

湘西花垣河花垣镇地段水体污染特征及来源解析

张海涛¹, 石雪芳², 刘亚斌¹, 许云海¹, 杨海君¹

(1. 湖南农业大学 植物保护学院, 长沙 410128; 2. 花垣县环境监测中心站, 湖南 花垣 416499)

摘要:为探究矿业经济发展背景下花垣河重污染地段水体污染特征及污染物来源,于2007年1月至2015年12月对湘西花垣河重污染地段狮子桥电站下游200 m、川心城、教化码头、汇合口、龙科村下游500 m及对照点兄弟河浮桥电站上游100 m共6个点位水体中的Pb、Cd、Mn、Zn、Cr⁶⁺、高锰酸盐指数、氨氮、COD、BOD₅的含量进行测定,并对监测值进行了相关性分析及主成分分析。结果表明:研究区水体主要以Mn、氨氮污染为主,Mn和氨氮在2007—2015年间最大监测值分别达到了2.561 9 mg/L、2.539 mg/L,9年来除氨氮、BOD₅呈先降后升外,其他污染物监测值总体呈下降趋势;Pb—Zn、Mn—Cd、Cr—Cd、Cr—Mn、氨氮—高锰酸盐指数、COD—高锰酸盐指数、COD—氨氮之间具有显著正相关性($p < 0.01$),COD—Zn、COD—Pb之间存显著负相关性($p < 0.01$),高锰酸盐指数—Pb、氨氮—Pb之间具有显著负相关性($p < 0.05$),BOD₅—高锰酸盐指数、BOD₅—氨氮之间存在显著正相关性($p < 0.05$),说明以上污染物相互之间有较大影响;花垣河点位1—5之间具有显著正相关性($p < 0.01$),说明各监测点位相互之间存在较大影响;主成分的主要影响因素为高锰酸盐指数、氨氮、COD、BOD₅、Cd、Mn、Cr等的监测值,点位1—5污染程度排序为:点位5 > 点位1 > 点位2 > 点位3 > 点位4;污染成因分析结果表明,花垣河水体中存在无机污染和有机污染,周边企业废水和居民生活污水是花垣河水体污染的主要来源。

关键词:湘西花垣河;相关性;主成分分析;水体污染物;变化规律;成因分析

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2017)05-0329-08

Characteristics and Source Identification of Water Pollution of Huayuan River in Huayuan Town Section, Western Hu'nan Province

ZHANG Haitao¹, SHI Xuefang², LIU Yabin¹, XU Yunhai¹, YANG Haijun¹

(1. College of Plant Protection, Hunan Agricultural University; Changsha, Hu'nan 410128, China;

2. Environmental Monitoring Station of Hunan Province, Huayuan, Hu'nan 416499, China)

Abstract: With the economic development of mining industry, in order to explore the characteristics and sources of water pollution in the heavily polluted section of Huayuan River, we collected water samples from Jan. 2007 to Dec. 2015 at 6 sites, including 200 m downstream of the Lion Bridge hydropower station, Chuanxincheng, Jiaohua dock, Huihekou, 500 m downstream of the Longke village and 100 m upstream of the Fuqiao hydropower station of Brothers River (as the control point). The contents of Pb, Cd, Mn, Zn, Cr⁶⁺, permanganate index, ammonia-nitrogen, COD, and BOD₅ were determined and analyzed by correlation and principal component analyses. The results indicated that Mn and ammonia-nitrogen mainly caused the pollution. The highest monitoring values of Mn and ammonia-nitrogen were 2.561 9 mg/L and 2.539 mg/L, respectively. The contents of ammonia-nitrogen and BOD₅ decreased firstly and then increased while the other pollutant contents kept at a trend of decreasing during the nine years. Pb—Zn, Mn—Cd, Cr—Cd, Cr—Mn, ammonia-nitrogen—permanganate index, COD—permanganate index, COD—ammonia-nitrogen were significantly positively correlated, respectively ($p < 0.01$), while COD—Zn, COD—Pb had significant negative correlation ($p < 0.01$), permanganate index—Pb, ammonia-nitrogen—Pb had a significant negative correlation ($p < 0.05$), BOD₅—permanganate index, BOD₅—ammonia-nitrogen had a significant positive

收稿日期:2016-09-08

修回日期:2016-10-18

资助项目:湖南省自然科学基金(2016JJ5015);长沙市科技计划(K1403022-31)

第一作者:张海涛(1991—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要研究方向为环境污染修复与治理。E-mail:842692960@qq.com

通信作者:杨海君(1974—),男,湖南长沙人,教授,博士,主要研究方向为环境污染与治理。E-mail:1227677453@qq.com

correlation ($p < 0.05$), indicating that these pollutants greatly interacted each other. At the same time, significant positive correlation also existed through site 1 to site 5 ($p < 0.01$), suggesting that there were the great influences among these monitoring sites. By the principal component analysis, the main influence factors were permanganate index, ammonia-nitrogen, COD, BOD_5 , Cd, Mn and Cr. The pollution degrees of the six monitoring sites followed the sequence: site 5 > site 1 > site 2 > site 3 > site 4 > site 6. The results of the cause analysis showed that both inorganic and organic pollution existed in the water of Huayuan River, the wastewater from the enterprises around and the domestic sewage were the major sources of river water pollution.

Keywords: western Huayuan River; correlation; principal component analysis; water pollutants; variation; cause analysis

重金属元素可以通过沉淀、吸附或离子交换作用进入次生矿物相,或通过溶解态形式从尾矿和废渣中迁移出去,进而污染地表及地下水^[1-3]。毒理学研究表明,进入环境中的重金属,其中 Cd, Mn, Zn, Pb, Cr 等会通过食物链进入人体,对人体产生严重危害,如生殖毒性、免疫毒性、神经毒性和内分泌干扰作用等^[4-5]。随着经济的日益发展,环境保护已经越来越受到人类的关注和重视,加大对重金属污染地区的监测、评价及污染治理,提出相应解决方案,是当前环境工作者和政府的当务之急^[6]。

花垣河发源于贵州省松桃县,上游名为清水江,入花垣县境内称花垣河,贯穿花垣县西、北境界,成为贵州省、重庆市、湖南省三省市的分界河,后经保靖县汇入酉水,境内河长 71.8 km,花垣河平均流量为 $6.612 \text{ m}^3/\text{s}$ 。作为花垣县的 2 大河流之一,花垣河是流经区域农田灌溉水、居民饮用水与生活用水等主要来源^[7-8]。因花垣县为有色金属之乡,铅锌矿资源丰富,为湖南省第一;锰矿储量约达 $3 \times 10^7 \text{ t}$,居全国第二位,矿业活动等促进了当地经济发展,但也导致花垣河受到重金属等的污染,已影响到当地经济的可持续发展与人群健康^[9-10]。

本文通过对花垣河狮子桥电站下游 200 m(点位 1)、川心城(点位 2)、教化码头(点位 3)、汇合口(点位 4)、龙科村下游 500 m(点位 5)及对照点兄弟河浮桥电站上游 100 m 共 6 个点位河流水体中的重金属 Pb, Cd, Mn, Zn, Cr^{6+} , 高锰酸盐指数, 氨氮, COD, BOD_5 进行长期监测,结合花垣河花垣镇地段 6 大典型污染企业废水的长期监测数据,采用多元统计分析法,首次全面探究花垣河花垣镇地段河流中污染物的分布、来源及污染状况等。研究成果可为花垣县水资源保护与有效利用、经济可持续发展及合理规划提供指导作用。

1 材料与方法

1.1 研究区概况及采样

花垣河(又名松桃河),河长 187 km,流域面积

$2\,797 \text{ km}^2$,平均流量 $6.612 \text{ m}^3/\text{s}$,自然落差 315 m^[7]。河流流经花垣镇,流经花垣镇区域主要有文华锰业、东方锰业、兴银锰业、峰云锰业、三立集团、锰锌高科共 6 家污染企业。采样点位为所有引起水文特征变化处,由下游至上游依次为:点位 1(东经 $109^\circ 32' 35''$, 北纬 $28^\circ 37' 13''$)、点位 2(东经 $109^\circ 32' 4''$, 北纬 $28^\circ 37' 3''$)、点位 3(东经 $109^\circ 30' 22''$, 北纬 $28^\circ 36' 21''$)、点位 4(东经 $109^\circ 29' 23''$, 北纬 $28^\circ 35' 49''$)、点位 5(东经 $109^\circ 27' 16''$, 北纬 $28^\circ 35' 44''$)、对照点:点位 6(东经 $109^\circ 29' 26''$, 北纬 $28^\circ 35' 42''$)。采样时间为 2007 年 1 月至 2015 年 12 月,每月连续采集 3 d(每月的 1~3 d),每天采样 3 次,分别为每天上午 10:00 和下午 14:00, 18:00。以平行采样方式取样,取样深度为河流水体 0~20 cm,每个采样点取水样 3 份、每份水样为 3 个重复样的混合,同时记录采样位置、采样日期、水温、样品颜色和周围环境状况以备分析。水样采集后,其中 1 份加 HNO_3 至 pH 值 < 2 保存,另 2 份不做处理。

1.2 测定方法

样品带回实验室后,未经消化处理的水样采用玻璃电极法测定 pH 值,纳氏试剂比色法测定样品中氨氮浓度,化学需氧量(COD)和生物需氧量(BOD)按(GB11914—89)标准方法测定^[11]。样品消解方法参照国标法进行,各取水样 5 ml 至比色管中,然后分别加入王水与超纯水混合液 5 ml(王水:超纯水 = 1:1),置于电热板上浓缩至 2 ml 左右,再用超纯水定容至 25 ml,采用火焰原子吸收光谱法测定 Zn, Mn, Cd, Pb, Cr^{6+} 共 5 种重金属的浓度^[12-13]。

1.3 数据分析

利用 Microsoft Excel 2003 进行数据统计分析,研究花垣河水体中各种污染物监测值在不同季节、不同年份以及不同点位之间的变化趋势,然后结合 MATLAB(matrix laboratory, 矩阵实验室)软件对监测点位 1—5,各种污染物之间的相关性和主成分进行分析^[14-15]。

2 结果与分析

2.1 花垣河花垣镇地段不同季节水体中的重金属监测值

为了解花垣河花垣镇地段历年来不同季节重金属监测值的差异性,对2007—2015年不同季节监测点位1—5水体中的Zn,Mn,Cd,Pb,Cr⁶⁺平均值进行比较(图1)。由图1可知,2007—2015年期间,花垣河花垣镇地段历年来不同季节水体中Zn,Mn,Cd,Pb,Cr⁶⁺等重金属监测值具有一定的波动性。水体中Zn监测值除了在2007—2015年丰水期、2011年平水期及2013年平水期低于国家水环境质量一级标准外(0.05 mg/L),其他各时期都高于国家水环境质量一级标准,Zn监测值在2008年枯水期达到最大值0.318 6 mg/L,但远低于国家水环境质量二级标准(1.0 mg/L);水体中Cd监测值在2009—2011年平水期、2013—2015年各个时期均低于国家水环境质量一级标准(0.1 mg/L),其他监测时期都超过国家水环境质量一级标准,与Cd监测值情况相似;水体中Pb监测值除在2010—2012年丰水期、2015年丰水期、2014年枯水期、丰水期以及2013年所有时期未超过国家水环境质量一级标准(0.1 mg/L),Pb监测值在2008年丰水期接近国家水环境质量一级标准,其他情况下Pb监测值均超过国家水环境质量一级标准,同时,Pb监测值的波动变化较小,并在2013年以后水体中Pb监测值呈下降趋势,但下降幅度并不大。2007年、2009年丰水期与2010年平水期,花垣河花垣镇地段水体中Mn监测值3次超过国家水环境质量二级标准(2.0 mg/L),且在2009年枯水期、2010年丰水期接近国家水环境质量二级标准,说明研究区花垣河水体锰污染严重。水体中Cr⁶⁺监测值除2007—2009年、2012年、2014—2015年丰水期以及2013年平水期外,其他各个季节Cr⁶⁺监测值均超过了国家水环境质量一级标准(0.1 mg/L),但研究区水体中Cr⁶⁺监测值并没有超过国家水环境质量二级标准(0.05 mg/L),结果表明,不同季节河流水流量对水体中重金属监测值有较大影响。

2.2 花垣河花垣镇地段各年份水体中重金属监测结果

2.2.1 不同年份同一点位水体中重金属监测值 为分析各监测点位水体中Zn,Mn,Cd,Pb,Cr⁶⁺等重金属监测值年变化趋势,分别计算出6个监测点位(含对照区)2007—2015年重金属监测值年平均值,结果见图2。由图2可知,各监测点位水体重金属监测值具有较大差异,花垣河水体中各重金属监测值顺序为Mn>Zn>Cr⁶⁺>Pb>Cd,点位1—5水体中的Zn,Mn,Cd,Pb,

Cr⁶⁺等重金属元素9 a平均监测值分别为对照点6的8.72倍、44.86倍、5.72倍、3.60倍、3.16倍,且水体中各重金属监测值总体上呈下降趋势。

2.2.2 相同年份不同点位水体中各重金属监测值 为更直观地了解各监测点位Zn,Mn,Cd,Pb,Cr⁶⁺等重金属污染情况,分别计算出2007—2015年各点位重金属元素监测值平均值,结果见图3。从图3可知,水体中Zn监测值在监测点位1,3,5比较高,分别达到0.318 6 mg/L,0.270 mg/L,0.242 3 mg/L,超过了国家水环境一级标准(0.05 mg/L);水体中Cd监测值在监测点位3,5比较高,分别达到0.021 4 mg/L,0.026 1 mg/L,超过国家水环境一级标准(0.01 mg/L);水体中Pb监测值在监测点位3最高,达到0.030 9 mg/L,超过国家水环境一级标准(0.01 mg/L);监测点位1—5水体中Mn的监测值都大于0.1 mg/L,超过了国家饮用水标准(0.01 mg/L),另外,水体中Mn,Cr⁶⁺监测值最高均出现在点位5,分别达到2.561 9 mg/L,0.030 1 mg/L,均超过国家水环境一级标准(0.01 mg/L),而对照点6水体中重金属监测值均低于国家标准。

花垣河花垣镇地段水体中Zn,Cd,Pb,Mn,Cr⁶⁺5种重金属监测值在各个监测点位有较大差异,Zn,Cd,Pb,Cr⁶⁺等重金属监测值没有超出国家水环境二级标准,监测点位1—5水体中Mn监测值都大于0.1 mg/L,超过了国家饮用水标准,其中监测点位5水体中Mn监测值在2007年达到最大值2.561 9 mg/L,所以,花垣河存在严重的Mn污染。

2.3 采样点水体中非重金属污染物监测结果

2.3.1 不同年份相同点位高锰酸盐指数,氨氮,BOD₅,COD监测值 为分析各监测点水体中高锰酸盐指数,氨氮,BOD₅,COD监测值变化趋势,分别计算出6个监测点位2007—2015年高锰酸盐,氨氮,BOD₅,COD年平均监测值,结果见图4。由图4可知,各监测点位水体中的高锰酸盐指数,氨氮,BOD₅,COD监测值具有较大差异,而对照监测点位6的相应监测指标监测值都相当低,所以,花垣河花垣镇地段非重金属污染远远高于兄弟河。花垣河花垣镇地段水体中的高锰酸盐指数呈先下降后上升的趋势,氨氮,BOD₅监测值呈缓慢上升趋势,而COD监测值呈下降趋势。这是因为自2007年以来,花垣县沿河工业企业由215家减少到101家,很大程度上减少了工业废水的排放,从而使河流水体中COD下降;而花垣县近5 a城区人口以1.2%的年平均增长率迅速发展,城区人口密度达到3 807人/km²,由此导致了花垣河水体中高锰酸盐指数,氨氮以及BOD₅监测值上升。

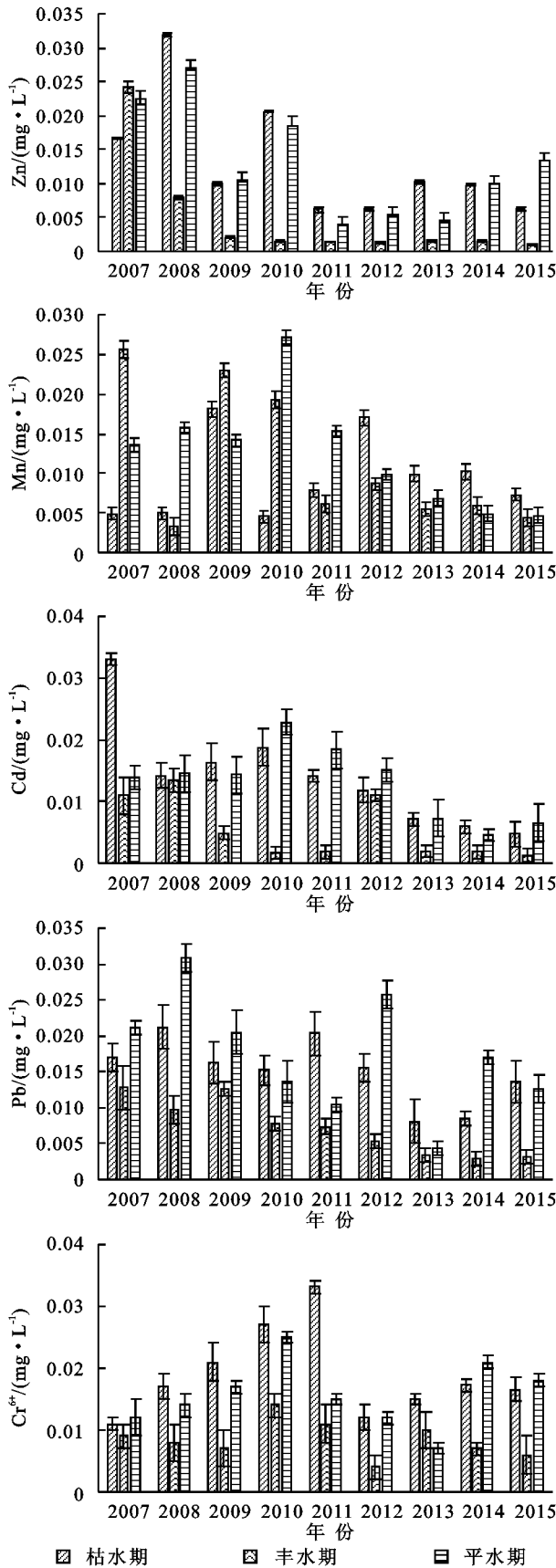


图 1 2007—2015 年花垣河花垣镇地段不同季节

水体中重金属的平均监测值

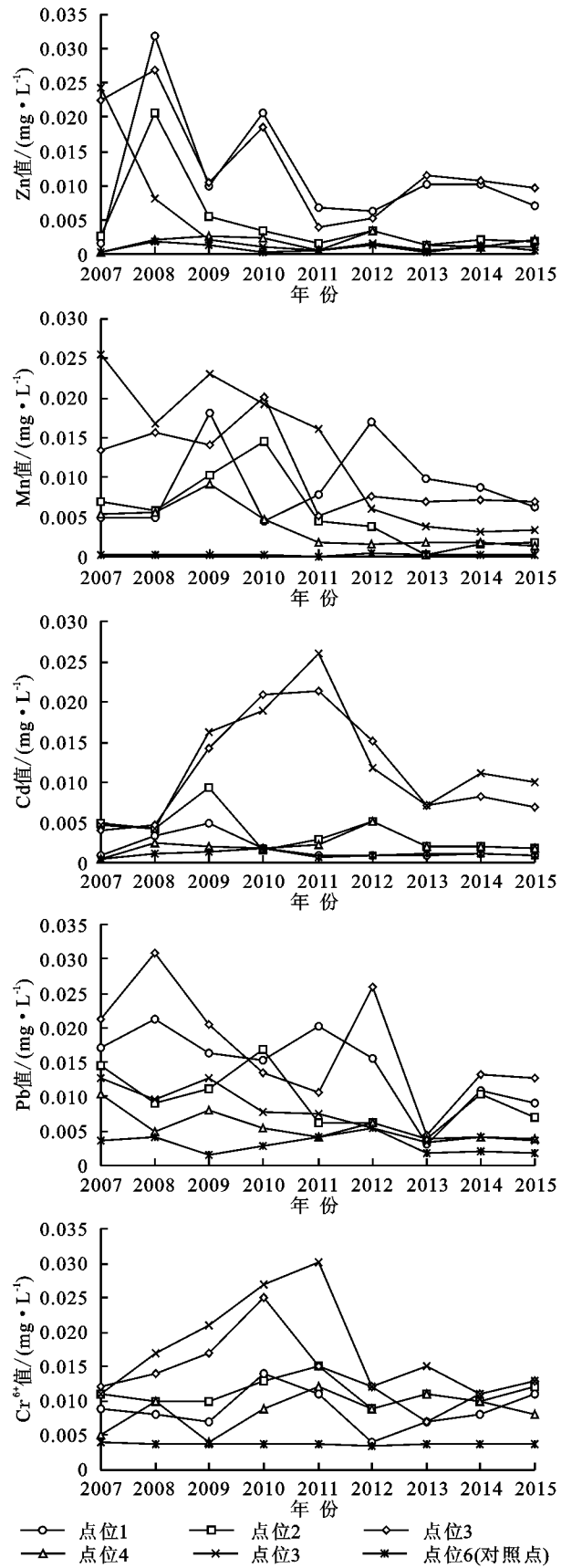


图 2 2007—2015 年各监测点位水体中

不同年份各重金属监测值

2.3.2 相同年份不同点位水体中高锰酸盐指数,氨氮,BOD₅,COD 监测值 为更直观地了解各个监测

点位水体中高锰酸盐指数,氨氮,BOD₅,COD 监测值 情况,分别计算出 2007—2015 年各个点位高锰酸盐

指数,氨氮,BOD₅,COD 的年平均监测值,结果见图 5。从图 5 可知,高锰酸盐指数在点位 4,5 最大,分别达到 3.321 mg/L,3.390 mg/L,但没有超过国家水环境 II 级标准(4.0 mg/L);氨氮监测值在点位 4,5 值最大,分别达到 2.360 mg/L,2.539 mg/L,超过了国家水环境 V 级标准(2.0 mg/L);COD 监测值在点位 2,5 最大,分别达到 28.17 mg/L,29.98 mg/L,没有超过国家水环境 IV 级标准(30.0 mg/L);BOD₅ 监测值在点位 4 最大,达到 2.541 mg/L,点位 1—6 的 BOD₅ 监测值都低于国家水环境 I 级标准(3 mg/L)。

各点位水体中高锰酸盐指数及氨氮,COD,BOD₅ 监测值差异比较明显,其中高锰酸盐指数监测值均在国家水环境 II 级标准之内,BOD₅ 监测值没有超过国家水环境 I 级标准,但是点位 2,5 水体中 COD 最大监测值分别达到 28.17 mg/L,29.98 mg/L,超过了国家水环境 III 级标准,点位 4,5 水体中氨氮最大监测值分别达到 2.360 mg/L,2.539 mg/L,超过了国家水环境 V 级标准,说明花垣河存在一定程度的有机污染。

2.4 各污染物及点位之间相关性分析

花垣河监测点位 1—5 水体中 Pb,Cd,Mn,Zn,Cr⁶⁺,高锰酸盐指数,氨氮,COD,BOD₅ 共 9 种污染物监测值之间的相关性、监测点位 1—5 之间的相关性见表 1,2。从表 1 可知,花垣河水体污染物监测值中 Pb—Zn,Mn—Cd,Cr—Cd,Cr—Mn,氨氮—高锰酸盐指数,COD—高锰酸盐指数,COD—氨氮具有显著正相关性($p<0.01$),COD—Zn,COD—Pb 存在显著负相关性($p<0.01$),高锰酸盐指数—Pb、氨氮—Pb 存在显著负相关性($p<0.05$),BOD₅—高锰酸盐指数、BOD₅—氨氮存在显著正相关性($p<0.05$),说明以上污染物相互之间有较大影响。从表 2 可知,花垣河点位 1—5 之间存显著正相关性($p<0.01$),说明各监测点位相互之间存在较大影响。

2.5 主成分分析

花垣河监测点位 1—5 水体中 Pb,Cd,Mn,Zn,Cr⁶⁺,高锰酸盐指数,氨氮,COD,BOD₅ 这 9 种污染物的 9 年平均监测值见表 3,进行主成分分析,选入和剔除变量的概率水准均取默认值 0.05,所得结果见表 4 和表 5。由表 4 可知,第一主成分贡献率为 55.222%,第二主成分贡献率为 34.882%,前两个主成分累计贡献达到 90.104%,如果按 85% 以上的信息量选取新因子,则可以选取前二个主成分,前两个新因子的自变量系数见表 5,得到关系式分别为:

$$Z_1 = -0.3619X_1 + 0.1343X_2 - 0.3774X_3 - 0.0133X_4 + 0.1835X_5 + 0.4314X_6 + 0.4349X_7 + 0.4464X_8 + 0.3166X_9 \quad (1)$$

$$Z_2 = 0.2830X_1 + 0.5229X_2 + 0.2541X_3 + 0.5385X_4 + 0.4965X_5 + 0.0938X_6 + 0.1319X_7 - 0.0232X_8 - 0.1368X_9 \quad (2)$$

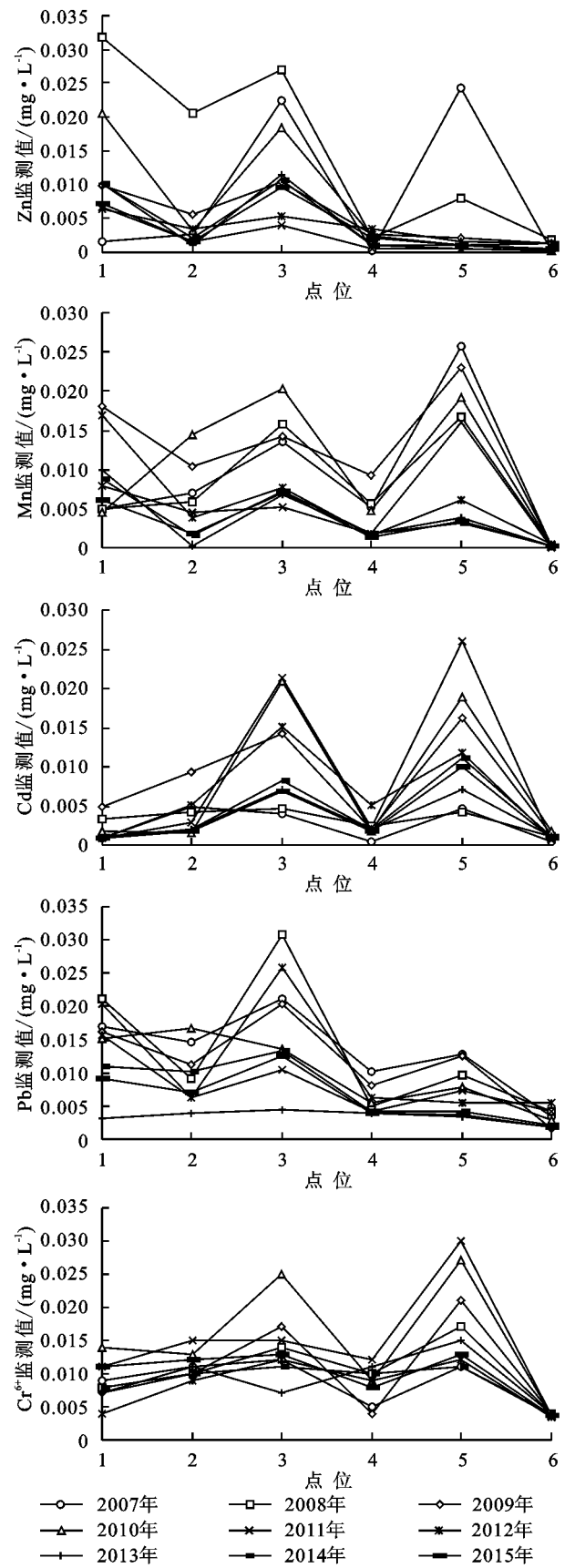


图 3 各监测点位水体重金属的监测值

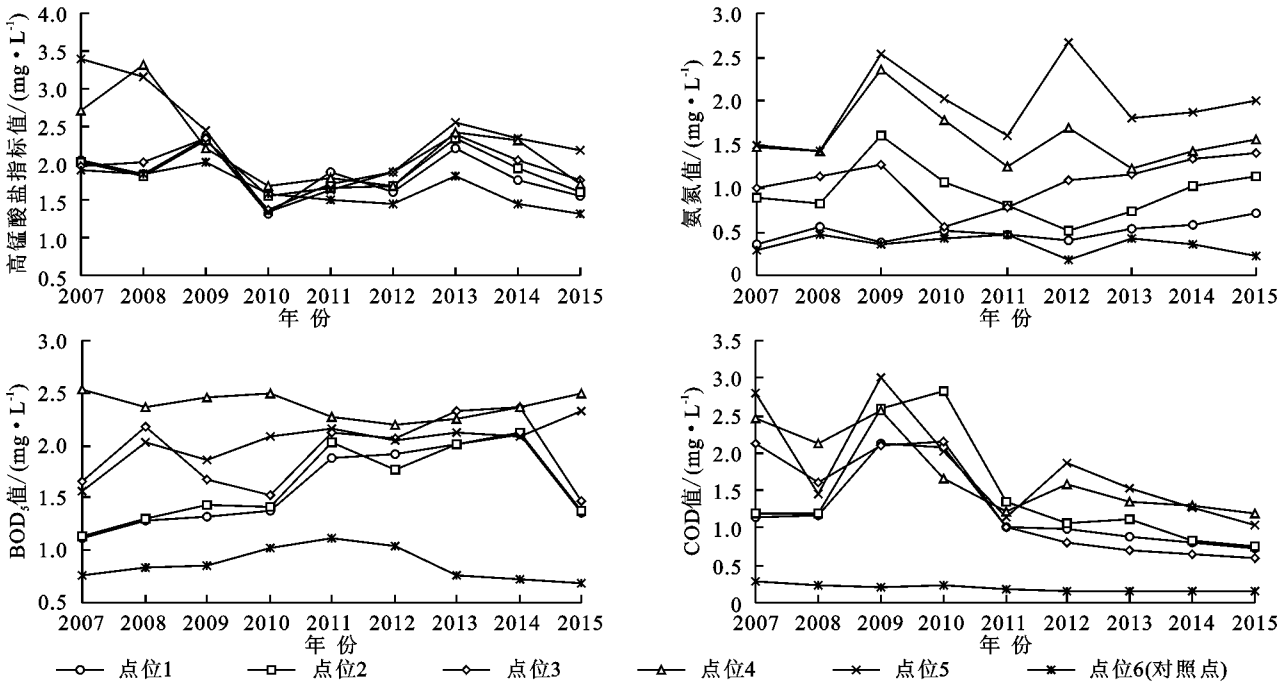


图 4 2007—2015 年各监测点水体中高锰酸盐指数及氨氮、BOD₅、COD 监测值

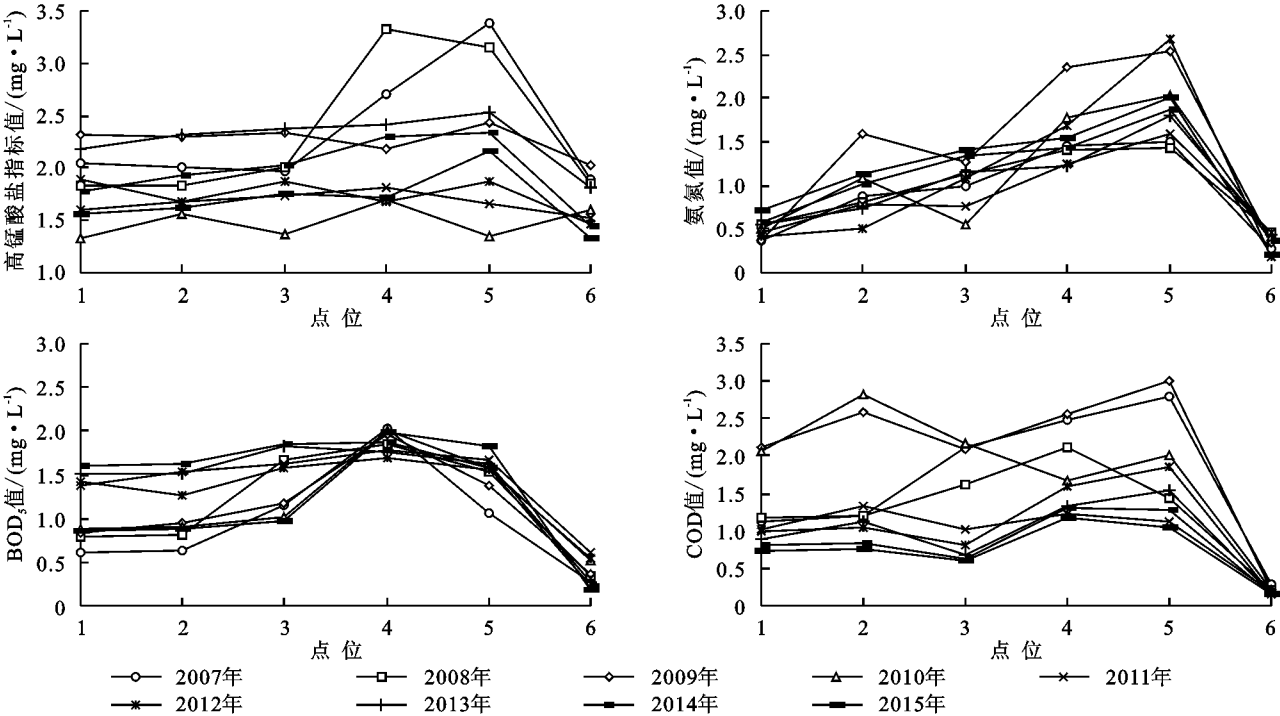


图 5 各监测点高锰酸盐指数及氨氮、BOD₅、COD 监测值

表 1 花垣河水体中各污染物监测值的相关性分析结果

指标	Zn	Cd	Pb	Mn	Cr	高锰酸盐指数	氨氮	COD	BOD ₅
Zn	1								
Cd	0.234	1							
Pb	0.986**	0.207	1						
Mn	0.504	0.808**	0.413	1					
Cr	0.040	0.949**	0.005	0.800**	1				
高锰酸盐指数	-0.647	0.410	-0.719*	0.179	0.493	1			
氨氮	-0.652	0.522	-0.691*	0.177	0.598	0.968**	1		
COD	-0.845**	0.245	-0.882**	-0.053	0.382	0.949**	0.949**	1	
BOD ₅	-0.496	0.061	-0.506	-0.317	-0.045	0.693*	0.668*	0.656	1

注：* 表示 0.05 显著性水平，** 表示 0.01 显著性水平。下同。

表 2 花垣河监测点位 1—5 的相关性分析结果					
点位	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5
点位 1	1.000				
点位 2	0.999**	1.000			
点位 3	0.999**	0.999**	1.000		
点位 4	0.996**	0.999**	0.998**	1.000	
点位 5	0.997**	0.999**	0.998**	0.998**	1.000

第一新因子 Z_1 包含的信息量最大,它的主要代表变量为 X_6 (高锰酸盐指数监测值)、 X_7 (氨氮监测值)、 X_8 (COD 监测值)、 X_9 (BOD₅ 监测值),其权重系数分别为 0.431 4,0.434 9,0.446 4,0.316 6,第二新因子 Z_2 的主要代表变量为 X_2 (Cd 监测值)、 X_4 (Mn 监测值)、 X_5 (Cr 监测值),其权重系数分别为 0.522 9,0.538 5,0.496 5,这些代表变量反映了各自对新因子作用的大小,它们是花垣河污染程度的主要影响因素。

表 3 花垣河监测点位 1—5 水体中各污染物的 9 年平均监测值									
点位	Zn	Cd	Pb	Mn	Cr	高锰酸盐	氨氮	COD	BOD ₅
点位 1	0.1161	0.0018	0.0143	0.9141	0.0088	1.8389	0.5029	12.1567	1.5967
点位 2	0.0468	0.0037	0.0095	0.5524	0.0112	1.8789	0.9514	14.3466	1.6244
点位 3	0.1329	0.0114	0.0170	1.0835	0.0140	1.9389	1.0734	13.0544	1.9322
点位 4	0.0173	0.0022	0.0057	0.3670	0.0087	2.2022	1.5723	17.1867	2.3833
点位 5	0.0445	0.0122	0.0074	1.3001	0.0175	2.3178	1.9338	17.8844	1.9222

表 4 主成分分析结果					
成分	初始特征值		提取平方和载入		
	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积贡献率/%
1	55.222	55.222	4.970	55.222	55.222
2	34.882	90.104	3.139	34.882	90.104
3	7.655	97.760			
4	2.240	100.000			
5	5.690 E-15	100.000			
6	-8.879 E-16	100.000			
7	-1.720 E-15	100.000			
8	-2.064 E-15	100.000			
9	-3.773 E-15	100.000			

2.6 花垣河花垣镇地段污染成因分析

近年来,花垣河花垣镇地段有文华锰业等 6 家典

表 5 新因子的自变量系数									
主成分	自变量系数								
	Zn	Cd	Pb	Mn	Cr	高锰酸盐	氨氮	COD	BOD ₅
Z_1	-0.3619	0.1343	-0.3774	-0.0133	0.1835	0.4314	0.4349	0.4464	0.3166
Z_2	0.283	0.5229	0.2541	0.5385	0.4965	0.0938	0.1319	-0.0232	-0.1368

表 6 花垣镇典型污染企业近年废水排放量及废水主要组成成分										
企业名称	历年废水排放量/t									
	2007 年	2008 年	2009 年	2010 年	2011 年	2012 年	2013 年	2014 年	2015 年	废水主要成分
文华锰业有限责任公司	56.44	45.23	56.44	42.68	14.8	14.8	14.8	14.8	0	锰、铬
兴银锰业有限责任公司	0	12.251	9.856	24.155	18.235	17.676	15.848	18.03	20.10	锰、铬、镉
峰云矿业有限责任公司	56.44	45.23	56.44	42.68	14.8	14.8	14.8	14.8	0	锰、铬
东方锰业有限责任公司	10.106	17.132	15.795	18.362	13.942	14.949	15.040	13.608	15.62	锰、铬
三立集团股份有限公司	11.987	12.321	6.897	3.301	10.175	19.168	19.864	20.117	18.86	锌、硫酸
锰锌高科技发展有限公司	2.688	30.213	40.35	60.33	10.55	10.55	10.55	10.55	0	锰、镉

根据监测点位 1—5 污染物监测值,5 个点位污染程度评价得分依次为 1.248 2,-0.087 1,-0.534 7,-2.273 9,1.647 4,因此监测点位 1—5 污染程度排序为:点位 5>点位 1>点位 2>点位 3>点位 4。点位 5 水体监测结果污染程度最大,是因为点位 5 的上游民乐镇也是工业企业集中区域,工业废水排放量仅次于花垣镇,加之花垣河在点位 5 处的水流量不大,所以,点位 5 水体更容易污染、水生态更脆弱,水体受到的污染程度最大,点位 4 水体的污染程度突然降低,是因为有花垣县饮用水水源地兄弟河河水的汇入,使得花垣河在点位 4 的径流量突然增大,单位体积内水体中的各种污染物监测值明显下降,水体污染程度降低。而在点位 3,2,1 因花垣镇企业废水和居民生活污水等的大量排放,导致该区段水体中各种污染物监测值明显增加。

型污染企业,各企业废水排放情况及废水主要成分见表 6。由于这些企业的废水和废渣处理不到位,偷排废水和废渣泄漏事件时有发生,造成花垣河污染日益严重,河流水质不断恶化,这也是近年来花垣河花垣镇地段内水环境污染物质的主要来源^[16-18]。同时,管理不到位导致企业生产秉承着“先污染后治理,甚至不治理”的生产理念,致使尾矿处理混乱。在矿山开采和冶炼过程中,重金属随尾砂、矿尘、冶金废弃物进入土壤,并由地表径流进花垣河流,这成为花垣河花垣镇地段重金属污染的直接污染源,此外花垣河支流多且河道弯曲程度较大容易蓄积重金属是造成花垣河重金属污染的间接原因^[19-20]。

3 结论

(1) 2007—2015年花垣河花垣镇地段水体中Zn、Mn、Cd、Pb、Cr⁶⁺共5种重金属不同季节、不同年份、不同点位水体中重金属监测值大小排序为Mn>Zn>Cr⁶⁺>Pb>Cd,不同季节河流水流量对重金属监测值影响较大,各时期重金属监测值呈下降趋势,研究区以Mn污染为主,超过了国家饮用水标准,其中点位5水体中Mn监测值的最高值达到了2.5619 mg/L。

(2) 2007—2015年花垣河花垣镇地段水体中高锰酸盐指数、氨氮、BOD₅及COD的监测值在不同年份、不同点位的水体中,高锰酸盐指数、COD监测值在各时期均下降,氨氮、BOD₅先降后升;研究区COD超过了国家水环境Ⅲ级标准,水体中氨氮监测值超过了国家水环境Ⅴ级标准,说明花垣河存在一定程度的有机污染。

(3) 污染物监测值相互之间有较大影响,各监测点位相互之间存在较大影响。花垣河污染程度的主要影响因素为高锰酸盐指数、氨氮、COD、BOD₅、Cd、Mn、Cr等;5个点位污染程度排序为:点位5>点位1>点位2>点位3>点位4。花垣河存在无机污染和有机污染,周边企业废水及居民生活污水排放是花垣河水体污染的主要来源。

参考文献:

[1] 韩倩,张丽娟,胡国成,等. 中山高平工业园区周边水体沉积物中重金属污染特征及生态风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1563-1568.

[2] 贾英,方明,吴友军,等. 上海河流沉积物重金属的污染特征与潜在生态风险[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 147-153.

[3] Wongsasuluk P, Chotpantarat S, Siriwong W, et al. Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an agricultural area in Ubon Ratchathani province, Thailand [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2014, 36(1): 169-182.

[4] Zhang Z Y, Abuduwaili J, Jiang F Q. Determination of occurrence characteristics of heavy metals in soil and water environments in Tianshan Mountains, Central Asia [J]. Analytical Letters, 2013, 46(13): 2122-2131.

[5] Zhu B Q, Yu J J, Qin X G, et al. The significance of mid-latitude rivers for weathering rates and chemical fluxes;

Evidence from northern Xinjiang Rivers[J]. Journal of Hydrology, 2013, 48(6): 151-174.

[6] Lafabrie C, Pergent G, Kantin R, et al. Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species-Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor [J]. Chemosphere, 2007, 68(11): 2033-2039.

[7] 刘俊,朱允华,胡南,等. 花垣河软体动物多样性调查和水质评价[J]. 中国环境监测, 2009, 25(3): 73-76.

[8] 沈园,谭立波,单鹏,等. 松花江流域沿江重点监控企业水环境潜在污染风险分析[J]. 生态学报, 2016, 36(9): 2732-2739.

[9] Hu N, Zheng J F, Ding D X, et al. Metal pollution in Huayuan River in Hunan Province in China by manganese sulphate waste residue [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 83(4): 583-590.

[10] Dimitriou E, Karaouzas I, Sarantakos K, et al. Groundwater risk assessment at a heavily industrialised catchment and the associated impacts on a peri-urban wetland[J]. Journal of Environmental Management, 2008, 88(3): 526-538.

[11] 陈一辉,李伟民,伍培,等. 氨氮测定方法的对比研究[J]. 环境工程, 2011, 29(10): 234-236.

[12] 关小敏. 湘江长株潭段水体重金属污染特征及污染源解析[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.

[13] 邹华,王靖国,朱荣,等. 太湖贡湖湾主要河流表层沉积物重金属污染及其生态风险评价[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1546-1552.

[14] Adriano D C. Trace element in the terrestrial environment[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1986.

[15] 程芳,程金平,桑恒春,等. 大金山岛土壤重金属污染评价及相关性分析[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 1062-1066.

[16] Bai J M, Liu X P. Heavy metal pollution in surface soils of Pearl River Delta, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(12): 8051-8061.

[17] 魏伟. 安徽铜陵地区河流重金属污染、生物多样性研究与评价[D]. 合肥: 安徽大学, 2012.

[18] 孟雪靖. 农村水污染经济问题研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.

[19] He J, Wang X W, Li C S, et al. Pollution character of heavy metals in the water-sediment system from Baotou section of the Yellow River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(1): 53-57.

[20] 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清,等. 天山山地河流水体中微量重金属的分布特征及形态分析[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3612-3619.