

三峡水库出水断面磷通量及形态研究(1998—2019年)*

娄保锋^{1**}, 欧阳雪姣¹, 杨霞²

(1: 生态环境部长江流域生态环境监督管理局监测与科研中心, 武汉 430010)

(2: 中国长江三峡集团公司, 宜昌 443000)

摘要: 总磷是长江流域备受关注的污染物。来自长江上游的物质输送对长江中下游、对入海口水域水生态都具有重要影响。研究了1998—2019时期长江上游和中下游之间的衔接断面暨三峡水库出水断面的磷通量及形态变化。整个研究时段分为3个阶段: 1998—2002(阶段I, 三峡水库运行之前), 2003—2013(阶段II, 作为过渡时期)及2014—2019(阶段III, 三峡水库实现175 m正常蓄水位且金沙江下游段向家坝和溪洛渡水库运行后), 以阶段I、III为重点时段进行对比分析。研究表明, 2014—2019年总磷年通量平均为5.67万t/a, 比1998—2002年减少了38.0%; 溶解态磷年通量为4.02万t/a, 增加了60.0%; 颗粒态磷年通量为1.67万t/a, 减少了74.9%。磷的主导形态由颗粒态变为溶解态, 溶解态磷通量占比由27.5%上升为70.9%; 相应地, 颗粒态磷通量占比由72.5%下降为29.1%。总磷、溶解态磷和颗粒态磷通量均表现为丰水期>平水期>枯水期。近20年来, 水沙关系发生了巨大变化, 含沙量(SS)与水量(Q)正相关性大幅下降, 其拟合方程的斜率由1.44下降为0.10, R^2 由0.83下降为0.57。溶解态磷月通量在总磷月通量中的占比(λ_{DF})随输沙量或泥沙含量(SS)的增加而减小的规律基本未变, 2014—2019年 λ_{DF} 与SS的经验模型为 $\lambda_{DF} = 1.2883 - 0.3688 \times \lg SS$ (mg/L)。三大水库的拦沙作用和流域水土保持作用导致的水沙条件变化是磷通量及形态变化的主要原因。三峡水库出水生物可利用磷浓度升高及光能吸收增强对初级生产力的促进作用及藻类密度的影响等生态效应值得关注。

关键词: 三峡水库; 磷通量; 磷形态; 时空变化

Flux and form of phosphorus in overlying water at the effluent section of the Three Gorges Reservoir from 1998 to 2019*

Lou Baofeng^{1**}, Ouyang Xuejiao¹ & Yang Xia²

(1: Monitoring and Scientific Research Center of Yangtze River Ecology and Environment Administration, Ministry of Ecology and Environment, Wuhan 430010, P.R.China)

(2: China Three Gorges Corporation, Yichang 443000, P.R.China)

Abstract: Phosphorus (P) is a pollutant of great concern in the Yangtze River basin, which has an important impact on the water ecology of the Yangtze River basin. The P flux and form at the Three Gorges Reservoir (TGR) outlet section during 1998–2019 were studied, and the whole period was divided into three stages: 1998–2002 (stage I, pre-TGR period), 2003–2013 (stage II, as interim period), and 2014–2019 (stage III, after TGR achieved 175 m normal water level and completion of Xiangjiaba Reservoir and Xiluodu Reservoir), and I and III as key periods in comparison. The results show that the average annual total phosphorus (TP) flux in stage III was 5.67×10^4 t/a, 38.0% less than that in stage I. Wherein, dissolved phosphorus (DP) flux and particulate phosphorus (PP) flux were 4.02×10^4 t/a and 1.67×10^4 t/a in stage III, with an increase of 60.0% and a decrease of 74.9% comparing to stage I, respectively. The main form of P has changed from particulate to dissolved. In 1998–2002, the DP flux accounted for 27.5% in TP flux, but rose to 70.9% in 2014–2019. Accordingly, the percentage of PP flux decreased from 72.5% to 29.1%. Seasonality of TP, DP and PP flux are shown as wet season>even season>dry season. In the past two decades, the relationship between runoff (Q) and suspended sediment (SS) has changed greatly, and the positive correlation between them

* 2022-10-15 收稿; 2022-12-18 收修改稿。

中国长江三峡集团有限公司项目(0711596)资助。

** 通信作者; E-mail: Lbfsdlc@126.com。

has decreased significantly, the slope of correlation equation decreased from 1.44 to 0.10, and R^2 from 0.83 to 0.57. The rule that the percentage of monthly DP flux decreases with increasing SS remains unchanged, and the empirical model was established as $\lambda_{DP} = 1.2883 - 0.3688 \times \lg SS$ (mg/L) based on data during 2014–2019. The changes of P flux and form characteristics were mainly attributed to sediment trapping of three reservoirs and soil and water conservation in the basin. Attention should be paid to the ecological effects resulted from the increase of bioavailable P concentration and the enhancement of light energy absorption.

Keywords: Three Gorges Reservoir; phosphorus flux; phosphorus form; spatial-temporal variation

对世界范围内的地表水体而言,由氮、磷偏高导致的富营养化是一个普遍性问题。在美国,58%的河流河长因总磷偏高而受损,43%的河长因总氮偏高而受损^[1];40%的湖泊总磷超标,35%的湖泊总氮超标^[2]。在我国,河流和湖库富营养化问题也非常突出^[3-5],在监测的110个湖泊中,富营养化湖泊占29%^[6]。因此,氮磷的控制具有重要意义,多数情况下总磷控制比总氮更为重要^[7-10]。

总磷是主要的营养因子^[11-12]和生态因子,对鱼类、底栖动物群落健康具有显著影响^[13-15],是近20年来长江干流和三峡库区支流主要超标污染物^[16-17],在2016年之后成为长江流域首要超标污染物^[18],与流域生态安全关系密切。长江总磷水平对流域内地表水体初级生产力、湖库营养水平和藻华风险^[19-20],对引江济汉、引江补汉等调水工程的水生态风险^[21]都具有重要影响。长江向东海输出的总磷负荷对近海水域生态亦具有重要影响^[22-23]。2003年6月三峡工程首次蓄水成库,并于2010年成功实现175 m正常蓄水位;金沙江下游梯级中的向家坝水库和溪洛渡水库分别于2012年和2013年蓄水成库。三座水库尤其是三峡水库,大幅度改变了三峡库区的水文和泥沙情势^[24-28],改变了向长江中下游乃至海域的物质输送特征^[29-32],对库区、中下游乃至东海生态环境的影响是深远的。磷作为与泥沙含量具有相关性的物质^[3,33-34],其通量和形态变化备受关注。

相对于三峡水库磷浓度时空分布、影响因素及演变特征的研究^[35-36],三峡水库磷通量的研究少得多,尤其缺乏系统性研究。长江流域广泛意义的总磷监测始于2003年,之前磷通量计算大多基于无机磷酸盐磷($\text{PO}_4\text{-P}$,即 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 所含的P)。沈志良团队1986年6月(代表丰水期)和1988年2月(代表枯水期)在三峡坝址下游宜昌站采集表层水样测定 $\text{PO}_4\text{-P}$ 浓度^[37],计算了 $\text{PO}_4\text{-P}$ 通量,分别为0.210和0.066 kg/s,依此推算月通量分别为0.0544万和0.0165万 t。冉祥滨等^[38]基于已发表文献的数据计算得出三峡成库后三年内(2004–2006)出库总磷通量为3.69万 t/a,比成库前(1997–2002)的6.67万 t/a减少了45%,但其所引用文献在总磷的前处理方式方面存在不一致的情况,有的采用原样^[36,39],有的采用澄清30 min样^[40],而这两种方式下总磷测定值有显著差别^[41]。秦延文等^[42]于2015年1月和7月在坝下黄陵庙断面采集表层水样测定总磷和溶解态磷,计算了总磷、溶解态磷和颗粒态磷通量,1月份总磷、溶解态磷通量分别为0.276万和0.182万 t,7月份总磷、溶解态磷通量分别为1.138万和0.912万 t;1月份和7月份溶解态磷通量占比分别为66%和80%。

在磷通量影响因素方面,郭胜等^[43]于2008年3月–2009年2月在三峡水库重庆段寸滩断面采集表层水样测定总磷浓度,研究了总磷通量与流量的关系,发现两者呈正相关。曾雄等^[44]、王殿常等^[44]研究表明,金沙江下游段向家坝水库、溪洛渡水库建成后,总磷和颗粒态磷浓度呈下降趋势,其季节间的分布更为均衡,三峡水库对总磷的拦截率在2003–2012和2013–2017时期分别为60%和14%,但未分不同时期研究磷通量、水量、沙量三者之间的相关性。

由于长江水量巨大,对某一断面进行多测线多测点采样和分析难度大、成本高。受此限制,已有研究大多采集表层水样进行测定^[40,42,43],在代表性方面存在一定局限性,因为长江表层和底层水体总磷浓度具有显著差异^[45]。目前为止仍缺乏关于三峡水库出水磷通量、形态和影响因子的系统性研究,对该问题的认知还非常有限。在三峡水库正常蓄水位运行已超10年、金沙江向家坝水库、溪洛渡水库运行已超5年的时间节点,对该主题进行研究有助于客观认识三峡水库、金沙江梯级水库对长江磷物质输送及其对长江中下游水生态的综合影响。故此,设定本研究目的为:(1)分析三峡水库1998–2019期间出库磷通量(分总磷、溶解态磷和颗粒态磷)历年变化趋势与季节变化特征;(2)探究三座水库运行引起的水沙条件改变对磷通量及形态的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区域

长江是我国第一大河,从起点至入海口长约 6300 km,流域面积达 $180 \times 10^4 \text{ km}^2$,约占我国陆地总面积的 $1/5$ ^[46]。巴塘河口以上一般称为长江源区,巴塘河口至宜宾“三江口”(金沙江、岷江、长江三江交界处)为金沙江,宜宾以下称长江。就整个长江干流而言,宜昌以上为上游,长 4504 km,流域面积 $100 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。研究区域为金沙江下游段至宜昌三峡大坝,选择南津关断面作为控制断面,亦为三峡水库出水断面及长江上游和中下游之间的衔接断面。该断面位于三峡大坝下游约 38 km 处,宜昌水文站上游约 5 km 处。具体断面位置详见图 1。长江水期划分为:丰水期 6—9 月;平水期为 4、5、10、11 月;枯水期为 12 和 1—3 月。

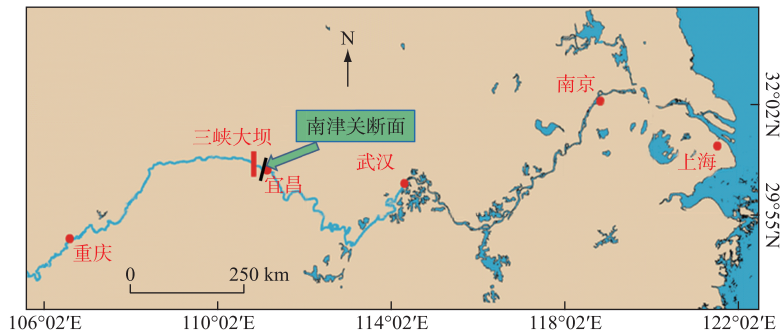


图 1 长江干流三峡大坝及南津关断面位置示意

Fig.1 The location of the TGR and the Nanjinguan section in the mainstream of the Yangtze River

三峡水库于 2003 年蓄水成库,2010 年实现 175 m 正常蓄水位,其坝址位于宜昌上游(图 1)。金沙江下游段的向家坝水库(金沙江下游段梯级电站的最后一级,大坝位于宜宾三江口上游 32 km 处,距三峡水库库尾约 350 km)于 2012 年开始运行,其上一级水库——溪洛渡水库(大坝距向家坝水库大坝约 150 km)于 2013 年开始运行。三座水库的运行极大改变了金沙江下游段和长江上游段的水文和泥沙情势^[24-28],南津关断面水质变化可一定程度上反映三座水库所产生的综合影响。

1.2 研究时段

根据三峡工程、金沙江梯级水库的建设运行情况,选择 1998—2019 年作为研究时段,时间跨度为 22 年,将其分为 3 个历史阶段:1998—2002 年代表三峡工程蓄水成库前的时段(阶段 I);2003—2013 年代表三峡蓄水成库及蓄水位逐步抬高和向家坝水库、溪洛渡水库运行前的过渡阶段(阶段 II);2014—2019 年代表三峡水库实现 175 m 正常蓄水位且向家坝水库、溪洛渡水库运行后的时段(阶段 III),并以阶段 I、阶段 III 作为重点时段进行对比,以反映三座水库的综合、累积效应。

1.3 样品采集和分析

采样时期为 1998—2019 年,每月上旬采样 1 次,采样地点为南津关断面。采用程序执行《环境监测规范》(SL 219—1998)。布设 3 条垂线(左岸、中泓、右岸),每条垂线布设 3 个采样点(上、中、下)。共采集水样 2268 个。质控样品比例按照 10%~20% 控制,每批水样不少于 2 个。质控样品包括现场空白样、现场平行样、加标样。

磷的测定采用钼酸铵分光光度法(GB 11893—1989)(采用过硫酸钾氧化消解)。对同一水样,分别测定原样的磷浓度和溶解态磷浓度。原样测得的磷浓度为总磷(TP)浓度。用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜对原样过滤得到清样,所测得的磷浓度即为溶解态磷(DP)浓度,颗粒态磷(PP)浓度即两者之差,即 $\text{PP} = \text{TP} - \text{DP}$ 。溶解态磷浓度占比表达为 $\lambda_D = \text{DP}/\text{TP}$,颗粒态磷浓度占比为 $\text{PP}/\text{TP} = 1 - \lambda_D$ 。溶解态磷通量占比表达为 $\lambda_{\text{DF}} = \text{DP flux}/\text{TP flux}$,颗粒态磷通量占比为 $1 - \lambda_{\text{DF}}$ 。悬浮泥沙含量的测定采用重量法(GB 11901—1989)。南津关断面水量、泥沙数据采用宜昌水文站数据,来自《长江泥沙公报》^[47]。

1.4 通量计算方法

磷在某时段内的通量计算公式:

$$W = a \int C(t) Q(t) dt \quad (1)$$

式中, W 为磷通量, t ; $C(t)$ 为 t 时刻磷浓度, mg/L ; $Q(t)$ 为 t 时刻流量, m^3/s ; a 为单位换算系数。

实际工作中无法实现磷浓度的连续监测, 只能获得一定时段内的代表值; 长江干流常规水质监测频率为每月 1 次。根据现实条件及通量估算方法筛选^[48]中误差最小原则, 采用式(2)、(3)分别计算磷的月通量(t/月)和年通量(t/a):

$$W = 100 C_i Q_i \quad (2)$$

$$W = 100 \sum_{i=1}^{12} C_i Q_i \quad (3)$$

式中, C 为某月磷浓度值, mg/L ; Q 为某月径流量, 10^8 m^3 ; C_i 为第 i 个月的污染物浓度值, mg/L ; Q_i 为第 i 个月的径流量, 10^8 m^3 ; 100 为单位换算系数。

1.5 数据统计方法

采用 Excel 软件进行统计分析。在溶解态磷、颗粒态磷月通量与月径流量、月输沙量的关系拟合中, 同时采用通量和占比(如溶解态磷通量在总磷通量中的占比)两种参数对月径流量、月输沙量进行拟合。根据应变变量随自变量的变化趋势选择适当的表征方式, 如在溶解态磷月通量占比对悬浮泥沙含量(SS)的关系模型建立中, 由于溶解态磷月通量占比随 SS 的变化为非线性, 故采用 \lg SS 的形式, 转变为线性关系后进行拟合。两变量间线性关系显著性和两组数据差异显著性水平判定标准设定为 $P=0.05$, 即当 $P<0.05$ 时, 达到显著性水平; 当 $P>0.05$, 则未达到显著性水平。

2 结果

2.1 磷浓度变化特征

图 2 为南津关断面两个时期各月份悬浮泥沙浓度以及总磷、溶解态磷、颗粒态磷浓度的变化特征。同 1998—2002 年相比, 2014—2019 年三峡水库出水悬浮泥沙含量发生了数量级的下降, 尤其是汛期的 7 月和 8 月, 由原来的 1200 mg/L 以上下降为 100 mg/L 以下。总磷浓度在 6—12 月份比三峡成库前有显著下降 ($P<0.0001$), 平均值由 0.211 mg/L 下降为 0.123 mg/L , 下降了 41.7%。颗粒态磷浓度全年各月份皆小于三峡成库前, 尤其是 6—12 月, 平均值由 0.157 mg/L 下降为 0.041 mg/L , 下降了 73.9%。总磷浓度与颗粒态磷浓度具有类似的季节变化特征, 皆表现丰水期高于平、枯水期; 跟三峡成库前相比, 各水期之间的差别变小, 三峡成库前, 总磷浓度最高月份与最低月份的差值是 0.147 mg/L , 而 2014—2019 年, 该差值下降为 0.059 mg/L , 三峡成库前, 颗粒态磷浓度最高月份与最低月份的差值是 0.168 mg/L , 到 2014—2019 年, 该差值下降为 0.041 mg/L 。各月份溶解态磷浓度皆有明显升高, 平均由 0.058 mg/L 升高至 0.091 mg/L , 升高了 56.9%, 其中又以 1—8 月份升高幅度较大, 平均由 0.060 mg/L 升至 0.100 mg/L , 升高了 66.7%。

2.2 磷通量年际变化特征

图 3(a) 为 1998—2019 年三峡水库坝上年度最高水位变化与南津关断面径流量及年输沙量年均值变化情况。22 年来, 径流量相对稳定, 在 2868 亿~5230 亿 m^3/a 范围内波动, 平均为 4225 亿 m^3/a , 但随着三峡蓄水成库和蓄水位的抬升, 输沙量下降剧烈, 由年均 4.59 亿 t/a 下降为约 0.167 亿 t/a , 后者仅为前者的 3.6%。且 2003 年(三峡蓄水成库)是输沙量突变的时间节点。

图 3(b) 为南津关断面总磷及溶解态磷、颗粒态磷年通量年际变化情况。三峡成库后, 总磷通量有明显下降 ($P<0.05$), 1998—2002 年, 总磷平均年通量为 9.15 万 t/a , 最小值为 7.23 万 t/a (2000 年), 最大值为 10.29 万 t/a (1999 年)。2014—2019 年, 总磷平均年通量为 5.67 万 t/a , 比 1998—2002 年年均值减小了 3.48 万 t/a (38%); 最小值为 5.01 万 t/a (2015 年); 最大值为 6.19 万 t/a (2019 年), 比 1998—2002 时期的最小值还小。尽管总磷年通量下降, 但溶解态磷年通量增加, 由 1998—2002 年的 2.51 万 t/a 上升为 2014—2019 年的 4.02 万 t/a , 增加了 1.51 万 t/a (60.0%)。相应地, 颗粒态磷年通量大幅减小, 由 1998—2002 年的 6.64 万 t/a 下降为 2014—2019 年的 1.67 万 t/a , 减小了 4.97 万 t/a (74.9%)。1998—2002 年, 颗粒态磷与溶解态磷

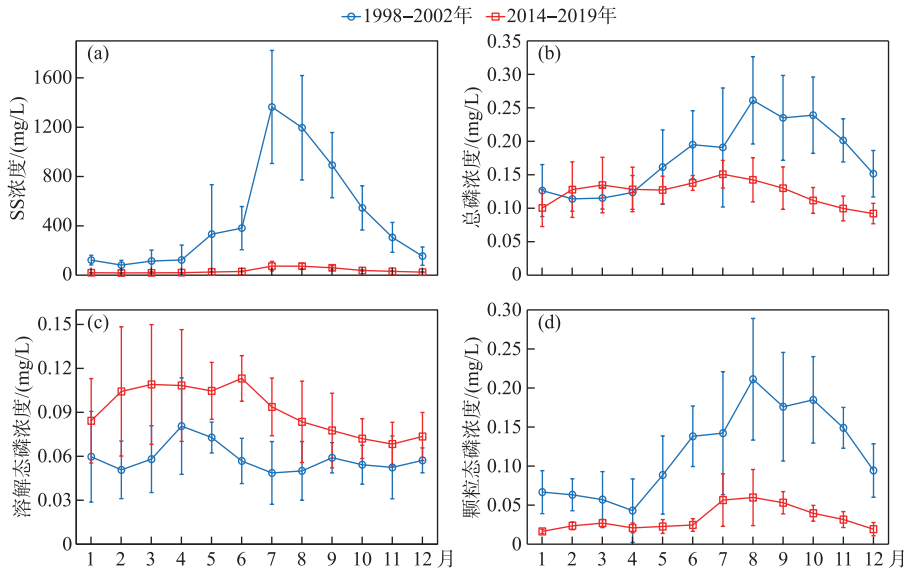


图2 南津关悬浮泥沙、总磷(TP)、溶解态磷(DP)、颗粒态磷(PP)浓度两个时期期间的对比(每个图中各月参数值均值和标准差计算所依据的数据样本量 $n=5$ (1998—2002年)和 $n=6$ (2014—2019年))

Fig.2 Comparison of SS, TP, DP and PP concentrations at Nanjinguan section (The number of data samples on which the mean value and standard deviation of concentrations each month were calculated were 5 (1998-2002 period) and 6 (2014-2019 period))

的年通量之比约 3.0, 2014—2019 年降为约 0.5。1998—2019 年间,总磷年通量最大值出现于 1999 年(丰水年),达 10.29 万 t/a ;最小值出现于 2006 年(特枯水年),为 2.38 万 t ,该年度径流量仅 2868 亿 m^3 ,是 1998—2019 时期平均年径流量的 68%。

图 3(c) 和(d) 为南津关断面 1998—2002 和 2014—2019 两个时期溶解态磷和颗粒态磷通量占比的季节变化特征。与 1998—2002 年相比,2014—2019 年溶解态磷通量占比在各季节皆大幅上升($P<0.0001$),平均上升 36%;颗粒态磷通量占比在各季节皆大幅下降($P<0.0001$),平均下降 36%。2014—2019 年 12 月和 1—6 月溶解态磷占比基本维持在 80%,颗粒态磷占比基本维持在 20%;7—11 月溶解态磷占比在 60%~70% 之间波动,颗粒态磷占比在 30%~40% 之间波动。以上结果说明,三峡水库磷的赋存形态已由三峡成库前的以颗粒态为主转变为目前的以溶解态为主。

2.3 磷通量季节变化特征

图 4 为南津关断面 2014—2019 年间月径流量、悬浮泥沙含量(a)与总磷(b)、溶解态磷(c)、颗粒态磷(d) 通量的季节变化特征。总磷、溶解态磷和颗粒态磷月通量的季节变化特征与月径流量基本一致,都表现为丰水期>平水期、枯水期($P<0.05$),且 7 月份最高。总磷、溶解态磷、颗粒态磷丰水期通量在年通量中的占比分别为 56.4%、52.5% 和 66.2%,枯水期通量在年通量中的占比分别为 15.5%、17.7% 和 10.1%。7 月份总磷通量、溶解态磷通量、颗粒态通量分别为 1.08 万、0.67 万、0.38 万 t ,分别占全年度的 19.3%、16.7%、22.9%。

1998—2002 年南津关断面总磷、溶解态磷和颗粒态磷通量也表现为丰水期>平水期>枯水期(表 1)。跟 1998—2002 年相比,2014—2019 年丰水期总磷和颗粒态磷通量显著下降($P<0.05$),总磷通量由 6.24 万 t/a 下降为 3.21 万 t/a ,下降了 48.6%;颗粒态磷通量由 4.74 万 t/a 下降为 1.10 万 t/a ,下降了 76.7%。平水期总磷和颗粒态磷通量分别下降 29.3% 和 74.0%。枯水期总磷通量升高 32.1%,颗粒态磷通量下降 55.0%。需特别关注的是,各水期溶解态磷通量皆表现为 2014—2019 年高于 1998—2002 年,升高比例分别为 40.9% (丰水期)、65.2% (平水期)、146.5% (枯水期)。

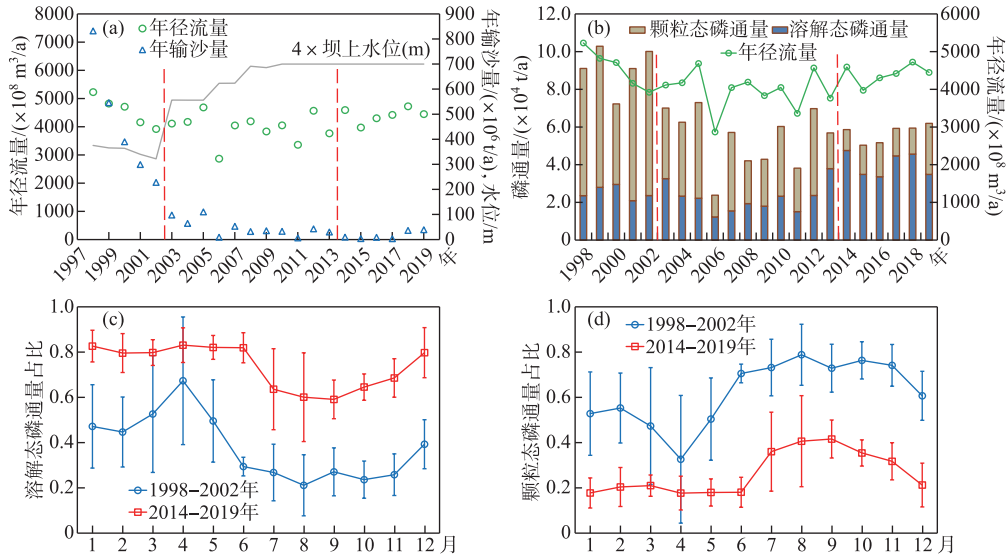


图3 1998—2002 与 2014—2019 时期年南津关断面年径流量、输沙量(a)及磷通量(b)的变化情况,两阶段各季节溶解态、颗粒态磷通量占比((c)和(d)) (图(a)中灰色折线为三峡水库水位的4倍;红色竖直虚线为3个阶段的分界线) (图(c)和(d)中各月占比均值和标准差计算所依据的数据样本量 $n=5$ (1998—2002年)和 $n=6$ (2014—2019年))

Fig.3 Annual mean runoff, sediment discharge (a) and P flux (b) at Nanjinguan section during 1998–2002 and 2014–2019, and Seasonality of the percentage of DP flux (c) and PP flux (d) (The number of data samples on which the mean value and standard deviation of the ratio for each month were calculated in figure(c) and (d) were 5 (1998–2002 period) and 6 (2014–2019 period))

表1 1998—2002 年与 2014—2019 年各水期南津关断面磷通量(单位: 10^4 t)

Tab.1 Phosphorus flux at Nanjinguan section in different seasons in 1998–2002 and 2014–2019 (unit: 10^4 t)

时段	1998—2002(阶段I)							2014—2019(阶段III)						
	年度	丰水期		平水期		枯水期		年度	丰水期		平水期		枯水期	
		通量	占比	通量	占比	通量	占比		通量	占比	通量	占比	通量	占比
总磷通量	9.147	6.237	68.2%	2.249	24.6%	0.661	7.2%	5.672	3.208	56.6%	1.591	28.1%	0.873	15.4%
溶解态磷通量	2.512	1.498	59.6%	0.726	28.9%	0.288	11.5%	4.020	2.111	52.5%	1.199	29.8%	0.710	17.7%
颗粒态磷通量	6.635	4.739	71.4%	1.523	23.0%	0.373	5.6%	1.668	1.104	66.2%	0.396	23.7%	0.168	10.1%

2.4 磷通量与流量和沙量间的相关性

图5为两个时期南津关断面月度悬浮泥沙含量和月径流量的相关关系,皆为线性正相关($P < 0.0001$),其拟合方程的斜率由1998—2002年的1.442减小为2014—2019年的0.098, R^2 由0.83下降为0.57,说明相关程度(水沙关系)发生了显著改变。相同月径流量下,2014—2019年月度悬浮泥沙含量远小于1998—2002年。当月径流量由200亿 m^3 增大至800亿 m^3 时,在1998—2002年,悬浮泥沙含量由约200 mg/L升高为约1000 mg/L,增幅为800 mg/L,而在2014—2019年,悬浮泥沙含量由约20 mg/L升高为约80 mg/L,增幅仅60 mg/L。

图6为南津关断面磷月通量(分总磷、溶解态磷、颗粒态磷)分别与月径流量、月输沙量之间的相关性

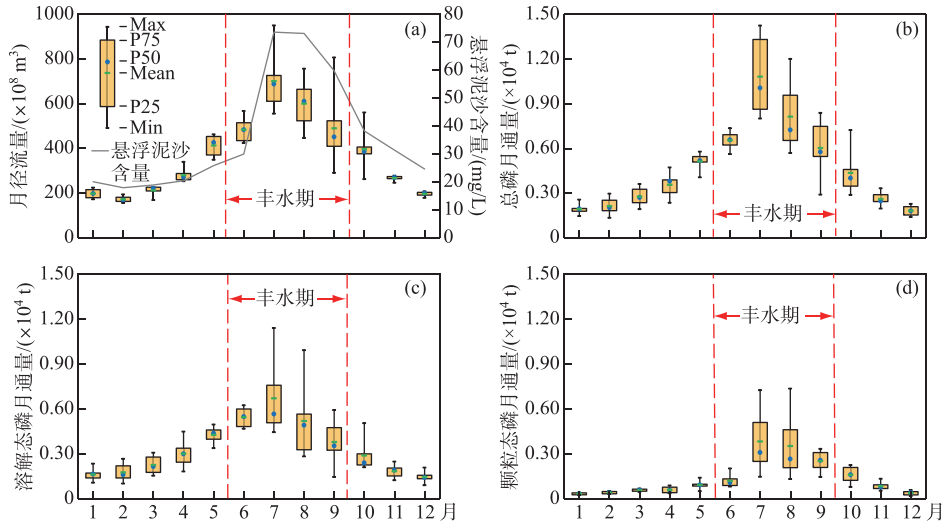


图4 南津关断面年径流量及悬浮泥沙含量(a),与磷通量季节变化特征(b:总磷通量;c:溶解态磷通量;d:颗粒态磷通量)(2014—2019)(每个图中各月箱形特征值计算所依据的数据样本量为 $n=6$)

Fig.4 Seasonality of monthly runoff and SS concentrations (a), and P flux at Nanjinguan section (TP flux (b); DP flux (c); PP flux (d)) (The number of data samples used to calculate the box characteristic values for each month in each figure was 6)

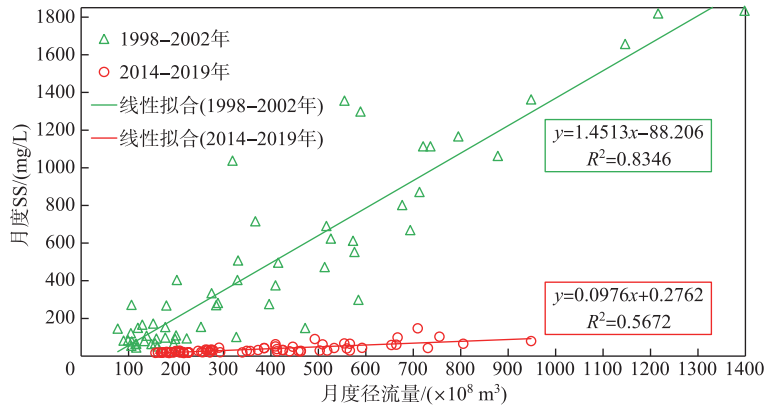


图5 南津关断面月度悬浮泥沙含量与月径流量之间的相关关系(1998—2002年数据点样本量为 $n=60$,2014—2019年数据点样本量为 $n=72$)

Fig.5 The relationship of monthly SS with monthly runoff at the Nanjinguan section (The sample size of data points was 60 for the period 1998—2002 and 72 for the period 2014—2019)

(图 6a~f),及溶解态磷和颗粒态磷通量占比分别与月径流量、月输沙量之间的相关性(图 6g~j)。在 1998—2002 和 2014—2019 年,总磷月通量与月径流量、月输沙量均呈线性正相关($P<0.0001$)(图 6a~b)。但总磷月通量与月输沙量的相关程度发生了巨大变化,拟合方程的斜率由 1.11(1998—2002 年)升高为 13.30(2014—2019)。两个时期溶解态磷月通量(图 6c 和 d)、颗粒态磷月通量(图 6e 和 f)与月径流量、月输沙量皆呈线性正相关($P<0.0001$)。

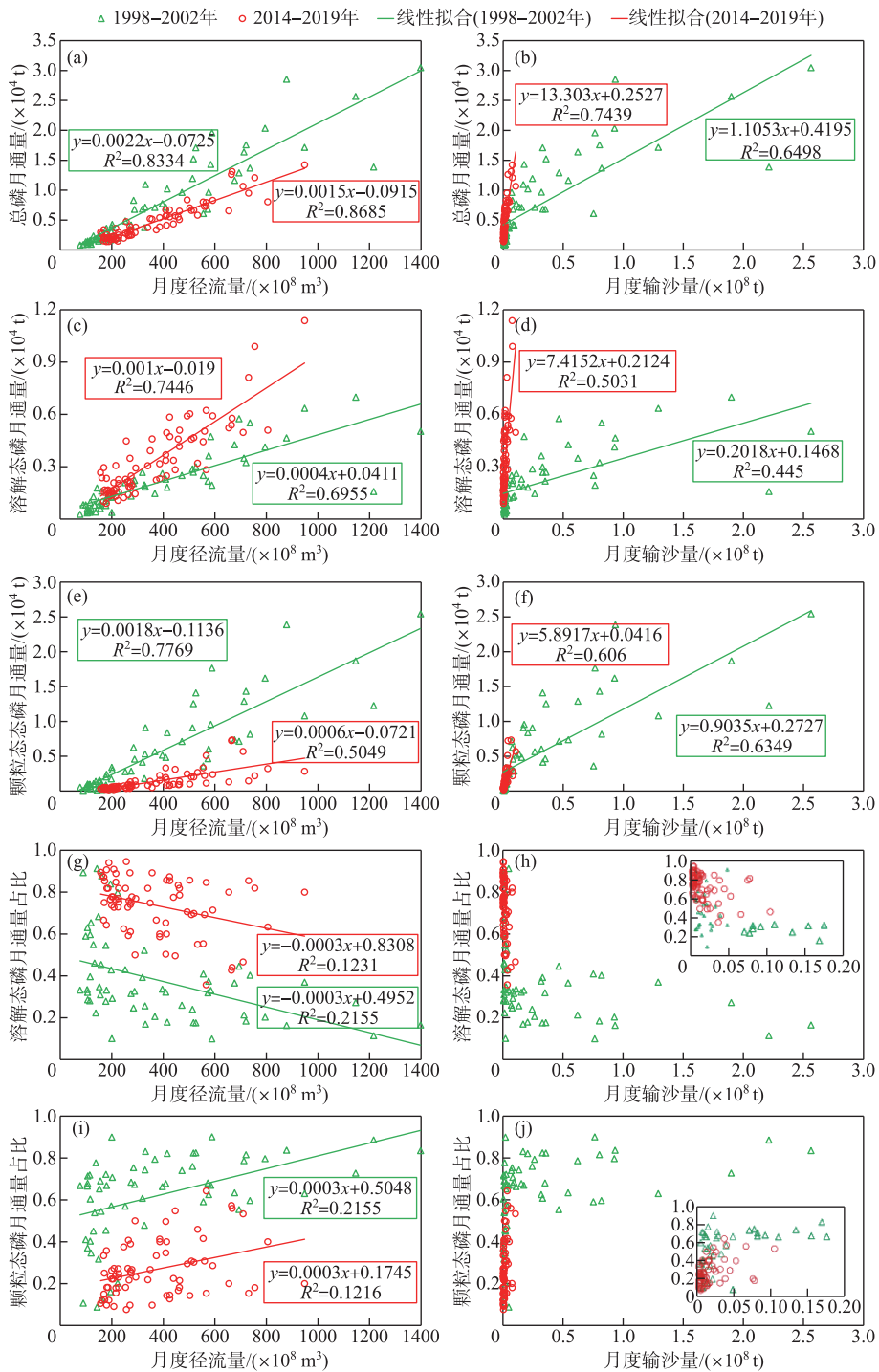


图6 南津关断面月度磷通量与月度径流量、输沙量之间的相关性,以及溶解态磷月通量占比、颗粒态磷月通量占比与月度径流量、输沙量之间的相关性

(1998—2002年数据点样本量为60,2014—2019年数据点样本量为72)

Fig.6 Correlation between P fluxes, percentage of different forms and monthly runoff and SS at Nanjinguan section (The sample size of data points was 60 for the period 1998–2002 and 72 for the period 2014–2019)

跟溶解态磷通量或颗粒态磷通量相比,溶解态磷通量占比或颗粒态磷通量占比更多地反映了磷在水-固两相间的分配关系,所以亦分析了溶解态磷月通量占比和颗粒态磷月通量占比随月径流量和月输沙量的变化(图6g~j)。溶解态磷月通量占比与月径流量呈显著线性负相关($P=0.0002$),随月径流量增大而减小(图6g);与月输沙量呈显著非线性负相关($P<0.0001$),随月输沙量增加而减小(图6h),尤其是在低输沙量段(<约 0.10×10^8 t/月范围内),占比随月输沙量增加而急剧减小,当月输沙量超过约 0.10×10^8 t后,随月输沙量增加而减小的趋势变缓,占比在0.10~0.40之间。颗粒态月通量占比随月径流量或月输沙量的变化与溶解态月通量占比正好相反(图6i和j)。溶解态磷月通量占比(或颗粒态月通量占比)与月输沙量的相关性强于与月径流量的相关性,说明泥沙含量是磷形态的主要影响因素。相同月径流量下,2014—2019年,溶解态磷月通量占比远高于1998—2002年,颗粒态磷月通量占比远低于1998—2002年。

3 讨论

3.1 水沙条件改变对三峡水库磷形态转变的驱动作用

颗粒态磷、溶解态磷占比取决于磷在悬浮泥沙上的吸附强度及悬浮泥沙含量。在上覆水体总磷浓度一定的情况下,悬浮泥沙含量越低,单位体积水中悬浮泥沙所提供的对磷的有效吸附位数量越少,则泥沙所吸附的磷在总磷中的占比越小。22年来,径流量在一定幅度内上下波动,未出现单边上升或下降,但悬浮泥沙含量呈单边急剧下降趋势(图3a)。尤其是金沙江下游向家坝水库和溪洛渡水库在2012年和2013年相继运行,更进一步拦截了大量泥沙^[28],导致进入三峡水库的泥沙含量进一步下降,2014—2019年汛期6—9月份,南津关断面悬浮泥沙含量平均为59 mg/L(图2a),仅为1998—2002年汛期6—9月份的约1/16,悬浮泥沙含量和月径流量的相关性已发生显著改变,尽管两者之间仍呈正相关(图5),说明水沙条件发生了剧烈变化,而溶解态磷通量占比或颗粒态通量占比与输沙量(单位时间内输沙量与悬浮泥沙含量之间为正比关系)高度相关(图6h和j),说明水沙条件变化是三峡水库磷赋存形态改变的主要原因。但溶解态磷月通量占比(λ_{DF})随输沙量变化的规律并未发生变化(图6h),1998—2002年和2014—2019年皆表现为 λ_{DF} 随输沙量升高而下降(尽管两个时期输沙量范围有很大差别)。

图7为两个时期溶解态磷通量占比 λ_{DF} 随lgSS的变化及线性拟合关系, λ_{DF} 皆随lgSS升高而显著下降($P<0.0001$),2014—2019年其关系模型为 $\lambda_{DF}=1.2883-0.3688\times \lg SS$ (mg/L),根据该模型和SS浓度即可实现溶解态磷通量(或颗粒态磷通量)与总磷通量之间的换算。 λ_{DF} 随输沙量(图6h)和SS(图7)的变化规律都说明水沙条件改变是三峡水库干流磷形态由颗粒态为主转变为溶解态为主的主要驱动力。

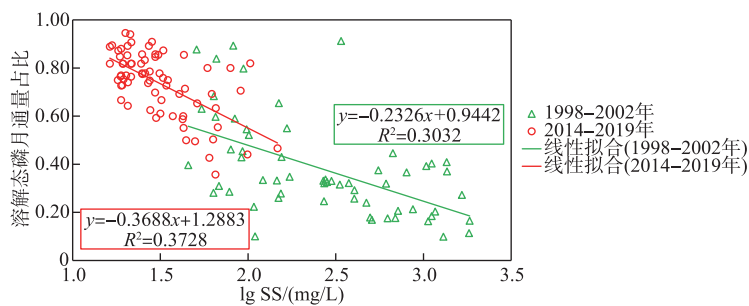


图7 南津关断面溶解态磷月通量占比($\lambda_{DF} = DP \text{ flux}/TP \text{ flux}$)与悬浮泥沙含量(SS)之间的相关性(1998—2002年数据点样本量为60,2014—2019年数据点样本量为72)

Fig.7 Percentage of monthly DP flux at Nanjinguan section ($\lambda_{DF} = DP \text{ flux}/TP \text{ flux}$) and sediment concentration (SS) (The sample size of data points was 60 for the period 1998—2002 and 72 for the period 2014—2019)

经过约20年的变化,目前三峡水库在12月和1—6月长达7个月的时间内颗粒态磷通量仅占约20%,而溶解态磷通量高达80%,即使到了汛期的7—8月份,溶解态磷通量占比均值亦达到60%,颗粒态磷通量

占比仅 40% 左右,比三峡成库前大幅下降(图 3c, d)。颗粒磷通量占比达到 80% 一般出现于悬浮泥沙含量超过 200 mg/L 的情况下(图 7),而南津关断面 2014—2019 年 72 次悬浮泥沙含量监测中,超过 200 mg/L 的情况再未出现。综上可知,20 世纪“长江磷的输送以颗粒态为主”的说法^[49-50]已经从根本上发生改变。

三峡水库泥沙含量的下降主要归因于三大水库的拦沙作用,同时长江上游区域的水土保持作用亦是原因之一。近几十年来,水土流失治理成效显著,1990 年,长江流域水土流失面积为 $53.10 \times 10^4 \text{ km}^2$,2013、2018、2020 年分别下降为 38.46×10^4 、 34.67×10^4 、 $33.70 \times 10^4 \text{ km}^2$,近 30 年来年均减少 $0.65 \times 10^4 \text{ km}^2$,扭转了水土流失加剧的趋势^[51]。

3.2 生物可利用磷浓度的变化

磷是一种生态因子,其生态效应取决于总磷(TP)中的生物可利用磷(简称 BaP)。为了区分方便,将上覆水体中的 BaP 表示为 T-BaP,将 SS 中的 BaP 表示为 BaPP。

TP 中的 DP 部分几乎全部可为生物(藻类和微生物)利用^[52],其中又包括可溶解态无机磷(主要为磷酸盐^[53]: H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_3^+)与溶解态有机磷。颗粒态磷中有一部分可为生物利用,主要为表面吸附的可交换态磷(Ex-P)、铁/锰/铝-磷(Fe/Al/Mn-P)、部分有机磷(磷脂、核酸等),而难以被生物利用的则是磷灰石中的磷(Ca-P)和矿物晶格中的封闭磷^[54]。

对上覆水体而言,其 TP 中的 BaP 可表示为 $\text{T-BaP} = \text{DP} + k \cdot \text{PP}$ 。式中, $k = \text{BaPP}/\text{PP}$ 。有些学者^[54-55]通过 NH_4Cl 、碳酸氢盐连二亚硫酸钠(BD)、NaOH 等试剂连续萃取的方式研究 k 值。不同水系、不同河流湖库、不同水体类型,不同水期,其 k 值变化很大,最低可达 5%^[56],高者可达 70%,甚至 80%^[54,57-58],但 30%~50% 的范围内居多^[59-61]。流量等水文条件亦是影响因素之一,Ellison 等^[62]对城区河段 BaPP 研究表明,基流条件下 k 值(73%)远高于暴雨时段(19%)。Osaka 等^[55]对日本亚速河流域(陆地特征为林地和稻田为主)河流 BaPP 研究表明,各研究区域 k 最大值皆为 80%,而最小值一般为 30%~60%,且降雨过程中 k 值偏低(约 20%)。

长江三峡库区江段水体悬浮物中的磷以 Ca-P 为主,其在 PP 中的占比约为 42%~61%^[39,63],丰水期占比略高于枯水期,再考虑到尚有其它难以生物利用的磷,粗略估计,长江三峡水库 k 值应在 50% 以下。魏俊峰等^[63]基于 2006 年 9—10 月三斗坪水域表层水体悬浮泥沙中磷的形态研究表明, k 值约为 43%(含弱吸附可交换态磷、铁锰磷、活性有机磷)。汤显强等^[64-65]基于 2010 年 10—11 月三峡库区长江干流表层沉积物中磷的形态研究表明,表层沉积物中生物可利用磷(BaBP)(可交换态磷和铁锰铝磷)占比平均为 6%。所以,基本可以推断长江三峡库区江段 k 值所在区间为 5%~50%。

图 8 为南津关断面所代表水域上覆水体中生物可利用磷浓度($\text{T-BaP} = \text{DP} + k \cdot \text{PP}$)在不同假定 k 值下的模拟结果。可见,在 $k \leq 0.35$ 范围内 2—7 月份,在 $0.35 < k \leq 0.50$ 范围内 2—4 月份,相对于 1998—2002 年,2014—2019 年生物可利用磷浓度大幅增加, $k = 0.05$ 时,T-BaP 平均升高 67%(32%~96%); $k = 0.20$ 时,平均升高 43%(26%~72%)。所以,与 20 年前相比,长江上游进入中下游的总磷浓度和通量尽管有明显下降,但年内部分时段生物可利用磷浓度显著上升($P < 0.0001$)。

图 8 中的模拟结果是在假定 1998—2002 年和 2014—2019 年具有相同 k 值(BaPP/PP)情况下所得,实际上两者可能会有一定差别,根据已有研究成果(如长江干流丰水期 k 值高于枯水期^[66],河流基流条件下(细泥沙含量高) k 值高于暴雨时段(粗泥沙含量高)^[62],PP 中的主要部分 Ex-P 与 Fe/Me-P 更易在细颗粒中富集^[54]等),可以推断,2014—2019 年 k 值会高于 1998—2002 年,因为粗颗粒态泥沙更易被金沙江梯级水库和三峡水库拦截,南津关水域泥沙粒径比三峡成库前显著减小^[29]。如果基于 $k(2014-2019) > k(1998-2002)$ 来模拟南津关水域 T-BaP,则 2014—2019 年 2—7 月份 T-BaP 更加高于 1998—2002 年,所以仍然符合“年内部分时段生物可利用磷浓度显著上升”的结论。另外,泥沙含量的剧降导致水体透明度和光能吸收的增强。生物可利用磷浓度升高和光能吸收增强两种因素叠加对库区江段和中下游初级生产力的促进作用及藻类密度的影响值得关注,在以长江为水源的引调水工程中所产生的生态效应亦需高度重视。

4 结论

1) 三峡水库运行后,长江上游向下游输送的总磷年通量和颗粒态年通量显著下降,分别下降了 38.0%

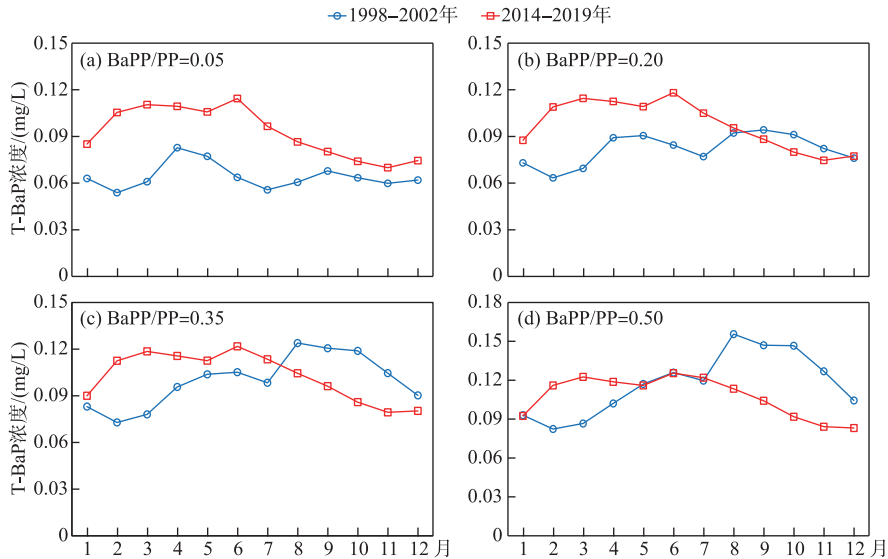


图8 南京关断面所代表水域上覆水体中生物可利用磷浓度在不同 k (BaPP/PP) 值下的模拟

Fig.8 Simulation of bioavailable P concentration in the overlying water at Nanjinguan section under different values of k (BaPP/PP)

和 74.9%。但溶解态磷年通量升高了 60.0%，尤其是丰水期溶解态磷通量比三峡成库前增加了 1.47 倍。

2) 向下游输送的磷由颗粒态为主变为溶解态为主,溶解态磷通量占比由 1998—2002 年的 27.5% 上升为 2014—2019 年的 70.9%,其中 12 月和 1—6 月达 80%。相应地,颗粒态磷通量占比由 72.5% 下降为 29.1%, 12 月和 1—6 月近占 20%。

3) 总磷、溶解态磷和颗粒态磷通量均表现为丰水期>平水期>枯水期。2014—2019 年,三峡水库向下游输出的磷中,56.6% 集中于丰水期,年内各月份溶解态磷通量皆大于颗粒态磷通量。而 1998—2002 年,6—12 月份,颗粒态磷通量高于溶解态磷通量。

4) 溶解态或颗粒态磷通量占比主要取决于泥沙含量。近 20 年来长江三峡水库段水沙关系发生了巨大变化,含沙量(SS)与水量(Q)正相关性大幅下降。水沙条件变化是磷形态发生根本变化的主要驱动力。

5) 年内部分时段由上游向中下游输送的径流中生物可利用磷浓度比三峡成库前显著升高,其与透明度上升对初级生产力等所产生的叠加影响值得关注。

5 参考文献

[1] USEPA. National rivers and streams assessment 2013–2014—a collaborative survey. United States Environmental Protection Agency, December 2020. EPA 841-R-19-001.

[2] USEPA. National lakes assessment 2012—a collaborative survey of lakes. United States Environmental Protection Agency, December 2016. EPA 841-R-16-113.

[3] Qu HJ, Kroeze C. Past and future trends in nutrients export by rivers to the coastal waters of China. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(9): 2075–2086. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.015.

[4] Stokral M, Ma L, Bai ZH *et al.* Alarming nutrient pollution of Chinese rivers as a result of agricultural transitions. *Environmental Research Letters*, 2016, **11**(2): 024014. DOI: 10.1088/1748-9326/11/2/024014.

[5] Yu CQ, Huang X, Chen H *et al.* Managing nitrogen to restore water quality in China. *Nature*, 2019, **567**(7749): 516–520. DOI: 10.1038/s41586-019-1001-1.

[6] 生态环境部. 2020 年中国生态环境状况公报. 2021:30–32.

[7] Schindler DW, Hecky RE, Findlay DL *et al.* Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(32): 11254–

11258. DOI: 10.1073/pnas.0805108105.
- [8] Paterson MJ, Schindler DW, Hecky RE *et al.* Comment: Lake 227 shows clearly that controlling inputs of nitrogen will not reduce or prevent eutrophication of lakes. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(4): 1545-1547. DOI: 10.4319/lo.2011.56.4.1545.
- [9] Welch EB. Should nitrogen be reduced to manage eutrophication if it is growth limiting? Evidence from Moses Lake. *Lake and Reservoir Management*, 2009, **25**(4): 401-409. DOI: 10.1080/07438140903323757.
- [10] Schindler DW, Carpenter SR, Chapra SC *et al.* Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 8923-8929. DOI: 10.1021/acs.est.6b02204.
- [11] Paerl HW, Scott JT, McCarthy MJ *et al.* It takes two to tango: When and where dual nutrient (N & P) reductions are needed to protect lakes and downstream ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(20): 10805-10813. DOI: 10.1021/acs.est.6b02575.
- [12] Conley DJ, Paerl HW, Howarth RW *et al.* Ecology. controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. *Science*, 2009, **323**(5917): 1014-1015. DOI: 10.1126/science.1167755.
- [13] USGS. 2010. Nutrients in the nation's streams and groundwater, 1992-2004. U.S. Geological Survey Circular 1350: 14-15.
- [14] Wang LZ, Robertson DM, Garrison PJ. Linkages between nutrients and assemblages of macroinvertebrates and fish in Wadeable streams: Implication to nutrient criteria development. *Environmental Management*, 2007, **39**(2): 194-212. DOI: 10.1007/s00267-006-0135-8.
- [15] Milner RJ, Rankin AET. Primary nutrients and the biotic integrity of rivers and streams. *Freshwater Biology*, 1998, **40**(1): 145-158. DOI: 10.1046/j.1365-2427.1998.00324.x.
- [16] Liu LS, Huang GX, Wang F *et al.* Main problems, situation and countermeasures of water eco-environment security in the Yangtze River Basin. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1081-1090. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.04.30. [刘录三, 黄国鲜, 王璠等. 长江流域水生态环境安全主要问题、形势与对策. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1081-1090.]
- [17] Lou BF, Zhuo HH, Zhou Z *et al.* Analysis on alteration of water quality and pollutant fluxes in the Yangtze mainstem during recently 18 years. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1150-1162. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.04.24. [娄保锋, 卓海华, 周正等. 近 18 年长江干流水质和污染物通量变化趋势分析. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1150-1162.]
- [18] Qin YW, Ma YQ, Wang LJ *et al.* Pollution of the total phosphorus in the Yangtze River Basin: Distribution characteristics, source and control strategy. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(1): 9-14. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2017.04.15. [秦延文, 马迎群, 王丽娟等. 长江流域总磷污染: 分布特征·来源解析·控制对策. 环境科学研究, 2018, **31**(1): 9-14.]
- [19] Xiang R, Wang LJ, Li H *et al.* Water quality variation in tributaries of the Three Gorges Reservoir from 2000 to 2015. *Water Research*, 2021, **195**: 116993. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116993.
- [20] Li Z, Ma JR, Guo JS *et al.* Water quality trends in the Three Gorges Reservoir region before and after impoundment (1992-2016). *Ecology & Hydrobiology*, 2019, **19**(3): 317-327. DOI: 10.1016/j.ecohyd.2018.08.005.
- [21] Wang TT, Zhang WS, Peng H *et al.* Effect of the water transfer project from Yangtze River to Hanjiang River on the eco-environment of the middle and lower reaches of Hanjiang River. *Research of Soil and Water Conservation*, 2007, **14**(4): 40-43. [王婷婷, 张万顺, 彭虹等. 引江济汉工程对汉江中下游生态环境影响. 水土保持研究, 2007, **14**(4): 40-43.]
- [22] Li HM, Tang HJ, Shi XY *et al.* Increased nutrient loads from the Changjiang (Yangtze) River have led to increased Harmful Algal Blooms. *Harmful Algae*, 2014, **39**: 92-101. DOI: 10.1016/j.hal.2014.07.002.
- [23] Dai ZJ, Du JZ, Zhang XL *et al.* Variation of riverine material loads and environmental consequences on the Changjiang (Yangtze) estuary in recent decades (1955-2008). *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(1): 223-227. DOI: 10.1021/es103026a.
- [24] Li QF, Yu MX, Lu GB *et al.* Impacts of the Gezhouba and Three Gorges Reservoirs on the sediment regime in the Yangtze River, China. *Journal of Hydrology*, 2011, **403**(3/4): 224-233. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.03.043.
- [25] Hu BQ, Yang ZS, Wang HJ *et al.* Sedimentation in the Three Gorges Dam and the future trend of Changjiang (Yangtze River) sediment flux to the sea. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2009, **13**(11): 2253-2264. DOI: 10.5194/hess-13-2253-2009.
- [26] Liu SW, Li DX, Liu DC *et al.* Characteristics of sedimentation and sediment trapping efficiency in the Three Gorges Reservoir, China. *CATENA*, 2022, **208**: 105715. DOI: 10.1016/j.catena.2021.105715.
- [27] Yan HC, Zhang XF, Xu QX *et al.* Variation of runoff and sediment inflows to the Three Gorges Reservoir: Impact of upstream cascade reservoirs. *Journal of Hydrology*, 2021, **603**: 126875. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126875.
- [28] Ren JQ, Zhao MD, Zhang W *et al.* Impact of the construction of cascade reservoirs on suspended sediment peak transport variation during flood events in the Three Gorges Reservoir. *CATENA*, 2020, **188**: 104409. DOI: 10.1016/j.catena.2019.104409.
- [29] Zhang YN, Guo LC, Yu HS *et al.* Changes in suspended sediment grain size along the mainstream of the Yangtze River under the influences of cascade dams. *Journal of Sediment Research*, 2022, **47**(1): 51-58. [张雨宁, 郭磊城, 于海升等. 大坝影响下长江干流悬浮沙粒度变化特征. 泥沙研究, 2022, **47**(1): 51-58.]
- [30] Tian Q, Xu KH, Dong CM *et al.* Declining sediment discharge in the Yangtze River from 1956 to 2017: Spatial and temporal changes and their causes. *Water Resources Research*, 2021, **57**(5). DOI: 10.1029/2020wr028645.
- [31] Dai ZJ, Fagherazzi S, Mei XF *et al.* Decline in suspended sediment concentration delivered by the Changjiang (Yangtze) River into the

- East China Sea between 1956 and 2013. *Geomorphology*, 2016, **268**: 123-132. DOI: 10.1016/j.geomorph.2016.06.009.
- [32] Wang M, Zhang LJ, Gui ZS. Spatial and temporal transport of organic carbon in Changjiang mainstream and influence of Three Gorges project. *Periodical of Ocean University of China*, 2011, **41**(S1): 117-124. [王敏, 张龙军, 桂祖胜. 长江干流有机碳的时空输运特征及三峡工程对其影响. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2011, **41**(S1): 117-124.]
- [33] Cao CJ, Qin YW, Zheng BH *et al.* Analysis of phosphorus distribution characters and their sources of the major input rivers of Three Gorges Reservoir. *Environmental Science*, 2008, **29**(2): 2310-2315. DOI: 10.13227/j.hjks.2008.02.010. [曹承进, 秦延文, 郑丙辉等. 三峡水库主要入库河流磷营养盐特征及其来源分析. 环境科学, 2008, **29**(2): 2310-2315.]
- [34] U.S. Environmental Protection Agency. Hypoxia in the northern Gulf of Mexico, an update by the EPA Science Advisory Board. Washington D.C.: EPA Science Advisory Board, 2007: 101-102.
- [35] Zeng X, Huang L, He GJ *et al.* Phosphorus transport in the Three Gorges Reservoir over the past two decades. *Journal of Hydrology*, 2022, **609**: 127680. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2022.127680.
- [36] Liu SM, Zhang J, Chen HT *et al.* Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 2003, **62**: 1-18.
- [37] Shen ZL. Preliminary study on the Changjiang River mainstream nutrients fluxes. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1997, **28**(5): 522-528. [沈志良. 长江干流营养盐通量的初步研究. 海洋与湖沼, 1997, **28**(5): 522-528.]
- [38] Ran XB, Yao QZ, Gong Y *et al.* Nutrient budget of Three Gorges Reservoir pre-and-post impoundment. *Journal of Hydroecology*, 2009, **30**(2): 1-8. [冉祥滨, 姚庆祯, 巩瑶等. 蓄水前后三峡水库营养盐收支计算. 水生态学杂志, 2009, **30**(2): 1-8.]
- [39] Hong YP, Ye M, Zang XP. Influence of nitrogen and phosphorus in waters of the Three Gorges Reservoir. *China Water Resources*, 2004, (20): 23-24. [洪一平, 叶闽, 臧小平. 三峡水库水体中氮磷影响研究. 中国水利, 2004, (20): 23-24.]
- [40] Lv YB, Gong ZY, Lian J *et al.* Status of water quality in the Three Gorges after the water storage period. *Research of Environmental Sciences*, 2007, **20**(1): 1-6. DOI: 10.13198/j.res.2007.01.3.lyyb.001. [吕怡兵, 宫正宇, 连军等. 长江三峡库区蓄水后水质状况分析. 环境科学研究, 2007, **20**(1): 1-6.]
- [41] Lou BF, Zang XP, Hong YP *et al.* The effect of sample pretreatment on determination of total phosphorus in water. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(8): 1393-1399. DOI: 10.13671/j.hjksxb.2006.08.027. [姜保锋, 臧小平, 洪一平等. 水样不同处理方式对总磷监测值的影响. 环境科学学报, 2006, **26**(8): 1393-1399.]
- [42] Qin YW, Han CN, Zheng BH *et al.* Analysis of transport and transformation characteristics between dissolved phosphorus and particulate phosphorus in water of the Three Gorges Reservoir. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2152-2159. DOI: 10.13227/j.hjks.201808146. [秦延文, 韩超南, 郑丙辉等. 三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析. 环境科学, 2019, **40**(5): 2152-2159.]
- [43] Guo S, Li CM, Guo JS *et al.* Spatio-temporal variation of nitrogen, phosphorus in different period in Three Gorges Reservoir after its impoundment. *Environmental Science*, 2011, **32**(5): 1266-1272. DOI: 10.13227/j.hjks.2011.05.025. [郭胜, 李崇明, 郭劲松等. 三峡水库蓄水后不同水位期干流氮、磷时空分异特征. 环境科学, 2011, **32**(5): 1266-1272.]
- [44] Wang DC, Wu XH. Analysis of phosphorus transport in the Three Gorges Reservoir. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2021, **52**(8): 885-895. [王殿常, 吴兴华. 三峡水库磷输移规律研究. 水利学报, 2021, **52**(8): 885-895.]
- [45] Meng W, Qin YW, Zheng BH *et al.* Analysis of nitrogen, phosphorus nutrients and COD in waters of Yangtze River Estuary. *Environmental Science*, 2004, **25**(6): 65-68. DOI: 10.13227/j.hjks.2004.06.013. [孟伟, 秦延文, 郑丙辉等. 长江口水体中氮、磷含量及其化学耗氧量的分析. 环境科学, 2004, **25**(6): 65-68.]
- [46] 长江水利委员会. 长江流域地图集. 北京: 中国地图出版社, 1999: 239-240.
- [47] 水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报(2000, ..., 2020年). 武汉: 长江出版社, 2020.
- [48] Hao CL, Deng YX, Wang YH *et al.* Study on the selection and error analysis of riverine pollutant flux estimation methods. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(7): 1670-1676. DOI: 10.13671/j.hjksxb.2012.07.032. [郝晨林, 邓义祥, 汪永辉等. 河流污染物通量估算方法筛选及误差分析. 环境科学学报, 2012, **32**(7): 1670-1676.]
- [49] Shen ZL, Liu Q. Nutrients in the Changjiang River. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, **153**(1/2/3/4): 27-44. DOI: 10.1007/s10661-008-0334-2.
- [50] Xu KQ, Lin CE, Mu XM *et al.* Characteristics of water quality in the Changjiang river: Observations conducted in 1998 and 1999. *Acta Geographica Sinica*, 2004, (1): 118-124. [徐开钦, 林诚二, 牧秀明等. 长江干流主要营养盐含量的变化特征——1998—1999年日中合作调查结果分析. 地理学报, 2004, (1): 118-124.]
- [51] 水利部长江水利委员会. 长江流域水土保持公报(2020年). 武汉: 水利部长江水利委员会, 2020.
- [52] Hatch LK, Reuter JE, Goldman CR. Relative importance of stream-borne particulate and dissolved phosphorus fractions to Lake Tahoe phytoplankton. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1999, **56**(12): 2331-2339. DOI: 10.1139/f99-166.
- [53] Packa V, Maedler S, Howell T *et al.* Unbiased measurement of phosphate and phosphorus speciation in surface waters. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(2): 820-828. DOI: 10.1021/acs.est.8b05089.
- [54] Pacini N, Gächter R. Speciation of riverine particulate phosphorus during rain events. *Biogeochemistry*, 1999, **47**(1): 87-109. DOI: 10.1007/BF00993098.

- [55] Osaka K, Chishiro S, Matsumoto Y *et al.* Hydrological control of the chemical characteristics of suspended particulate phosphorus in the Yasu River watershed, Japan: Implications for its source and bioavailability. *Hydrological Processes*, 2022, **36** (10). DOI: 10.1002/hyp.14734.
- [56] Mbabazi J, Inoue T, Yokota K *et al.* Phosphorus bioavailability in rivers flowing through contrasting land uses. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**(2): 102960. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102960.
- [57] Peters RH. Phosphorus availability in lake memphremagog and its tributaries. *Limnology and Oceanography*, 1981, **26**(6): 1150-1161. DOI: 10.4319/lo.1981.26.6.1150.
- [58] Logan TJ, Oloya TO, Yaksich SM. Phosphate characteristics and bioavailability of suspended sediments from streams draining into lake Erie. *Journal of Great Lakes Research*, 1979, **5**(2): 112-123. DOI: 10.1016/s0380-1330(79)72136-8.
- [59] Pionke HB, Kunishi HM. Phosphorus status and content of suspended sediment in a Pennsylvania watershed. *Soil Science*, 1992, **153**(6): 452-462. DOI: 10.1097/00010694-199206000-00004.
- [60] Ngoe NM, Yokota K, James M *et al.* The estimation of bioavailable phosphorus in particulate forms by ultrasonic treatment. *Water and Environment Journal*, 2017, **31**(4): 492-497. DOI: 10.1111/wej.12270.
- [61] Kang XM, Song JM, Yuan HM *et al.* Phosphorus speciation and its bioavailability in sediments of the Jiaozhou Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, **188**: 127-136. DOI: 10.1016/j.ecss.2017.02.029.
- [62] Ellison ME, Brett MT. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover. *Water Research*, 2006, **40**(6): 1258-1268. DOI: 10.1016/j.watres.2006.01.016.
- [63] Wei JF, Chen HT, Liu PX *et al.* Phosphorus forms in suspended particulate matter of the Yangtze River. *Advances in Water Science*, 2010, **21**(1): 107-112. DOI: 10.3724/SP.J.1035.2010.01223. [魏俊峰, 陈洪涛, 刘鹏霞等. 长江悬浮颗粒物中磷的赋存形态. 水科学进展, 2010, **21**(1): 107-112.]
- [64] Tang XQ, Wu M, Li R *et al.* Phosphorus distribution and bioavailability dynamics in the mainstream water and surface sediment of the Three Gorges Reservoir between 2003 and 2010. *Water Research*, 2018, **145**: 321-331. DOI: 10.1016/j.watres.2018.08.041.
- [65] Pan CJ, Li R, Tang XQ *et al.* Assessment of physico-chemical properties and phosphorus fraction distribution characteristics in sediments after impounding of the Three Gorges Reservoir to 175 m. *Environmental Science*, 2018, **39**(6): 2615-2623. DOI: 10.13227/j.hjx.201708175. [潘婵娟, 黎睿, 汤显强等. 三峡水库蓄水至 175 m 后干流沉积物理化性质与磷形态分布特征. 环境科学, 2018, **39**(6): 2615-2623.]
- [66] Yan WJ, Zhang S. The composition and bioavailability of phosphorus transport through the Changjiang (Yangtze) River during the 1998 flood. *Biogeochemistry*, 2003, **65**: 179-194. DOI: 10.1023/A%3A1026033803594.