

清漯河许昌段表层沉积物中营养盐及重金属污染特征分析

葛思敏,李雪,刘承友,李洋,乔肖翠

(中国环境科学研究院,北京 100012)

摘要:为了解水污染治理后河道水生态环境改善情况,以许昌市清漯河为例,对治理前后河道 5 个点表层沉积物中营养盐、重金属含量及沉积物氮释放量时空变化特征进行分析.结果表明:治理后,2017 年 5 个点位的表层沉积物综合污染指数范围为 7.69~15.25,均处于重污染状态,综合污染指数最低值为治理前 2012 年最高值 4.87 的 1.6 倍.各点位中重金属指标与 2012 年相比含量上升显著,Zn 含量为 2012 年的 12.44 倍;而营养盐类指标含量下降明显,总氮及总磷平均含量仅分别为 2012 年的 13.98%及 5.68%.通过形态氮分析结果可知,离子可交换态氮的含量仅为 2012 年的 6.73%,河道沉积物氮释放风险大大降低但沉积物中重金属污染更加严重.分析主要是清漯河上游长葛市涉及重金属排放的企业较多且在水污染治理中未得到有效控制.建议今后在对重污染河流实施综合治理时,应重视河道沉积物的污染状况评估.针对清漯河沉积物中重金属的污染状况,建议采取措施对重金属排放企业加强监管,并对河道沉积物中重金属污染进行治理和修复.

关键词:清漯河;沉积物;营养盐;重金属;污染评价

中图分类号:X522

文献标志码:A

河流沉积物是水生态环境的重要组成,其质量状况对于衡量水体水生态环境健康具有重要意义,同时,沉积物也是水体中污染物的“汇”和“源”^[1].有机质作为沉积物的重要组分,在矿化过程中大量耗氧,同时释放 C,N,P,S 等营养盐可造成严重的水质恶化及水体富营养化,且可以通过吸附、络合作用对沉积物中重金属、有毒有机化合物的生态毒性、环境迁移能力起决定性控制作用,在湖泊及河道的营养盐交换过程中也具有举足轻重的作用^[2-5].氮和磷是浮游生物生存的重要养分,且可以在上覆水体及沉积物中迁移转化,因此沉积物是水体中氮和磷的重要内源^[6-11].此外,由于重金属对人体健康及生态食物链的影响,其在沉积物中的污染风险也不容忽视^[12-13].

目前黑臭水体治理在全国范围内得到了广泛重视.为了解实施水污染治理后,河道水生态环境状况的改善情况,以许昌市清漯河为例,对河道沉积物的质量状况进行了评估,并与治理前进行对比,以期科学开展黑臭水体治理提供借鉴和指导.清漯河为淮河的三级支流,在许昌市境内全长 51.46 km,是许昌市区最大的景观水体.由于清漯河天然径流匮乏,且在许昌市境内主要接纳沿途皮革、造纸等工业废水和生活废水,导致水质常年为劣 V 类,水生态环境破坏严重^[14-15].与其他流域相比,清漯河河道表层沉积物中有机质、总氮和总磷的污染程度比较严重,其中总氮的污染尤为突出^[16-18].2013 年以来,通过实施清漯河流域水环境综合整治,河流水质有了显著改善,由 2013 年前的劣 V 类提升至 2018 年的 IV 类.为了解实施治理后沉积物质量状况,于 2017 年 12 月对清漯河干流河道表层沉积物进行采集,对沉积物质量状况进行评价,并与 2012 年时沉积物的质量状况进行对比,通过对比沉积物中不同形态氮的含量分析了沉积物中污染物的释放风险,结合水环境综合整治措施探讨可能的污染来源,并提出对策和建议.

收稿日期:2020-11-17;**修回日期:**2020-12-26.

基金项目:水体污染控制与治理技术重大专项(2017ZX07401004A)

作者简介:葛思敏(1996—),女,河北邯郸人,中国环境科学研究院硕士研究生,研究方向为水环境风险评估与管理,
E-mail:gesimin0909@163.com.

通信作者:乔肖翠,E-mail:qiaoxc@craes.org.cn.

1 材料与方法

1.1 研究区概述

清漯河属于淮河流域上游沙颍河水系的颍河支流,为三级支流,发源于郑州市的新郑市沟草园,流经郑州市的新郑市,许昌市的长葛市、许昌县、魏都区(许昌市区),漯河市的临颖县及许昌市的鄢陵县等3个地市的6个县(市)区,于鄢陵陶城闸下游汇入颍河。清漯河全长149 km,流域面积2 362 km²,占颍河流域面积近32%;多年平均径流量0.27亿m³,约占颍河多年平均径流量的22%^[17,19]。其中许昌市境内河流总长71 km,流域面积1 585 km²,占清漯河流域面积的67%。清漯河流域所在许昌段属伏牛山余脉向豫东平原的过渡带,东西长124 km,地势由西向东倾斜,该地区属暖温带亚湿润季风气候,年平均气温约15℃,降水量约700 mm^[14-15]。

1.2 采样点设置及采样时间

于2012年及2017年分别进行河道沉积物样品采集,在清漯河许昌段干流主要水质监测断面处、主要支流汇入口以及重点污染源汇入口设置5个采样点位,从上游到下游分别为S1~S5点位,其中S1位于长葛市,S2,S3位于建安区,S4,S5为清漯河在许昌市的出境断面,所处行政区为临颖县。点位布设情况见图1。

在5个点位使用抓斗式重力采泥器对河道内0~5 cm深度的表层沉积物样品进行采集,每个点位采集3个平行样品,去除枯枝等杂物后将沉积物混匀用聚乙烯袋密封并放入冷藏箱保存,带回实验室后,留存部分样品做样品pH测试,其余沉积物样品冷冻干燥、研磨、过筛后冷藏备用。

1.3 指标及测试方法

对清漯河干流河道沉积物样品进行有机质、总磷、总氮、离子交换态、弱酸提取态、强碱可浸取态、强氧化剂可浸取态氮及Cr,Cu,Zn,As,Cd,Pb指标的测试。其中有机质含量采用烧失量法测定,总氮采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测试,形态氮采用分级连续浸取分离法,总磷含量测定采用高氯酸-硫酸酸熔-钼锑抗比色法测定^[20];重金属元素总量在经过一系列前处理后采用使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP/MS, Agilent 7500cx型)进行测定,测定过程中分析所用酸均为优级纯,水为高纯水。每批测试均做空白,以消除样品处理及测定过程中可能带入的污染。为控制样品分析的质量,加入标样进行测定。重金属平行样的相对误差<5%,标准物的回收率为80%~120%,具体测试方法参考文献[16, 18, 21]。

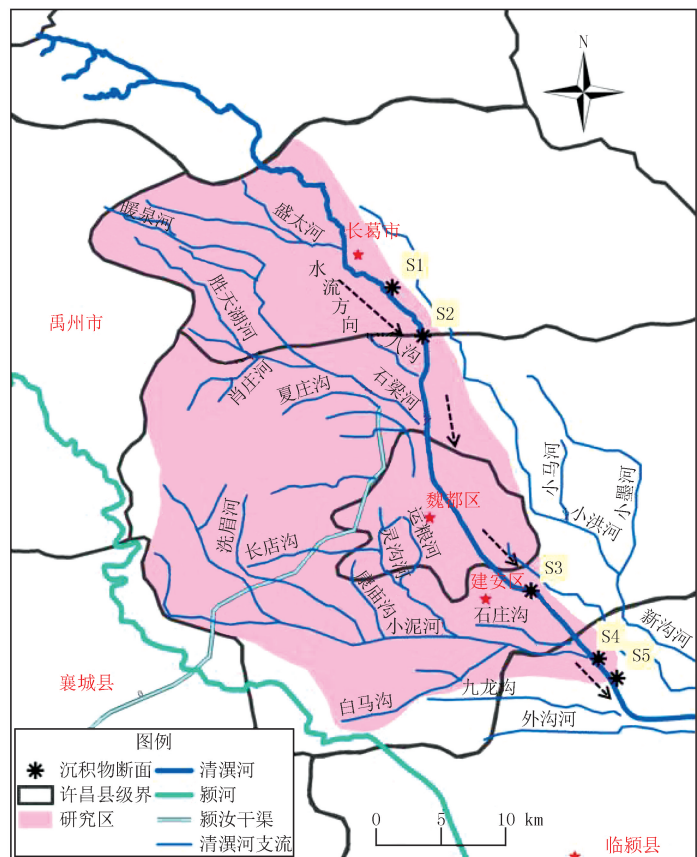


图1 采样点分布图

Fig.1 Distribution of sampling points

1.4 评价方法

分别采用综合污染指数法和污染指数法对清漯河 5 个点位沉积物质量状况进行评价。由于我国地域辽阔,不同区域土壤沉积物环境背景值差异较大,因此选取《河南省主要元素的土壤环境背景值》^[22]中已公布的重金属及有机质背景值作为本次研究中重金属及有机质评价标准,根据加拿大安大略省环境和能源部发布的关于沉积物质量评价指南^[23],选取沉积物中能引起最低级别生态风险效应的 0.55、0.60 mg · g⁻¹ 分别作为总氮和总磷的评价标准。根据选取的评价标准计算沉积物的污染指数及综合污染指数,其中,污染指数用于评价单一污染因子的污染状况((1)式),综合指数用于评价多污染因子的综合污染状况((2)式)。再根据综合污染指数的范围,对河道沉积物的质量状况进行定性评价。详细的评价方法参见文献[24]。

$$P_{I_i} = C_i / C_{is}, \quad (1)$$

$$P_I = \sum_{i=1}^n (W_i \times P_{I_i}), \quad (2)$$

式中: P_{I_i} 为污染指数; C_i 为沉积物中污染因子 i 的实测值, mg · kg⁻¹; C_{is} 为污染因子 i 在沉积物中的标准值或土壤背景值, mg · kg⁻¹; P_I 为综合污染指数; W_i 为污染因子 i 的权重, 本研究中认为所有污染因子的权重均相同, 为 $1/n$; n 为所有参与评价的污染因子个数。

表 1 沉积物污染评价分级表

Tab. 1 Classification of pollution assessment for sediment

P_I	<0.5	[0.5, 1.0)	[1.0, 1.5)	[1.5, 2.0)	≥2.0
污染程度	清洁	有影响	轻污染	中污染	重污染

2 结果与讨论

2.1 沉积物污染评价

综合污染指数法评价结果(见图 2)表明,清漯河河道表层沉积物综合污染指数范围为 7.69~15.25,均处于重污染状态。5 个点位中 S1 综合污染指数最高,沉积物污染情况最严重,S3 点位综合污染指数最低,也处于重污染状态。对各参评指标对综合污染指数的贡献率进行分析,结果表明,各点位重金属指标对综合污染指数的贡献均最大,占比范围在 88.23%~98.52%,9 个参评指标中,Cd 的贡献率均最高(56.27%~73.56%),其次为 Zn(4.73%~22.25%),Cr 的贡献率排在第 3 位(6.12%~8.08%)。

2.2 营养盐

2.2.1 营养盐现状分析

为改善清漯河许昌段水环境质量,2012—2016 年许昌市开展了清漯河流域水环境综合整治行动,以水环境问题诊断和水质与水资源模拟为依据,通过分区和分单元实施点源污染物总量削减、非点源污染负荷削减、内源污染负荷削减与修复、流域水生态系统构建、水资源调度等 5 类污染防治工程以及流域水环境监管能力提升工程,全面推进清漯河流域水环境综合整治,实现清漯河 5 年水变清的目标。对治理前后清漯河河道表层沉积物中有机质、总氮及总磷含量进行分析,结果表明,2017 年清漯河河道表层沉积物中有机质质量分数范围为 0.13%~6.84%,平均质量分数为 3.56%。含量最高的点位为 S1 点位,含量最低的为 S2 点位,有机质含量相差较大。河道表层沉积物中总氮含量范围为 0.02~1.08 mg · g⁻¹,平均含量为 0.72 mg · g⁻¹,含量变化范围较大,含量最高的点位 S1 是最低点位 S2 的 54 倍左右。河道表层沉积物中总磷含量范围为

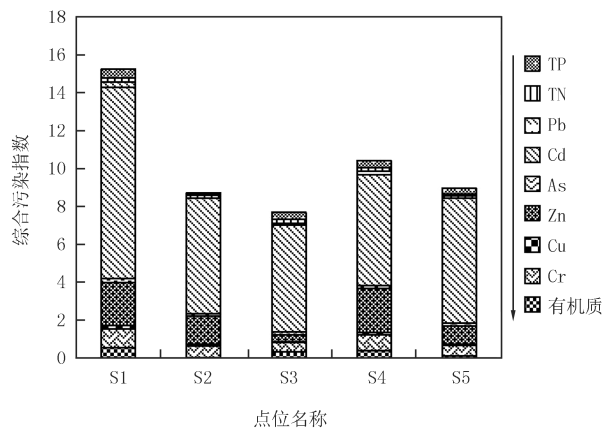


图2 清漯河河道表层沉积物综合污染指数结果

Fig.2 The results of pollution index in Qingyi river sediment

$0.61\sim 2.51\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,平均含量为 $1.77\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与总氮含量趋势一致的是总磷含量最高点位也是S1点位($2.52\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),含量最低的点位为S2点位($0.61\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

基于以上数据对2017年沉积物中有机质、总氮、总磷指标进行污染指数计算,结果见表2.有机质的污染指数范围为 $0.10\sim 5.30$;总氮的污染指数范围为 $0.04\sim 1.96$;总磷的污染指数范围为 $1.02\sim 4.20$.从指标来看总磷污染情况相对较严重,除S2点位外其余4个点位均为重污染;其次为有机质,重污染点位共3个,分别为S1,S3及S4;总氮的情况相对较好,S1,S3,S4为中污染,S5为轻污染,S2为清洁.从点位上来看,各指标的污染程度趋势基本一致,均是S1点位浓度污染最严重,其次为S3及S4,S5相对较轻,S2点位沉积物营养盐污染状况最轻.

表2 营养盐类污染指数

Tab. 2 The pollution index of nutrient salt

采样点	S1	S2	S3	S4	S5	采样点	S1	S2	S3	S4	S5
有机质	5.30	0.10	3.20	3.91	1.27	总磷	4.20	1.02	3.41	3.36	2.72
总氮	1.96	0.04	1.76	1.77	1.01						

2.2.2 营养盐含量变化分析

经过水污染治理,河道沉积物中有机质、总氮及总磷的含量总体上与2012年相比均呈显著下降趋势(图3~图5).

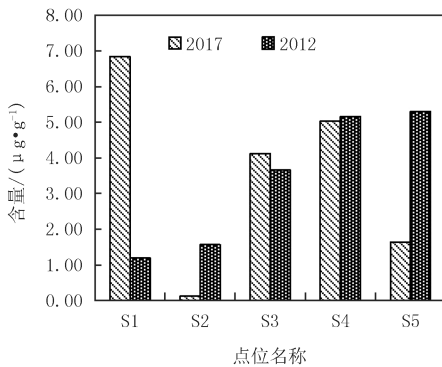


图3 沉积物中有机质时空分布情况图

Fig.3 The distribution of organic matter in sediment

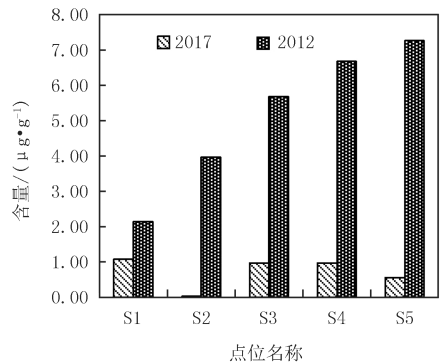


图4 沉积物中总氮时空分布

Fig.4 The distribution of total nitrogen in sediment

2017年S2,S4与S5点位有机质含量均有所下降(图3),而S1点位及S3点位则反而有上升趋势,S1点位沉积物中有机质含量上升显著.2012年的总氮含量范围为 $2.14\sim 7.27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,平均含量为 $5.15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,含量最高的点位为S5点位($7.27\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),最低的点位为S1点位($2.14\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),含量相差3倍多,符合从上游到下游含量逐渐增加趋势.2017年各点位沉积物中总氮含量均相对降低很多,平均含量仅为2012年的13.98%.5个点位中S2点位总氮含量下降最多,2017年含量仅为2012年的0.58%;其次为S5点位,2017年含量仅为2012年的7.60%;排在第3位的为S4点位,2017年含量为2012年的14.58%;S3点位2017年含量为2012年的17.05%;上游S1点位沉积物中总氮降低的含量相对最低,2017年总氮含量仍为2012年的50.35%,除S2点位改善效果尤其显著外,清溪河河道沉积物中总氮含量改善效果从下游到上游依次降低(图4).各点位表层沉积物总磷含量也都显著下降(图5),平均含量仅为2012年的5.68%.与2012年相比,总磷改善效果趋势与总氮保持一致,除S2外均符合从上游到下游依次降低的规律.

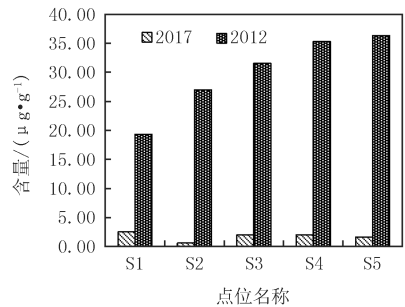


图5 沉积物中总磷时空分布情况

Fig.5 The distribution of total phosphorus in sediment

除S2外均符合从上游到下游依次降低的规律.

2.2.3 沉积物中氮形态释放分析

外源输入是导致水体富营养化的主要因素,而沉积物作为重要的内源,对水体营养盐含量及其营养状态有着不可忽视的影响^[24].沉积物是水体氮元素重要的“源”和“汇”,在物理及生物作用影响下,氮元素会聚集在沉积物中,在一定条件下又会重新释放回水体^[25-26].沉积物中能参与交换的生物可利用氮量,取决于沉积物中氮的赋存形态,其分布与上覆水中氮的含量关系最为密切,其赋存含量为沉积物向上覆水体释放量的最大值^[27-29].对于生物来说,除了不可交换态氮,离子交换态、弱酸可提取态、强碱可提取态以及强氧化剂可提取态氮均为生物有效性氮,即可转化态氮.对清漯河各点位沉积物中不同形态的氮进行测试分析,结果见表 3.在 5 个点位中 S1 点位离子交换态氮含量最高,达到 $0.377 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其余 4 个点位离子交换态氮含量都低很多,即说明 S1 沉积物中的总氮向水体中的释放量较大.5 个点位中 S1 点位可转化态氮相对含量较高,为 $0.977 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而 S2 点位最低,仅为 $0.019 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

表 3 各点位沉积物中形态氮分析结果

Tab. 3 Results of morphological nitrogen analysis in each section

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

采样点位	总氮	可转化态氮				合计	不可转化态氮
		离子交换态氮	弱酸可提取态氮	强碱可提取态氮	强氧化剂可提取态氮		
S1	1.08	0.377	0.014	0.145	0.442	0.977	0.100
S2	0.02	0.003	0.010	0.005	0.001	0.019	0.004
S3	0.97	0.060	0.009	0.131	0.568	0.768	0.200
S4	0.97	0.024	0.011	0.201	0.518	0.754	0.220
S5	0.55	0.051	0.042	0.078	0.282	0.453	0.100

5 个点位的氮形态相对比例见图 6.S1 点位强氧化态氮百分比最高,达到 40.89%,其次为离子交换态氮(34.89%),弱碱及弱酸可提取态氮相对较少,分别为 13.40%和 1.34%,不可转化态氮占 9.30%;S2 弱酸可提取态氮百分比相对最高为 49.71%,其次为弱碱可提取态氮,占 24.52%,离子交换态氮与强氧化态氮百分比相对较低,分别为 12.70%和 6.99%,不可转化态氮百分比为 20.00%;S3 强氧化态氮含量最高,达到了 58.56%,强碱态、离子交换态及弱酸态的百分比分别为 13.55%、6.16%和 0.93%,不可转化态氮百分比为 20.60%;S4 也是强氧化态氮百分比最高,为 53.43%,强碱态氮为 20.68%,离子交换态氮和弱酸态氮百分比相对较少,分别为 2.48%和 1.13%,不可转化态氮百分比为 22.70%;S5 点位强氧化态氮百分比为 51.24%,强碱态氮为 14.13%,离子交换态与弱酸提取态分别为 9.33%和 7.67%,不可转化态氮的百分比为 18.20%.

由于离子交换态氮的分布与上覆水中氮的含量关系最为密切,其赋存含量为沉积物向上覆水体释放量的最大值.因此对清漯河 2017 年与 2012 年点位沉积物中离子交换态氮含量进行对比来分析沉积物中氮的释放情况.由图 7 可知,与 2012 年各点位沉积物中的离子交换态氮相比,2017 年各点位均有了显著下降,沉积物释放量显著降低.2012 年离子交换态氮的含量范围为 $0.52 \sim 2.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $1.53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;2017 年各点位离子交换态氮的含量范围为 $0.003 \sim 0.377 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $0.103 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,是 2012 年的 6.73%.各点位离子交换态氮含量的下降比例差异较大,S1 点位 2012 年离子交换态氮含量在 5 个点位中最低,而 2017 年为 2012 年的 72.46%,在 5 个点位中达到最高;S2 点位 2017 年离子交换态氮的含量仅为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,在 5 个点位中为最低值,仅为该点位 2012 年离子交换态氮的 0.31%,下降的百分比在 5 个点位中达到最高.

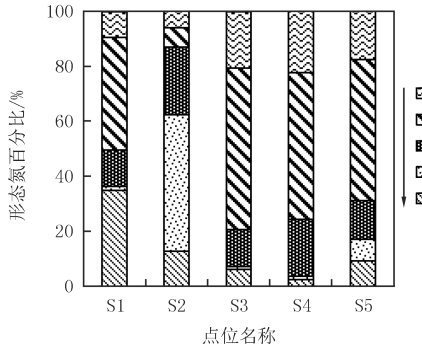
2.3 重金属

2.3.1 沉积物中重金属分布现状

对清漯河河道表层沉积物中 6 种重金属含量情况(图 8)进行分析,结果表明 5 个点位沉积物中重金属含量范围为 $530.14 \sim 1\,954.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,重金属含量最高及最低的点位分布为 S1 点位及 S3 点位.6 个重金属指标除 Zn 的最高含量出现在 S4 点位外,其余 5 个指标的最高含量均出现在 S1 点位.Cu, Zn, Cd, Pb 4 个指标最低含量均出现在 S3 点位处, Cr 及 As 的最低含量分别出现在 S5 及 S2 点位处.在各点位的指标中,除

S3 点位为 Cr 含量最高,Zn 排第 2 位外,其余点位中均 Zn 的含量最高,其次为 Cr.图 9 中 Zn 百分比范围为 38.61%~70.36%;Cr 的百分比范围为 28.54%~53.26%.

对清溪河河道表层沉积物中重金属进行污染指数计算(表 4).结果表明,按指标来说,Cd 的污染指数相对最高,范围为 50.72~90.81,5 个点位均为重污染;其次为 Zn,污染指数范围为 3.28~20.87,也均为重污染;Cr 的污染指数范围为 4.47~8.82,也均为重污染;Pb 仅 S1 点位为重污染,其余点位污染程度相对较轻;Cu 及 As 在各点位污染程度相对较轻,没有重污染的点位.就点位来说,5 个点位的 Cd,Zn,Cr 均达到重污染程度,且 S1 点位污染指数相对最高,污染程度最重,此外 S1 点位 Pb 指标污染程度也为重污染.总的来说 S1 点位污染程度最为严重,各点位中 Cd,Zn 及 Cr 指标为主要污染指标.



1. 不可转化态氮, 2. 强氧化剂可侵取态氮, 3. 强碱可侵取态氮, 4. 弱酸提取态氮, 5. 离子交换态氮.

图6 各点位沉积物中形态氮分布百分比

Fig.6 Content of nitrogen forms in surface sediments

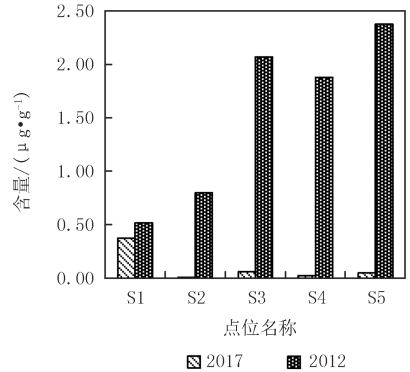


图7 各点位离子交换态氮含量情况

Fig.7 Contents of ion exchangeable nitrogen

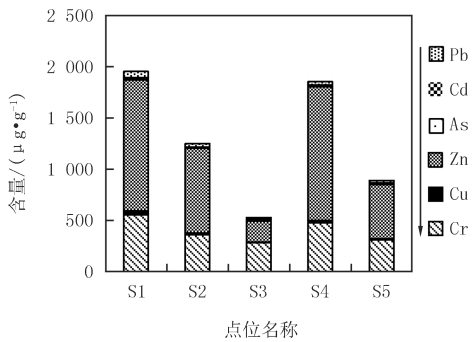


图8 2017年沉积物重金属检测结果

Fig.8 Heavy metal detection results in 2017

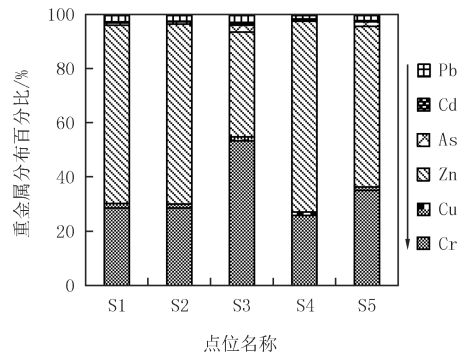


图9 六种重金属分布百分比

Fig.9 The percentage distribution of heavy metals

表 4 沉积物中重金属污染指数

Tab.4 The pollution index of heavy metals in sediment

采样点	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As	采样点	Cu	Pb	Zn	Cr	Cd	As
S1	1.70	2.52	20.53	8.82	90.81	1.79	S4	1.05	1.52	20.87	7.58	52.78	1.24
S2	0.83	1.42	13.27	5.67	55.04	1.13	S5	0.58	0.95	8.42	4.94	59.38	1.54
S3	0.40	0.81	3.28	4.47	50.72	1.40	背景值/(mg·kg ⁻¹)	20.0	22.3	62.5	63.2	0.065	9.8

2.3.2 重金属含量变化分析

对 2017 年及 2012 年重金属含量年变化情况进行分析(图 10).结果表明,除了 Cu 在 2017 年含量略有下降以外,其余 5 种重金属 2017 年与 2012 年相比含量均有所上升,Cr,Zn,Cd 和 Pb 含量上升幅度较大,As 含量上升幅度相对较小.与 2012 年 5 个点位各指标的平均值相比,2017 年 Zn 的含量上升最显著,为 2012 年平均值的 12.44 倍;其次为 Cr,平均含量为原来的 8.94 倍;Cd 上升也较显著,为原来的 7.87 倍;Pb 及 As 相对上升较少,5 点位的平均含量分别是 2012 年的 2.17 与 1.66 倍;Cu 呈下降趋势,5 个点位的平均值为 2012 年

的 0.63 倍.由数据可知,在对清漯河实施水污染治理后,清漯河河道表层沉积物中重金属污染情况并未得到缓解,反而有增重的趋势.

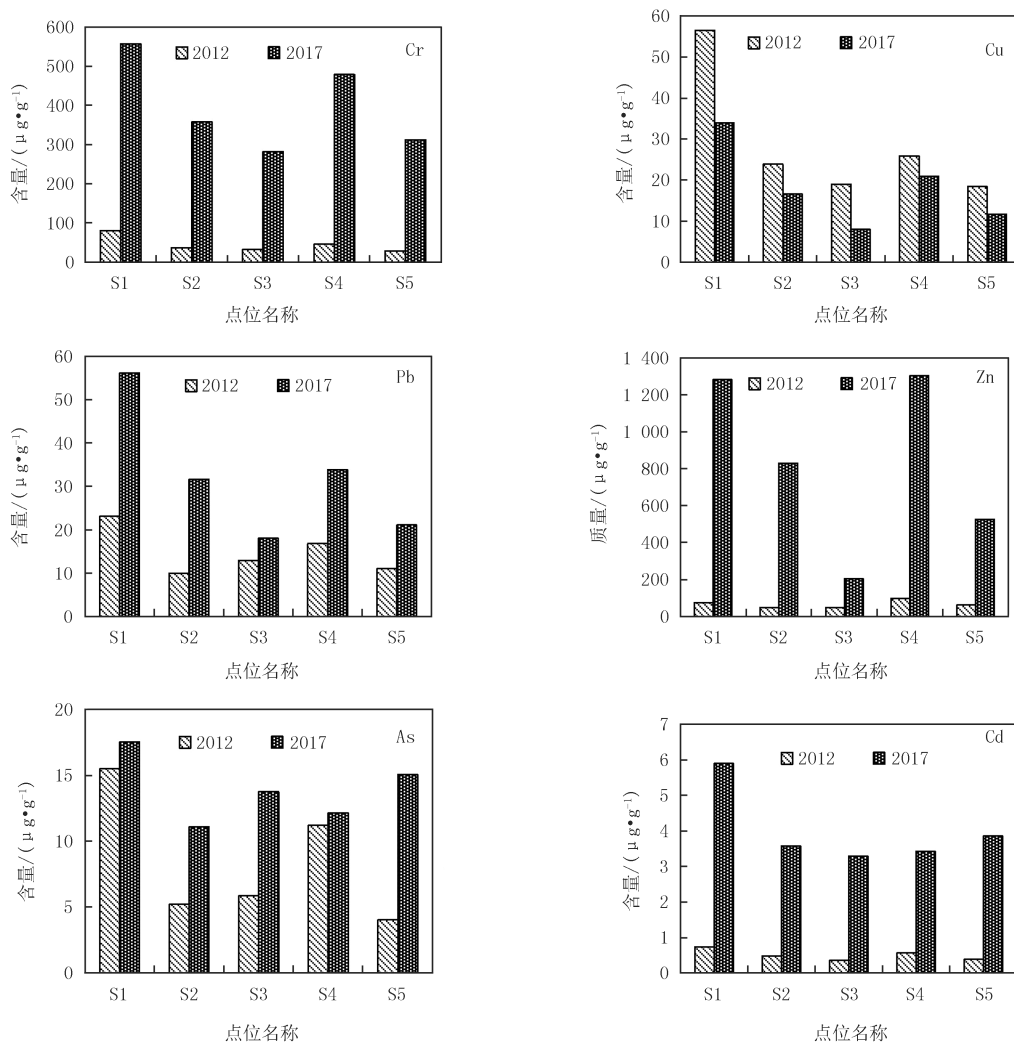


图10 各点位重金属含量变化趋势

Fig. 10 The change tendency of heavy metal content in each sections

2.4 沉积物污染原因分析

2.4.1 相关性分析

对清漯河河道表层沉积物中有机质、总氮、总磷及 6 种重金属进行相关性分析(表 5),结果总氮、总磷及有机质两两之间的相关系数均大于 0.9,且有机质与总氮及总磷在 0.05 水平上显著相关,总氮与总磷在 0.01 水平上显著相关,说明了有机质及总氮、总磷来源相似.6 种重金属中,Cr 与 Cu,Zn,Pb 两两之间的相关性系数均大于 0.8,且与 Cu 在 0.01 水平上显著相关,与 Zn,Pb 在 0.05 水平上显著相关;此外 As 与 Cd 相关系数为 0.831,Cd 与 Pb 的相关性系数为 0.873,均表现出极强的相关性,因此表明 6 种重金属具有同源特性或出现了复合污染.而有机质、总氮及总磷与各重金属之间的相关系数均相对较低,且无显著相关性,因此分析重金属元素与有机质、总氮总磷不具备同源性.

对清漯河河道表层沉积物中重金属情况进行主成分分析,结果见表 6.由表可知,特征值 >1 的主成分有 2 个,累计贡献率达 97.595%,即对前两个成分进行分析即可获取 6 种重金属的含量等特征信息.由主成分矩阵可知 Cr,Cu,Zn,Pb 来源于一类污染,As 及 Cd 来源于另一类的污染(表 7).

2.4.2 污染来源分析

清漯河作为许昌市的纳污河,接纳了沿岸的造纸厂及城镇污水处理厂等工业企业的出水,经过长时间的

沉降导致沉积物中有机质、总氮、总磷及重金属的聚积.由于2013年以来许昌市针对清漯河沿岸影响较大的工业企业点源进行污染物削减的工程改造,对工业点源氨氮及COD的排放量进行削减,并对河道进行清淤整治,以及河道水生态系统进行构建,因此与2012年相比,沉积物中有机质、总氮及总磷以及离子态氮的含量有了大幅度的下降,沉积物质量总体趋于好转.

表5 沉积物中各元素相关性分析结果

Tab. 5 Correlation analysis results of individual elements in surface sediments

项目	有机质	总氮	总磷	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb
有机质	1.000								
总氮	0.938 *	1.000							
总磷	0.938 *	0.978 * *	1.000						
Cr	0.704	0.446	0.493	1.000					
Cu	0.630	0.341	0.429	0.968 * *	1.000				
Zn	0.472	0.211	0.234	0.938 *	0.874	1.000			
As	0.611	0.582	0.736	0.395	0.499	0.113	1.000		
Cd	0.582	0.362	0.518	0.732	0.857	0.521	0.831	1.000	
Pb	0.598	0.295	0.385	0.939 *	0.993 * *	0.832	0.494	0.873	1.000

注: * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; * * 在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

表6 沉积物重金属的主成分

Tab. 6 Principal component analysis of heavy metal concentrations in the channel sediment

成分	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%
1	4.721	78.679	78.679	4.721	78.679	78.679
2	1.135	18.917	97.595	1.135	18.917	97.595
3	0.122	2.031	99.626			
4	0.022	0.374	100.000			
5	2.347E-16	3.911E-15	100.000			
6	-2.334E-16	-3.890E-15	100.000			

表7 主成分成分矩阵

Tab. 7 The component matrix of principal component analysis

	成分矩阵		旋转成分矩阵		成分矩阵		旋转成分矩阵		
	1	2	1	2	1	2	1	2	
Cr	0.96	-0.25	0.94	0.30	As	0.59	0.79	0.09	0.98
Cu	0.99	-0.10	0.90	0.44	Cd	0.90	0.42	0.54	0.83
Zn	0.84	-0.52	0.99	0.00	Pb	0.98	-0.07	0.87	0.46

沉积物中重金属的来源一般可分为自然源和人为源.自然源主要来自于岩石和矿物自然物理化学过程,人为源主要是人类活动带来的直接或间接排放的重金属,如采矿、金属冶炼加工、化石燃料燃烧、化肥农药的生产和使用过程等,这些均会造成重金属在沉积物中的积累^[30].清漯河河道沉积物中重金属与2012年相比上升幅度较大,因此初步认定为主要为人类活动影响所致.根据2.4.1节结果,清漯河河道表层沉积物中各重金属的相关性分析结果与李国新等研究成果一致^[31],即Cr,Cu,Zn,Pb来源于一类污染,As及Cd来源于另一类的污染.As,Cd被认为是使用农药和化肥的标志性元素,因此本次研究下游河段S5点位As,Cd相对较高,为化肥和农药施用引发的农业面源污染在下游的富集的结果.此外已有研究成果表明,Cr,Cu,Zn,Pb一般来自于燃煤发电、金属冶炼、水泥行业等工业.许昌市分布有较多种类的工矿企业,尤其在长葛市区范围

内,分布有金刚石制造企业、森源电器、钢材市场及钢材物流园等,在钢材市场及物流园内部又分布有较多电镀及机械加工企业,虽然在水环境综合整治过程中设置的雨水口整治工程均已完成,但是在实施效果评估时发现长葛市境内有两处雨水口仍存在排污现象,因此可能导致含重金属的废水通过雨水口未经处理进入清漯河河道,经过长时间的沉降及富集作用导致清漯河河道沉积物中重金属含量呈上升趋势.此外,在污染治理过程中主要针对 COD 及氨氮设置了相关的减排工程,但是针对重金属排放的部分企业并未纳入重点整治对象,且河道投菌工程修复水生态系统主要对营养盐类指标影响较大,而对重金属沉积改善效果并不显著,因此随着经济发展及废水排放量的提高,沉积物中重金属含量也显著增高.

除了指标上的差异性外,各点位污染物含量也有一定差异.2017 年 S1 点位有机质、总氮、总磷、重金属总量及单指标含量、离子态氮含量均为最高值,且综合污染指数也最高,沉积物污染状况相对严重.S2 点位除重金属的含量与 S3 点位相近都比较低以外,有机质、总氮、总磷及离子态氮的含量在 5 个点位中均达到最低,离子交换态氮甚至下降为原来的 0.31%.根据现场情况及污染源分布特征可知,S1 点位在处于清漯河最上游,样品采集期间水量较小,仅有部分生活污水滞留河道,因此导致 S1 点营养盐及重金属指标相对都较高;S2 点位水量增大,且点源削减工程实施后,上游来水中减少了皮革厂、造纸厂等工业污水的汇入,同时 S2 上游在水环境治理时设置了投菌及清淤工程,累积投菌量及清淤量均最高,因此可能导致该段各指标含量相对较低.S3、S4 及 S5 点位距离较近,均位于城市下游处,营养盐类及重金属类的含量水平相差比较小,与 S1 相比状况较好,与 S2 相比又总体略差,主要是接纳了上游来水,富集、沉降等作用可能导致了沉积物中各指标的含量略微比上游高一点.

3 结 论

通过对清漯河河道表层沉积物中营养盐类及重金属含量水平进行分析,得出以下结论.

(1)清漯河河道 5 个点位的表层沉积物综合污染指数范围为 7.69~15.25,均处于重污染状态.从空间分布来看,位于长葛市的 S1 点位在两次采样中各指标含量及综合污染指数均最高,沉积物污染状况相对严重.因此,应重点对长葛市重金属排放企业加强监管,并对清漯河长葛段河道沉积物中的重金属实施治理.

(2)各点位重金属指标对综合污染指数的贡献最大,直接主导了各点位污染程度的判断走向,9 个参评指标中,Cd 的贡献率均最高,其次为 Zn,Cr 的贡献率排在第 3 位.清漯河河道表层沉积物中营养盐类指标含量下降显著,但是重金属含量水平却呈显著升高趋势,说明清漯河水环境治理对于营养盐污染有明显效果,但对于重金属的控源减排和污染治理缺乏有效措施,后期应给予充分关注.

(3)建议在黑臭水体治理过程中,除关注水质外,还应关注河道沉积物的污染治理;除关注有机质和营养盐等常规指标的控源减排外,还应关注重金属等非常规指标的污染评估和治理.

参 考 文 献

- [1] LIAO J, CHEN J, RU X, et al. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: distribution, enrichment and source apportionment[J]. *J Geochem Explor*, 2017, 176: 9-19.
- [2] 赵海超, 王圣瑞, 张莉, 等. 有机质含量及其组分对洱海沉积物磷吸附-释放影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(9): 2346-2354.
ZHAO H C, WANG S R, ZHANG L, et al. Effect of OM content and constituents on phosphorus adsorption-release of the sediment from Erhai Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(9): 2346-2354.
- [3] ZHAO H C, ZHAO H X, WANG S R, et al. Coupling characteristics and environmental significance of nitrogen, phosphorus and organic carbon in the sediments of Erhai Lake[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(16): 19901-19914.
- [4] WILLIAMS M R, LIVINGSTON S J, PENN C J, et al. Controls of event-based nutrient transport within nested headwater agricultural watersheds of the western Lake Erie basin[J]. *Journal of Hydrology*, 2018, 559: 749-761.
- [5] KOZIOROWSKA K, KULIŃSKI K, PEMPKOWIAK J. Deposition, return flux, and burial rates of nitrogen and phosphorus in the sediments of two high-Arctic fjords[J]. *Oceanologia*, 2018, 60(4): 431-445.
- [6] SARRIA-VILLA R, OCAMPO-DUQUE W, PÁEZ M, et al. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment[J]. *Sci Total Environ*, 2016, 540: 455-465.
- [7] KAPSIMALIS V, PANAGIOTOPOULOS I P, TALAGANI P, et al. Organic contamination of surface sediments in the metropolitan

- coastal zone of Athens, Greece: sources, degree, and ecological risk[J]. *Mar Pollut Bull*, 2014, 80(1/2): 312-324.
- [8] AKCAY H, OGUZ A, KARAPIRE C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. *Water Research*, 2003, 37(4): 813-822.
- [9] MEYNARCZYK N, BARTOSZEK M, POLAK J, et al. Forms of phosphorus in sediments from the Goczałkowice Reservoir[J]. *Appl Geochem*, 2013, 37(37): 87-93.
- [10] ZHOU Z Z, HUANG T L, LI Y, et al. Sediment pollution characteristics and in situ control in a deep drinking water reservoir[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 52: 223-231.
- [11] HUANG L, FANG H W, REIBLE D. Mathematical model for interactions and transport of phosphorus and sediment in the Three Gorges Reservoir[J]. *Water Res*, 2015, 85: 393-403.
- [12] SOUZA V A, WASSERMAN J C. Distribution of heavy metals in sediments of a tropical reservoir in Brazil: Sources and fate[J]. *J S Am Earth Sci*, 2015, 63: 208-216.
- [13] HOSONO T, SU C C, SIRINGAN F, et al. Effects of environmental regulations on heavy metal pollution decline in core sediments from Manila Bay[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(5): 780-785.
- [14] 田智慧, 张丹丹, 赫晓慧, 等. 清渭河流域水质时空分异与评价研究[J]. *人民长江*, 2017, 48(7): 26-30.
TIAN Z H, ZHANG D D, HE X H, et al. Water quality spatial-temporal differentiation and assessment of Qingyi River Basin[J]. *Yangtze River*, 2017, 48(7): 26-30.
- [15] 乔肖翠, 汪星, 郭睿, 等. 清渭河许昌段水质改善效果及驱动因素分析[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(4): 496-500.
QIAO X C, WANG X, GUO R, et al. Analysis of Water Quality Improvement and Driving Factors in Xuchang Section of Qingyi River[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, 41(4): 496-500.
- [16] 刘琰, 续衍雪, 郑丙辉, 等. 清渭河许昌段表层沉积物污染评价[J]. *环境污染与防治*, 2014, 36(2): 5-10.
LIU Y, XU Y X, ZHENG B H, et al. Pollution Assessment for Surface Sediments in Qingyi River in Xuchang City[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2014, 36(2): 5-10.
- [17] 昌盛, 刘琰, 付青, 等. 清渭河流域许昌段水污染成因分析与整治对策[J]. *环境工程技术学报*, 2015, 5(6): 471-477.
CHANG S, LIU Y, FU Q, et al. Water pollution cause analysis and control strategies of Xuchang section of Qingyi River[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2015, 5(6): 471-477.
- [18] 王梅, 刘琰, 郑丙辉, 等. 城市内河表层沉积物氮形态及影响因素: 以许昌清渭河为例[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(3): 720-726.
WANG M, LIU Y, ZHENG B H, et al. Nitrogen forms in surface sediments of urban river and their influence factors: A case study of Qingyi River in Xuchang City[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(3): 720-726.
- [19] 刘春晓, 王莉, 张培. 基于 GIS 技术小流域水环境容量控制单元流量的推求[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(4): 2531-2533.
LIU C X, WANG L, ZHANG P. Flow Calculation of Environmental Capacity Controlling Units in a Small Watershed Based on GIS Technology[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(4): 2531-2533.
- [20] 姜霞, 王书航. 沉积物质量调查评估手册[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 27-39.
- [21] 吴光红, 朱兆洲, 刘二保, 等. 天津城市排污河道沉积物中重金属含量及分布特征[J]. *环境科学*, 2008, 29(2): 413-420.
WU G H, ZHU Z Z, LIU E B, et al. Concentrations and Distribution of Heavy Metals in Urban Sewage Discharge Channel of Tianjin[J]. *Environment Science*, 2008, 29(2): 413-420.
- [22] 盛奇, 王恒旭, 胡永华, 等. 黄河流域河南段土壤背景值与基准值研究[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(18): 8647-8650.
SHEGN Q, WANG H X, HU Y H, et al. Study on Soil Background Value and Reference Value in Henan Section of Yellow River[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(18): 8647-8650.
- [23] MUDORCH A, AZCUED J M. Manual of aquatic sediment sampling[M]. Boca Raton: Lewis Publications, 1995.
- [24] 宁阳明, 尹发能. 水污染指数法和模糊综合评价法在水质评价中的应用[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 48(6): 57-63.
NING Y M, YIN F N. Application of water pollution index method and fuzzy comprehensive evaluation method in water quality evaluation [J]. *Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition)*, 2020, 48(6): 57-63.
- [25] 王雯雯, 王书航, 姜霞, 等. 蠡湖沉积物不同形态氮赋存特征及其释放潜力[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 292-301.
WANG W W, WANG S H, JIANG X, et al. Occurrence characteristics and release potential of nitrogen fractions in sediment of Lihu Lake [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(1): 292-301.
- [26] 赵海超, 王圣瑞, 焦立新, 等. 洱海沉积物中不同形态氮的时空分布特征[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(3): 235-242.
ZHAO H C, WANG S R, JIAO L X, et al. Characteristics of temporal and spatial distribution of the nitrogen forms in the sediments of Erhai Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(3): 235-242.
- [27] 王圣瑞, 赵海超, 王娟, 等. 有机质对湖泊沉积物不同形态氮释放动力学影响研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(2): 332-340.
WANG S R, ZHAO H C, WANG J, et al. The effects of organic matter on the release kinetics of nitrogen with different forms in the lake sediments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(2): 332-340.
- [28] 姜霞, 钟立香, 王书航, 等. 巢湖水华暴发期水-沉积物界面溶解性氮形态的变化[J]. *中国环境科学*, 2009, 29(11): 1158-1163.

- JIANG X,ZHONG L X,WANG S H, et al.Dissolvable nitrogen variation at water-sediment interface during alga blooming process in Chaohu Lake[J].China Environmental Science,2009,29(11):1158-1163.
- [29] WANG P F,ZHAO L,WANG C, et al.Nitrogen distribution and potential mobility in sediments of three typical shallow urban lakes in China[J].Environmental Engineering Science,2009,26(10):1511-1521.
- [30] 祝慧娜,袁兴中,梁婕,等.河流水环境污染风险模糊综合评价模型[J].中国环境科学,2011,31(3):516-521.
- ZHU H N,YUAN X Z,LIANG J, et al.An integrated model for assessing the risk of water environmental pollution based on fuzziness [J].China Environmental Science,2011,31(3):516-521.
- [31] 李国新,张雯,薛云鹏,等.大渡河沉积物重金属污染评价及释放通量估算[J].环境科学与技术,2019,42(9):187-194.
- LI G X,ZHANG W,XUE Y P, et al.Assessment of heavy metal pollution and estimation of release flux in sediments of Dadu River[J]. Environmental Science & Technology,2019,42(9):187-194.

Temporal and spatial changes in sediment nutrients and heavy metals of Qingyi River of Xuchang city

Ge Simin, Li Xue, Liu Chengyou, Li Yang, Qiao Xiaocui

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: To evaluate the improvement of water environment after the treatment of heavily polluted river, the temporal and spatial changes in sediment nutrients and heavy metals were analyzed by taking Qingyi River in Xuchang City as an example. The results indicated that the comprehensive pollution index of surface sediments in 5 sections ranged from 7.69 to 15.25, which all belonging to heavy pollution grade. The minimum value in 2017 is 1.6 times compared with the maximum value in 2012. The content of heavy metals in each section increased significantly compared with 2012, the content of Zn is 12.44 times compared with 2012 while the concentration of nutrient salts decreased obviously, and the average concentration of total nitrogen and total phosphorus was 13.98% and 5.68% respectively compared with 2012. According to the results of morphological nitrogen analysis, the content of ion exchangeable nitrogen is only 6.73% of 2012, and the risk of river sediment release is greatly reduced. Discharged by many enterprises but not controlled effectively, the heavy metals in Qingyi River upstream caused serious pollutions. According to heavy metal contamination in sediments, measures should be taken to regulate heavy metal emission, and the heavy metals in the channel sediment should be treated and repaired.

Keywords: Qingyi River; sediment; nutrients; heavy metals; pollution assessment

[责任编辑 赵晓华 陈留院]