

温榆河北京段水体和沉积物中 主要水化学离子及重金属特征

王 贺, 谷洪彪, 迟宝明, 李海君, 周经纬, 姜海宁

(防灾科技学院, 河北 三河 065201)

摘要: 在对1980年-2010年温榆河水环境质量资料分析的基础上, 通过现场调查取样, 分析了温榆河离子特征、水质变化趋势以及水体与沉积物污染物的相关性。结果表明, 2013年温榆河 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 HCO_3^- 含量较1980年-2006年呈上升趋势, Cl^- 、 SO_4^{2-} 呈下降趋势, Mg^{2+} 含量较稳定, 水化学类型由 $\text{C}^{\text{Ca}}\text{II}$ 转化为 $\text{C}^{\text{Na}}\text{I}$, 河水矿化度呈增大趋势的同时也向碱化发展。 NH_4^+ -N 和硝酸盐仍为温榆河及各支流的主要污染物, 超标倍数虽降低, 但依然在2~7倍范围内, 沉积物重金属中仅Cr和Cd地累积指数在0~1之间, 处于轻度污染水平。温榆河北京段水体与沉积物污染物间相关性显著, 氨氮、硝酸盐以及Cr、Pb呈显著正相关, Cd、As呈显著负相关, 其中Pb的相关性最为显著。

关键词: 温榆河; 水体和沉积物; 水环境质量; 重金属

中图分类号: X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1683(2015)04-0667-07

Water chemical ions and heavy metal characteristics of water and sediment in Beijing section of Wenyu River

WANG He, GU Hong biao, CHI Bao ming, LI Hai jun, ZHOU Jing wei, JIANg Hai ning
(Institute of Disaster of Prevention, Sanhe 065201, China)

Abstract: On the basis of data analysis of water environmental quality in Wenyu River from 1980 to 2010, the ion characteristics, water quality variation trend, and the correlation between water and sediment were analyzed through field sampling. The results showed that (1) Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , and HCO_3^- contents are higher in 2013 compared to those from 1980 to 2006, while Cl^- and SO_4^{2-} contents are lower in 2013 and Mg^{2+} content is relatively stable in the Wenyu River; (2) water chemistry type varies from $\text{C}^{\text{Ca}}\text{II}$ to $\text{C}^{\text{Na}}\text{I}$, indicating an increasing trend of salinity and alkaline; (3) NH_4^+ -N and nitrates are the main pollutants in the Wenyu River and its tributary. Although the over standard ratio decreases over the years, it is still in the range of 2 to 7; (4) only Cr and Cd of the heavy metal in the sediment have the cumulative index between 0 and 1, which indicates that the sediment pollution level is light; and (5) water and pollutants in the sediment have significant correlations in the Wenyu River, such that NH_4^+ -N and nitrate show positive correlations with Cr and Pb whereas Cd and As show negative correlations with Cr and Pb, and the correlation with Pb is the strongest.

Key words: Wenyu River; water and sediment; water environment quality; heavy metal

随着北京地区人类活动的增加和经济的快速发展, 温榆河已成为北京市主要的排污河道^[1], 其补给水源由雨洪水为主逐渐转变为以工业废水、农田排涝以及城市退水为主。目前温榆河干支流主要入河污水口共计230个, 日入河污水总量为128.2万 m^3 , 污水日处理能力仅为77.9万 m^3 , 日处理率总体不足61%^[2], 河流的纳污量远远超过了河流的自净能力, 致使水质越来越恶劣^[3]。

对河流水体和沉积物水化学特征及水环境质量评价是地表水污染控制中较为有效的管理手段之一。1980年-2006年温榆河水化学类型为重碳酸盐钙、镁、钠型, 矿化度呈增大的趋势, 农田排涝和城市退水等人为因素对温榆河水化学特征演变过程具有显著的影响作用^[4]。1980年-2010年温榆河流域水环境质量经历了清洁-污染-污染遏制的过程, 但温榆河上段水质达不到IV类水标准, 下段水质达不到V

收稿日期: 2014-10-17 修回日期: 2015-04-15 网络出版时间: 2015-06-29
网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20150629.1535.002.html>
基金项目: 中国地震局教师科研基金项目(20130103)
作者简介: 王 贺(1991-), 女, 吉林人, 主要从事地下水资源与环境保护方面的研究。E-mail: whnuo2009@163.com
通讯作者: 谷洪彪(1984-), 男, 山东人, 副教授, 博士, 主要从事地下水资源与环境保护方面的研究。E-mail: hongbiaosw@126.com

类水标准。温榆河 COD、BOD₅ 浓度超标,且支流清河、坝河的 COD、BOD₅ 略高于支流汇入后的温榆河下段 COD、BOD₅^[5]。大量城市污水的排放导致温榆河道内的总磷、磷酸盐、总氮含量逐渐升高,富营养化问题日益加剧;温榆河水体重金属含量多数高于《地表水环境质量》(GB 3838-2002)的 I 类标准,沉积物中重金属含量已经出现了明显的富集累积趋势,高毒元素 As、Cd 的富集累积程度较为严重^[6-8]。除了富营养化问题和有机污染外,温榆河流域的微生物污染非常突出,在世界各河流中均处于高污染水平^[9]。

然而,现有研究只是探讨了温榆河水化学特征及水环境质量 2010 年以前的时空演变特征,缺乏对温榆河现状的调查研究。同时对温榆河水体与沉积物污染物相关性的研究也甚少,只是单项地分析了水体或沉积物的环境质量。本文通过现场调查取样,利用阿列金法、地累积指数法分析了温榆河主要水化学离子及沉积物中重金属含量空间分布特征,通过与 1980 年-2013 年数据序列的对比,分析了对温榆河水体及其沉积物水化学及重金属污染时空变化特征,最后阐明了温榆河水体与沉积物的相关性,研究成果为今后温榆河环境质量治理及绿色生态走廊的建设提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据温榆河流域地理和水文特征,综合考虑温榆河各主要支流及排污口的分布状况,于 2013 年 11 月(枯水季)在温榆河沿岸及各主要支流汇入口设置水样采样点 8 个(WY01-WY08),沉积物底泥(表层 0~10 cm)采样点 6 个(WY03-WY08),采样点布置见图 1。野外现场,采用哈希 40 d 便携式多参数水质仪测试水体温度、pH 值、氧化还原电位(ORP)、溶解氧(DO)和电导率(EC)等指标。水样采集后保存于 500 mL 聚氯乙烯瓶中;同时,在水样采集位置,相应采取 0~10 cm 深度的沉积物,采集后保存于不锈钢盒中,样品 4 °C 冷藏带回实验室分析。



图 1 温榆河流域基本特征及采样点分布

Fig. 1 The basic characteristics of Wenyu River and location of sampling sites

1.2 评价方法

水体总溶解性固体(TDS)的计算方法如下:

$$C(\text{TDS}) = C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+}) + C(\text{Na}^+) + C(\text{K}^+) + C(\text{HCO}_3^-) / 2 + C(\text{SO}_4^{2-}) + C(\text{Cl}^-) \quad (1)$$

式中: $C()$ 为各离子浓度(mg/L)。

本文采用阿列金法对温榆河的水化学特征进行分类。阿列金法是根据主要离子浓度和比例关系对天然水体化学类型进行分类最常用的方法^[10]。

内梅罗综合污染指数是一种兼顾极值和平均值的计权型多因子评价指数,本文采用内梅罗综合污染指数法对温榆河水环境质量进行评价,该方法的计算公式如下:

$$PI_j = \sqrt{\frac{C_j/C_0 \text{最大值} + (C_j/C_0) \text{平均值}}{2}} \quad (2)$$

式中: PI_j 为综合污染指数, C_j 、 C_0 为各指标的实测值和标准限值(mg/L)。内梅罗指数对应的污染等为: $PI_j < 1$, 清洁; $1 \leq PI_j < 2$, 轻度污染; $2 \leq PI_j < 3$, 污染; $3 \leq PI_j < 5$, 重度污染; $PI_j \geq 5$, 严重污染。

本文采用地累积指数法进行温榆河沉积物重金属污染水平的评价。地累积指数法由德国学者 Muller 于 1979 年提出^[11],是一种研究水体沉积物中重金属污染的定量指标,不仅考虑了自然地质过程造成的背景值的影响,而且也充分注意了人为活动对重金属污染的影响。该指数不仅反映了重金属分布的自然变化特征,而且可以评价人为活动对环境的影响,是区分人为活动影响的重要参数,其计算公式如下:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (1.5 \times B_i)] \quad (3)$$

式中: I_{geo} 为地累积指数,根据 I_{geo} 值的大小,可以将沉积物中重金属的污染程度分为 7 个等级, I_{geo} 值对应的污染水平见表 1; C_i 为重金属元素 i 在沉积物中的质量分数(mg/kg); B_i 为沉积物中重金属元素 i 的地球化学背景值(mg/kg),本文对温榆河沉积物中重金属污染评价采用北京市土壤重金属背景值(mg/kg): Cd 为 0.119、As 为 7.09、Cr 为 29.8、Pb 为 24.6。

表 1 地累积指数与污染程度等级

Tab. 1 Contamination degree corresponding to Geoaccumulation index							
I_{geo}	< 0	0~1	> 1~2	> 2~3	> 3~4	> 4~5	> 5
级数	0	1	2	3	4	5	6
污染程度	无	轻度	偏中度	中度	偏强度	强度	极强度

2 结果与分析

2.1 温榆河水化学特征

2.1.1 基本离子特征

水体的基本离子含量及比例表征了水质特征,温榆河水体的离子组成见表 2。2013 年温榆河优势阳离子为 Na^+ , 浓度占阳离子总量的 45.39%; 优势阴离子为 HCO_3^- , 浓度占阴离子总量的 80.01%。离子总量(TDS)的最小值为 534.99 mg/L, 最大值为 789.83 mg/L, 平均值为 705.17 mg/L, TDS 差异性较小, 上段至下段整体变化趋势为先增大后减小。温榆河各支流汇入口处,南沙河、清河、坝河的 TDS 分别为 661.79 mg/L、739.54 mg/L 及 20.67 mg/L, 其中清河总离子含量最大。因此,温榆河中段清河的汇入,导致中段的 TDS 大于上、下段的 TDS。由表 2 可知,温榆河沿程各离子含量的变化, K^+ 、 SO_4^{2-} 的变异系数 C_v 较大,分别为 31.42%、26.81%; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的变异系数 C_v 较小,分别为 8.4%、7.35%,说明外界因素对温榆河 K^+ 、 SO_4^{2-} 含量的影响较大,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的影响较小。

表2 温榆河水样各指标浓度测试结果(2013年11月)

Tab.2 Concentration results of each index in the Wenyu River

项目	最大值	最小值	平均值	标准差 S. D	变异系数 C _v
TDS /(mg·L ⁻¹)	789.83	534.99	705.17	75.15	10.66
pH	8.51	7.71	8.04	0.24	2.96
DO /(mg·L ⁻¹)	16.36	3.48	8.21	3.76	45.8
ORP /mV	156.7	63.5	136.2	28.41	20.86
EC /(μs·m ⁻¹)	1111	783	1004	34.18	3.4
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	29.98	24.30	26.97	1.98	7.35
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	76.37	55.84	68.10	5.72	8.4
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	99.47	71.94	90.25	9.01	9.98
K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	20.57	8.61	13.50	4.24	31.42
HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	466.04	290.36	398.94	51.28	12.85
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	84.14	49.70	69.23	12.45	17.97
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	47.76	28.56	30.42	8.16	26.81
Ba /(mg·kg ⁻¹)	0.107	0.058	0.073	0.015	20.37
As /(mg·kg ⁻¹)	9.5×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	5.5×10 ⁻³	2.34×10 ⁻³	42.59
Se /(mg·kg ⁻¹)	2.4×10 ⁻³	3.6×10 ⁻⁴	1.18×10 ⁻³	7.4×10 ⁻³	63.06
Cd /(mg·kg ⁻¹)	2×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1.25×10 ⁻⁵	4.33×10 ⁻⁶	34.64
Pb /(mg·kg ⁻¹)	5×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	2.6×10 ⁻⁵	1.32×10 ⁻⁵	50.66
Cr /(mg·kg ⁻¹)	0.017	0	5.38×10 ⁻³	4.7×10 ⁻³	88.22

温榆河 pH 值范围为 7.71~8.51, 变化幅度较小, 为弱碱性水; 溶解氧 DO 浓度在 3.48~16.36 mg/L, 较 2009 年温榆河溶解氧浓度变化范围 2.7~11 mg/L^[1] 有所提升, 达到了国家 IV 类地表水环境质量标准。温榆河上、下段的溶解

表3 温榆河 1991 年-2013 年离子浓度含量及水化学类型

Tab.3 Ion concentrations and water chemistry types of the Wenyu River from 1991 to 2013

年份	溶质浓度/(mg·L ⁻¹)								类型	文献
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS		
1991	75	75	31	7.5	300	50	65	620	C ₀ ⁰	[4]
1994	68	62	25	12	224	115	105	610	C ₀ ⁰	[4]
1997	40	55	28	10	290	55	61	575	C ₀ ⁰	[4]
2000	38	63	30	8	370	57	68	660	C ₀ ⁰	[4]
2003	68	63.5	27.5	18.5	325	95	70	673	C ₀ ⁰	[4]
2006	68.8	66.9	28.7	10.0	330.5	71.3	71.9	678.0	C ₀ ⁰	[4]
2013	90.3	68.1	26.9	13.5	398.9	69.2	30.4	705.2	C ₀ ⁰	本文

除了蒸发作用、岩石风化因素外, 自然条件降水量以及人为因素对河水离子化学的组成也有较大的影响。降水量

氧浓度较高, 呈先上升再下降的趋势, 说明温榆河上段水体中水生生物的繁殖和生长较下段好; 南沙河、清河、坝河的溶解氧浓度依次为南沙河>坝河>清河, 南沙河水体的自净能力较强, 清河较弱。温榆河及支流氧化还原电位 ORP 变化范围为 63.5~156.7 mV, 电导率 EC 的变化范围为 783~1111 μs/m, 说明温榆河及各支流水中含盐量较大, 矿物成分较高。温榆河水体电导率 EC 与 TDS 和 DO 呈显著正相关(表 7), 反映了温榆河水体 EC 的大小与 TDS、DO 的高低之间存在密切的联系。

2.1.2 水化学类型及主要控制因素

表 3 为 1991 年-2013 年温榆河各离子浓度及水化学类型, 图 2 为其变化趋势。Cl⁻、SO₄²⁻ 呈下降趋势, Na⁺、Ca²⁺、K⁺、HCO₃⁻ 呈明显上升趋势, Mg²⁺ 无显著变化; 其中 Ca²⁺ 和 TDS 的变化趋势相似, Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 的变化趋势相似; 离子总量 TDS 由 620 mg/L 上升至 705.2 mg/L。2003 年-2013 年 Cl⁻、SO₄²⁻ 含量逐渐减少, 说明了温榆河盐渍化问题得以改善, 且无水质酸化问题。由图 2 可见, 温榆河的优势阴离子为 HCO₃⁻, 2013 年其含量显著增加, 1994 年-2002 年优势阳离子为 Ca²⁺, 2003 年以后逐渐转变为以 Na⁺ 为主, 且 2013 年 Na⁺ 含量急剧上升。优势阳离子的变化说明: 影响温榆河阳离子化学组分的自然因素, 由岩石风化作用逐渐转为以蒸发作用为主^[4]。2013 年 Na⁺、HCO₃⁻ 含量的急剧增加, 说明温榆河水质呈碱化趋势。

将温榆河 2013 年的数据与文献中世界各大河流的数据同绘于 Gibbs 图中, 见图 3(世界各大河流离子数据引用文献 [13], 1991 年-2006 年温榆河数据引用文献 [4], 2013 年温榆河数据为本文实验所测)。由图可见, 温榆河离子分布特征与北运河、黄河最为相近, 其中 1991 年-2006 及 2013 年温榆河 Na⁺/(Na⁺+1/2Ca²⁺) 的比值分别在 0.547~0.687 之间和 0.716~0.742 之间, Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻) 的比值分别在 0.133~0.339 之间和 0.107~0.180 之间。2013 年较 1991-2006 年相比, Na⁺/(Na⁺+1/2Ca²⁺) 的比值增大, Cl⁻/(Cl⁻+HCO₃⁻) 的比值减小, TDS 由 575~678 mg/L 增加到 705.2 mg/L, 说明温榆河阳离子主要受蒸发因素影响, 而阴离子主要受岩石风化作用控制。此外, 蒸发因素占优势的同时, Cl⁻ 含量却呈下降趋势, 说明工业废水、生活污水的排放以及农田排涝等人为因素对温榆河离子化学组成所造成的影响是不可忽视的。

增加, 则径流量加大, 从而对河水的稀释作用加强, 导致河水中离子浓度下降; 降水量减少, 则相反。据已有研究^[12], 北

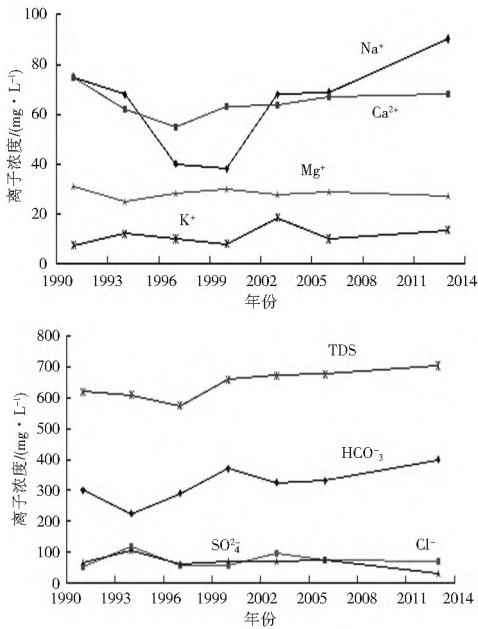


图 2 温榆河 1991-2013 年离子浓度变化趋势

Fig. 2 Variation trend of ion concentration in the Wenyu River from 1991 to 2013

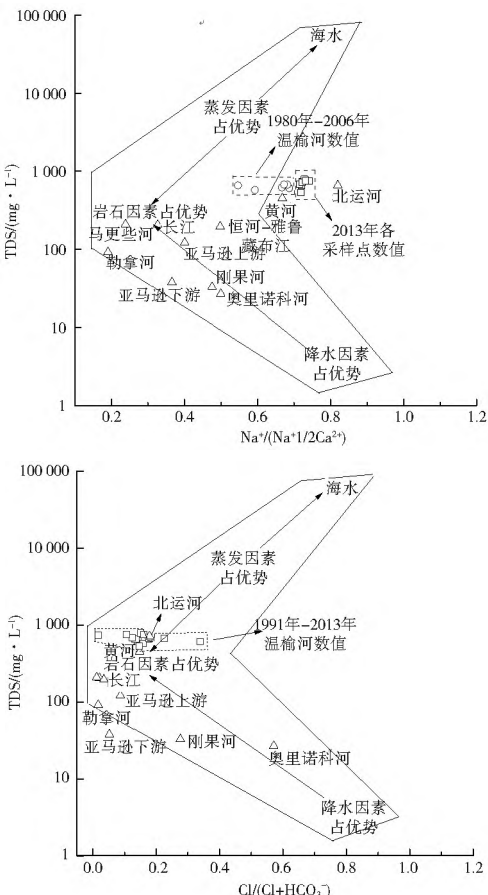


图 3 Gibbs 图解法比较温榆河与世界各大河的水化学特征^[4,13]

Fig. 3 Comparison of water quality characteristics between the Wenyu River and other major rivers in the world using the Gibbs graphical method^[4,13]

京年降水量 2000 年以来呈上升趋势, 而 2003 年-2013 年温榆河 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 HCO_3^{-} 的含量也呈显著上升趋势, 矿化度逐年增加; 温榆河离子组成在蒸发因素占优势的同时, Cl^{-} 含量

却呈下降趋势, 这些现象说明, 工业废水、生活污水的排放以及农田排涝等人为因素对温榆河 2003 年-2013 年离子化学组成起着更为显著的作用。

2.2 温榆河水环境质量特征

2.2.1 主要超标污染物

以内梅罗综合污染指数法评价温榆河各采样点的水质状况, 结果见表 4。2013 年温榆河及清河、坝河均受到了重度污染, 南沙河中段水质较清洁, 下段水质状况为污染; 温榆河上段至下段污染程度逐渐加剧, 均比清河、坝河污染程度高。

表 4 2013 年温榆河水质状况

Tab. 4 Water quality of the Wenyu River in 2013

采样点编号	位置	P_{I_5} 值	等级
WY01	南沙河中段	0.854	清洁
WY02	南沙河下段	2.06	污染
WY03	温榆河上段	3.888	重度污染
WY04	温榆河中上段	4.255	重度污染
WY05	清河	3.55	重度污染
WY06	温榆河中段	4.607	重度污染
WY07	坝河	3.53	重度污染
WY08	温榆河下段	4.883	重度污染

1980 年-2010 年温榆河、清河和坝河受到严重污染, 并且支流污染重于干流, 污染程度依次为清河 > 坝河 > 温榆河^[5]。温榆河 2013 年水质状况与 1980 年-2010 年水质状况相比, 由严重污染提升为重度污染, 尤其是清河污染程度, 得到很大改善, 主要来自清河近几年的截污治污等, 现状污染程度依次为温榆河 > 清河 > 坝河。由表 5 可知, 1980 年-2013 年温榆河的水质经历了清洁-轻度污染-严重污染-重度污染的过程; 2000 年-2010 年, 温榆河、清河及坝河的上、下段水质均不达标(干流和支流上、下段的功能区划分目标分别为 IV 类和 V 类), 2008 年, 通过河道整治、沿线截污和污水集中处理等大量工程, 初步改善了温榆河流域的水环境质量^[5], 至 2013 年温榆河及其支流的上、下段的水质均已恢复为 IV 类水。虽水环境质量有所改善, 但温榆河仍为排污、排沥河道, 继续升级治理温榆河流域至关重要。

表 5 1980 年-2013 年温榆河水质状况

Tab. 5 Water quality of the Wenyu River from 1980 to 2013

年份	温榆河		清河		坝河		文献
	上段	下段	上段	下段	上段	下段	
1980	清洁	中度	重度		重度	严重	[2]
1990	轻度	重度	严重		重度		[2]
2000	严重	严重	严重	严重	严重	严重	[2]
2010	严重	严重	严重	严重	严重	严重	[2]
2013	重度	重度	重度	重度	重度	重度	本文

2013 年, 温榆河及其支流的主要超标污染物为 $\text{NH}_4^{+}-\text{N}$ 和硝酸盐, 由表 6 可知, 温榆河 $\text{NH}_4^{+}-\text{N}$ 要高于汇入的支流南沙河、清河和坝河, 各支流 $\text{NH}_4^{+}-\text{N}$ 超标倍数依次为清河 > 坝河 > 南沙河; 温榆河上、下段的 $\text{NH}_4^{+}-\text{N}$ 分别为 12 550 mg/L 和 13 939 mg/L, 下段 $\text{NH}_4^{+}-\text{N}$ 超标倍数大于上段, 说明下段 $\text{NH}_4^{+}-\text{N}$ 主要受清河、坝河补给水源的影响; 温榆

河及支流的硝酸盐沿程变化趋势与 NH_4^+-N 变化趋势相似,呈现不规则上升下降趋势,近似“M”型,但硝酸盐沿程变化较 NH_4^+-N 更为剧烈;温榆河硝酸盐浓度上段大于下段,各支流硝酸盐浓度超标倍数依次为坝河>清河>南沙河,清河、坝河的硝酸盐大于温榆河,说明温榆河水体中硝酸盐受支流补给水源的影响较小。

表 6 2013 年温榆河主要污染物的浓度和超标倍数

Tab. 6 Concentrations and over standard ratios of major pollutants in the Wenyu River in 2013

采样点 编号	位置	$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		硝酸盐/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	
		浓度	超标倍数	浓度	超标倍数
WY01	南沙河中段	0.404	-0.798	5.59	-0.441
WY02	南沙河下段	5.412	2.796	18.94	1.897
WY03	温榆河上段	12.550	6.275	29.05	2.905
WY04	温榆河上中段	10.668	5.334	6.69	-0.304
WY05	清河	9.410	4.705	35.13	3.513
WY06	温榆河中段	11.681	5.841	11.02	1.102
WY07	坝河	8.798	4.399	46.73	4.673
WY08	温榆河下段	13.393	6.697	19.44	1.944

图 4 为 1980 年-2013 年温榆河 NH_4^+-N 浓度变化,1980 年-2010 年温榆河上、下段 NH_4^+-N 浓度逐渐升高,较 2010 年相比,2013 年温榆河的上、下段 NH_4^+-N 浓度均有大幅度降低,由 18.68~27.73 mg/L 降低至 12.55~13.93 mg/L。据已有调查^[6],温榆河流域以城市污水处理厂排水为主要补给源,主要 4 家污水处理厂(清河、肖家河、北小河、酒仙桥污水处理厂)的排水量约占温榆河干流多年径流量的 70%,排水中 COD 和 NH_4^+-N 的入河污染负荷约占温榆河干流入河污染负荷的 80%。至 2013 年, NH_4^+-N 仍为温榆河及各支流的主要污染物,超标倍数虽降低,但依然在 2~7 倍范围内。

2.2.2 温榆河水体中重金属含量分布

温榆河采集的水样重金属含量的测定结果见表 2。温榆河水体中 Se、Cd、Pb、As 含量较少,均符合《地表水环境质

量》(GB 3838-2002)的 I 类标准;Ba 的含量较高,但符合地表水源地特定项目标准限值;南沙河、清河、坝河以及温榆河上、中段 Cr 的含量均符合《地表水环境质量》(GB 3838-2002)的 I 类标准;温榆河下段 Cr 的含量为 0.017 mg/L,超过了《地表水环境质量》(GB 3838-2002)的 I 类标准。温榆河中段 Cr 的含量与清河 Cr 的含量近似,而下段 Cr 的含量相对较高,原因是中段水的主要补给来源为清河污水的排放,下段接受了坝河的汇入补给。由表 2 水体中重金属 C_v 值可看出,温榆河水体沿程重金属变异系数较大,分布范围为 20.37%~88.22%,其中 Cr 的变异系数最大,体现了温榆河以城市退水为主要补给源的特点。

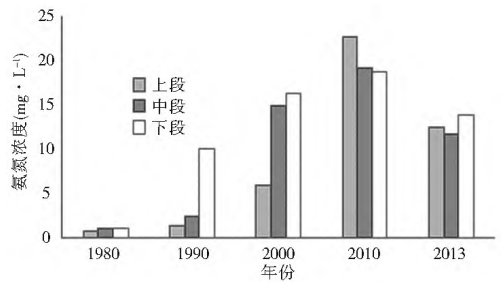


图 4 1980 年-2013 年温榆河 NH_4^+-N 浓度变化

Fig. 4 Concentration changes of NH_4^+-N in the Wenyu River from 1980 to 2013

2.2.3 温榆河沉积物中重金属含量分布

采用地累积指数法对温榆河沉积物重金属污染水平进行评价,结果见图 5。温榆河沉积物中重金属地累积指数顺序为 $\text{Cr}(-0.33) > \text{Cd}(-0.47) > \text{As}(-1.10) > \text{Pb}(-2.78)$,Cr 为主要累积元素;清河及坝河沉积物中重金属地累积指数分别为 $\text{Cd}(0.75) > \text{Cr}(0.58) > \text{As}(-0.04) > \text{Pb}(-2.33)$ 、 $\text{Cd}(0.81) > \text{Cr}(0.40) > \text{As}(-0.57) > \text{Pb}(-1.66)$,Cd 均为主要累积元素。由图 5 可知:温榆河、清河、坝河 Pb、As 的地累积指数均小于 0,污染水平等级为无污染;温榆河下段及清河、坝河 Cd、Cr 的地累积指数均在 0~1 之间,污染水平为轻度污染,因此,温榆河沉积物中 Cd、Cr 应成为重点防控的对象。

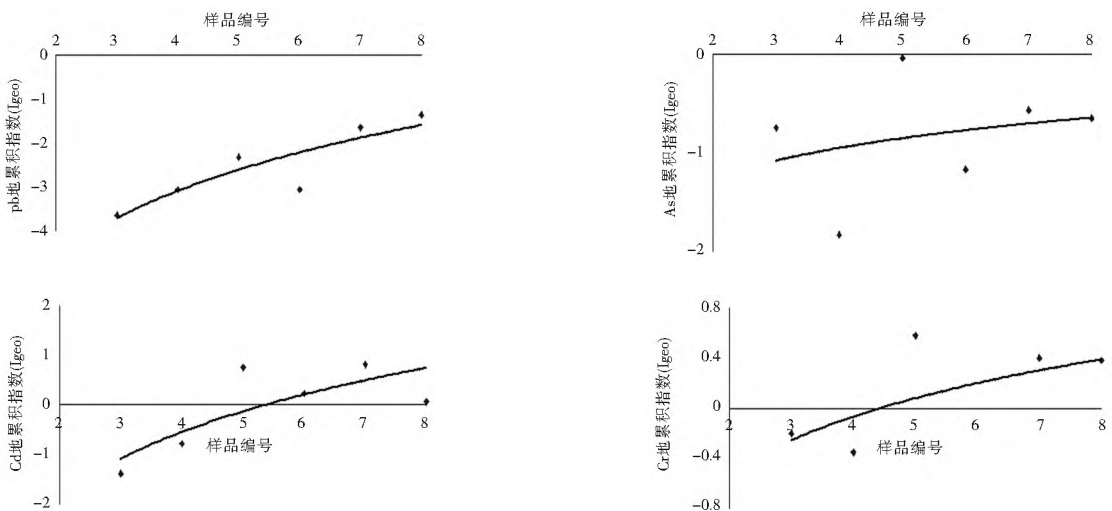


图 5 2013 年温榆河沉积物中重金属含量污染评价结果

Fig. 5 Evaluation results of heavy metal pollution in the sediment of the wenyu River sediment in 2013

2.3 温榆河水体与沉积物主要污染物相关性分析

2.3.1 水体与沉积物中水化学成分相关性

表 7 为温榆河水体与沉积物 Pearson 相关系数。由表可知, 水体中硝酸盐含量与 EC、TDS 呈显著正相关(P 分别为 0.939、0.906), 与 DO、pH 呈强正相关(P 分别为 0.765、0.661); 水体中氨氮与 ORP、EC 呈中等强度正相关(P 分别为 0.478、0.447), 与 TDS 呈中等强度负相关(P 为 -0.533)。沉积物中硝酸盐与 DO 呈强正相关(P 为 0.796), 与 EC、pH、TDS 呈中等强度正相关(P 分别为 0.565、0.51、0.505), 与 ORP 呈中等强度负相关(P 为 -0.486); 沉积物中氨氮与各理化指标相关性不显著。以上可以说明, 温榆河水体和沉积物中硝酸盐对各理化指标的影响较大, 对水体、沉积物中硝酸盐污染的评价可以结合对各理化指标中。据已有研究^[4], 泥沙的存在可大大促进河水中的氮转化为硝酸, 这也是温榆河水体中硝酸盐含量较高的原因。这些结果表明, 对温榆河氮氮的污染评价应主要依据沉积物中的含量, 对硝酸盐的污染评价应主要依据水体中的含量。

2.3.2 水体与沉积物中重金属的相关性

由表 7 可知, ORP 与水体中 Pb 呈显著负相关(P 为 -0.953), 与 Cr 呈强负相关(P 为 -0.793), 与 As 呈强正相

关(P 为 0.741), 其它理化指标与这 3 种重金属质量分数的相关性均不显著, 说明 ORP 与水体中 Pb、As、Cr 的分布密切相关, 可依据 ORP 的分布对水体中这 3 种重金属进行污染评价; ORP 与沉积物中 Pb 呈显著负相关(P 为 -0.928), 与 Cr 呈强负相关(P 为 -0.647), pH 与沉积物中 Cd 呈强负相关(P 为 -0.654), 各理化指标与 As 的相关性均不显著, 说明沉积物中 Pb、Cr 的分布受到了 ORP 的影响, Cd 的分布受到了 pH 的影响。因此, 对沉积物中 Pb、Cr 含量的污染评价应结合对 ORP 的评价, 对 Cd 含量的污染评价应结合对 pH 的评价。

温榆河水体与沉积物中 As 呈强负相关(P 为 -0.608), Cd 呈中等负相关(P 为 -0.459), Pb、Cr 呈正相关, 且 Pb 呈显著正相关(P 为 0.972), Cr 为中等正相关(P 为 0.414)。国内外的大量研究表明, 重金属环境行为的重要特点是易于由水相转入固相, 绝大部分情况下固相中的重金属含量比水相高 3~4, 甚至 5 个数量级^[4]。对样品数据进行分析研究, 发现温榆河沉积物和水体中重金属含量比例关系也有此现象, 沉积物中重金属含量比体中高 3~5 个数量级, 且均有显著的相关性, 其中 Pb 的相关性最为显著。因此, 对温榆河水体中重金属污染程度的评价, 既要考虑水体中含量, 更应重视沉积物中的含量。

表 7 温榆河水体与沉积物 Pearson 相关系数

Tab. 7 Pearson correlation coefficients between water and pollutants in the sediment of the Wenyu River

项目	水体										沉积物						
	pH	TDS	DO	ORP	EC	硝酸盐	氨氮	Cd	Pb	As	Cr	硝酸盐	氨氮	Cd	Pb	As	Cr
pH	1																
TDS	-0.535	1															
DO	0.377	-0.870	1														
ORP	0.169	-0.396	-0.041	1													
EC	0.683	0.976*	0.829*	0.346	1												
硝酸盐	0.661	0.906*	0.765	0.405	0.939*	1											
氨氮	-0.183	-0.533	0.28	0.478	0.447	0.326	1										
Cd	-0.003	0.199	-0.475	0.405	-0.226	-0.418	0.103	1									
Pb	-0.173	0.172	0.296	-0.953**	-0.166	-0.259	-0.347	-0.447	1								
As	0.53	-0.415	0.087	0.741	0.405	0.342	0.07	0.636	-0.671	1							
Cr	0.402	0.011	0.353	-0.793	0.097	0.094	-0.639	-0.51	0.782	-0.359	1						
硝酸盐	0.51	-0.508	0.796	-0.486	0.565	0.565	-0.255	-0.668	0.611	-0.185	0.835*	1					
氨氮	-0.351	-0.243	0.233	-0.103	0.207	0.14	0.768	-0.359	0.159	-0.566	-0.21	0.002	1				
Cd	-0.654	0.224	-0.008	-0.514	-0.268	-0.29	0.355	-0.459	0.511	-0.897	0.031	0.001	0.831*	1			
Pb	-0.122	0.115	0.294	-0.928*	-0.097	-0.254	-0.207	-0.335	0.972**	-0.636	0.728	0.564	0.266	0.542	1		
As	0.109	-0.313	0.366	-0.306	0.389	0.401	0.402	-0.67	0.302	-0.608	0.27	0.426	0.804	0.652	0.377	1	
Cr	-0.118	-0.055	0.259	-0.647	0.107	0.025	0.264	-0.543	0.641	-0.789	0.414	0.403	0.779	0.819*	0.726	0.883	1

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。

3 结论

(1) 2013 年温榆河各离子含量较 1980 年-2006 年相比, Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 和 HCO_3^{-} 含量呈上升趋势; 而 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^{-} 含量呈下降趋势。水化学类型由 $\text{C}^{\text{a}}\text{II}$ 转化为 $\text{C}^{\text{N}}\text{I}$, 呈矿化度增大的趋势。1980 年-2006 年温榆河优势阳离子为 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, 优势阴离子为 HCO_3^{-} ; 2013 年温榆河优势阳离子为 $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$, 优势阴离子为 HCO_3^{-} , 说明温榆河的

离子化学组成由主要受碳酸盐类控制逐渐转变为主要受蒸发岩类控制, 同时不可忽视人为因素对河水造成的影响。

(2) 1980 年-2013 年温榆河流域的水环境质量时空演变特征主要为: 水环境质量经历了清洁-轻度污染-严重污染-重度污染的过程。至 2013 年, 温榆河、清河、坝河以及南沙河上、下段水质均已恢复为 IV 类水, 主要超标污染物为氨氮和硝酸盐。1980 年-2010 年温榆河、清河及坝河污染程度为清河>坝河>温榆河, 现状污染程度为温榆河>清河

> 坝河,其中清河污染程度得到很大改善,主要来自清河近几年的截污治污等。

(3) 温榆河水体中 Se、Cd、Pb、As 的浓度均符合《地表水环境质量》(GB 3838-2002)的 I 类标准,温榆河下段水体中 Cr 的浓度超过了《地表水环境质量》(GB 3838-2002)的 I 类标准。温榆河下段、清河、坝河沉积物中 Cr、Cd 的地累积指数均在 0~1 之间,污染水平为轻度污染,Cr 和 Cd 为温榆河沉积物中重金属含量的重点防控对象。

(4) 温榆河水体与沉积物主要污染物的相关性显著,氨氮、硝酸盐以及 Cr、Pb 呈显著正相关,Cd、As 呈显著负相关,其中 Pb 的相关性最为显著,相关性指数 P 高达 0.972。温榆河沉积物中重金属的含量高出水体中 3~5 个数量级,对于温榆河重金属污染程度的评价,既要考虑水体中含量,更应重视沉积物中的含量。

参考文献(References):

- [1] 杨丽蓉,孙然好,陈利顶.流域地表水体污染过程的时空差异及其影响机制分析—以温榆河中上游地区为例[J].环境科学,2011,32(1):74-79.(YANG Li rong,SUN Ran hao,CHEN Li ding.Analysis of seasonal variations of surface water quality in the middle and upper reaches of Wenyu River[J].Environmental Science,2011,32(1):74-79.(in Chinese))
- [2] 郑凡东,孟庆义,王培京.北京市温榆河水环境现状及治理对策研究[J].北京水务,2007(5):5-8.(ZHENG Fan dong,MENG Qing yi,WANG Pei jing.Study on status improvement strategies of water environment in Wenyu River of Beijing[J].Beijing Water,2007(5):5-8.(in Chinese))
- [3] 石红梅.昌平区温榆河水系水污染研究[J].水利水电技术,2008,39(5):11-19.(SHI Hong mei.Study on water pollution of Wenyu River System in Changpin[J].Water Conservancy and Hydropower Technology,2008,39(5):11-19.(in Chinese))
- [4] 于淼,魏源送,郑祥,等.温榆河水化学特征演变及其影响因素分析[J].环境科学学报,2012,32(1):2-7.(YU Miao,WEI Yuan song,ZHENG Xiang,et al.Evolution of hydrochemical characteristics of Wenyu River and its influencing factors[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2012,32(1):2-7.(in Chinese))
- [5] 郁达伟,于淼,魏源送.1980-2010年温榆河的水环境质量时空演变特征[J].环境科学学报,2012,32(11):2804-2812.(YU Da wei,YU Miao,WEI Yuan song.Spatio-temporal evolution of water environment quality in Wenyu River during 1980-2010[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2012,32(11):2804-2812.(in Chinese))
- [6] 王亚伟,杜向群,郁达伟.温榆河氨氮污染控制措施的效果模拟[J].环境科学学报,2013,33(2):480-486.(WANG Ya wei,DU Xiang qun,YU Da wei.Assessment of ammonia nitrogen pollution control in Wenyu River by QUAL2K simulation[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2013,33(2):480-486.(in Chinese))
- [7] 杜晓丽,曲久辉,刘会娟.温榆河水体中重金属含量分布及赋存状态解析[J].环境科学学报,2012,32(1):38-41.(DU Xiao li,QU Jiu hui,LIU Hui juan.Distributions of trace metals in the surface water in Wenyu River[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2012,32(1):38-41.(in Chinese))
- [8] 李莲芳,曾希柏,李国学.北京市温榆河沉积物的重金属污染风险评价[J].环境科学学报,2007,27(2):290-297.(LI Lian fang,ZENG Xi bo,LI Guo xue.Heavy metal pollution of Wenyu River sediment and its risk assessment[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2007,27(2):290-297.(in Chinese))
- [9] 杨勇,魏源送,郑祥,等.北京市温榆河流域微生物污染调查研究[J].环境科学学报,2012,32(1):10-18.(YANG Yong,WEI Yuan song,ZHENG Xiang,et al.Investigation of microbial contamination in Wen River of Beijing[J].Acta Scientiae Circumstantiae,2012,32(1):9-18.(in Chinese))
- [10] 王晓蓉.环境化学[M].南京:南京大学出版社,2003.(WANG Xiao rong.Environmental Chemistry[M].Nanjing:Nanjing University Press,2003.(in Chinese))
- [11] Forstner U. Lecture Notes in Earth Sciences(Contaminated Sediments).Berlin:Springer-Verlag,1989:107-109.
- [12] 李永坤,丁晓洁.北京市降水量变化特征分析[J].北京水务,2013(2):9-12.(LI Yong kun,DING Xiao jie.The analysis of characteristics of rainfall change of Beijing[J].Beijing Water,2013(2):9-12.(in Chinese))
- [13] 陈静生,王越飞,夏星辉.长江水质地球化学[J].地球前缘,2006,13(1):74-85.(CHEN Jing sheng,WANG Yue fei,XIA Xing hui.Geochemistry of water quality of the Yangtze River basin[J].Earth Science Frontiers,2006,13(1):74-85.(in Chinese))
- [14] 陈静生,余涛.对黄河泥沙与水质关系的研究[J].北京大学学报:自然科学版,2005,41(6):950-955.(CHEN Jing sheng,YU Tao.Effects of the suspended sediment on the water quality in the Yellow River[J].Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis,2005,41(6):950-955.(in Chinese))