

蓟运河汉沽河段中黄磷的分布与磷的形态研究

陈叙龙 庄源益 袁有才 张毓琪 徐之敏* 叶全方**

(南开大学环境科学系)

摘 要

本文介绍了蓟运河汉沽河段水和底泥中黄磷的含量和分布、磷的存在形态以及各形态之间的比例。该河段黄磷污染的范围很窄，河水中黄磷含量不超过 $2 \mu\text{g/l}$ ，底泥中黄磷含量最高达 117mg/kg 干土；污染河段中黄磷埋藏总量约为0.3吨。河水中总磷含量比一般水体高出9—34倍，正磷酸盐浓度比一般水体高百倍以上。底泥中总磷、水溶态总磷、水溶态正磷酸盐等均比一般底泥中的含量高，尤其是水溶态总磷比一般底泥高10倍。

由于含磷工业废水、废渣的排入，蓟运河汉沽河段受黄磷等污染。黄磷对水生无脊椎动物和鱼类都是剧毒物质，并能经食物链使鱼类致死^[1]，破坏生物资源和生态平衡。黄磷氧化后形成磷酸盐，磷泥中的磷在河水中也会溶出磷酸盐，这些都会使河段中磷的平衡失调，增加了河水和底泥中的含磷量。磷在水和底泥中的迁移转化、环境效应和生物效应，不仅取决于它的总量，而且也受磷的形态的制约。

为了了解该河段磷污染及死鱼原因，我们研究了该河段黄磷含量和分布、磷的存在形态等。结果表明，该河段黄磷污染的范围很窄，河水中黄磷含量不超过 $2 \mu\text{g/l}$ ，底泥中黄磷含量最高达 117mg/kg 干土；河水和底泥中总磷、磷酸盐及它们的比例均不同于一般水体。

过 程 和 方 法

1. 采样点设置

由于河道水流滞缓不畅，属水库型河道，排入水中的黄磷、磷泥等多数沉积于排污口小范围底泥中。我们根据污染源分布、污染物排放情况、河流特点及过去的监测结果，将采样点确定在排污口附近，见图1。另外，为了比较起见，还采集了

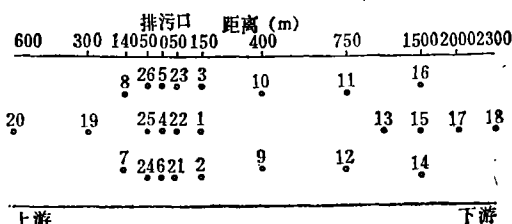


图1 采样站位平面图

* 毕业生，现在轻工业部环保所，** 毕业生，现在第三军医大学

远离排污口的上游站位（大田）和未受磷污染的海河水及轻度污染的新开湖水和底泥的试样。

2. 采样和分析

水样用采水器采集，底泥用钻管采泥器采集，采集后用原站位河水封存。水和泥中黄磷用苯萃取。水中的溶解态和悬浮态磷用 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤分离。泥中的水溶态磷用蒸馏水提取，弱结合态磷酸盐用 0.5M NaHCO_3 溶液提取，提取后的残渣经消化后测出的总磷称为复合态磷。

黄磷用气相色谱法测定^[2]，正磷酸盐用直接钼蓝比色法测定，总磷用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化后钼蓝比色测定^[3]。

结 果 与 讨 论

1. 水中黄磷的含量分布

如图2所示，在该河段内，黄磷含量由未检出到 $1.02\mu\text{g/l}$ ，分布在以排污口为中心，向上游延伸600m，向下游延伸2000m河段内。黄磷含量高峰值在排污口下游150m处。黄磷含量超过 $0.5\mu\text{g/l}$ 的河段长约1000m。

由于水中溶解的黄磷易受溶解氧氧化，时间稍长即变成磷酸盐。吸附在悬浮物上的黄磷氧化作用就比较慢些。当底泥再悬浮时，黄磷也随之进入水中。在磷的形态分析中可知悬浮物上富集了大部分黄磷，因此，底泥再悬浮带入水中的黄磷和由排污口排入而未沉积的黄磷是水中黄磷的主要来源。由于氧化作用，黄磷的迁移距离不长，但水溶态磷酸盐却能被水输送到较远的水体中去。

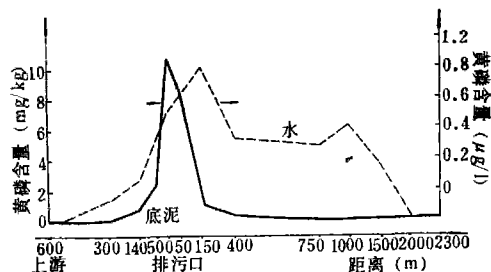


图2 蓟运河汉沽河段黄磷水平分布

长， 2mg/kg 干土以上的河段仅100m长， 10mg/kg 干土以上的河段仅长50m左右。可见，黄磷对该河段表层底泥的污染仅在排污口附近的极小范围内，而且沿上下游两个方向逐渐递减。

2.2. 底泥中黄磷的垂直分布

由于在这段河道中存在有城市污水的排水口、城市地表径流的排水沟和工厂排水口，这就使该河段底泥的演化过程变得复杂，从而也就影响底泥中黄磷的垂直分布。在排污口附近黄磷的埋藏深度达150cm，其中黄磷含量最高的层次出现在30—60cm范围内，见图3。其余各站位黄磷埋藏深度不等，但都随离排污口距离的增加而减少，黄磷含量也随深度增加而减少，见图4和5。

2. 底泥中黄磷的含量分布

2.1. 底泥中黄磷的水平分布

如图2所示，底泥中黄磷含量由未检出到 14.8mg/kg 干土。其高峰值同样出现在排污口。黄磷在底泥中的水平分布比河水中的范围更小，检出范围仅在排污口上游140m到下游1000m之间河段内。黄磷含量在 0.5mg/kg 干土以上的河段仅300m

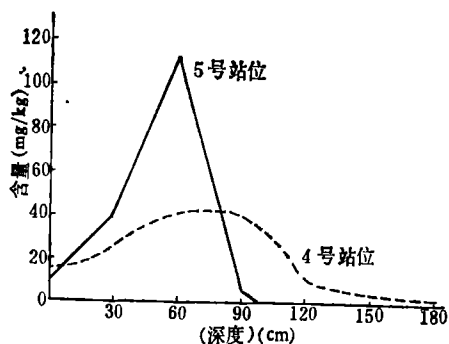


图 3 底泥中黄磷的垂直分布

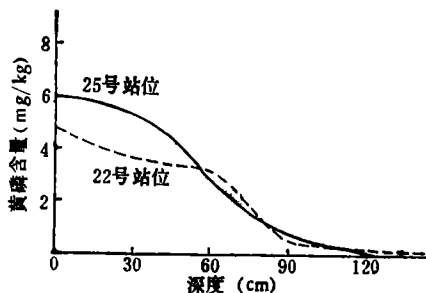


图 4 底泥中黄磷的垂直分布

向该河段排入黄磷已有多年历史, 虽然现在已不经常排入。过去河床较低, 排入的黄磷沉积在底部, 随着悬浮物的沉积, 排入的黄磷也夹杂在其中; 随着时间增加, 黄磷的埋藏深度也增加。当不再向该河段大量排入黄磷后, 原来埋藏于底泥中的黄磷就会形成如图所示的分布。排污口附近的底泥由于受排污河水流冲击, 表层底泥易再悬浮进入水体, 而代之以黄磷量少的沉积物。这种更替作用不断进行的结果是排污口表层底泥中黄磷含量小于30—60cm层次者。存在于30—60cm深度内的黄磷则由于不易扩散和再悬浮, 因而不易返回河水中去; 而且河水中的溶解氧也不易进入该层内, 故该层处于近乎无氧状态, 黄磷在其中不易被氧化。上述综合因素的影响使得表层黄磷含量小于30—60cm层次的黄磷含量。

2.3. 底泥中黄磷的空间分布

将26个水平分布和19个垂直分布黄磷含量绘制成图5。从图5中可看到底泥中黄磷

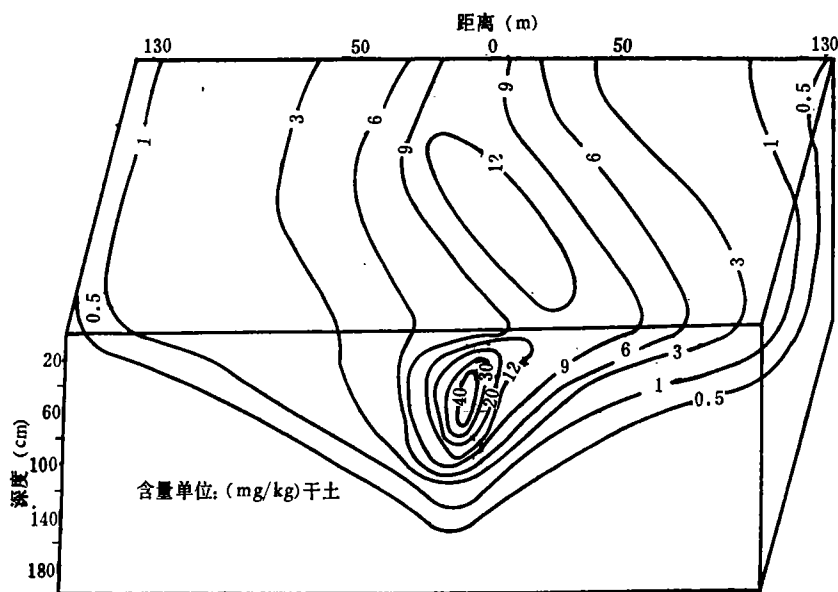


图 5 底泥中黄磷的空间分布示意图

含量以排污口为中心,向上下游两个方向逐渐递减。向深处方向总的趋势也是递减,但在排污口河道中央50—80cm深处有一个高含量区。这样的分布形式是与下游水库式河道有关。用下列公式:

$$W = \sum_{i=1}^n \bar{C}_i V_i d_i$$

式中, W 为黄磷在某河段河道底泥中的总量, $\bar{C}_i$ 为两条等值线间黄磷的平均含量, V_i 为两条等值线间底泥的体积, d_i 为两条等值线间底的容重。据此计算出1640m长、120m宽、1.5m深的河道中黄磷的埋藏总量为0.3吨。

3. 磷的存在形态

3.1. 河水中磷的存在形态

排污口水中磷的物理和化学形态示于表1。可见,正磷酸盐占总磷的85.5%,溶解态正磷酸盐占溶解态总磷的91.7%,悬浮态正磷酸盐占悬浮态总磷的49%。因此,正磷酸盐在水中的含量是主要的。总黄磷虽只占总酸的0.05%,溶解态黄磷占溶解磷的0.02%,悬浮态黄磷占磷浮态总磷的0.27%,但悬浮态黄磷却占总黄磷的71%,可见它主要附聚在悬浮物上,这对吞食悬浮物的水生动物的危险性更大。

表1 排污口水中磷的形态

形 态	状 态		
	总 体 含	溶 解 态 量 (ppm)	悬 浮 态 量 (ppm)
总 磷	3.51	3.00	0.51
正磷酸盐	3.00	2.75	0.25
黄 磷	0.6×10^{-3}	0.6×10^{-3}	1.5×10^{-3}
其 他	0.51	0.25	0.26

为了比较起见,将该河段和海河、新开湖水的测定结果列于表2。其中公路桥站位于排污口下游2000m处。表中数据表明该河段水中总磷含量比海河水及新开湖水的高出9—34倍,比国外污染水体还高。Morgan介绍美国河流总磷含量为0.01—1.0mg/l,未受污染的湖水总磷含量为0.01—0.04mg/l。加拿大九个湖水总磷含量为0.005—0.113mg/l;而受民用废水或农业排污水污染的湖水中则其值高达2 mg/l^[4]。

表2 不同水中磷的化学形态

含量 (ppm)	水 样		海 河 水	
	排 污 口	公 路 桥	海 河 水	新 开 湖 水
总 磷	3.51	2.54	0.10	0.25
正磷酸盐	3.00	1.88	0.01	0.02
黄 磷	2.1×10^{-3}	未检出	未检出	未检出
其 他	0.51	0.66	0.09	0.24
正磷酸盐比例 (%)	85.5	74.4	10	8.0

同海河水,新开湖水及国外天然水比较,可见该河段受磷污染严重。在1979年枯水期可见到以水花微囊藻(*Microcystis flos-aquae*)为主体的水花。

该河段正磷酸盐浓度远比海河水和新开湖水高,且其占总磷的百分比也比后两者高10—13倍。Lean在研究一个湖的生态系统中磷的动力学时提到该湖的溶解活性磷(SRP)为总磷的6—20%,而且其浓度也小于 $10\mu\text{g/l}^{[5]}$ 。汉沽河段受磷污染后正磷酸盐浓度及其在总磷中所占的比例都高得多。

3.2.底泥中磷的存在形态

河段及参考站位的底泥中磷的形态示于表3中。可见,底泥中复合态总磷是主要的,占总磷的87—89.2%,其次是水溶态正磷酸盐,占总磷的6.6—7.4%,再次是弱结合态正磷酸盐,它占总磷的4.2—6.0%,最少的是黄磷,从未检出到占总磷的0.12%。

表3 污染河段及参考站位底泥中磷的形态

含量 (mg/kg 干土)	形态	排 污 口		公 路 桥	大 田	海 河
		表 泥	1 米深泥	表 泥	表 泥	表 泥
总 磷		772.7	528.2	572.2	549.0	546.8
黄 磷		0.9	未检出	未检出	未检出	未检出
水 溶 态 总 磷		82.3	61.9	—	20.8	6.6
水溶态正磷酸盐		50.0	34.0	42.2	9.9	5.6
弱结合态正磷酸盐		44.0	22.2	29.6	58.8	10.5
复 合 态 总 磷		644.2	441.2	494.0	357.8	395.0

而作为参考站位的海海底泥的总磷及其他各形态的磷含量均比污染泥低得多,尤其是水溶态总磷不到污染泥的十分之一。水溶态总磷和正磷酸盐都易随水迁移,它们都易给下游河段和海水的富营养化提供一个因素。

参 考 文 献

- [1] Fletcher G L, 1973. The Acute Toxicity of a Yellow Phosphorus Contaminated Diet to Brook Trout, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 10 (2): 123—128
- [2] 庄源益等, 1985. 水环境试样中黄磷的气相色谱法测定. 环境化学, 4 (1), 67—69
- [3] 美国公共卫生协会等编, 张曾惠等译, 1978. 水和废水标准检验法, 第13版. 中国建筑工业出版社, 367—379
- [4] Stumm W, Morgan J J, 1970. *Aquatic Chemistry*, New York, Wiley-Interscience, 514—525
- [5] Lean D R S et al., 1976. A Study of Phosphorus Kinetics in a Lake Ecosystem, In, *Environmental Biogeochemistry*, Vol. I, Edited by Nriagu J. O., Michigan, Ann Arbor, 283—294

1985年4月25日收到。