

渭河陕西段底泥间隙水与上覆水中 污染物分布特征研究

陈瑶,程文,石苗,王敏

(西安理工大学 西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地,陕西 西安 710048)

摘要:通过渭河8个断面2015年4月和9月的采样分析,探讨了表层底泥间隙水和上覆水中污染物的分布特征,并对间隙水和上覆水中的污染物浓度进行了相关性分析。结果表明:在丰水期时上覆水中TN、NO₃-N、NH₃-N及COD含量均高于平水期,其中采样点D5(泾河汇入前渭河干流处)的污染物含量很高;间隙水中TN、NH₃-N、NO₃-N变化趋势相似,丰水期TN、NH₃-N、NO₃-N含量均高于平水期含量,采样点D5、D7(泾河汇入后干流处)丰水期总磷、COD含量很高;相关性分析和上覆水中TN、COD浓度在丰水期高度相关,说明间隙水中TN、TP、COD的浓度是其上覆水中TN、TP、COD浓度的决定因素。

关键词:底泥;上覆水;间隙水;污染物;相关性;渭河

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:1672-643X(2017)01-0050-06

The distribution feature of the pollutants in sediment pore water and overlying water of Shaanxi segment in Weihe River

CHEN Yao, CHENG Wen, SHI Miao, WANG Min

(College of Water Conservancy and Hydropower, Xi'an University of Technology, Xi'an 700048, China)

Abstract: Through twice sampling collections of eight sections of Weihe River in April and September, 2015, the distribution feature of the pollutants in surface sediment pore water and overlying water was analyzed, the correlation between the concentrations of the pollutants in surface sediment pore water and that in overlying water was conducted. the results showed that, the concentrations of TN, NO₃-N, NH₃-N and COD in the overlying water of the wet period were all higher than those of the level period, of which D5 (before Jinghe River flows into Weihe River) had high concentrations of pollutants. The concentrations of TN, NH₃-N and NO₃-N in pore water had similar change trend, TN, NH₃-N and NO₃-N of wet period were higher than those of the level period, TP and COD had high contents in D5 and D7 (after Jinghe River flows into Weihe River) for the wet period. The correlation analysis showed that, the TN, TP and COD concentrations in surface sediment interstitial water were significantly correlated with the TN, TP and COD concentrations in overlying water in the level period, and were highly correlated in the wet period, which indicated that the concentrations of TN, TP and COD in pore water determinants the concentrations of TN, TP and COD in the overlying water.

Key words: sediment; overlying water; pore water; pollutant; correlation; Weihe River

1 研究背景

近些年来越来越严重的水体富营养化问题,使

水环境中氮、磷等元素的含量、分布和迁移转换规律成为研究的热点。沉积物是河流内源负荷的重要来源,城市河流长期受外源排放的污染,以及河流自身

收稿日期:2016-08-30; 修回日期:2016-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51679192);陕西省水利科技计划资助项目(2014slkj-12);广东省水利科技创新资助项目(2015-06)

作者简介:陈瑶(1992-),女,陕西杨凌人,硕士研究生,研究方向为水资源保护与非点源污染。

通讯作者:程文(1968-),女,陕西西安人,博士,教授,博士生导师,从事水处理原理与技术、多相流及流体可视化等领域的教学和科研工作。

的一些生物遗骸,产生了大量有机质、含氮物质富集于沉积物中,导致城市河流水质被污染从而发黑发臭^[1]。沉积物与河水间存在着一种吸收和释放的动态平衡,当河水受到污染时,水体中的污染物向沉积物中沉积,而在河水污染物含量减少时沉积物中污染物的释放量将可能增加,内源污染很大程度上影响了城市河流水体水质^[2]。沉积物中氮的存在形式常为有机态,有机氮通过矿化作用转化为无机氮,然后向水体释放、扩散、转移,造成水质二次污染^[3]。因此沉积物既能成为水体营养元素的汇,又可能成为水体营养元素的源^[4]。

在 20 世纪 90 年代以前,我国经济增长方式粗放,企业单纯追求经济效益,忽视环境效益和生态效益,导致大量工业废水、生活污水等直接排入江河湖海中使水体造成严重污染。我国七大水系无一幸免都遭到了一定程度的污染。而渭河作为黄河水系的最大支流,其污染情况严重。据陕西省环保厅的监测数据显示,2005 年沿渭城市排入渭河的工业废水约为 3.75×10^8 t, COD 排放量约为 13.8×10^4 t。大量的污水排入,导致渭河从西安至渭南共 6 个断面为劣 V 类水质,部分河段污浊不堪,被当地老百姓称为关中“下水道”,也是污染黄河的主要支流之一^[5-7]。

2011 年,陕西省提出《渭河污染防治三年(2012-2014)行动方案》,对渭河陕西段沿岸景观和河流水质进行综合治理,关闭了 8 家规模在 5 万吨左右的小化肥企业,淘汰了 10 家左右造纸、印染、电镀等企业,并对其余化工企业执行新的污染排放标准,经检测合格后准予排放;政府还推动污水处理厂建设运行,加强渭河生态建设,在重点支流及干流建设生态堤坝及生态湿地等生态治理工程。通过三年努力,渭河发生了质的变化,渭河干流水质在宝鸡市、杨陵区出境断面均达到 III 类标准,咸阳市、西安市出境断面基本达到 IV 类水质;渭南市中渭河干流华县以上断面基本达到 IV 类水质^[8-9]。尽管陕西省实施渭河治理工作取得了显著的成效,但随着渭河治理工作的逐步深入,一些新的问题也在逐渐显现,如生活排污量大,枯水期生态流量小,配套管网建设速度慢,治污设施运行保障不足,这些因素也成为渭河治理的新瓶颈。且在排除外源污染的情况下,底泥释放也是造成渭河水质污染的重要因素。目前,对渭河陕西段水环境的研究较多^[10-15],主要集中在河流水体的污染特征分析、生态水环境等方面,而对沉积物间隙水和河水污染物之间相互关系的研究还较

缺乏。

渭河治污虽取得一定成效,但水质还是不容乐观,主要原因在于流域内的河流已普遍受到污染,历年排放的污染物大量富集于河道底泥中。当直接污染得到有效控制后,间接污染即底泥对上覆水体的影响作用就凸显出来,成为潜在的污染源。当外界环境条件如 pH、Eh、生物作用、水动力作用发生变化时,被底泥吸附的重金属元素和有毒有机物可通过一系列物理、化学和生物过程重新释放而进入上覆水体中,造成水环境的“二次污染”。这一过程不仅使水体功能降低,还会对河流水质、生态和人体健康造成长期危害。

本研究以渭河陕西段为对象,重点研究了不同时期渭河内源污染现状,为巩固治理成果而制定下一步流域生态规划提供理论依据。

2 材料与方法

2.1 研究区域

渭河发源于甘肃省渭源县的鸟鼠山,它是黄河的最大支流,全长 818 km,流域面积 13.48×10^4 km²,其中 44.1% 在甘肃境内,6.1% 在宁夏境内,49.8% 在陕西境内。渭河干流在陕境内,流长 502.4 km,流域面积 67 108 km²。它的存在是陕西关中地区传统农业灌溉的基础,也是沿岸大中城市如西安、宝鸡、咸阳、渭南等现代文明的保障。

在实际采样中,由于没有船只,因此须在桥上采样,故采样断面设在有桥的地方,综合考虑对渭河陕西段河流确定 8 个采样点断面,分别位于宝鸡峡水利枢纽、黑河入汇前及黑河入汇前、后干流处、泾河入汇前及泾河入汇前、后干流处、潼关。采样点示意图如图 1。具体采样地点如表 1 所示。

表 1 采样点位置

位置	编号	经度	纬度
宝鸡峡水利枢纽	D1	E 107°02'55.0"	N 34°22'52.6"
武功县渭河大桥	D2	E 108°12'59.6"	N 34°12'44.0"
周至县黑河大桥	D3	E 108°16'13.5"	N 34°09'34.7"
兴平市兴户渭河大桥	D4	E 108°30'40.7"	N 34°13'55.6"
泾渭镇渭河大桥	D5	E 109°00'07.3"	N 34°26'23.0"
泾渭镇泾河大桥	D6	E 109°00'02.4"	N 34°27'07.8"
高陵县 210 国道	D7	E 109°06'09.2"	N 34°28'04.3"
潼关阳村部队	D8	E 110°11'03.0"	N 34°38'20.0"

其中在 D2(黑河汇入前渭河干流处)及 D8(潼

关)处由于河宽大于 100 m,故设置 3 条垂线,又因水深均小于 5 m,故每条垂线上只设定 1 个采样点。

2.2 样品采集与处理

用有机玻璃采水器采集各点水样并保存于 1L 的聚乙烯瓶中,泥样用抓式采样器采集并保存于聚

乙烯桶中。

采集完后当天带回实验室,在水样中加入硫酸酸化至 $\text{pH} < 2$,放入冰箱保存。取部分泥样经冷冻干燥机干燥后至于密封袋中保存,剩余泥样放入冰箱保存以便后续使用。

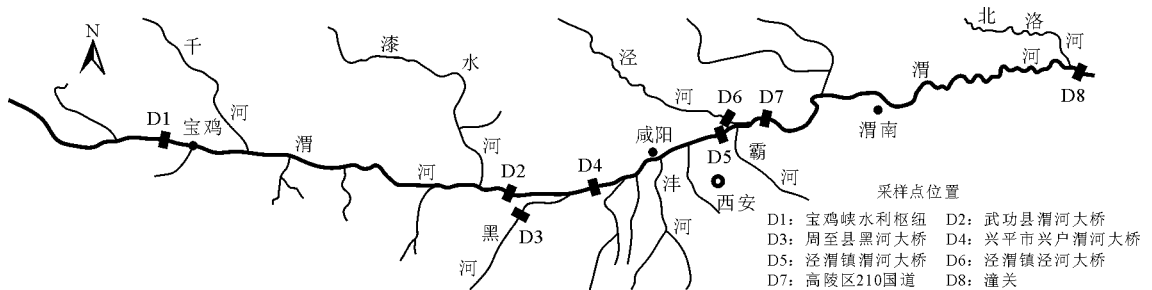


图1 渭河陕西段采样点示意图

2.3 各指标测定方法及数据处理

上覆水、间隙水水质的测试项目有化学需氧量 COD、总氮 TN、总磷 TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$, COD 采用快速消解分光光度法,总氮 TN 采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法,总磷 TP 采用钼酸铵分光光度法, $\text{NH}_3\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法, $\text{NO}_3\text{-N}$ 采用紫外分光光度法。所有项目的测试均采用 3 平行样进行,误差控制在 10% 以内。

数据处理:实验数据用 SPSS 19.0、Excel 等软件进行图的绘制和统计分析,相关分析用 Pearson 相关分析法。

2.4 渭河河流水体、间隙水及沉积物中各污染因子含量分析

该研究在平水期与丰水期分别进行采样,资料分析表明,渭河流域每年在 7-9 月份为丰水期,4-6 月为平水期,具体采样时间为 2015 年 4 月 20 日-21 日,2015 年 9 月 7 日-8 日。由于所研究流域面积较大,采集样品需 2 d 时间,故对各污染因子的测定于采样第 3 天开始,在测定之前将已经酸化的水样用 0.25 mg/L 的氢氧化钠溶液调制国标所规定的 pH 范围后进行测定。

河流水体及间隙水主要测定指标有:DO、pH、TN、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、COD 及重金属含量,沉积物测定 TN、TP 及有机质含量。

3 实验结果与分析

3.1 上覆水污染物空间分布特征

渭河水体在不同水文时期,各个采样点上覆水中各形态氮、磷和 COD 的分布特征如图 2、3 和图 4 所示。

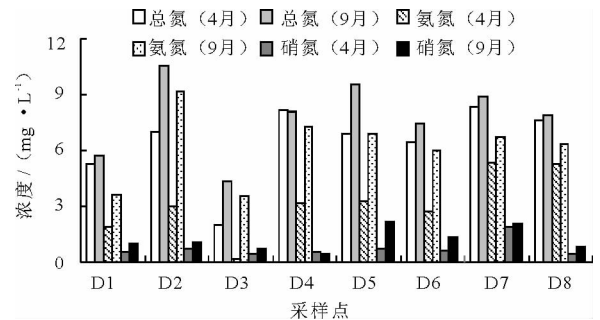


图2 平水期和丰水期上覆水 TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的空间分布特征

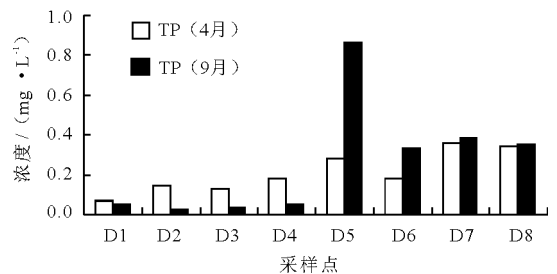


图3 平水期和丰水期上覆水 TP 对比图

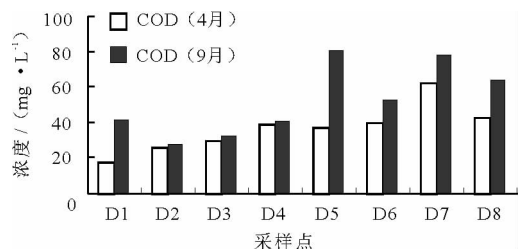


图4 平水期和丰水期上覆水 COD 对比图

从图 2 和图 4 可以看出,在丰水期时上覆水中 TN、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及 COD 含量均高于平水期,其原因归结如下:

(1)陕西在 8、9 月份时为雨季,大量污染物随

着雨水进入河道,从而使上覆水中污染物含量增高;

(2)9 月份为夏季,渭河平均水温为 24.2℃, DO 均值为 7.76 mg/L,虽较平水期 DO 有所下降但仍为高溶解氧状态,上述条件适合微生物及水生动植物生长,微生物及动植物的活动使底泥表层变的疏松,这将促使沉积物中的污染物向上覆水体释放,虽然水生动植物的生长会吸收水中营养物质,但这部分含量远小于雨水带进的污染物含量。从图 3 中可以看出在渭河陕西段初始处即采样点 D1(宝鸡峡水利枢纽)、D2(黑河汇入前渭河干流处)、D3(黑河汇入前)、D4(黑河汇入后渭河干流处)丰水期总磷含量低于平水期总磷含量。通过文献阅读可以知道底泥中磷的迁移转换受到 pH 值、温度、溶解氧、水生生物等因素的影响,从之前的研究可以看出,各点处 pH 差别较小,因此 pH 对底泥的释放影响较小。丰水期时随着温度的升高,磷元素的迁移速度进一步加快,前 4 个采样点处底泥中磷含量较小,可能由于浓度差的影响使得上覆水中磷元素进入底泥中导致上覆水磷含量降低。此外经检测各点上覆水中铁的含量分别为 0.372、1.113、1.401、1.948、3.282、2.071、3.368、3.778 mg/L。随着溶解氧的降低被 Fe^{3+} 吸附的磷将会得以释放,而前 4 个采样点处铁含量较小,因此向上覆水中的释放的磷量也较小。后 4 个采样点处含铁量较高且溶解氧含量均低于前 4 个点,故氧化还原电位相对较低,有助于 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ,使吸附在 $Fe(OH)_3$ 上的磷释放,但由于仍处于高溶解氧状态,故这部分磷的释放量较少;此外从图 3 中可以看出丰水期时 D5 点(泾河汇入前渭河干流处)总磷含量大幅度增长,对下游水质造成影响,而后 4 点处底泥中磷含量较高,导致对上覆水中磷的吸附量降低,因此后 4 点处上覆水含量会较高。以上可能是导致前 4 点处丰水期总磷含量低于平水期总磷含量而后 4 点处丰水期总磷高于平水期总磷的原因。

在 D5 点处总磷增长量最大,为平水期时总磷含量的 3 倍。这是由于在 D5 点附近为居民区,岸边即为农田,在 9 月份时正值农作物生长时期,施有肥料,肥料的残余物随雨水流入河道,是河道中污染物(TN、TP、COD)含量增长。且该处底泥含水率较高,具有一定的流动性,易受生物扰动等影响而发生悬浮,从而使底泥中的污染物质释放到上覆水中,导致水体营养物质增加。此外,随着温度的升高,一方面径流增加,将大量流域内含磷物质带入河流,另一方面水力扰动也会促进底泥中含磷物质的释放,且

丰水期时微生物活性增加,底泥表层的理化条件改变,使得底泥中的磷进一步释放,在一定程度上增加了水体中的总磷浓度。

3.2 底泥间隙水污染物空间分布特征

间隙水作为沉积物空隙中的自由水,是连接沉积物和上覆水的纽带,其中污染物的迁移是影响上覆水化学特征的重要因素。

由于采样时黑河处(D3)河道正在修整,故采取的泥样含有较多石块,使该点处间隙水含量较少且不易提取,因而本次研究未对该处的间隙水进行分析。采集数据得到各个采样点间隙水中各形态氮、磷和 COD 的分布特征如图 5、图 6 和图 7 所示。

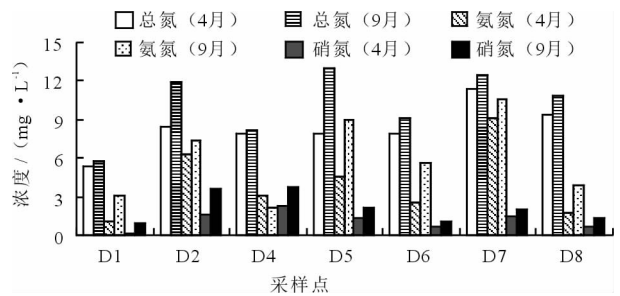


图 5 平水期和丰水期间隙水中 TN、 NH_3-N 、 NO_3-N 对比图

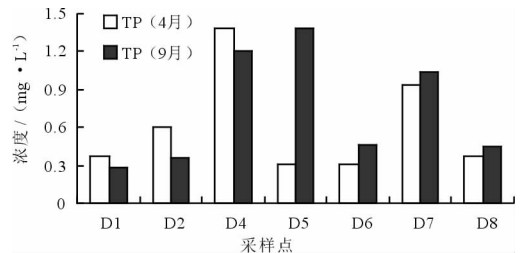


图 6 平水期和丰水期间隙水中 TP 对比图

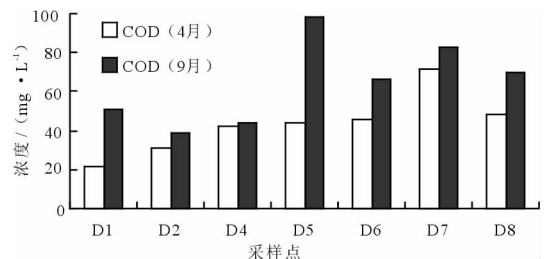


图 7 平水期和丰水期间隙水中 COD 对比图

由图 5 可见,间隙水中 TN、 NH_3-N 、 NO_3-N 变化趋势相似,丰水期 TN、 NH_3-N 、 NO_3-N 含量均高于平水期含量,其中泾河汇入前渭河干流处(D5)TN 及 NH_3-N 值变化最大,分别高出平水期含量 5.134 和 4.375 mg/L,而在黑河汇入前渭河干流处(D2) NO_3-N 值变化最大,高出平水期含量 2.080 mg/L。这是由于在 9 月份雨水较丰富,且 D5

点岸边处即为农田,大量残留农药会随雨水进入河道使河流水体中污染物浓度增高,再加上 D5 点处底泥含水率较高,更有利于促进上覆水中的污染物向间隙水中迁移,从而造成 D5 点处间隙水中污染物含量大幅增高。在丰水期时 D2(黑河汇入前渭河干流处)点处有水生动植物生长,如鱼、水藻等,这些生物的生长繁殖促进了间隙水中溶解氧的补给,使得底泥释出的有机质分解产生的部分 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和上覆水向间隙水迁移的部分 $\text{NH}_3\text{-N}$ 经硝化作用被氧化成 $\text{NO}_3\text{-N}$,从而使得 D2 处 $\text{NO}_3\text{-N}$ 值增高。

间隙水中总磷对比如图 6 所示, D1(宝鸡峡水利枢纽)、D2(黑河汇入前渭河干流处)和 D4(黑河汇入后渭河干流处)点总磷含量平水期高于丰水期,其余各点都是丰水期高于平水期;间隙水中 COD 对比如图 7 所示, COD 含量都是丰水期高于平水期。总磷、COD 都是 D5(泾河汇入前渭河干流处)、D7

(泾河汇入后干流处)丰水期含量很高。和上覆水丰水期这两点含量很高相互对应,说明上覆水和间隙水丰水期总磷、COD 很可能有很高的相关性。所以考虑接下来进行上覆水与间隙水中各个污染物的相关性分析。

3.3 上覆水与间隙水中 TN、TP、COD 相关性分析

TN、TP、COD 的相关性通过 SPSS 统计分析软件中的 Pearson 简单相关系数来测定,主要是来度量两个变量之间的线性关系,其相关系数用 r 来表示。当 $r = 0$ 时表示不存在线性相关,但不意味着两变量之间无任何关系;当 $0 < |r| \leq 0.3$ 时,为微弱相关; $0.3 < |r| \leq 0.5$ 时,为低度相关;当 $0.5 < |r| \leq 0.8$ 时,为显著相关;当 $0.8 < |r| \leq 1$ 时,为高度相关;当 $|r| = 1$ 时,为完全相关。各采样点 4 月份和 9 月份上覆水和间隙水中 TN、TP、COD 浓度的相关性见表 2 和表 3。

表 2 4 月份上覆水与间隙水相关系数分析表

相关变量	TN 上覆水	TN 间隙水	TP 上覆水	TP 间隙水	COD 上覆水	COD 间隙水
TN 上覆水	1					
TN 间隙水	0.945**	1				
TP 上覆水	0.270	0.156	1			
TP 间隙水	0.430	0.326	0.893*	1		
COD 上覆水	0.082	0.113	0.861*	0.848*	1	
COD 间隙水	0.130	0.096	0.946**	0.899*	0.976**	1

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

表 3 9 月份上覆水与间隙水相关系数分析表

相关变量	TN 上覆水	TN 间隙水	TP 上覆水	TP 间隙水	COD 上覆水	COD 间隙水
TN 上覆水	1					
TN 间隙水	0.984**	1				
TP 上覆水	0.897*	0.840*	1.000			
TP 间隙水	0.639	0.721	0.355	1.000		
COD 上覆水	0.874*	0.907*	0.869*	0.587	1.000	
COD 间隙水	0.876*	0.908*	0.867*	0.604	0.999**	1.000

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

从表 2 可以看出 4 月份上覆水中的氮含量与间隙水中的氮含量为高度相关,相关系数为 0.945;上覆水中磷含量与间隙水中磷含量、上覆水中 COD 含量与间隙水 COD 含量呈高度相关,相关系数分别为 0.893、0.976;上覆水中磷含量与间隙水的 COD 含量、上覆水中 COD 含量与间隙水中磷含量呈高度相关,相关系数分别是 0.946、0.848。而其他变量之

间为显著相关或低度相关。

从表 3 中可以看出,9 月份上覆水中氮含量与间隙水中氮含量、上覆水中 COD 含量与间隙水中 COD 含量呈高度相关,相关系数分别为 0.984 和 0.999;上覆水中的磷、COD 含量与间隙水的氮含量显著相关,相关系数分别为 0.840 和 0.907;上覆水中的氮、磷含量与间隙水的 COD 含量显著相关,相

关系数分别为 0.876、0.867。其余变量之间基本为显著相关或低度相关。

4 结 论

(1) 渭河的上覆水平水期水质优于丰水期水质,上游水质优于下游水质,上覆水中 TN 及 COD 沿程含量均较高,尤其是丰水期水质基本处于劣 V 类的状态。泾河汇入后渭河干流(D7)处的污染物各项浓度最高,污染最为严重,其次是泾河汇入前渭河干流(D5)处。因此,加强对渭河的治理是至关重要的。

(2) 间隙水丰水期 COD、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量均高于平水期,间隙水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量远高于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量,最高占到 TN 的 85%。由于沉积物中溶解氧水平较低,将对硝化作用产生阻碍,故此时沉积物中氮的释放主要以氨化作用为主。

(3) 表层底泥间隙水和上覆水中 TN、TP、COD 浓度在平水期二者之间高度相关,上覆水平水期中 TN、TP、COD 主要来自于底泥。表层底泥间隙水和上覆水中 TN、COD 浓度在丰水期二者之间高度相关,这说明间隙水丰水期中 TN、COD 受上覆水影响较大。

参考文献:

[1] 熊移民. 珠江广州河段水质发黑发臭原因浅析[J]. 铁道劳动安全卫生与环保,2004,31(3):131-133.

[2] 胡雪峰,高效江,陈振楼. 上海市郊河流底泥氮磷释放规律的初步研究[J]上海环境科学,2001,20(2):66-70.

[3] Elfsiniolis P. Effects of motor boats on water quality in shallow lakes[J]. Toxicological and Environment Chemis-

try,1997,61(1-4):127-133.

- [4] 朱广伟,陈英旭. 沉积物中有机质的环境行为研究进展[J]. 湖泊科学,2001,13(3):272-279.
- [5] 李景宜. 陕西渭河流域主要环境问题及其治理[J] 干旱区研究,2011,28(6):967-973.
- [6] 宋进喜,李怀恩. 渭河生态环境需水量研究[M]北京:中国水利水电出版社,2004.
- [7] 李英杰,张振文,王亚萍,等. 渭河关中段水体污染状况与防制对策[J]. 人民黄河,2015,37(6):53-55.
- [8] 陈佳,王莉,杨小刚,等. 渭河陕西段水体主要污染物特征分析[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版),2015,46(2):211-218.
- [9] 陈艳. 渭河三年变清后渭河时代陕西怎么办[N]. 陕西日报,2015.
- [10] 陈艳. 渭河干流水质污染由重转轻[N]. 陕西日报,2015.
- [11] 李家科,李怀恩,沈冰,等. 渭河干流典型断面非点源污染监测与负荷估算[J]水科学进展,2011,22(6):818-828.
- [12] 刘燕,李佩成. 渭河流域陕西段的生态安全分析[J]. 安全与环境学报,2006,6(5):64-68.
- [13] 魏学东,高飞,刘鹏,等. 渭河干流宝鸡至咸阳段氨氮污染现状分析[J]西北大学学报(自然科学版),2011,41(5):913-916.
- [14] 丁劲,李怀恩,刘铁龙. 渭河关中段水环境安全评价[J] 安徽农业科学,2015,43(31):239-242.
- [15] 王泰然,孙根年,刘顺艳. 渭河干流关中段水污染时空变化及其与径流量的关系[J] 干旱区研究,2011,28(4):609-615.
- [16] 刘建芳,查小春. 历史时期以来渭河下游洪水灾害与环境演变关系[J] 干旱区研究,2012,29(3):541-546.