

黄河流域夏季水质评价及管理对策

赵萌萌¹, 范桃桃¹, BROWN Emaneghemi¹, 陈怡平^{2,3}

1. 兰州交通大学 化学与生物工程学院, 兰州 730070

2. 中国科学院地球环境研究所, 西安 710061

3. 西北师范大学 地理与环境科学学院, 兰州 730070

摘要: 为了有效保护黄河水资源, 促进黄河流域绿色发展, 本研究在黄河流域上、中、下游贵德、兰州、三门峡和东营地点分别采样, 分析 pH、溶解氧、固体悬浮物、氨氮、硝态氮、总氮、亚硝态氮、总有机碳、总无机碳、总碳、总磷、化学需氧量、五日生化需氧量、粪大肠菌群、挥发酚含量变化趋势, 并进行水质综合评价。结果发现: (1) 固体悬浮物变化呈现东营 > 兰州 > 三门峡 > 贵德; (2) 氨氮、硝态氮、总氮、总有机碳、总无机碳、总碳、总磷、化学需氧量、五日生化需氧量、粪大肠菌群变化趋势依次为三门峡 > 兰州 > 东营 > 贵德; (3) 亚硝态氮和挥发酚含量变化趋势为兰州 > 三门峡 > 东营 > 贵德; (4) 综合水质评价结果为贵德水质好于东营, 东营水质好于兰州, 兰州好于三门峡。研究表明邻近城市和大型支流汇入点下游河段是黄河氮污染的主要来源, 流域各省各级政府领导, 要认真学习习总书记提出的“绿水青山就是金山银山”的生态思想, 要入脑入心, 严格科学减排, “一定要把黄河的事情办好”。

关键词: 氮污染; 氮排放; 工业污水; 生活污水; 黄河水质

Water quality assessment and sustainable strategy for the Yellow River in summertime

ZHAO Mengmeng¹, FAN Taotao¹, BROWN Emaneghemi¹, CHEN Yiping^{2,3}

1. School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

3. College of Geography and Environment, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

Abstract: Background, aim, and scope The Yellow River has always been regarded as the mother river of the Chinese nation. The water environment quality in Yellow River has an important significance for coastal resident health because they directly take water from Yellow River for drinking nearly 100 million people. Recent years, with the rapid economic development and urbanization of Yellow River watershed, the pollution became more and more critical which caused by the cities along the river, especially three nitrogen pollution. By 2020, the state clearly requires that the water quality of the Yellow River watershed must be improved water quality and reduce pollutions discharge, more than 63% of the water should reach the national standard, and poor water

收稿日期: 2018-07-02; 录用日期: 2018-07-15

Received Date: 2018-07-02; Accepted Date: 2018-07-15

基金项目: 甘肃省自然科学基金项目 (216028); 西北生态环境资源研究所开放基金项目 (201706)

Foundation Item: Gansu Natural Science Fund Project (216028); Northwest Institute of Eco-Environment and Resources Open Fund Project (201706)

通信作者: 陈怡平, E-mail: chenyp@ieecas.cn

Corresponding Author: CHEN Yiping, E-mail: chenyp@ieecas.cn

引用格式: 赵萌萌, 范桃桃, BROWN E, 等. 2018. 黄河流域夏季水质评价及管理对策 [J]. 地球环境学报, 9(4): 305–315.

Citation: Zhao M M, Huang T T, Brown E, et al. 2018. Water quality assessment and sustainable strategy for the Yellow River in summertime [J]. Journal of Earth Environment, 9(4): 305–315.

quality area cannot exceed 6%. Nowadays, what status is of Yellow River water quality is unknown. This study was aim to answer this question by assessed the water quality and analyzed the source of pollutants in upstream, midstream, and downstream of the Yellow River watershed at the wet season, and to provide theoretical basis for the protection of ecological environment in the Yellow River. **Materials and methods** Four typical sampling points were taken along the Yellow River from upstream to downstream in the wet water period, water physico-chemical properties were determined, such as pH, dissolved oxygen, suspended solid, ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, nitrite nitrogen, total organic carbon, total inorganic carbon, total carbon, total phosphorus, chemical oxygen demand, five day biochemical oxygen demand, coliform, volatile phenol, the principal component analysis (PCA) were used to analysis source of water pollution of the Yellow River, then the water quality in different samples was evaluated by the calculation of water quality index (WQI), the source of pollutants were indicated by cluster analysis (CA). **Results** (1) The change trend of suspended solid was Dongying (DY)>Lanzhou (LZ)>Sanmenxia (SMX)>Guide (GD). (2) The change trends were SMX>LZ>DY>GD for the concentrations of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen, total organic carbon, total inorganic carbon, total carbon, total phosphorus, chemical oxygen demand, five day biochemical oxygen demand and coliform group. (3) The change trends of nitrite nitrogen and volatile phenol were LZ>SMX>DY>GD. (4) Although average water quality in this study was poor, the water quality of sample one (GD) was really fine, the water were not satisfactory with standard in the other samples. Overall merit, water quality index in the different samples of the Yellow River was GD>DY>LZ>SMX. Nitrogen pollutants was particularly prominent, it showed that the situation of nitrogen pollution in the Yellow River basin is still very severe. **Discussion** Nitrogen pollutants serious exceeded the national standard in sample points of Lanzhou and Sanmenxia, mainly reasons were due to the pollution of industrial cities and the inflow of serious pollution tributaries. Dongying sample point was at the most downstream, it taken in the water from upland, but it was far away from cities and the water has self-purification capacity, so the water quality at this point has been diluted, in spite of this, nitrogen pollution was still ignored issue. This research showed the nitrogen discharge from industrial and domestic sewage could not be controlled and it great impacted on the water quality of the Yellow River, water management of Yellow River should strengthen by national lay. **Conclusions** Industrial cities, densely populated areas and heavily polluted tributaries pose a great threat to the Yellow River's water quality, we should strictly monitor and focus on these areas, especially three nitrogen pollution. **Recommendations and perspectives** In order to realize the overall plan of the country in 2020, we should implement rigorously environment policies for controlling artificial emission.

Key words: nitrogen pollutants; nitrogen emissions; industrial sewage; domestic sewage; Yellow River water quality

黄河是中华民族的“母亲河”，孕育了几千年灿烂的中华文化。它滋养着约 1.14 亿人口，年灌溉着流域内约 1.1 亿亩农田 (Bai et al, 2015)。2015 年中国环境状况公报中明确指出，黄河流域整体情况为中度污染，每年排入黄河的 COD 超 140 万吨，NH₃-N 近 15 万吨，分别超过黄河水环境容量的 1/3 和 2.5 倍 (中华人民共和国环境保护部, 2015)。仅拥有全国总淡水资源 2% 的黄河却占据全国 8% 的水污染总量。由此可见，黄河流域的水环境不容乐观。

黄河发源于青藏高原巴颜喀拉山脉，上游河

段绵延 3472 km，占黄河总长的 63.3%，中游河段全长 1206 km，占全流域面积的 45.7%，下游河段 786 km，仅占全流域面积的 3% (任珺和王刚, 2008)。黄河流经石嘴山至乌达桥，潼关至三门峡等区域，陆续汇入了 30 多条大型支流，因受到工业、农业、生活污水的污染而导致黄河水资源被污染 (郝向英等, 2007)。20 世纪末，黄河干流的超标河长度维持在 60% 左右，而 21 世纪初的第一个五年中，超标河长曾一度达到 80.6% (吴青等, 2006)。2010 年前后，随着环保意识逐步增强，全流域的综合污染状况曾有所缓解，但随着黄河

流域内的一些重工业城市快速发展, 又导致中下游部分河段的水质进一步恶化(张曼, 2012)。

在习总书记大力倡导“生态文明建设”的新背景下, 我国《重点流域水污染防治规划(2016—2020年)》(中华人民共和国环境保护部, 2017b)中要求, 到2020年全国地表水环境质量要得到阶段性改善, 优良水体有所增加, 污染严重水体要大幅度减少, 饮用水安全保障水平持续提升。黄河流域达到或优于Ⅲ类断面的比例要大于63%, 劣Ⅴ类断面比例要小于6%。时至今日, “十三五”已过半, 黄河流域的水质状况是否得到有效改善? 其水质是否仍然受到周边环境的不良影响? 为了回答这一亿万人民关心的问题, 本文对黄河流域上、中、下游4个区域的水样进行水质综合评价, 旨在为了有效保护黄河水资源, 促进黄河流域可持续发展提供科技支撑。

1 研究区域概况

本研究以黄河流域(上游、中游、下游)为研究对象(采样点如图1所示)。青海省贵德县贵德黄河大桥(GD), 距黄河发源地直线距离520公里, 期间无大型污染源, 此处的黄河水清澈透明, 素有“天下黄河贵德清”的美誉, 故以该样点为参照; 甘肃省兰州市城关区中山桥(市中心, LZ), 兰州是黄河流经的第一个也是唯一一座重型工业省会城市, 以此评估大型工业城市对黄河水质的影响; 河南省三门峡市三门峡公路桥(SMX), 距市区约15公里, 此样点在湟水河、汾河等污染严重的大型支流汇入点下游, 以此评估大型支流对黄河水质的影响以及黄河中游的水质状况; 山东省东营市垦利区黄河口镇黄河口风景区(DY), 距市区约40公里, 黄河在此处汇入渤海, 以此评估黄河入渤海海洋水质状况。

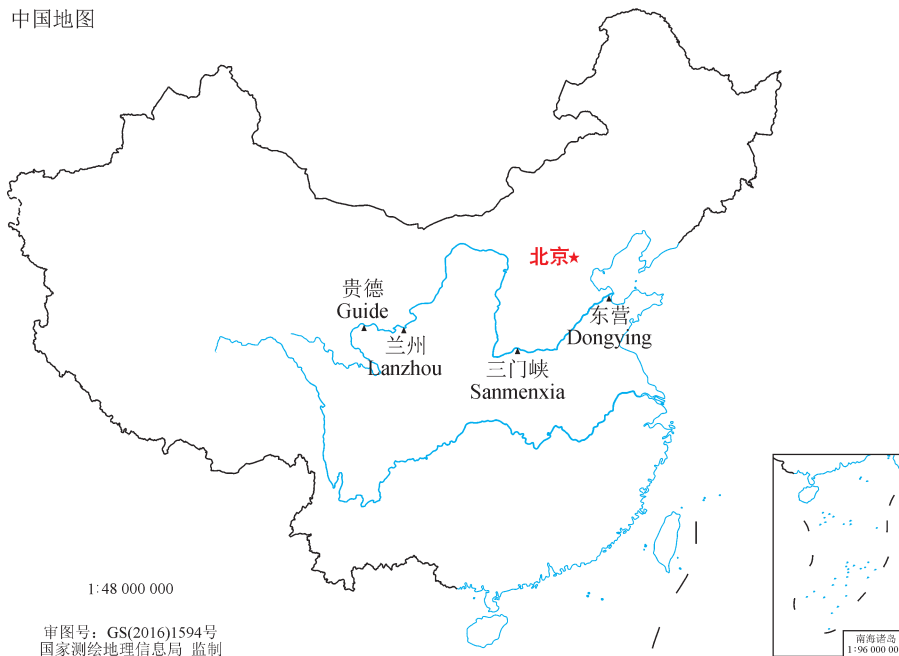


图1 采样点地理位置

Fig.1 Location of the sampling points

2 研究方法

采样时间为2017年8月。水样采集依据我国河流水质采样断面5点取样法(中华人民共和国环境保护部, 2009), 利用重锤式水样采集器(李生斌, 2012)取样。样品在冷藏处理条件下运回实验室进行理化指标分析。

(1) 现场测定指标

水温(water temperature, WT)、pH使用HANNA HI93512多功能水质测量仪测定; 溶解氧(dissolved oxygen, DO)采用JPBJ-608溶解氧测量仪测定。

(2) 实验室测定指标

氨氮(ammonia nitrogen, $\text{NH}_3\text{-N}$)、亚硝态

氮 (nitrite, $\text{NO}_2\text{-N}$)、硝态氮 (nitrate, $\text{NO}_3\text{-N}$)、化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD)、五日生化需氧量 (five day biochemical oxygen demand, BOD_5)、固体悬浮物 (suspended solid, SS)、总氮 (total nitrogen, TN)、总磷 (total phosphorus, TP)、挥发酚 (volatile phenol, VP)、粪大肠菌群 (coliform) 参考中华人民共和国国家标准中规定的方法测定 (GB 3838—2002) (中华人民共和国环境保护部, 2002); 总有机碳 (TOC)、总碳 (TC)、总无机碳 (TIC) 采用 Liquid TOC II 分析仪 (Elementar Germany) 测定。

(3) 水质指数 (water quality index, WQI) 计算根据 Sun et al (2016) 改进的 WQI 计算方法, 通过主成分分析筛选出对黄河水质有主要贡献的理化指标, 再进行 WQI 计算。采用以下公式 (Pesce and Wunderlin, 2000):

$$\text{WQI} = k \frac{\sum_i C_i P_i}{\sum_i P_i}$$

式中: k 代表主观常数, 范围 0.25—1, 表示对河流污染程度的感官印象。共分四个层次: 以数值 0.25、0.5、0.75、1 表示, 1 表示水体没有受到明显污染 (水很清或有天然少量悬浮颗粒); 0.75 表示水体受到轻度污染, 水带轻微天然颜色, 轻度天然浑浊; 0.5 表示水体受到明显污染, 带非天然颜色, 散发轻度到中度味道, 呈现出非天然高度浑浊; 0.25 表示水体受到相当明显的污染, 水体黑臭, 气味刺鼻, 存在水体发酵现象。 C_i 是指定参数的标准化值 (刘正辉, 2011); P_i 是每个参数的相对权重 (刘正辉, 2011), 是根据各参数在水生生物转化中的重要性来确定的, 1 为重要性最小, 4 为最重要。WQI 值 0—25 代表水质非常差, 26—50 代表差, 51—70 代表中, 71—90 代表良好, 91—100 代表优。

(4) 数据分析

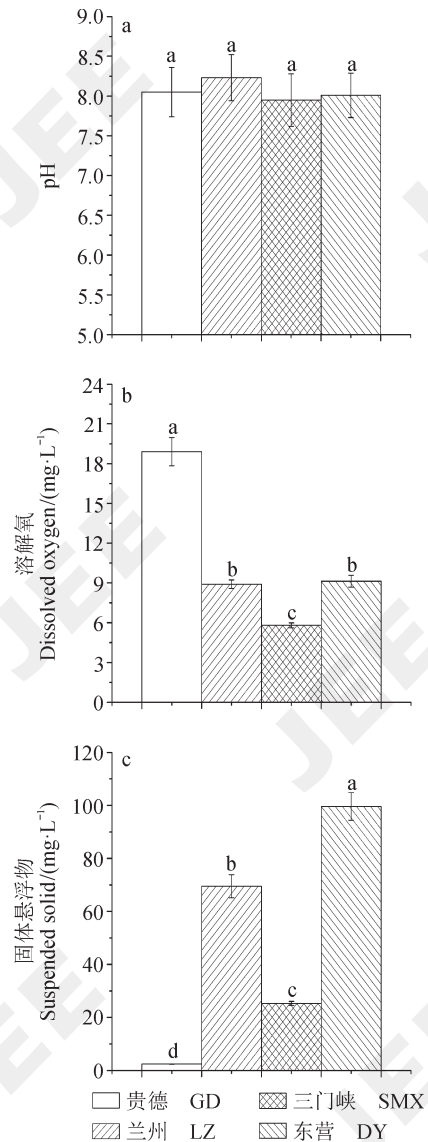
采用 SPSS 22.0 软件进行主成分分析、差异显著性分析和污染物聚类分析。

3 结果

3.1 黄河流域夏季水体理化性质

黄河流域夏季 pH 在 7.95—8.23, 属于弱碱性水, 上中下游没有显著性差异 (图 2a)。溶解氧 (DO) 变化范围较大 (5.8—18.91 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 平

均值在 $(10.69 \pm 0.67) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。兰州、三门峡和东营 DO 值显著低于青海贵德, 三门峡显著低于兰州和东营, 兰州和东营之间没有显著性差异 (图 2b)。SS 的变化范围更大 (2.43—99.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 平均 $(49.2 \pm 1.95) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其变化顺序为东营 > 兰州 > 三门峡 > 贵德 (图 2c)。



GD 表示样品采集于青海贵德段, LZ 表示样品采集于兰州段, SMX 表示样品采集于三门峡段, DY 表示样品采集于东营段。图中不同字母表示不同样品之间有显著性差异 ($p < 0.05$)。

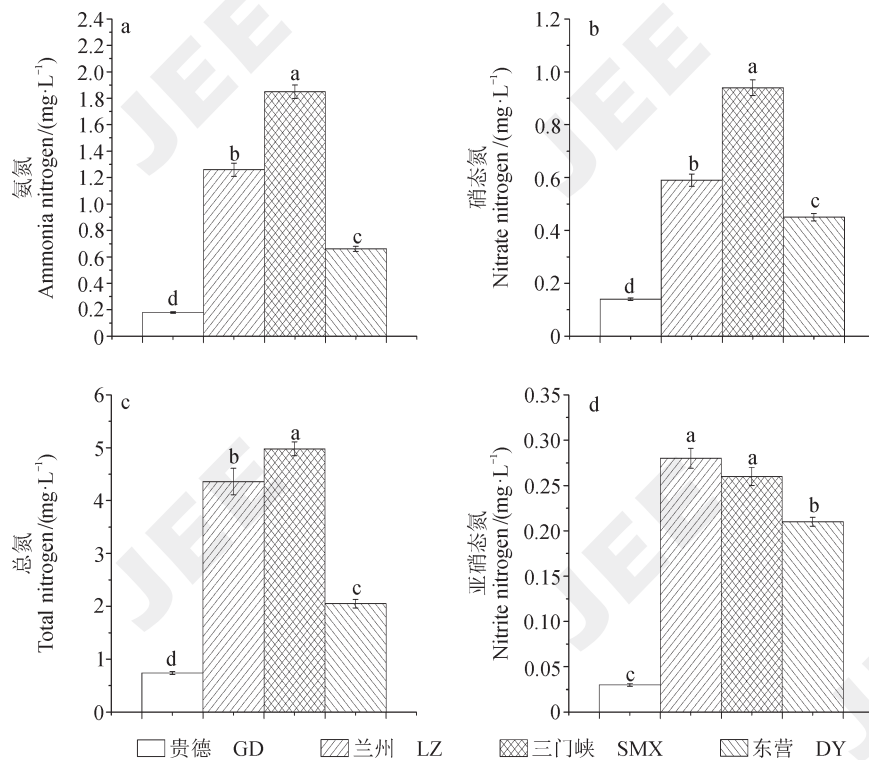
In legend, GD shows samples collected from Guide, LZ shows samples collected from Lanzhou, SMX shows samples collected from Sanmenxia, DY shows samples collected from Dongying. The different letter shows there was significant different among four samples ($p < 0.05$).

图2 黄河流域夏季 pH、溶解氧和固体悬浮物变化特征

Fig.2 Variation trends of pH, dissolved oxygen and suspended solid in the different section of the Yellow River

氨氮(图3a)、硝态氮(图3b)和总氮(图3c)在贵德、兰州、三门峡和东营变化趋势一致。变化顺序依次为三门峡>兰州>东营>贵德。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的变化范围为 $0.18\text{--}1.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均 $0.99\pm 0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。与国家Ⅲ类水质标准(GB 3838—2002)(中华人民共和国环境保护部, 2002)相比, 虽然平均含量不超过 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 但兰

州和三门峡水体中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度超标达85%, 尤其是三门峡含量最高(图3a); $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的平均含量为 $(0.53\pm 0.03)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远远低于国标($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (图3b); 总氮平均含量 $(3.03\pm 0.17)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超标200%以上($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (图3c)。 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的浓度变化范围在 $0.03\text{--}0.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与国家标准相比($0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 兰州、三门峡和东营均超标(图3d)。



图例中字母含义与图2中相同。

Abbreviation in legend was same as Fig.2.

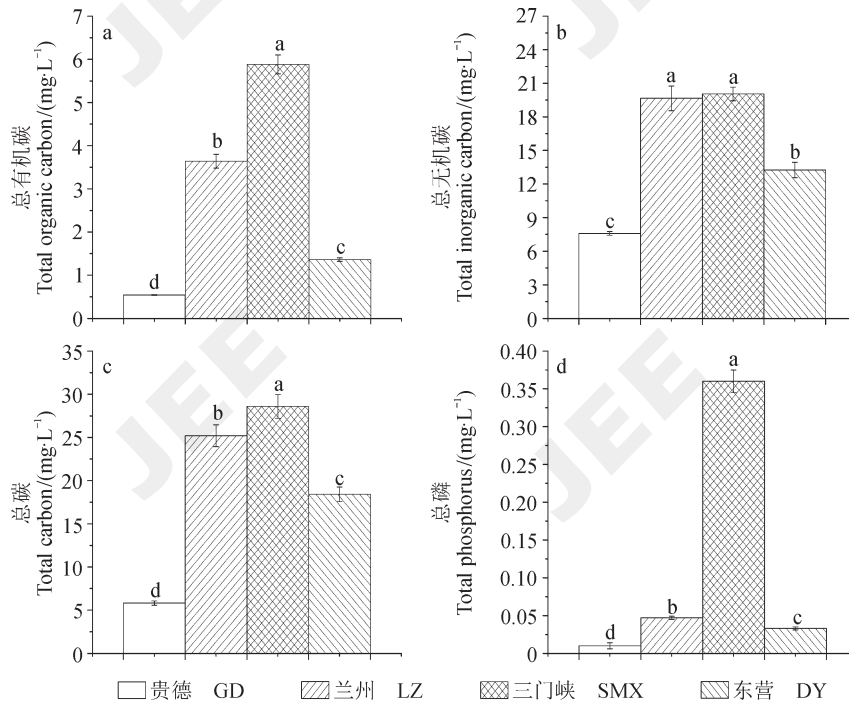
图3 黄河流域夏季氨氮、硝态氮、总氮和亚硝态氮变化特征

Fig.3 Variation trends of the concentrations of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, total nitrogen and nitrite nitrogen in the different samples of the Yellow River

黄河流域夏季水体总有机碳(图4a), 总无机碳(图4b), 总碳(图4c)和总磷(图4d)变化趋势一致。总有机碳, 总无机碳, 总碳和总磷含量三门峡>兰州>东营>贵德。TOC的平均含量为 $(2.86\pm 0.11)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (国标 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 三门峡样品超标17.6%(图4a); TIC和TC的平均含量分别为 $(15.16\pm 0.75)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(19.5\pm 0.81)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图4b、图4c); 总磷的平均含量为 $(0.113\pm 0.004)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于国标 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 但三门峡样品超标80%(图4d)。

黄河流域夏季水体化学需氧量(图5a), 五日生化需氧量(图5b)和粪大肠菌群(图5c)

的变化趋势一致, 三门峡>兰州>东营>贵德。COD平均含量为 $(14.26\pm 0.65)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (国标 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 三门峡水样超标11.7%(图5a)。BOD₅和coliform可以代表水中的微生物状况, 其中BOD₅的平均值为 $(3.16\pm 0.14)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 虽然总体不超标, 但兰州样品超标71%(图5b); coliform的平均值为 $(1.89\pm 0.13)\times 10^4\text{ 个}\cdot\text{L}^{-1}$, 超出国家标准 $1\times 10^4\text{ 个}\cdot\text{L}^{-1}$, 尤其是兰州和三门峡样品2严重超标(图5c)。挥发酚平均含量 $0.007\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超出国家标准($0.005\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)40%, 平均含量超标是由于兰州和三门峡样品严重超标导致的(图5d)。

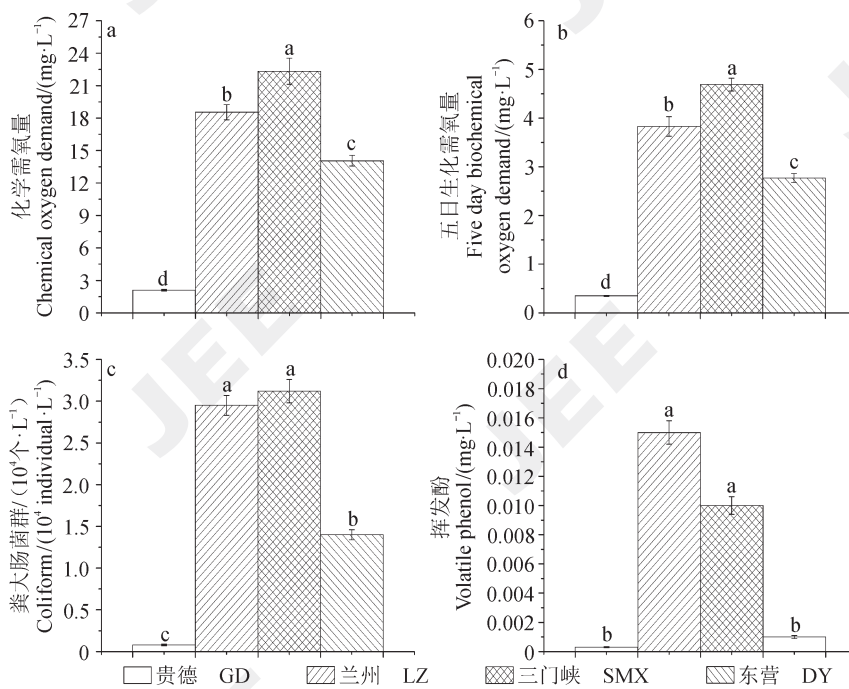


图例中字母含义与图2中相同。

Abbreviation in legend was same as Fig.2.

图4 黄河流域夏季水体总有机碳、总无机碳、总碳和总磷变化趋势

Fig.4 Variation trends of the concentrations of total organic carbon, total inorganic carbon, total carbon and total phosphorus in the different samples of the Yellow River



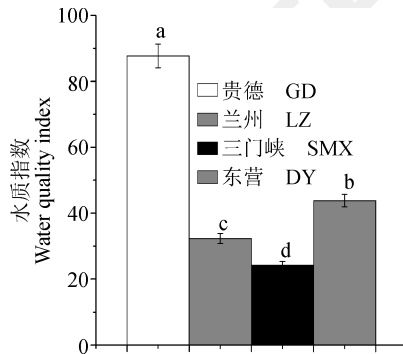
图例中字母含义与图2中相同。

Abbreviation in legend was same as Fig.2.

图5 黄河流域夏季水体化学需氧量、五日生化需氧量和挥发酚的变化趋势

Fig.5 Variation trends of the concentrations of chemical oxygen demand, five day biochemical oxygen demand, coliform and volatile phenol in the different samples of the Yellow River

主成分分析 (PCA) 显示, 影响黄河流域水质的主要因素有 7 种 (DO、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TN、TC 和 coliform), 利用此 7 项指标进行 WQI 计算。黄河流域丰水期平均 WQI 为 47.02, 水质评价为差, 接近中等。青海贵德水样 WQI 为 87.69, 为良好; 兰州和东营水样分别为 32.30 和 43.85, 水质较差, 东营水样接近中等; 三门峡水质 WQI 24.23, 水质极差 (图 6)。



图例中字母含义与图 2 中相同。图中白色表示水质良好, 灰色表示水质差, 黑色表示水质非常差。

Abbreviation in legend was same as Fig.2. White indicates fine water quality, gray indicates poor water quality, and black indicates the water quality is very poor.

图 6 黄河流域水质指数变化

Fig.6 Variation trends of water quality index in the different samples of the Yellow River

3.2 污染物来源解析

除去 (pH、DO) 二项非污染指标, 其余 13 项指标通过 Z- 标准化处理, Euclidean 距离计算, 依据标准化数据进行主成分分析。主成分分析发现贵德水样 13 个化学指标聚为 2 类主成分 (图 7a), 总方差可解释 100% 的信息, 第一类主成分载重负荷为 67.43% [$\text{NH}_3\text{-N}$ (0.99)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (0.99)、SS (0.90)、TC (0.98)、TN (0.97)、VP (0.99)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.92)、coliform (0.75)、TIC (0.73)]; 第二类主成分载重负荷为 32.57% [COD (0.76)、 BOD_5 (0.57)、TOC (0.4)、TP (0.23)]。

兰州水样 13 个理化指标可聚为 2 类主成分 (图 7b), 总方差可解释 100% 的信息, 第一类主成分载重负荷为 87.74% [VP (0.96)、 BOD_5 (0.76)、 $\text{NH}_3\text{-N}$ (0.77)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.77)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (0.95)、SS (0.94)、TP (0.91)、coliform (0.89)]; 第二类主成分载重负荷为 11.26% [COD (0.51)、TC (0.43)、TN (0.61)、TIC (0.22)、TOC (0.35)]。

三门峡水样 13 个化学参数包括 2 类主成分 (图 7c), 总方差可解释 100% 的信息, 第一类主成分载重负荷为 81.79% [COD (0.96)、VP (0.98)、TC (0.92)、SS (0.96)、TN (0.99)、TOC (0.90)]; 第二类主成分载重负荷为 18.21% [$\text{NH}_3\text{-N}$ (0.58)、 BOD_5 (0.44)、coliform (0.63)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.38)、TP (0.49)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (0.49)、TIC (0.58)]。

东营水样包括 2 类主成分 (图 7d), 总方差可解释 100% 的信息, 第一类主成分载重负荷为 59.16% [COD (0.84)、 $\text{NH}_3\text{-N}$ (0.99)、TP (0.91)、TN (0.99)、TC (0.99)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (0.99)、VP (0.94)、coliform (0.96)]; 第二类主成分载重负荷为 40.84% [TOC (0.51)、TIC (0.50)、 BOD_5 (0.46)、SS (0.30)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.48)]。

全流域分析发现 (图 8), 15 个化学指标可聚为 3 类主成分, 总方差可解释 97.9% 的信息, 第一类主成分载重负荷为 76.1% [$\text{NH}_3\text{-N}$ (0.99)、 BOD_5 (0.97)、COD (0.96)、VP (0.77)、TC (0.97)、 $\text{NO}_3\text{-N}$ (0.97)、coliform (0.97)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (0.85)、TP (0.80)、TN (0.99)、TIC (0.94)、TOC (0.98)]; 第二类主成分载重负荷为 13.7% [SS (0.13)]; 第三类主成分载重负荷为 8.1% [pH (0.53)、DO (0.34)]。

4 讨论

4.1 黄河流域夏季水质

2017 年中国生态环境状况公报中提出 (中华人民共和国环境保护部, 2017a), 黄河流域整体为中度污染, 部分区域为重度污染, 由于黄河中游部分汇入干流的大型支流常年为劣 V 类水, 这导致黄河流域整体“三氮”污染物和 COD 严重超标。本研究样品取自 2017 年丰水期, 研究结果再次印证了环境公告中的结论。

从各样点的理化指标来看, 除贵德样点外, 均存在超标现象。兰州样点 5 项超标 ($\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TN、VP、coliform), 三门峡样点 9 项超标 (BOD_5 、COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TP、TN、TOC、VP、coliform), 东营样点 3 项 ($\text{NO}_2\text{-N}$ 、TN、coliform) 超标, 这说明在我国着力加强生态文明建设, 大力整治地表水环境的“十三五”攻坚阶段, 黄河上游邻近城市河段和中游河段的水质状况仍然令人担忧。超标的主要污染物为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、TN、VP 和 coliform, 大部分为含氮污染物, 说明黄河流域氮磷面源污

染治理任重道远。总体而言贵德水样中各项理化指标与其它三个样点具有显著性差异,表明贵德水质良好,完全符合我国地表Ⅲ类水标准。兰州

和三门峡水样理化分析及主成分分析发现水质较差,尤其是三门峡段水质极差,环境保护部门应该加强管理。

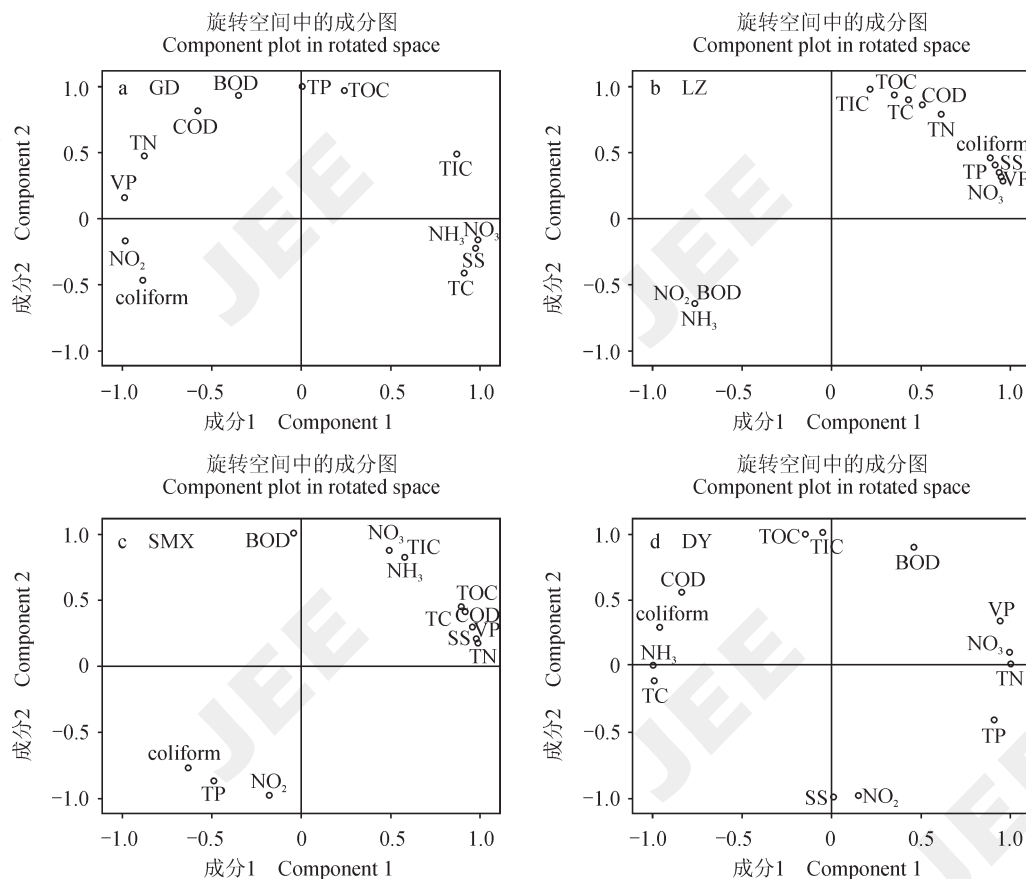


图7 黄河流域夏季贵德、兰州、三门峡、东营水体理化参数(固体悬浮物、氨氮、亚硝态氮、硝态氮、总氮、总有机碳、总无机碳、总碳、化学需氧量、总磷、挥发酚、五日生化需氧量、粪大肠菌群)主成分分析

Fig.7 Analysis of the principal component analysis (PCA) on the chemical parameters (SS: suspended solid, $\text{NH}_3\text{-N}$: ammonia nitrogen, $\text{NO}_2\text{-N}$: nitrite nitrogen, $\text{NO}_3\text{-N}$: nitrate nitrogen, TN: total nitrogen, TOC: total organic carbon, TIC: total inorganic carbon, TC: total carbon, COD: chemical oxygen demand, TP: total phosphorus, VP: volatile phenol, BOD_5 : five day biochemical oxygen demand, coliform) in Yellow River at summer

黄河水体 $\text{NH}_3\text{-N}$ 污染严重,曾被多次报道(张学青等, 2007; 侯凯等, 2017); 但 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在地表水中含量一般较低,因为较充足的氧气可以很快地将 $\text{NO}_2\text{-N}$ 转化为毒性较低的 $\text{NO}_3\text{-N}$ (王书锦等, 2017), 而本研究发现兰州、三门峡和东营水样品 $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量都超标,这说明黄河水总体的含氧量不高,从而导致 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在水中大量积累,而水体的含氧量与污染物浓度呈负相关(熊代群等, 2005), 这从另一个侧面印证了兰州、三门峡和东营水质不佳的事实。挥发酚主要来自工业

企业排放的污水(张杰和张文辉, 2013), 兰州水样取自城市中心, 工业区下游, 因此受到工业废水排放的影响很大, 而三门峡样点接纳水质较差的大型支流且距离城市较近, 因此这两个样点的 VP 含量均严重超标; 另外, coliform 在我国地表水中含量普遍较高, 尤其是临近城市河流, 水体有机物含量、富营养化程度高、人为扰动等均会导致 coliform 含量偏高(江磊等, 2015)。对长江水系(Lu et al, 2009)、珠江水系(Hu et al, 2010)等的研究中均表明, 生活污水的排放

是导致 coliform 偏高的主要原因。可见, 工业和生活污水的排放是导致黄河上述污染物超标的主要原因。

研究表明黄河上游水质较好, 中下游污染严重(吴青等, 2006; 张曼, 2012), 但从本研究结果来看, 不可以一概而论。上游贵德样点距离发源地约 500 公里, 流经地没有大型污染源, 因此该样点水质良好; 上游兰州样点距离贵德样点仅 300 公里, 但是水体却存在氮污染物严重超标

的现象; 中游三门峡样点在大型支流汇入点下游, 由于接纳上游污染严重的水体而导致水质极差; 下游的东营样点虽然也接纳上游的来水, 但由于黄河入海口距离城市较远, 加之水体的自净作用和稀释能力, 其水质好于兰州和三门峡。但是东营样点也存在一定程度的氮污染, 可能对渤海海洋生态环境有潜在影响。由此说明, 大型工业城市的污染排放和污染严重的支流汇入仍然是导致黄河流域部分区段水质恶化的主要原因。

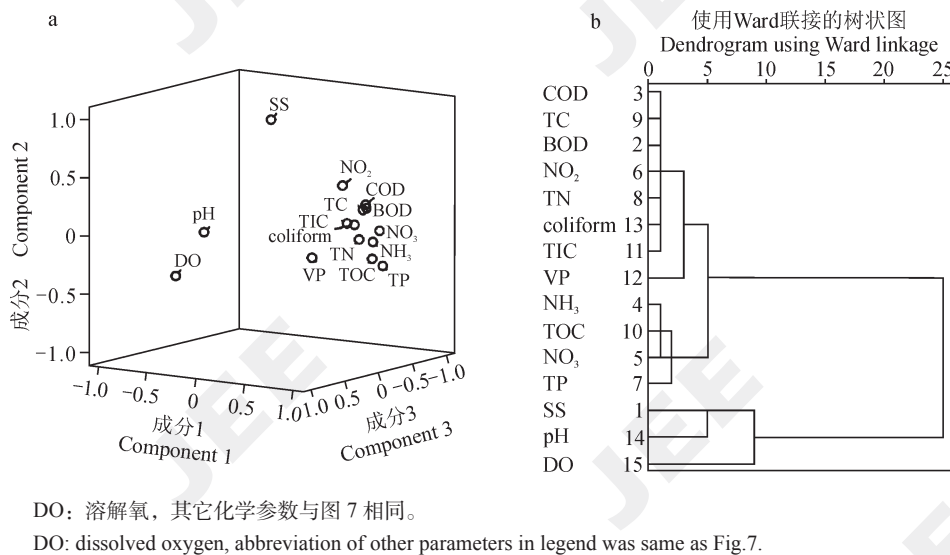


图 8 黄河流域夏季全域水体理化参数主成分分析和聚类分析

Fig.8 Analysis of a rotated component loading 3-D plot and the hierarchical clustering analysis for the chemical parameters in Yellow River at summer

4.2 污染物来源解析

贵德、兰州、三门峡和东营水样均包含 2 类主成分。但是每一类主成分中四个点的化学成分并不完全相同, 说明来源不尽相同。贵德和东营水样主成分载荷较接近, 污染物无明显聚类, 说明来源不相同, 也反映样点周围无大型污染源(图 7a, 图 7d)。聚类分析最有代表性的是兰州与三门峡段水样, 具有明显的污染来源。含氮、含碳有机污染物主要来自于生活污水的排放(王书锦等, 2017), 挥发酚、硝态氮和粪大肠菌群, 与工业污水和工业废气的排放有关(张杰和张文辉, 2013), 无机氮除了直接来自生活和工业污水外, 另一条途径是由含氮有机物转化而来(熊代群等, 2005)。结合兰州和三门峡样点周边的环境不难发现, 工业废水、废气, 生活污水和严重污染支

流是黄河部分河段污染物的主要来源。全流域分析发现, 15 个化学指标聚为 3 类, 其中有 12 项主要污染指标聚为一类(NH₃-N、BOD₅、COD、VP、TC、NO₃-N、coliform、NO₂-N、TP、TN、TIC、TOC)。因此, 从黄河流域整体来看(图 8), 水质受周边环境影响很大。

氮污染物会导致水体富营养化, 使水体缺氧, 威胁水生生物生存, 尤其是 NO₂-N 一旦进入生物体有可能转化为致癌物(如亚硝胺), 还有粪大肠菌群作为病原微生物也会严重危害生物体健康, 对于像兰州这样以黄河水为饮用水的城市, 居民健康风险较大。因此, 严密地监控黄河流域工业城市、人口密集区和重污染支流的水质状况, 尤其是水中 NO₂-N 和粪大肠菌群的含量, 大力依法推进人工减排, 严格控制工业污水、生活污水及

各类污染物尤其是“三氮”污染物的排放。

4.3 流域管理对策

建议未来黄河流域生态建设需进一步加强管理：(1) 应重点关注工业城市段，杜绝沿河各类企业直排、偷排和不达标排放；(2) 雨季偷排是环境管理上的一个漏洞，丰水期更要严格监控 (Zhao et al, 2018)，杜绝乘机排污，确保居民饮用水安全和农业灌溉用水安全；(3) 加强黄河流域受纳的大小支流环境及周边城市环境监测，从源头控制，以保证干流水体质量安全。

5 结论

黄河承担着流域内 50 多座大中型城市的供水任务，是西北地区唯一的地表饮用水源，其水质的好坏直接影响食品安全（如农业灌溉）和人体健康（如饮水）。我国从 20 世纪中叶开始对黄河流域进行治理，至今泥沙量大幅度减少，但随着国民经济的发展，氮污染形势不但没有减轻，反而在部分河段日趋严重。本研究测定，除接近发源地的贵德样点外，其它样点氮污染形势依然不容乐观。兰州样点 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 分别超标 26% 和 40%，三门峡样点 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 分别超标 85% 和 30%，东营样点 $\text{NO}_2\text{-N}$ 超标 5%。而兰州、三门峡和东营样点的 TN 都超过国标 200% 以上。同时，除贵德样点之外，粪大肠菌群也在兰州、三门峡和东营样点全部超标，最高达 212%。来源分析发现污染物主要来自河流沿岸的工业污水、生活污水和人为活动排放。由此说明，黄河流域从上游至下游，尤其是邻近城市河段和大型支流汇入点的下游水环境需要更加严密地监控和科学地治理，流域各省各级政府领导，需要认真学习习总书记提出的“绿水青山就是金山银山”的生态思想，需要入脑入心，“把黄河的事情办好”。

参考文献

侯凯, 杨咪, 钱会, 等. 2017. 黄河宁夏段氨氮、总磷及化学需氧量环境背景值研究 [J]. *灌溉排水学报*, 36(8): 65–71. [Hou K, Yang M, Qian H, et al. 2017. Research on environmental background values of ammonia nitrogen, total phosphorus and chemical oxygen demand in Ningxia section of the Yellow River [J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 36(8): 65–71.]

郝向英, 曹香蕊, 赵慧, 等. 2007. 黄河 (内蒙古段)

水体中沉积物的表面特征 [J]. *环境化学*, 26(1): 73–75. [Hao X Y, Cao X R, Zhao H, et al. 2007. Surface characteristics of sediments in the Yellow River (Inner Mongolia section) [J]. *Environmental Chemistry*, 26(1): 73–75.]

江磊, 朱德军, 陈永灿, 等. 2015. 我国地表水体粪大肠菌群污染现状分析 [J]. *水利水电科技进展*, 35(3): 11–18. [Jiang L, Zhu D J, Chen Y C, et al. 2015. Analysis of fecal coliform pollution in surface waters of China [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 35(3): 11–18.]

李生斌. 2012. 一种上进下出重锤式水样采集器 ZL 201220071431.3 [P]. 中国专利. [Li S B. 2012. A ZL 201220071431.3. 201220071431.3. Patent for upward and downward heavy hammer water sampler [P]. Chinese Patent.]

刘正辉. 2011. 东江氨氮污染河段的微生物群落特征 [D]. 广州: 华南理工大学. [Liu Z H. 2011. Microbial community characteristics in the water column contaminated with ammonia-nitrogen along the Dongjiang River [D]. Guangzhou: South China University of Technology.]

任珺, 王刚. 2008. 黄河上游水质分析与污染治理对策研究 [M]. 北京: 中国环境科学出版社. [Ren J, Wang G. 2008. Water quality analysis and pollution control countermeasures in the upper reaches of the Yellow River [M]. Beijing: China Environmental Science Press.]

吴青, 张青云, 李立阳, 等. 2006. 近十年黄河流域水质状况及变化趋势分析 [J]. *安阳工学院学报*, 4: 1–5. [Wu Q, Zhang Q Y, Li L Y, et al. 2006. Analysis of water quality and change trend in the Yellow River basin in recent ten years [J]. *Journal of Anyang Institute of Technology*, 4: 1–5.]

王书锦, 刘云根, 张超, 等. 2017. 洱海流域入湖河口湿地沉积物氮、磷、有机质分布及污染风险评估 [J]. *湖泊科学*, 29(1): 69–77. [Wang S J, Liu Y G, Zhang C, et al. 2017. Vertical distribution and pollution risk assessment of nitrogen, phosphorus, and organic matter in sediment of inflowing rivers of erhai lake estuarine wetland in wet and dry seasons [J]. *Lake Science*, 29: 69–77.]

熊代群, 杜晓明, 唐文浩, 等. 2005. 海河天津段与河口海域水体氮素分布特征及其与溶解氧的关系 [J]. *环境科学研究*, 18(3): 1–4. [Xiong D Q, Du X M, Tang W H, et al. 2005. Nitrogen distribution and its relationship with

- dissolved oxygen in water of Haihe Tianjin region and estuarine waters [J]. *Environmental Science Research*, 18(3): 1–4.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2002. GB 3838—2002, 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社: 3–8. [China Ministry of Environmental Protection. 2002. GB 3838—2002, Environmental quality stands for surface water [S]. Beijing: China Environmental Science Press: 3–8.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2009. HJ 495—2009, 水质采样方案设计技术规定 [S]. 北京: 中国环境科学出版社. [China Ministry of Environmental Protection. 2009. HJ 495—2009, Technical regulation on the design of sampling programmes [S]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2015. 2015 中国环境状况公报 [Z]. 北京: 中国环境科学出版社. [China Ministry of Environmental Protection. 2015. 2015 China Environmental bulletin [Z]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2017a. 2017 中国生态环境状况公报 [Z]. 北京: 中国环境科学出版社. [China Ministry of Environmental Protection. 2017a. 2017 China's ecological environment Bulletin [Z]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 中华人民共和国环境保护部. 2017b. 《重点流域水污染防治规划(2016—2020年)》[M]. 北京: 中国环境科学出版社. [China Ministry of Environmental Protection. 2017b. Water pollution control plan for key river basins (2016—2020 years) [M]. Beijing: China Environmental Science Press.]
- 张杰, 张文辉. 2013. 煤气发生炉含酚废水处理工艺研究现状及发展 [J]. *广东化工*, 40(3): 128–128. [Zhang J, Zhang W H. 2013. Research status and development of phenol wastewater treatment process in gas producer [J]. *Guangdong Chemistry Industry*, 3: 51–57.]
- 张曼. 2012. 黄河包头段水质变化及其与经济发展灰色关联分析 [D]. 包头: 内蒙古大学. [Zhang M. 2012. Grey correlation analysis of water quality change and its economic development in the Yellow River Baotou [D]. Baotou: Inner Mongolia University.]
- 张学青, 夏星辉, 杨志峰, 等. 2007. 黄河水体氨氮超标原因探讨 [J]. *环境科学*, 28(7): 1435–1441. [Zhang X Q, Xia X H, Yang Z F, et al. 2007. Reasons for over standard ammonia nitrogen in the Yellow River waters [J]. *Environmental Science*, 28(7): 1435–1441.]
- Bai P, Liu X, Liang K, et al. 2015. Investigation of changes in the annual maximum flood in the Yellow River basin, China [J]. *Quaternary International*, 392(392): 168–177.
- Hu X J, Zhang J, Yang Y F. 2010. Study on the annual changes in water quality and microorganism in the Guangzhou section of the Pearl River [J]. *Journal of Environment & Health*, 10(3): 89–93.
- Lu S J, Shi H X, Li P. 2009. Environmental assessment of water Yangtze River of source area of Lantsang, Yellow and Yangtze River [J]. *Journal of Environment & Health*, 26: 64–66.
- Pesce S F, Wunderlin D A. 2000. Use of water quality indices to verify the impact of Cordoba City (Argentina) on Suquia River [J]. *Water Research*, 34(11): 2915–2926.
- Sun W, Xia C Y, Xu M, et al. 2016. Application of modified water quality indices as indicators to assess the spatial and temporal trends of water quality in the Dongjiang River [J]. *Ecological Indicators*, 66: 306–312.
- Zhao M M, Chen Y P, Xue L G, et al. 2018. Great health risk in wet season than in dry season in the Yellow River of the Lanzhou region [J]. *Science of the Total Environment*, 644: 873–883.