

王昱,范逸扬,袁辉,等.黑河流域梯级库区沉积物氮磷营养盐和重金属分布特征及污染评价[J].中国沙漠,2024,44(4):212-222.

黑河流域梯级库区沉积物氮磷营养盐和 重金属分布特征及污染评价

王昱^{1a}, 范逸扬^{1a}, 袁辉², 王哲辉^{1a}, 先锋云^{1a}, 田苗^{1a}, 袁兴鹏^{1a}

(1. 兰州理工大学 a. 能源与动力工程学院, b. 甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省水环境监测中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 为探究黑河流域梯级库区沉积物氮磷营养盐和重金属的分布特征及进行污染评价,于2021年8月选取黑河流域梯级库区为研究目标,采集沉积物样品,测定重金属Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Cd、Mn、As含量及总氮、总磷含量,利用多种评价方法对上述污染物含量进行评估,同时运用相关性分析探讨重金属的来源、分布及与氮磷营养盐的内在关系。结果表明:干流仅小孤山水库沉积物中总氮达到轻度污染水平,支流平均污染指数均高于干流平均水平;8座水库沉积物总磷污染指数均处于清洁状态。Cr、Cu、Mn、Pb、Zn平均含量超过青藏高原土壤背景值。地累积指数表明As、Cd、Cr、Mn、Ni和Pb的平均值小于或等于0;潜在生态风险系数表明重金属Cd风险系数最高,其次是Cu和Ni,是引起库区沉积物重金属污染的主要因素;潜在风险指数表明流域水库整体重金属污染较轻,各级支流污染情况优于干流;干流库容较大的小孤山与龙首二级库区达到中等风险。相关性分析和聚类分析揭示TN、TP、Mn具有相似的污染来源,主要来源是农业生产中大量使用的氮肥和磷肥与岩石的自然风化;Cu、Cr、Ni来源于农副产品和有色金属加工等工业废水排放;As与生活污水与工业排放有关;Cd、Pb主要来源于矿业开采。

关键词: 黑河; 沉积物; 重金属; 营养盐; 梯级库区

文章编号: 1000-694X(2024)04-212-11

DOI: 10.7522/j.issn.1000-694X.2024.00066

中图分类号: P342

文献标志码: A

0 引言

沉积物是湖库水生态系统重要组成,是氮磷营养盐、重金属等污染物在水环境中“汇源转化”的主要场所,影响整个流域生态系统物理、化学等过程^[1]。近年来,随着社会经济发展、人类生活生产的扩大,为满足人类对水能资源需求的增加,筑坝蓄水成为开发水资源的主要活动^[2]。然而,高坝大库对河流泥沙具有显著的拦截效应^[3]。随着水库的长期运行,吸附在泥沙颗粒上的重金属和氮磷营养盐等随着水动力减弱逐渐富集于库区底部^[4-5],在高坝大库影响下,水体混掺与物质交换因水温和溶解氧分层现象而受阻,改变了水-沉积物界面的氧化还原条件,导致氮磷营养盐发生还原性释放^[2]。同时,氮与有机质也是重金属污染物发生吸附、络合作用的

活性物质^[1],随着沉积物中对部分重金属具有吸附作用的有机质矿化分解,重金属活性增加,产生二次污染的风险^[6-8]。重金属在水环境中多以硫化物形式存在,是氧化还原环境敏感性元素,好氧微生物在有氧环境下会加速有机质结合态重金属释放^[9];除受水体溶解氧的影响外,沉积物中金属硫化物的氧化反应还受水力扰动、温度、pH、盐度等环境条件干扰,从而影响湖库生态系统中溶解态重金属的质量分布^[10]。目前,水库工程影响下的大型河流生态系统的稳定性、库区沉积物污染特征及风险评价成为国内外学者关注的热点生态问题^[11-18],但研究大多关于低海拔、温/热带湖库,对高海拔、寒区梯级水库沉积物中重金属等污染元素的研究报道较少^[19]。受地理位置影响,高寒区内陆河流具有海拔

收稿日期:2024-03-15; 改回日期:2024-05-23

资助项目:国家自然科学基金项目(52169015);甘肃省重点研发计划项目(23YFFA0020);甘肃省2023年水利科研与技术推广项目(23GSLK022,23GSLK018)

作者简介:王昱(1979—),男,甘肃永昌人,博士,教授,主要从事生态水文及水力学方面的研究。E-mail: wangyu-mike@163.com

通信作者:袁辉(E-mail: 752139740@qq.com)

高、水温低等特点,冬季因冰层覆盖影响,库区水温梯度变化与海拔引起的溶解氧浓度差异使得水体环境与低海拔、温/热带湖库有明显不同^[2],影响沉积物中污染物的分布变化;同时,水力扰动是影响沉积物中污染元素释放的重要因素,受海拔落差与气候条件影响,高寒区内陆河径流分布差异较大,水动力条件变化更为明显,使得梯级筑坝条件下库区沉积物污染释放关系变得更为复杂^[20]。为探明高寒区内陆河梯级筑坝影响下库区表层沉积物氮磷营养盐和重金属污染特征,以黑河流域梯级库区为研究目标,研究库区沉积物污染物分布特征及进行污染评价,可为西北高海拔内陆地区水环境治理和水生态安全提供科学依据。

作为中国西北地区第二大内陆河,黑河是河西走廊地区生存和发展的重要水资源基地^[21]。随着经济社会的发展,为满足水电资源需求,流域上游建设了大量电站。随着库区长期运行,大量的泥沙淤积于黑河梯级库区,其中干流9座梯级库区泥沙占河流输送沙量达79%,支流库区泥沙占河流输送沙量达19%^[8]。大量淤积的泥沙不仅减少了梯级水库的有效库容、阻碍了水库的正常运行,同时其储存的污染物对整个河流水生态系统的健康具有潜在威胁。因此,以黑河流域梯级库区为研究对象,调查沉积物氮磷营养盐与重金属含量变化、分布特征以及进行风险评价,为水库水生态系统管理、生态调度和库区污染治理提供科学依据具有重要的理论和实际意义。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

黑河源头位于祁连山北麓,以莺落峡和正义峡为上、中、下游分界点,全长821 km,经青海、甘肃两省流入内蒙古居延海,流域范围37°45′—42°40′N、96°42′—102°04′E,总面积达14.3万km²^[2]。黑河流域水系呈辐射-格状分布,除干流外主要支流自西向东分别为一级支流讨赖河,二级支流洪水河、观山河、丰乐河、马营河与一级支流梨园河,除梨园河汇入干流外,其余支流下游与黑河干流均已无水力联系。

黑河流域上游海拔为2 600~4 300 m,分布有大量梯级电站,多年平均气温为-5~4℃,阴湿寒冷,植被覆盖较好。上游是黑河流域的主要产流区,主要由降水形成的地表径流、冰川、融雪和地下水等组

成,年降水量补给超过350 mm,占来水量的90.5%,冰川融水补给占9.5%;年内径流差异较大,6—9月是河流径流的丰水期,该时段径流量约占全年径流量的69.6%,10月至次年2月是河流枯水期,来水量约占全年总量的15.9%。水能资源蕴藏量丰富,为1.06万kW,可开发量达52.8万kW。目前,黑河干流上游共规划了9座梯级电站,截至目前已建成8座梯级电站,支流讨赖河建有6座梯级电站,梨园河建有两座电站,马营河建有一座电站。为探究黑河流域梯级库区表层沉积物氮磷营养盐与重金属污染特征,本次调查选取干流上游4个地理位置接近、调度关系紧密的4座梯级水库、支流讨赖河流出口与下游绿洲盆地的两座梯级水库以及支流马营河、梨园河上各一座周边人类活动密集的水库库区(图1)作为本次调查的采样点。本次调查水库基本情况见表1。

1.2 样品采集与分析

以黑河流域梯级库区为研究对象,对黑河流域众多梯级水库根据建成运行时间、库容、地理位置、流域分布与调度关系选取典型代表的水库设置采样点,于2021年8月采集沉积物样品及水样,共计8个采样点,每个采样点至少进行3次采样,探究沉积物氮磷营养盐、重金属的分布特征与进行污染评价。

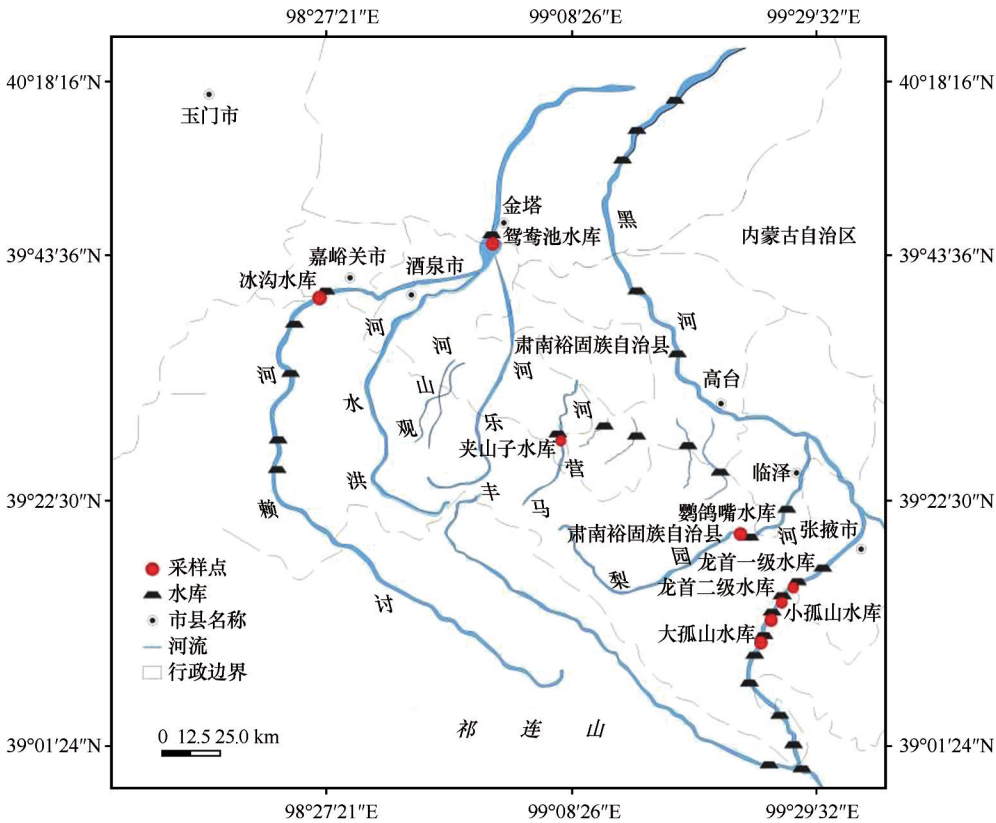
使用哈希便携式水质仪野外实时监测水温(T)、pH值、溶解氧浓度(DO)、盐度(SAL)、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、总溶解性固体物质浓度(TDS)等理化因子;使用彼得逊采泥器采集库区表层沉积物500 g,于4℃保温箱中用聚乙烯塑料袋保存,实验室测定总氮(TN)、总磷(TP)和重金属的质量分数。采用电感耦合等离子体质谱法,根据《水质 金属总量的消解 微波消解法》(HJ678—2013)^[22]、《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ823—2017)^[23]分别测定As、Cd、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cr含量^[19]。为提高试验结果精确度和减小实验误差,所有样品分析均重复3次,取平均值为最终结果。

1.3 评价方法

1.3.1 综合污染指数法

对表层沉积物氮磷营养盐的污染程度采用单因素污染指数和综合污染指数法^[24]进行评价:

$$S_i = \frac{C_i}{C_s} \quad (1)$$



注:基于甘肃省地理信息公共服务平台标准地图(审图号:GS(2023)173号)制作,底图边界无修改

图1 采样点分布示意图

Fig.1 Schematic diagram of sampling point distribution

表 1 黑河流域采样点水库基本情况

Table 1 Basic information of sampling points and reservoirs in the Heihe River Basin

水库名称	干支流分级	海拔/m	总库容/ $\times 10^5 \text{ m}^3$	到上一座电站距离/km	机组投产时间
大孤山	干流	2 146	0.029	—	2009年7月
小孤山	干流	2 060	0.140	6.7	2006年7月
龙首二级	干流	1 834	8.620	14.5	2004年8月
龙首一级	干流	1 746	1.320	10.6	2002年4月
鸚鵡嘴	二级支流	1 930	1.320	—	1989年1月
冰沟一级	一级支流	2 000	0.056	—	
鸳鸯池	一级支流	1 200	1.050	134.8	
夹山子	二级支流	1 340	0.056	—	1997年10月

$$F = \sqrt{\frac{F_{\text{ave}}^2 + F_{\text{max}}^2}{2}} \tag{2}$$

式中: S_i 为因子*i*的单因子评价指数,大于1则表示受到污染; C_i 与 C_s 分别为实测值与标准值,TN与TP的标准值分别取 $600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 与 $550 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1[1]}$; F_{ave} 为第*n*项总氮污染指数(S_{TN})和总磷污染指数(S_{TP})的污染指数平均值; F_{max} 为 S_{TN} 和 S_{TP} 中的最大值。单因子污染指数(S_{TN} 和 S_{TP})和综合污染程度指数(F)

的评价标准见表2。

1.3.2 潜在生态风险指数法

沉积物重金属潜在生态风险指数法^[24]从重金属毒性角度诠释其所带来的生态风险,考虑不同种重金属的毒性作用:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times \frac{C_i}{C_n^i} \tag{3}$$

式中: RI 为潜在生态风险指数; E_r^i 为第*i*种元素的潜

表 2 沉积物氮磷污染程度

Table 2 Level of sediment nitrogen and phosphorus contamination

水平	S_{TN}	S_{TP}	F	等级
1	$S_{TN} \leq 1.0$	$S_{TP} \leq 0.5$	$F \leq 1.0$	清洁(I)
2	$1.0 < S_{TN} \leq 1.5$	$0.5 < S_{TP} \leq 1.0$	$1.0 < F \leq 1.5$	轻度污染(II)
3	$1.5 < S_{TN} \leq 2.0$	$1.5 < S_{TP} \leq 2.0$	$1.5 < F \leq 2.0$	中度污染(III)
4	$S_{TN} > 2.0$	$S_{TP} > 2.0$	$F > 2.0$	重度污染(IV)

在生态风险系数; T_i 为第*i*种元素的毒性系数; C_i^r 为第*i*种元素的污染指数; C_i^t 为第*i*种元素的实测值;

表 3 重金属背景值和毒性系数

Table 3 Heavy metal background values and toxicity factors

重金属	As	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cr
青藏高原土壤背景值/(mg·kg ⁻¹)	19.27	0.141	24.27	617.36	55.86	32.15	75.59	155.54
毒性系数	10	30	5	1	5	5	1	2

表 4 潜在生态风险指数

Table 4 Potential ecological risk index

潜在生态风险指数(E_i^r)	潜在生态风险指数(RI)	分级	风险等级
$E_i^r < 30$	$RI < 60$	I	轻微
$30 \leq E_i^r < 60$	$60 \leq RI < 120$	II	中等
$60 \leq E_i^r < 120$	$120 \leq RI < 240$	III	较强
$120 \leq E_i^r < 240$	$RI \geq 240$	IV	很强
$E_i^r \geq 240$		V	极强

表 5 I_{geo} 与重金属污染程度

Table 5 I_{geo} and the degree of heavy metal contamination

污染程度	I_{geo}						
	≤ 0	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
程度	清洁	轻度	轻中度	中度	重度	严重	极严重
级数	0	1	2	3	4	5	6

1.3.4 数据处理方法

使用 Excel2019 对实验数据进行预处理和统计计算;针对研究区沉积物中氮磷营养盐与重金属的分布特征,运用 Origin2019 软件进行图形绘制;利用 SPSS2.0 软件进行 Pearson 相关性分析。

2 结果与分析

2.1 水体理化因子

黑河流域梯级库区水体理化因子如图 2 所示。流域内各采样水库夏季表层水体温度 13.4~16.5℃,但支流讨赖河下游位于库姆塔格沙漠边缘、气候炎

C_n^i 为第*i*种元素背景值。青藏高原土壤重金属背景值^[25]见表 3,潜在生态风险指数评价标准见表 4。

1.3.3 地累积指数评价法

地累积指数评价法^[26]能够充分反映自然条件和人类活动对沉积物及土壤的影响,直观反映重金属的累积程度:

$$I_{geo} = \log_2(C/kB)$$

(4)

式中: I_{geo} 为重金属的地累积指数; C 为重金属质量分数,mg·kg⁻¹; B 为青藏高原土壤重金属背景值;常数 k 为转化系数,取 1.5。 I_{geo} 值与污染等级如表 5 所列。

热,因此鸳鸯池库区水体温度最高,为 28.6~30.8℃。pH 值 9.13~9.55,呈弱碱性。各库区水体 SAL 值为 0.21‰~0.69‰,均值为 0.305‰,干流上无明显空间差异,但在支流讨赖河有增加趋势,增幅达到 200%,在鸳鸯池库区达到最高(0.69‰)。TDS 和 COD_{Mn}的分布与 SAL 类似,同样在支流讨赖河鸳鸯池库区达到最高 692 mg·kg⁻¹和 2.5 mg·kg⁻¹;除 COD_{Mn}干流上有先减小后增大的趋势,于库容最大的龙首二级库区出现最低值 0.85 mg·kg⁻¹外,其余采样点 TDS 与 COD_{Mn}分布情况无较大差异。水体 DO 为 7.25~8.01 mg·kg⁻¹,均值 7.59 mg·kg⁻¹,各采样点水体均处于接近饱和状态,无明显变化规律。

2.2 沉积物氮磷营养盐与重金属含量与分布特征

2.2.1 沉积物氮磷营养盐含量与分布特征

氮磷营养盐是反映沉积物营养程度的重要指标^[1]。黑河流域梯级库区表层沉积物中 TN、TP 的含量分别为 221.2~733.6 mg·kg⁻¹和 7.19~100.71 mg·kg⁻¹,均值为 551.5 mg·kg⁻¹与 63.84 mg·kg⁻¹;从空间分布来看,TN、TP 在干流 4 座水库均呈现先增后减的趋势,在海拔较低、库容较大的小孤山库区 TN、TP 浓度达到最高(636 mg·kg⁻¹、100.1 mg·kg⁻¹),随后沿程下降至末端龙首一级水库(220 mg·kg⁻¹、7.19 mg·kg⁻¹),下降幅度分别为 65.25%和 92.86%;但在支流讨赖河上 TN、TP 有沿程增加趋势,从库容较小的冰沟一级库区增加至下游盆地鸳鸯池库区,由 471 mg·kg⁻¹和 35.97 mg·kg⁻¹增长至 708 mg·kg⁻¹

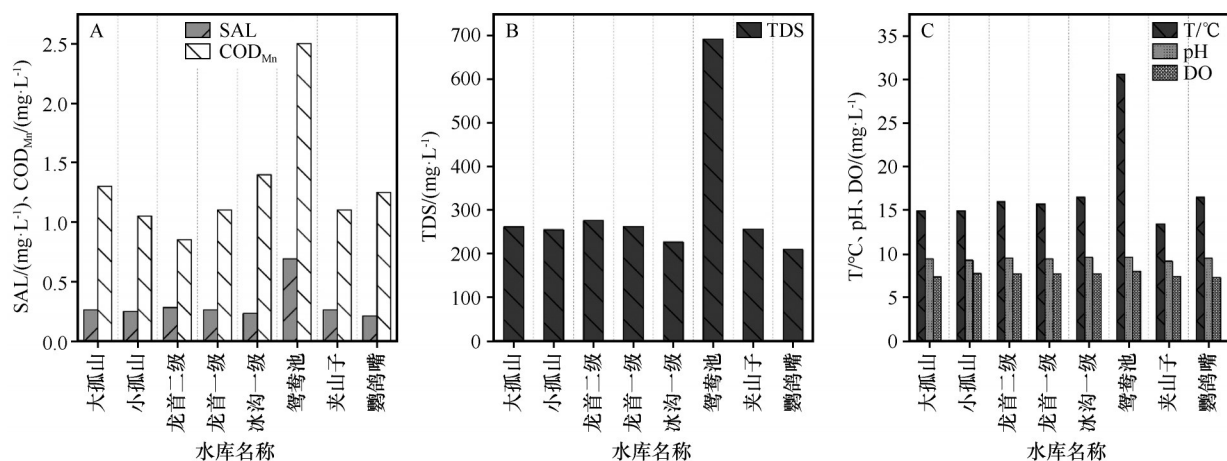


图2 水体理化因子特征

Fig. 2 Characteristics of Physical and Chemical Factors in water bodies

和 $50.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别增长 50.32% 和 39.98%。此外, 支流梨园河鸚鵡嘴库区周边人类活动密集, 是当地集中水源利用地, 除生活用水外, 农业生产中产生的污水会在产汇流过程中汇聚于库区, 因此 TN 与 TP 含量均为各支流中的最高值, 为 $733.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $86.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。将 $550 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作为 TP 污染低效应水平的分界线^[27], 流域干流 4 座梯级库区中 TP 含量均低于污染低效应水平标准值, 表明这里未受到严重的磷素污染; 支流讨赖河上梯级水库的 TP、TN 含量有明显的增加趋势(图 3)。

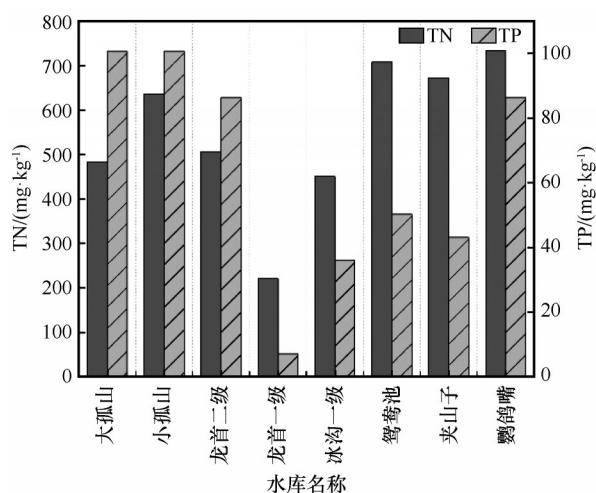


图3 沉积物氮磷营养盐分布特征

Fig. 3 Characteristics of sediment nitrogen and phosphorus nutrient distribution

2.2.2 沉积物重金属含量与分布特征

库区沉积物重金属的分布在区域自然因素与人类活动的制约影响下^[8], 会呈现出一定的空间分布特征^[28]。黑河库区沉积物重金属含量如图 4 所

示, 从流域整体含量变化与分布特征来看, 各金属元素平均含量 $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd}$ 。其中 Cr 和 Cu 质量分数的空间分布变化剧烈, 变异系数分别为 0.507 和 0.552; 重金属 Pb、Zn、Mn、As、Cd、Ni 质量分数的变异系数变化幅度较小, 处于 0.176~0.488, 说明以上 6 种重金属在流域库区内分布比较均匀, 无显著空间差异或剧烈变化。

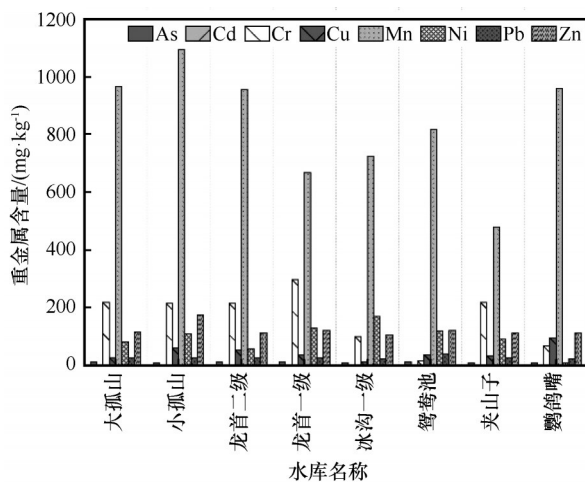


图4 重金属含量分布特征

Fig. 4 Characteristics of heavy metal content distribution

与青藏高原土壤重金属背景值相比, 黑河流域库区沉积物重金属中 Cr、Cu、Mn、Ni、Zn 共 5 种重金属的平均含量超过背景值, 分别超标 1.08、1.82、1.35、1.72、1.61 倍, Cu、Ni 和 Zn 超标严重。从干支流分布对比情况来看, 支流鸚鵡嘴库区流域分布有 II 类工厂(原矿冶炼等生产), 受工厂生产、排污等影响, Cu 的含量达到 $67.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过流域平均水平 83.47%。黑河干流水资源丰富, 流域上游周边植被

覆盖度良好,是理想的农牧业生产基地,牧民在河流岸边集中放牧,又因上游矿产开采影响,Cr主要在干流4个水库内沉积,是支流库区含量的2.36倍。Cr在干流并无明显变化,仅在龙首一级库区因海拔较低、库区建成运行时间最长,重金属底值较高,达到最高值 $297.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为干流库区均值的1.26倍;但在支流讨赖河上变化明显:自冰沟一级库区沿程降低并在下游鸳鸯池水库降至流域最低值15,下降幅度超过80%。经实地调查,发现冰沟一级库区位于支流出山口附近,河流经山地峡谷流入绿洲盆地,海拔变化剧烈、水动力条件变化大,受库区拦蓄作用,造成了较大的分布差异。除此之外,Mn作为流域梯级库区表层沉积物中含量最高的重金属元素,黑河上游支流野牛沟与八宝河周边分布有大量锰矿与锌锰矿,受矿产资源开采影响,岩石剥离、风化等侵蚀作用加速了Mn向外界的释放,并伴随着地表与地下水汇入库区。因此表现出干流库区沉积物中总体均值显著高于支流库区;其中,在干流库区表现为先增后减的趋势,在库容较大的小孤山库区达到最大值 $1\,093.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,超过干流平均值18.82%;但在支流马营河低海拔、小库容的夹山子库区含量显著低于流域均值。其余重金属在干支流库区的含量上均无明显差异或分布规律。

2.3 沉积物污染评价

2.3.1 沉积物氮磷营养盐污染评价

黑河流域库区沉积物总氮污染指数(S_{TN})为0.37~1.22(表6),均值为0.92,约50%采样点的总氮处于清洁水平(I级)。空间上来看,干流小孤山库区

受库容增大影响拦截效应增强,达到轻度污染(II级);各支流除讨赖河冰沟一级库区为清洁状态(I级)外,其余支流库区总氮污染均为轻度污染(II级),总氮污染最严重的区域为支流梨园河鸚鵡嘴水库(S_{TN} 为1.22)。总磷污染指数(S_{TP})变化较小,处于0.03~0.18,8座水库总磷污染指数均处于清洁状态(I级),说明沉积物TP污染程度较低。黑河流域梯级库区沉积物氮磷营养盐F值为0.29~0.99,流域各库区综合污染情况较为良好。其中,龙首一级水库位于干流出山口、海拔低,受上游梯级库区层层拦截作用影响,污染程度较低($F=0.29$),评价结果最优;但支流讨赖河下游鸳鸯池库区位于酒泉金塔县,是当地绿洲农业重要的水源地,附近农业生产活动密集,F值接近1(中度污染);F评价结果与 S_{TP} 的评价结果较为一致,表明黑河流域库区TP的污染对库区整体氮磷污染起重要作用。

2.3.2 表层沉积物重金属污染评价

各水库沉积物重金属潜在生态风险系数除Pb外,其余金属 E_i 值均低于30,存在低的潜在生态风险(图5)。Cd在库容较大的小孤山、龙首二级库区与支流梨园河、马营河上人类生产集中的冰沟一级和夹山子库区达到较高的潜在生态风险,接近达到中等风险等级,Cr、Mn、Zn在8座水库中的生态风险均较低。从流域整体来看,重金属Cd潜在生态风险系数累积值最高187.23,达到很强的潜在风险等级,其次是Cu,为72.62,具有中等生态风险;Ni、Pb、As 3种重金属的潜在生态风险系数累积值分别为68.77、42.13和33.09,处于中等生态风险范围内。

8种重金属潜在生态风险指数(RI)顺序为Cd、Cu、As、Ni、Pb、Cr、Zn、Mn(图6),与全国多数水库沉

表 6 沉积物氮磷营养盐污染评价指数

Table 6 Sediment nutrient salt pollution evaluation index

采样点	S_{TN}		S_{TP}		F	
	值	水平	值	水平	值	水平
大孤山	0.81	I	0.18	I	0.67	I
小孤山	1.06	II	0.18	I	0.87	I
龙首二级	0.85	I	0.16	I	0.69	I
龙首一级	0.37	I	0.03	I	0.29	I
冰沟一级	0.75	I	0.07	I	0.64	I
鸳鸯池	1.18	II	0.09	I	0.95	I
夹山子	1.12	II	0.08	I	0.90	I
鸚鵡嘴	1.22	II	0.16	II	0.99	I

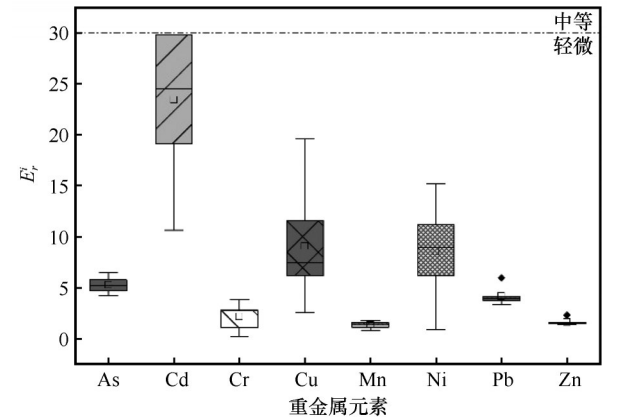


图 5 重金属潜在生态风险系数箱型图

Fig.5 Box plot of potential ecological risk index for heavy metals

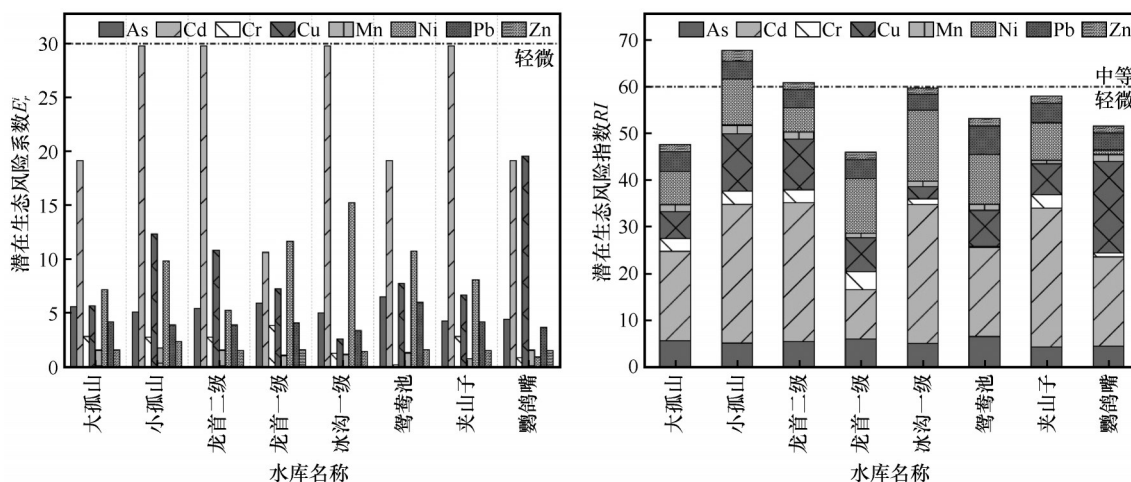


图6 沉积物重金属潜在生态风险系数

Fig.6 Potential ecological risk factor for sediment heavy metals

积物重金属调查结果相似^[4,29];黑河流域库区中8种重金属的 RI 值为45.97~67.81,平均值55.60,属于中等潜在生态风险以下范围,流域水库整体重金属污染程度较轻;干流小孤山与龙首二级库区受海拔变化与大库容下水力条件影响,拦截效应增强致使沉积物中重金属累积吸附,从而 RI 值超过了60,达到中等潜在风险,剩余6座水库处于低生态风险范围内。

黑河流域库区沉积物中共As、Cd、Cr、Mn、Pb地累积指数平均值小于或等于0(图7),即流域整体没有受到此类重金属的污染,但Ni在支流讨赖河冰沟一级库区指数异常,达到1.02,为轻中度污染,这与潜在生态风险指数的评价结果不一致,与地累积指数计算方法不同有关。不同种重金属中,Cr仅在干流末端水库龙首一级地累积指数大于0,有轻微污染;流域整体Zn的污染较为严重,为-0.1~0.63,平均值

为0.09,50%的采样点中重金属Zn是处于轻度污染状态,其中受干流上游锌铁矿开采影响,干流大孤山、小孤山、龙首一级三座水库Zn地累积指数>0;Cu质量分数的空间分布差异性较大,分别在支流梨园河鸚鹄嘴与支流讨赖河鸳鸯池库区达到最大(1.38)、最小值(-1.54)。两种评价方法分别显示出Cd、Zn为黑河流域梯级水库表层沉积物中污染水平较高的元素,其次为Cu;剩余5种重金属As、Ni、Pb、Mn和Cr污染程度较低,为清洁或轻度污染。

3 讨论

3.1 沉积物重金属负荷及其来源

多种评价方法评价可以更好说明沉积物中重金属复合污染特征^[30]。本次调查结果显示,黑河流

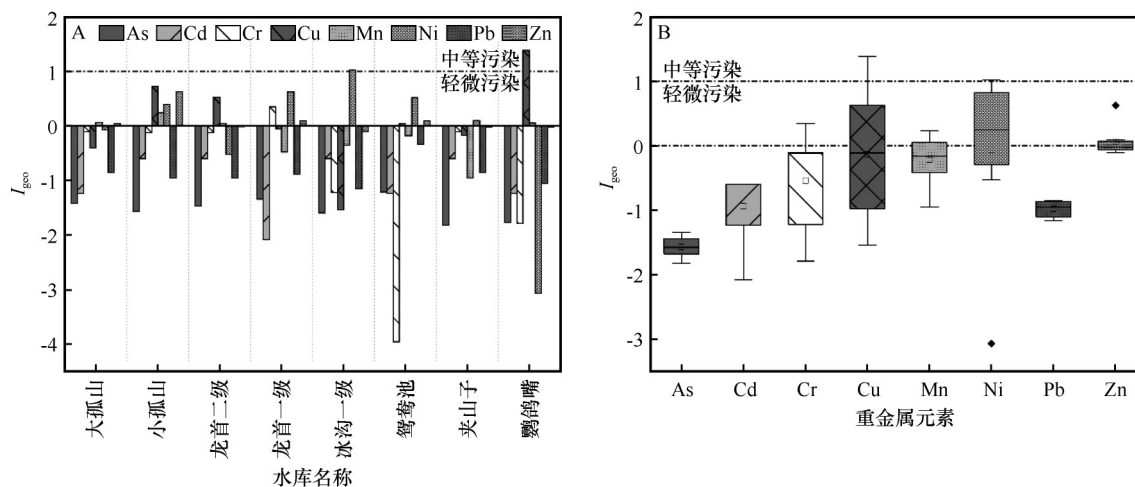


图7 沉积物重金属地累积指数

Fig.7 Sediment heavy metal land accumulation index

域梯级库区表层沉积物中Cr、Cu、Mn、Pb、Zn含量高于青藏高原土壤背景值,说明黑河流域筑坝区受到较为明显的重金属污染。与以往研究结果类似,本文两种评价结果也呈现出略有不同的情况^[31-33]。本次调查中,潜在风险系数表明重金属Cd有较为明显的污染;其次是As、Cu、Ni、Pb;剩余重金属未有污染。地累积指数表明:Zn污染风险最高,其次是Cu,其余6种潜在生态风险较低。两种评价方法均以青藏高原土壤背景值作为标准值,潜在生态风险指数充分考虑了不同种重金属的毒性作用,因此更具针对性和系统性。最终选择潜在生态风险指数法作为沉积重金属潜在风险的评价方法。结果表明:Cu、Ni、Cd潜在风险系数较高,呈现出轻微至中等污染的水平,对潜在风险指数贡献较大;小孤山与龙首二级水库沉积物重金属达到中等潜在生态风险。结合实地调查情况分析认为:小孤山与龙首二级水库位置相邻且接近河道出山口,海拔变化减弱、库容增大,受梯级筑坝拦截效应影响引起水体滞留时间增加,加剧了沉积物在库区底部堆积与污染物的聚合,导致两座水库重金属潜在风险增高。同时,库区海拔较高,水温较低,弱碱性水体与不飽和溶解氧使得沉积物中Cu、Pb、Cd等重金属氧化还原、络合等反应速率降低;好氧微生物与沉积物中金属硫化物化学反应降低,沉积物-水界面释放量减少,致使重金属等元素更多聚集于沉积物中。干流最上游大孤山水库风险系数较低,推测是受海拔高、坡降大、库容小等因素影响,库区水体交换频繁,水动力条件变化明显,加大了对表层沉积物的冲刷,重金属等污染物质不容易聚集在库区底部,因此健康状况较为良好。支流潜在风险整体较为良好,但有逼近中等风险的趋势,对于支流的重金属污染治理仍需要持续关注。

梯级库区的建设会截断河流泥沙的输移通道,导致大量泥沙被库区拦截,重金属在“富集效应”的影响下伴随着泥沙进入库区^[34],被水中悬浮物和底部沉积物所吸附,最终储存在水体沉积物中^[35-37]。本次调查表明黑河流域梯级库区沉积物重金属分布表现出一定的空间区域性,元素平均含量 $Mn>Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As>Cd$ 。结合潜在生态风险指数的结果,Cu、Ni和Cd是3种潜在污染风险指数最大的重金属,且在上中游小孤山库区达到最高风险,主要原因是库区上游矿产开采导致流域周边表层土壤和基岩发生剥离、岩石风化,使土壤中含有较多

Cd元素;上游绿洲工、农业生产中大量使用的农药、化学品使得重金属经产汇流过程进入河流,增加了Ni、Cu元素污染,这一结果与Lv等^[38]研究也较为一致;另一个原因是黑河上游梯级电站建成较早,随着电站运行年限的增加,上游外源污染输入使得库区表层沉积物中重金属持续累积,具有相对较高的重金属底值^[21],因此生态风险较高。其余重金属的来源结合已有学者研究^[8,16]与实地勘察发现:Cr含量高于青藏高原土壤背景值,原因为流域周边分布有色金属加工业和造纸、化工及农副产品加工等工厂,生产排放的污水中含有较多重金属Cr元素,因此含量超出当地背景值;生活污水排放和钢铁冶炼、煤炭燃烧等因素可能导致As和Zn含量较高;而Pb的含量可能受到流域附近采矿业、钢铁冶炼等生产活动的影响。此外,颗粒粒径组成不同会影响沉积物比表面积大小,进而改变沉积物吸附能力,是影响沉积物吸附重金属、磷等物质的重要因素^[39]。结合前期调查研究发现^[40],黑河流域梯级水库表层沉积物粒径较细,主要组成成分为黏土和细粉砂,沉积物颗粒具有较大的比面积因此增加了对污染元素的吸附能力,增大了污染风险。

3.2 沉积物氮磷营养盐与重金属的响应关系

受地域影响,当氮磷营养盐与重金属来源相同或相似时,两者会呈现出一定的相关性^[41]。为进一步了解重金属与氮磷营养盐之间的关系,本文对黑河干流梯级库区沉积物重金属和氮磷营养盐进行相关性分析(表7)。TN、TP与Mn呈现显著的正相关关系($r=0.996, P<0.05$; $r=0.956, P<0.1$),说明重金属Mn来源可能与TN、TP的输入来源有关;而As与TN呈现显著的负相关($r=-0.957, P<0.01$),说明重金属Zn可能受到TN抑制作用;且TP与Cr、Cu与Pb同样有显著的负相关关系($r=-0.986, P<0.01$; $r=-0.977, P<0.01$)。

受梯级库区拦截效应,库区沉积物氮磷营养盐和重金属与周围环境有着相似的空间分布和相近的物源^[42]。为探讨黑河干流梯级库区表层沉积物中氮磷营养盐与重金属的来源、含量以及分布关系,对相关性分析结果进行总结,发现重金属Mn与TN和TP有较强的相关性,黑河上游分布有锰矿,矿产资源开采与农业生产中使用的氮肥和磷肥可能是黑河库区沉积物中重金属Mn的来源之一,库区水体环境中有机质矿化分解会增强Mn的活性加速

表7 黑河干流库区沉积物污染元素相关性分析

Table 7 Correlation analysis of pollution elements in sediments of Heihe River reservoir area

	TN	TP	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
TN	1									
TP	0.934	1								
As	-0.957*	-0.791	1							
Cd	0.905	0.791	-0.913	1						
Cr	-0.930	-0.986*	0.795	-0.856	1					
Cu	0.632	0.341	-0.809	0.812	-0.413	1				
Mn	0.996**	0.956*	-0.932	0.869	-0.941	0.561	1			
Ni	-0.471	-0.653	0.281	-0.593	0.742	-0.097	-0.479	1		
Pb	-0.534	-0.262	0.707	-0.793	0.364	-0.977*	-0.456	0.193	1	
Zn	0.584	0.317	-0.743	0.431	-0.250	0.653	0.561	0.430	-0.482	1

注:*表示在0.05水平上(双侧)上显著相关;**表示在0.01水平上(双侧)显著相关。

释放^[16],故而呈现出Mn分布占比较大的特点。因此,在TP、TN分布最多的小孤山水库,重金属Mn的含量同样最高。此外,沉积物营养物质污染对重金属Cd、As具有吸附作用^[7],对重金属污染具有一定的放大作用,推测流域内As、Cd的污染受到流域营养物质污染的影响。

4 结论

黑河流域梯库区沉积物TN、TP含量均小于评价标准值; S_{TN} 值表明50%采样点处于清洁水平,各支流平均污染指数均低于干流; S_{TP} 值变化差异较小,均处于清洁状态。 F 指数与 S_{TP} 结果较一致,表明TP对库区沉积物氮磷污染状态影响较大。

黑河流域梯级库区沉积物重金属Cr、Mn、Cu、Ni、Zn的平均值超过了青藏高原土壤背景值。潜在生态风险系数表明重金属Cd风险系数最高,有很高的潜在风险等级,其次是Cu和Ni; RI 值表明流域水库整体重金属污染较轻,各级支流污染情况略优于干流;受梯级库区拦截作用,干流小孤山与龙首二级库区沉积物重金属底值较高,在水体温度、溶解氧及酸碱性的共同作用下,重金属解析释放减少,更多聚集于沉积物中,达到中等潜在生态风险。

黑河流域梯级库区沉积物重金属与氮磷营养盐的来源与污染具有一定的空间相似性,Mn的污染与TN、TP的输入来源有关,其主要来源是上游的工农业生产与岩石风化;Zn与生活污水和煤炭燃烧有关;Cu、Cr、Ni来源于农副产品和有色金属加工等工业废水排放;As与生活及煤炭、钢铁等产业排污

有关;Cd、Pb受矿渣及其渗滤液和自然背景的叠加影响。

参考文献:

- [1] 包宇飞,胡明明,王殿常,等.黄柏河梯级水库沉积物氮磷营养盐与重金属分布特征及污染评价[J].生态环境学报,2021,30(5):1005-1016.
- [2] 王昱,孔德星,冯起,等.筑坝蓄水对夏季黑河氮磷营养盐空间分布特征的影响[J].生态与农村环境学报,2021,37(8):1001-1010.
- [3] Kumm M, Lu X X, Wang J J, et al. Basin-wide sediment trapping efficiency of emerging reservoirs along the Mekong [J]. Geomorphology, 2010, 119(3/4): 181-197.
- [4] 李晋鹏,成登苗,赵爱东,等.澜沧江梯级水坝库区沉积物重金属和氮磷营养盐污染特征及评价[J].环境科学学报,2019,39(8):2791-2799.
- [5] 李志清,吴苏舒,诸晓华,等.石臼湖表层沉积物氮磷营养盐与重金属分布及污染评价[J].水资源保护,2020,36(2):73-78.
- [6] 于佳佳,尹洪斌,高永年,等.太湖流域沉积物氮磷营养盐和重金属污染特征研究[J].中国环境科学,2017,37(6):2287-2294.
- [7] 王妙,王胜,唐鹤辉,等.粤西三座重要供水水库沉积物氮磷营养盐负荷与重金属污染特征[J].生态环境学报,2014,23(5):834-841.
- [8] 王昱,李宝龙,冯起,等.黑河重金属空间分布及与大型底栖动物的关系[J].中国环境科学,2021,41(3):1354-1365.
- [9] 范成新.湖泊沉积物-水界面研究进展与展望[J].湖泊科学,2019,31(5):1191-1218.
- [10] 齐翠翠,张雨笛,胡淑恒,等.巢湖东湖心沉积物重金属的分布及其在外力扰动下的释放特征[J].环境化学,2022,41(10):3267-3278.

- [11] Bing H, Zhou J, Wu Y, et al. Current state, sources, and potential risk of heavy metals in sediments of Three Gorges Research, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 485–496.
- [12] Gao Q, Li Y, Cheng Q, et al. Analysis and assessment of the nutrients, biochemical indexes and heavy metals in the Three Gorges Research, China, from 2008 to 2013 [J]. *Water Research*, 2016, 92: 262–274.
- [13] 郑飞燕, 谭路, 陈星, 等. 三峡水库香溪河库湾氮磷分布状况及沉积物污染评价[J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(4): 49–59.
- [14] Wang C, Liu S, Zhao Q, et al. Spatial variation and contamination assessment of heavy metals in sediments in the Manwan Reservoir, Lancang River[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, 82: 32–39.
- [15] 王超. “西南水电高坝大库梯级开发的生态保护与恢复”研究构想[J]. *工程科学与技术*, 2017, 49(1): 19–26.
- [16] 王昱, 朱家乐, 冯起, 等. 黑河上中游流域梯级库区夏季重金属汇源解析[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(4): 1895–1905.
- [17] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(12): 4291–4299.
- [18] 甘华阳, 张顺之, 梁开, 等. 北部湾北部滨海湿地水体和表层沉积物中营养元素分布与污染评价[J]. *湿地科学*, 2012, 10(3): 285–298.
- [19] 匡帅, 保琦蓓, 康得军, 等. 典型小型水库表层沉积物重金属分布特征及生态风险[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(2): 336–348.
- [20] 李亚芳, 卢俊平, 张晓晶, 等. 不同温度、pH、水动力条件下寒旱区水库底泥中不同形态氮的释放特征模拟[J]. *环境污染与防治*, 2021, 43(6): 669–673.
- [21] Wang Y, Li B L, Liu J J, et al. Effects of cascade reservoir systems on the longitudinal distribution of sediment characteristics: a case study of the Heihe River Basin [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29: 2911–2923.
- [22] 环境保护部. 水质金属总量的消解微波消解法: HJ678–2013[S].
- [23] 环境保护部. 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法: HJ823–2017[S].
- [24] 陈思杨, 宋琍琍, 刘希真, 等. 浙江典型海湾潮间带沉积物污染及生态风险评价[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(4): 1771–1781.
- [25] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [26] Muniz P, Venturini N, Gomez-Eracher M. Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Rio de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay) [J]. *Brazilian Journal of Biology*, 2004, 64(1): 103–116.
- [27] Mudroch A, Azcey D J M. Manual of Aquatic Sediment Sampling[M]. Boca Raton, USA: Lewis Publications, 1995.
- [28] 李照全, 方平, 黄博, 等. 洞庭湖区典型内湖表层沉积物中氮、磷和重金属空间分布与污染风险评价[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 1409–1420.
- [29] 程先, 王瑞霖, 王健力, 等. 海河流域西部地区水库沉积物重金属潜在生态风险评价[J]. *应用生态学报*, 2015, 26(5): 1495–1500.
- [30] Miranda L S, Wijesiri B, Ayoko G A, et al. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117386.
- [31] Fang X H, Peng B, Wang X, et al. Distribution, contamination and source identification of heavy metals in bed sediments from the lower reaches of the Xiangjiang River in Hunan Province, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 557–570.
- [32] 尹宇莹, 彭高卓, 谢意南, 等. 洞庭湖表层沉积物中营养元素、重金属的污染特征与评价分析[J]. *环境化学*, 2021, 40(8): 2399–2409.
- [33] 许艳, 王秋璐, 曾容, 等. 渤海湾表层沉积物重金属污染状况及年际变化分析[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(9): 4255–4263.
- [34] Sheng J J, Wang X P, Gong P, et al. Heavy metals of the Tibetan top soils [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2012, 19(8): 3362–3370.
- [35] 江春霞, 彭渤, 方小红, 等. 沅江入湖段河床沉积物重金属污染源的铅同位素示踪[J]. *环境科学学报*, 2021, 42(4): 1–12.
- [36] 徐双贵, 杨莎, 秦西伟, 等. 湟水河流域西宁段河流表层沉积物重金属空间分布及生态风险评估[J]. *地球与环境*, 2021, 49(5): 561–569.
- [37] 高煜, 王国兰, 金梓函, 等. 千河下游水体-沉积物重金属空间分布、风险及影响因素[J]. *环境科学*, 2021, 42(11): 5333–5345.
- [38] Lv J S, Liu Y, Zhang Z L, et al. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 387–397.
- [39] 王辉, 赵悦铭, 刘春跃, 等. 辽河干流沉积物重金属污染特征及潜在生态风险评价[J]. *环境工程*, 2019, 37(11): 65–69.
- [40] 王昱, 连运涛, 冯起, 等. 筑坝拦截对黑河河道沉积物粒度空间分布的影响[J]. *湖泊科学*, 2019, 31(5): 1459–1467.
- [41] Bao Y F, Wang Y C, Hu M M, et al. Phosphorus fractions and its summer flux from sediments of deep reservoirs located at a phosphaterock watershed, Central China [J]. *Water Science and Technology-Water Supply*, 2018, 18(2): 688–697.
- [42] 陈姗, 许凡, 谢三桃, 等. 合肥市十八联圩湿地表层沉积物氮磷营养盐与重金属分布及污染评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 4932–4943.

Characteristics and assessment of nutrient and heavy metal pollution in the cascade reservoir sediments of the Heihe River Basin

Wang Yu^{1ab}, Fan Yiyang^{1a}, Yuan Hui², Wang Zhehui^{1a}, Xian Fengyun^{1a}, Tian Miao^{1a}, Yuan Xingpeng^{1a}

(1.a.School of Energy and Power Engineering, b.Gansu Provincial Key Laboratory of Biomass Energy and Solar Energy
Complementary Energy Supply System, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.Gansu Provincial
Water Environment Monitoring Centre, Lanzhou 730000, China)

Abstract: To explore the distribution characteristics and pollution assessment of nitrogen, phosphorus, nutrients, and heavy metals in the sediment of the cascade reservoirs in the Heihe River Basin, sediment samples were collected in August 2021. Eight heavy metals including Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Mn, and As, as well as total nitrogen and total phosphorus content, were determined. Various assessment methods were used to evaluate the content of the above pollutants. At the same time, correlation analysis was used to explore the sources, distribution, and intrinsic relationship between heavy metals and nitrogen-phosphorus nutrients. The results showed that only total nitrogen in the sediment of Xiaogushan Reservoir in the main stream reached a mild pollution level, while the average pollution index of tributaries was higher than that of the main stream. The pollution index of total phosphorus in sediment of all eight reservoirs was in a clean state. The average content of Cr, Cu, Mn, Pb, and Zn exceeded the background values of soils in the Qinghai-Tibet Plateau. The geo-accumulation index showed that the average values of As, Cd, Cr, Mn, Ni, and Pb were less than or equal to 0. The potential ecological risk coefficient indicated that Cd had the highest risk coefficient, followed by Cu and Ni, which were the main factors causing heavy metal pollution in the reservoir sediment. The potential risk index indicated that the overall heavy metal pollution in the basin reservoirs was relatively light, and the pollution levels of tributaries were better than that of the main stream. Xiaogushan and Longshou II reservoir areas with large reservoir capacities reached moderate risk levels. Correlation analysis and cluster analysis revealed that TN, TP, and Mn had similar pollution sources, mainly from the extensive use of nitrogen and phosphorus fertilizers in agricultural production and the natural weathering of rocks. Cu, Cr, and Ni came from industrial wastewater discharge from agricultural and sideline products and non-ferrous metal processing. As was related to domestic sewage and industrial emissions, while Cd and Pb mainly came from mining activities.

Key words: Heihe River; sediments; heavy metals; nutrient salts; cascade reservoir area