

·特约来稿·

DOI:10.3969/j. issn. 1674-6732. 2020. 02. 001

# 前处理方法对水体总磷测定值的影响研究

陈孟高山,王鸣轩,杨柳燕\*

(南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室 江苏 南京 210023)

**摘要:**研究了水样静置30 min和全部混合立即测定2种前处理方法对江苏省环太湖15条主要出入湖河流总磷测定值的影响,结果表明,采样后静置30 min测定的总磷浓度较低,仅为全部混匀立即测定总磷浓度的46%~80%;水体中漂浮水华蓝藻数量是影响2种前处理方法总磷测定结果差异性的重要因素,去除漂浮水华蓝藻较多的7条入湖河流监测数据后,静置30 min测定的总磷浓度为全部混匀立即测定总磷浓度的71%~80%。提出,基于不同的测定目的,应有针对性地选择总磷前处理方法,在水环境质量状况评估时,可参照国家标准或最新技术规定的前处理方法执行,以保证总磷浓度的可比性;在进行总磷入湖通量研究时,建议采用全部混合立即测定的前处理方法,以反映水体中实际总磷浓度;在不同水体总磷浓度比较时,建议采用相同的前处理方法进行总磷浓度测定。

**关键词:**地表水;总磷;颗粒态磷;前处理;漂浮生物

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2020)02-0001-05

## Effect of Pretreatment Method on Total Phosphorus Measured Value in Water

CHEN Meng-gao-shan, WANG Ming-xuan, YANG Liu-yan\*

(School of the Environment, Nanjing University, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

**Abstract:** The effects of two pretreatment methods, 30 minutes standing and all mixing, on measured value of total phosphorus in 15 major rivers in and out of Lake Taihu in Jiangsu Province were studied. The results showed that the total phosphorus concentration measured after standing for 30 minutes was lower, which only accounted for 46% to 80% of the total phosphorus concentration measured immediately after mixing. The number of floating cyanobacteria in the water body is an important factor affecting the difference in the measured value of total phosphorus by the two pretreatment methods. After removing the monitoring data of 7 rivers with more floating cyanobacteria, the total phosphorus concentration measured after standing for 30 minutes accounted for 71% to 80% of the total phosphorus concentration measured after mixing. It is proposed that, based on different measurement purposes, an appropriate pretreatment method for total phosphorus should be selected. When assessing the quality of the water environment, the pretreatment methods prescribed by national standards or the latest technology can be used to ensure the comparability of total phosphorus concentrations. When conducting total phosphorus inflow studies into lakes, it is recommended to use a pretreatment method that sample is measured immediately after mixing to reflect the actual total phosphorus concentration in the water. When comparing the total phosphorus concentration in different water bodies, it is recommended to use the same pretreatment method to measure the total phosphorus concentration.

**Key words:** Surface water; Total phosphorus; Particle phosphorus; Pretreatment; Floating plankton

## 0 引言

在天然水体中,磷元素以多种形态存在。按照物理形态,可分为颗粒态磷、胶体态磷和溶解态磷;

按照化学组成,可分为有机磷和无机磷;按照生物可利用性,可分为可用性磷和非可用性磷。溶解态磷较易被生物利用,颗粒态磷不能被生物直接吸收

收稿日期:2020-02-12;修订日期:2020-03-11

基金项目:江苏省环保科研课题基金资助项目(2018009);国家自然科学基金资助项目(41871082)

作者简介:陈孟高山(1995—),男,硕士研究生,研究方向为环境微生物学。

\* 通讯作者:杨柳燕 E-mail:yangly@nju.edu.cn

利用<sup>[1]</sup>。颗粒态磷经过一定的物理化学、生物反应后可转化为溶解态磷,因此,也被认为是生物潜在磷源<sup>[2-3]</sup>。水体总磷是指颗粒态磷、胶体态磷和溶解态磷的总和,在广义上总磷代表水样中一切形态的磷。

不同水体中磷元素丰度存在差异。云南省抚仙湖水体清澈且浮游植物少,其水体总磷平均质量浓度  $< 0.01 \text{ mg/L}$ <sup>[4]</sup>。黄河水体中磷主要以颗粒态形式存在,不同河段的颗粒物含量不同导致总磷浓度存在差异。长江中下游绝大多数湖泊处于富营养状态,其水体总磷浓度受浮游生物的生物量影响较大,如大通湖、武山湖、滆湖和巢湖的春夏季水体总磷浓度平均值有时超过了  $0.2 \text{ mg/L}$ <sup>[5]</sup>。以上水体的总磷浓度及其组成均存在明显差异。

水体中颗粒物主要包括易沉降的泥沙和难沉降的颗粒物,而水体中颗粒物含量会受到雨水、风浪和航行等作用的影响<sup>[6-7]</sup>。王晓青等<sup>[8]</sup>对水体中总磷浓度与泥沙含量进行了相关性分析,发现泥沙中总磷为水体中总磷的主要贡献者,地表水中泥沙含量的高低直接影响总磷含量的高低。李晓等<sup>[9]</sup>研究了地表水样品自然沉降时间对总磷测定结果的影响,结果表明悬浮颗粒物与水体总磷浓度存在相关性。娄保锋等<sup>[10]</sup>研究发现悬浮颗粒物浓度是澄清样与浑样、清样与浑样、清样与澄清样之间总磷浓度差异的主要影响因子,并用非线性回归方法得出了水样不同处理方式下总磷浓度之间的经验关系式。对于富营养化湖库,浮游生物的数量也是总磷浓度的主要影响因子,相比水体中颗粒物对总磷浓度的影响,浮游生物对水体总磷浓度的影响更为复杂,总磷浓度的测定值会受到取样方式的影响,如非漂浮的浮游植物体的磷能直接被测定而计入总磷浓度中,而湖泊水库等水体形成蓝藻水华时,其漂浮的水华藻中的磷通常不会被计入总磷浓度中。

由于水体中颗粒物和浮游生物的含量对总磷浓度测定具有明显的影响,因此前处理方法变得十分重要,而不同标准的总磷浓度测定方法对前处理流程有着不同的规定。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)要求,水样采集后自然沉降 30 min,然后取上层非沉降水样,按规定方法进行分析<sup>[11]</sup>。这里的规定方法指的是《水质 总磷的测定 铬酸铵分光光度法》(GB 11893—89),该方法对水样的制备要求为取样时应仔细摇匀,得到悬浮

物均匀的具有代表性的试样<sup>[12]</sup>。按照上述前处理方法测得的地表水总磷包含溶解态磷、胶体态磷与难沉降颗粒态磷,剔除了易沉降颗粒态磷。在进行太湖和滇池总磷基准与控制标准制定探讨过程中,湖泊总磷浓度就是采用自然沉降 30 min 后测定的数据<sup>[13]</sup>。《水和废水监测分析方法》(第 4 版)<sup>[14]</sup>中对水样采集进行了规定,要求注意不能混入漂浮于水面上的物质;如果水样中含沉降性固体(如泥沙等),则应分离除去,分离方法为:将所采水样摇匀后倒入筒形玻璃容器(如 1~2 L 量筒),静置 30 min,将已经不含沉降性固体但含有悬浮性固体的水样移入盛样容器并加入保存剂。以上规定主要剔除外来的漂浮物、漂浮的浮游生物与易沉降性固体对总磷浓度测定的影响,测得的总磷主要包括溶解态磷、胶体态磷、悬浮藻类中磷和难沉降颗粒态磷。在大型水生植物连续发酵液中总磷浓度的测定就是采用该前处理方法,除去了沉降性生物残渣中磷<sup>[15]</sup>。

为了推动全国地表水监测技术体系建设,2019 年 12 月中国环境监测总站制定了《地表水总磷现场前处理技术规定(试行)》(总站水字〔2019〕603 号),规范了地表水总磷监测现场前处理技术要求,其中考虑到水体浊度的差异,可以选用不同的前处理方式(自然沉降和离心),并提出了相关的操作要求,严格规定了一般水体和感潮河段的原水前处理方法,并详细规定:“遇到藻类聚集,应过  $63 \mu\text{m}$  的过滤筛(网)后再按要求执行”。采用自然沉降和离心的前处理方式是配套国家地表水质量监测最新提出的规范操作要求,对于提高地表水总磷测定数据的质量和可比性具有重要意义。在美国《水和废水监测标准方法》(第 20 版)<sup>[16]</sup>中,并未对水质总磷浓度测量的取样方式进行详细的描述。而在《湖泊生态系统观测方法》中规定测量水体中所有的溶解态磷和颗粒态磷<sup>[17]</sup>,包括浮游生物和颗粒物中磷,其总磷浓度受漂浮藻类生物量与泥沙含量的影响较大。

从以上水体总磷浓度测定的前处理方法比较可以发现,不同标准体系中水体中总磷浓度测量的前处理方法不同,前处理方法与测定的目的有关,水体中总磷所包括磷的形态种类并非是一个固定的概念。因此,为了能够满足水样总磷测定的目的,应该选用相应的前处理方法。现采用静置 30 min 和全部混合立即测定 2 种前处理方式测定

江苏省环太湖 15 条主要入湖河流中的总磷, 拟探究 2 种前处理方法对太湖主要出入湖河道总磷测定值的实际影响幅度与因素。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

仪器: UV - 1800 分光光度计(日本岛津公司); 试剂: 10% 抗坏血酸溶液、稀硫酸、钼酸盐溶液和磷酸盐标准溶液(均为分析纯, 上海沪试实验室器材股份有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品采集与保存

于 2019 年 7—12 月, 按每月采样 1 次, 对江苏省环太湖 15 条主要入湖河流共采集水样 180 个(依据河宽 < 50 m, 水深 < 5 m, 只在每条河流中泓线水面下 0.5 m 处采集水样), 注意不混入漂浮于水面上的物质。除前处理方式外, 水样的采集方法、样品容器、采集量及保存均严格按照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)执行。

#### 1.2.2 样品前处理

将同一时间和位点采集的水样分别采取静置 30 min 和全混 2 种方式进行前处理。(1) 静置 30 min 前处理方式: 将所采水样, 摆匀后倒入 1 L 量筒中, 静置 30 min, 将已经不含沉降性固体但含有悬浮性固体的水样移入盛样容器并加入保存剂。(2) 全混前处理方式: 将所采水样, 摆匀后倒入盛样容器并加入保存剂。

#### 1.2.3 样品总磷测定

样品测定前摇匀后取样, 采用《GB 11893—89》标准方法测定总磷浓度。由于水样中均有一定的浊度和色度, 因此配制 1 个空白测样(消解后用水稀释至标线), 并向测样中加入 3 mL 浊度 - 色度补偿液(硫酸 - 抗坏血酸溶液, V/V = 2:1), 然后从测样的吸光度中扣除空白测样的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同前处理方法测定总磷结果比较

15 条入湖河流 7—12 月相同断面采用静置 30 min 和全混立即测定的总磷浓度见表 1。全混前处理后测定的总磷浓度要远高于静置 30 min 后测定的总磷浓度, 静置后测定的总磷浓度仅为全混前处理方法测定总磷浓度的 46% ~ 80% (平均值 66%)。这表明静置后测定的总磷浓度要比全混

前处理后测得的总磷浓度低 20% ~ 54% (平均值 34%), 静置后测得的部分磷主要是难沉降颗粒磷、胶体磷和溶解态磷。以上结果与娄保锋等<sup>[10]</sup>得到的澄清水中总磷浓度占实际总磷的比值变化比较剧烈的结论一致, 但是, 太湖入湖河道不仅需考虑悬浮物, 而且需考虑水华藻类漂浮物, 在去除了漂浮水华蓝藻较多的 7 条河流(望虞河、大溪港、梁溪河、直湖港、武进港、乌溪港和大港河)点位数据后, 静置后测得的总磷浓度为全混前处理测得的总磷浓度的 71% ~ 80% (平均值 75%)。这印证了对于全混前处理, 漂浮水华蓝藻中磷会被测量计入总磷之中。

表 1 不同前处理方法太湖入湖河流总磷测定结果<sup>①</sup>

序号	入湖河流	静置 30 min 测定 的 $\rho$ (总磷) $/(mg \cdot L^{-1})$	全混立即测定 的 $\rho$ (总磷) $/(mg \cdot L^{-1})$	静置与全混 立即测总磷 的比值/%
1	望虞河	0.201	0.340	59
2	大溪港	0.410	0.658	62
3	梁溪河	0.279	0.500	56
4	直湖港	0.317	0.552	57
5	武进港	1.949	4.278	46
6	太滆运河	0.327	0.453	72
7	漕桥河	0.297	0.401	74
8	殷村港	0.315	0.410	77
9	社渎港	0.275	0.375	73
10	官渎港	0.282	0.354	80
11	洪巷港	0.320	0.427	75
12	城东港	0.290	0.410	71
13	大浦港	0.314	0.397	79
14	乌溪港	0.246	0.466	53
15	大港河	0.202	0.352	57

<sup>①</sup>总磷测定结果为 7—12 月平均质量浓度, 不同前处理方法测定数据为同时同地取样。

### 2.2 不同前处理方法测定总磷的差异性分析

水体中漂浮水华蓝藻的数量对总磷浓度测定结果也有较大影响。在漂浮水华蓝藻数量较多的河流采用混匀立即测定的总磷浓度往往要比静置 30 min 后测得的总磷浓度高很多。2019 年 8 月和 12 月太湖入湖河流武进港龚港桥和城东港采用不同前处理方法测定总磷质量浓度见图 1。在夏季(8 月)时, 太湖盛行东南风和西南风, 武进港龚巷桥断面常常发生大面积蓝藻水华的堆积, 蓝藻水华厚度最高可达 0.5 m 以上, 此时采集水样全混均匀立即测定的总磷浓度包括大量的蓝藻细胞内磷, 水样总磷质量浓度达到 8.15 mg/L。而冬季(12 月)时, 太湖盛行东北风或西北风, 水华蓝藻在武进港

龚巷桥断面未发生堆积,水体流动性也小,因此,静置 30 min 后和全混均匀立即测定的总磷浓度相差较小。对于水体流速较大且水面宽阔的城东港桥断面而言,虽然夏季(8 月)漂浮水华蓝藻没有明显堆积,但是水柱中仍有一些悬浮的蓝藻,因此混匀立即测得的总磷质量浓度仍然高于静置 30 min 测定的总磷质量浓度,而冬季(12 月)时,城东港桥断面 2 种不同前处理方法测的水质总磷质量浓度也出现较明显的差别,这是因为水华蓝藻死亡以后,水体中生物颗粒磷对总磷浓度的影响开始显现。因此,采用静置 30 min 前处理方法进行地表水总磷浓度测定时,由于不包括易沉降颗粒态磷和漂浮生物体中磷,其测定的水体中总磷浓度常常被低估。

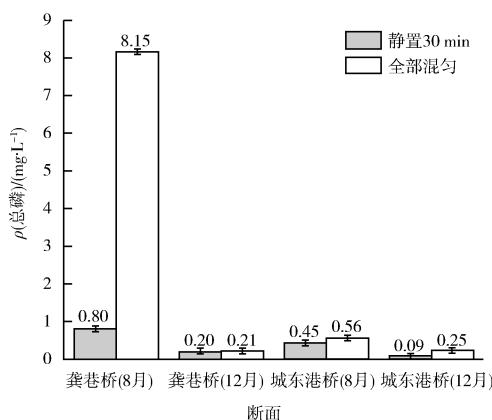


图 1 太湖入湖河流断面 2 种前处理方法测定总磷质量浓度

在水环境监测过程中,考虑到全国各地地表水理化性质存在差异(如悬浮颗粒物或生物体的数量),通常采用统一的国家标准方法中规定的前处理方法进行总磷监测。而在进行地表水环境质量科学研究时,如开展太湖总磷入湖通量研究时,如果采用自然沉降和离心的方式处理原水,会大大低估通过河流输入太湖的磷通量。许朋柱等<sup>[18]</sup>和翟淑华等<sup>[19]</sup>对环太湖河道的污染物通量进行了数学模型估算,所采用的总磷浓度均是静置 30 min 前处理方式测得的,其中江苏省入太湖的总磷通量分别为 1 029 和 1 350 t(2001—2002 年),此时实际总磷通量受悬浮颗粒物的影响较大,忽略了进入太湖的悬浮颗粒物中磷,其实际入湖的总磷通量应为 1 372 和 1 800 t。王华等<sup>[20]</sup>认为 2010—2017 年太湖入湖河流总磷入湖量年均值为 2 200 t,总磷测

定的前处理方法也是采用静置 30 min,此时实际入湖的总磷量受蓝藻和悬浮颗粒物的综合影响,如果采集水样混匀后立即测定总磷浓度,其数值应为 3 333 t,因此,太湖实际的入湖总磷负荷要高于报道的总磷负荷,太湖流域治理任重道远。

### 3 结论

对于太湖入湖河流,静置后测定的总磷浓度与全混前处理方法测定总磷浓度的比值变化比较剧烈,其主要影响因素是河水中易沉降颗粒物与漂浮水华蓝藻含量。前人已经证实了颗粒物对总磷测定的影响,本文补充了水华蓝藻对 2 种前处理方式总磷测定的影响,从而指出测量目的与前处理方式应当匹配。

《江苏省环境监测管理办法(试行)》第一章第四条中指出,环境监测按照监测内容及目的的不同,分为环境质量监测性监测、污染源监督性监测、突发性环境污染事件应急性监测、科学研究性监测和服务性监测。对于以上不同的环境监测目的,水样前处理方法不应完全统一要求,而是应该根据不同的监测目的,选用合理的前处理方法来测定总磷浓度。在监测环境质量时,水体总磷浓度测定应当严格按照国家相关标准执行,采用自然沉降和离心前处理后测定总磷浓度,使得全国环境监测数据具有一致性和可比性;在进行科学的研究监测时,如开展太湖入湖总磷通量研究时,建议使用全混均匀立即测定水体中总磷浓度,如果采用自然沉降和离心前处理后测定总磷浓度来反映太湖主要入湖河流总磷通量,则忽略了易沉降颗粒态磷输入量,低估了太湖总磷的入湖通量;在进行国内外水环境质量总磷浓度比较时,应该选择相同前处理方法,使得测定的总磷浓度数据具有可比性。

### [参考文献]

- [1] CORRELL D L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review [J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27(2): 261–266.
- [2] PARDO P, RAURET G. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments: A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 508(2): 201–206.
- [3] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(7): 1460–1482.

- [4] 肖蕾, 金宝轩, 李石华, 等. 2002—2015 年抚仙湖总磷浓度变化分析 [J]. 浙江农业科学, 2017, 58(2): 335—337.
- [5] 朱广伟, 许海, 朱梦圆, 等. 三十年来长江中下游湖泊富营养化状况变迁及其影响因素 [J]. 湖泊科学, 2019, 31(6): 1510—1524.
- [6] 张运林, 秦伯强, 陈伟民, 等. 太湖水体中悬浮物研究 [J]. 长江流域资源与环境, 2004, 13(3): 266—271.
- [7] 范成新, 张路, 秦伯强, 等. 风浪作用下太湖悬浮态颗粒物中磷的动态释放估算 [J]. 中国科学 (D 辑: 地球科学), 2003, 33(8): 760—768.
- [8] 王晓青, 吕平毓. 地表水泥沙与总磷测定值的相关性分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 45—47.
- [9] 李晓, 罗财红, 张筑元, 等. 地表水样品自然沉降时间对总磷测定结果的影响分析 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 22—23.
- [10] 娄保锋, 蔡小平, 洪一平, 等. 水样不同处理方式对总磷监测值的影响 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(8): 1393—1399.
- [11] 国家环境保护总局, 国家质量监督检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 国家环境保护局. 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法: GB/T 11893—89 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [13] 端小明, 陈小峰, 杨柳燕. 呼伦湖、太湖和滇池总磷基准与控制标准制定探讨 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(33): 16307—16310.
- [14] 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 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 于亿潇, 郭琼, 高燕, 等. 羟基磷酸钙结晶法回收大型水生植物发酵液中磷酸盐研究 [J]. 水资源保护, 2017, 33(6): 161—166.
- [16] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater 20th edition [M]. Washington: American Public Health Association, 1998.
- [17] 陈伟民, 黄祥飞, 周万平. 湖泊生态系统观测方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [18] 许朋柱, 秦伯强. 2001—2002 水文年环太湖河道的水量及污染物通量 [J]. 湖泊科学, 2005, 17(3): 213—218.
- [19] 翟淑华, 张红举. 环太湖河流进出湖水量及污染负荷 (2000—2002 年) [J]. 湖泊科学, 2006, 18(3): 225—230.
- [20] 王华, 陈华鑫, 徐兆安, 等. 2010—2017 年太湖总磷浓度变化趋势分析及成因探讨 [J]. 湖泊科学, 2019, 31(4): 919—929.

栏目编辑 王 混