oxygen concentration on phosphorus release from reflooded, air-dried wetland sediments[J]. *Aust,J.mar.Freshwat.Res.*1994.
- [71] Fabre,A.C., Inorganic phosphate in exposed sediments of the River Garonne. [J] *Hydrobiologica*, 1992,228,37-42.
- [72] 林荣根, 吴景阳. 黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J]. 海洋学报. 1994. 16(4):82-89.
- [73] 由文辉. 沉积物中磷负荷及其释放对水质的影响[J]. 上海环境科学. 1997. 16(12):23-25.

- [74] 尹大强, 覃秋荣, 闫航. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. 湖泊科学. 1994.6(3):240-244.
- [75] 陈淑珠, 钱红, 张经. 沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J]. 青岛海洋大学学报. 1997. 27(3):413-418.
- [76] 王晓蓉, 华兆哲, 徐菱等. 环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响[J]. 环境化学. 1996. 15(1):15-19.
- [77] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英 编. 环境监测(修订版). 高等教育出版社.1995.24-26.

## 硕士期间发表的论文

1. 陈红军, 黄怀曾, 冯流, 陈明. 永定河沉积物中磷的存在形态及其指示意义[J]. 岩矿测试. 已接受