

2004 年以来长江中下游干流水体高锰酸盐指数时空变化分析*

兰 静, 吴云丽, 娄保锋, 王瑞琳, 陈 杰, 卓海华**

(生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心, 武汉 430010)

摘 要: 高锰酸盐指数是我国水环境质量评价和污染控制考核的重要指标, 其浓度高低能反映水体受到有机物污染的严重程度. 2003 年三峡水库投入运行后, 长江中下游干流水文情势发生了重大变化. 为此, 研究了长江中下游干流耗氧有机污染物的典型参数——高锰酸盐指数的时空变化特征. 结果表明, 长江中下游干流水体: 2004 年以来, 高锰酸盐指数总体趋降, 且目前已处于较低水平并趋于稳定; 不同江段和水期高锰酸盐指数变化趋势不一致; 耗氧有机污染物以溶解态为主, 且溶解态所占比例沿程趋于降低, 南津关、汉口、吴淞口下 23 km 断面溶解态占比中位值分别为 0.862、0.734 和 0.598; 可沉降颗粒物对水体中高锰酸盐指数浓度影响较低, 尤其在研究河段上游段, 悬浮颗粒中所含耗氧物质占总量比例中位值分别为 0.138、0.266 和 0.402; 上游江段水体同一监测断面不同测线和测点间高锰酸盐指数测定值差异不显著; 河口段则存在显著差异, 尤其是表层和底层之间; 沿江城市江段近岸水域水体中耗氧物质污染程度较低, 其澄清样中高锰酸盐指数均值在 1.91~3.45 mg/L 之间, 仅局部城市江段和水期出现值高于 6.0 mg/L 的现象.

关键词: 长江中下游; 干流; 高锰酸盐指数; 时空变化

Spatiotemporal change analysis of permanganate index in the middle and lower mainstem of the Yangtze River since 2004*

Lan Jing, Wu Yunli, Lou Baofeng, Wang Ruilin, Chen Jie & Zhuo Haihua**

(Yangtze River Basin Ecological Environment Monitoring and Scientific Research Center, Yangtze River Basin Ecological Environment Supervision and Administration Bureau, Ministry of Ecological Environment, Wuhan 430010, P.R.China)

Abstract: Permanganate index (COD_{Mn}) is an important parameter for water quality assessment and pollution control supervision in China. Its concentration reflects the severity of organic pollution. Since the Three Gorges Reservoir was put into operation in 2003, the hydrological condition of in the middle and lower Yangtze River mainstem has been changed significantly. Therefore, the characteristics of spatiotemporal distributions of organic substances (OS) corresponding to permanganate index in the middle and lower mainstem of the Yangtze River under new hydrological condition were studied. The results show that in the middle and lower reaches of the Yangtze River: Since 2004, COD_{Mn} has been decreasing generally, and it is currently at a low level and tends to stabilize. The trend of COD_{Mn} in the different river sections and the water period is inconsistent. OS (COD_{Mn}) in the water column are mainly in the dissolved state, and the proportion of the dissolved state tends to decrease along the direction from upstream to downstream. The median values of $C_{clarified}/C_{original}$ ratio in Nanjinguan, Hankou and 23 km below Wusongkou, are 0.862, 0.734 and 0.598 respectively. The effect of the precipitable particles on the COD_{Mn} concentration in the water is low, especially in the upstream section. The median values of $(1-C_{filtered}/C_{original})$ ratios in Nanjinguan, Hankou and 23 km below Wusongkou were 0.138, 0.266 and 0.402, respectively. There is no significant difference between the different lines and measuring points in the transverse profile in the section on upstream end of studied reach, but significant difference in the estuary section, especially between the surface layer and the bottom layer in the vertical direction. Oxygen-consumed organic pollution is not serious in the coastal waters of urban reaches, and the average concentration of COD_{Mn} of the clarified samples is between 1.91 and 3.45 mg/L, and the concentration value is seldom higher than 6.0 mg/L.

Keywords: Middle and lower reaches of the Yangtze River; mainstem; permanganate index; spatiotemporal change

* 2020-05-24 收稿; 2020-08-04 收修改稿.

国务院三峡工程建设委员会办公室三峡水库运行维护管理资金项目 (JJ2015-008) 资助.

** 通信作者; E-mail: zhuohaihua@cjgg.mee.gov.cn.

高锰酸盐指数(COD_{Mn})是反映水体中有机和无机可氧化物质(包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐和硫化物等)污染的常用指标,是指在一定条件下,用高锰酸钾氧化水样中的某些有机物及无机还原物质,通过消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量^[1],分析 COD_{Mn} 的时空变化规律,有助于判断总量减排对地表水环境质量的影响^[2]. COD_{Mn} 是控制水体有机污染和防止水质变黑臭的综合指标^[3],用以间接反映水体有机污染程度, COD_{Mn} 值越大说明水体中有机污染越严重^[4]. 日本、欧盟等对饮用水源 COD_{Mn} 设有标准限值,但 WHO、EPA 未将其纳入,韩国则纳入了与之相关指标 BOD_5 ^[5]. 我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)、《地下水水质标准》(GB/T 14848) 等均将 COD_{Mn} 或耗氧量指标列入. 同时,化学需氧量自“九五”期间列入国家总量控制考核目标^[6]. 紧随国务院发布的《实行最严格水资源管理制度考核办法》,水利部在 2014 年印发的《全国重要江河湖泊水功能区水质达标评价技术方案》^[7] 中亦将 COD_{Mn} 作为水功能区限制纳污红线主要控制指标之一(另一指标为氨氮). 因此研究水体 COD_{Mn} 时空变化特征对于评价水环境状况具有重要意义.

水体 COD_{Mn} 高低与水体水文特性和相关区域社会经济活动有一定相关性. 长江中下游干流河道地形复杂多变,河道坡降减小,水流流速变缓,水体中较大颗粒悬浮物会沉降. 同时,三峡电站及金沙江下游系列电站 2003 年后陆续投产运行,也对长江中下游干流水文情势产生了重要影响,下泄水流中泥沙和悬浮物浓度大幅降低^[8-10]. 同时,长江中下游沿江城市众多,承载着众多的人口,社会经济活动活跃,污水排放强度高. 这些因素均会对水体 COD_{Mn} 造成影响. 对长江干流 COD_{Mn} 单一指标进行长时间序列、大尺度研究较少,主要集中在三峡库区和河口区域^[11-17];另一些研究,未考虑可沉降固体浓度对 COD_{Mn} 的影响,亦未考虑排污对近岸水域中的影响^[18-19]. 因此,在三峡及上游水库群蓄水后,对长江中下游干流水体中 COD_{Mn} 时空变化进行系统研究,对掌握区域耗氧有机污染情况、开展水生态环境管理有着一定的实际意义.

鉴于此,本文系统检测分析了 2004—2019 年三峡水库蓄水后长江中下游干流水体 COD_{Mn} ,主要聚焦于:①水体中 COD_{Mn} 时空变化趋势;②可沉降固体对 COD_{Mn} 分布的影响;③不同江段监测断面内各测线、测点 COD_{Mn} 不均匀性;④沿江城市近岸水域中 COD_{Mn} 变化等. 通过分析,以期全面了解长江中下游干流水域有机污染状况提供基础数据支持.

1 材料与方 法

1.1 研究范围及断面设置

综合考虑水文特征,并结合城市分布、河道特征等因素,在长江中下游干流选取南津关、宜昌、螺山、汉口、西塞山、武穴闸、九江化工厂下、湖口江心洲、大通、马鞍山新水泵房、南京石化下、镇江青龙山、徐六径、白茆口、石洞口、吴淞口下 23 km 等断面进行调查监测. 在监测过程中,参照《水环境监测规范》(SL 219—2013),在每断面设置 2~3 条垂线、每条垂线设置 2~3 个采样点,采用船载深水采样器分层采集水样. 采样断面布设见图 1.

长江中下游河道较宽,近岸水域与主干有着不同的水流流态和扩散条件. 按照《水环境监测规范》(SL 219—2013)、《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002)、《水质 采样方案设计技术规范》(HJ 495—2009)等规范,常规监测一般会在断面布设至少 3 条垂线,且垂线布设均明确要求避开污染带;若要监测污染带应另加垂线. 为分析近岸水域水体中高锰酸盐指数变化趋势,在宜昌至上海的 32 个城市江段近岸水域,采用网格法,纵向每间隔 2~4 km 设置 1 个断面,结合岸线条件在每个断面布设 2 个采样点. 同时,在支流汇入口、排污口排放点上下游区域适当增设断面/点. 在水面以下 0.5 m 处进行采样.

1.2 监测时段及样品检测

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 颁布后,在开展高锰酸盐指数等参数监测、评价时,水样采集后需静置沉降 30 min,取上层非沉降部分测定. 为更好地说明高锰酸盐指数变化及可沉降固体对其分布的影响,分别对原样、过滤样(原样经 0.45 μm 滤膜过滤)和澄清 30 min 水样进行测定,将测得的高锰酸盐指数值分别计为 $C_{\text{原样}}$ 、 $C_{\text{滤样}}$ 和 $C_{\text{澄清}}$.

长江中下游干流水体高锰酸盐指数时空变化分析选取 $C_{\text{澄清}}$ 结果,研究时段为 2004—2019 年,监测频次为每月 1 次;近岸水域中高锰酸盐指数调查亦选取 $C_{\text{澄清}}$ 结果,时间区间为 2016 年 4 月至 2017 年 3 月. 为进

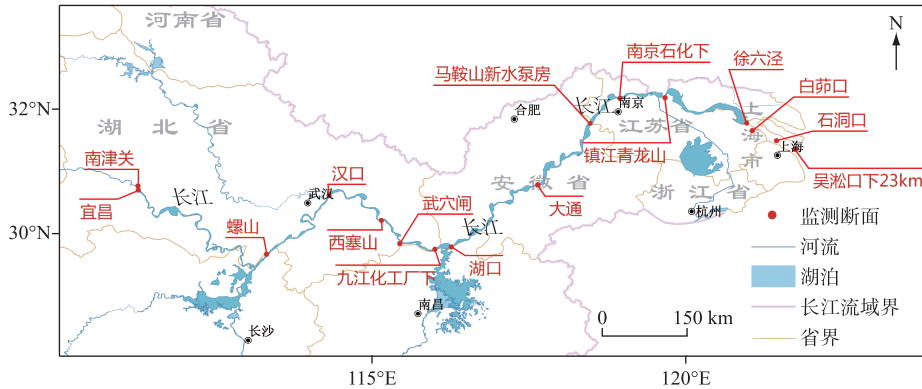


图1 监测断面位置示意

Fig.1 Schematic diagram of the locations of monitoring section

一步分析不同河段在三峡水库蓄水后,水沙条件改变对长江中下游河段水体中高锰酸盐指数分布的影响,选取南津关、汉口和吴淞口下 23 km 3 个代表断面,研究时段为 1998—2019 年,每月同步测定水体 $C_{\text{原样}}$ 、 $C_{\text{澄清}}$ 和 $C_{\text{澄清}}$,并同时测定水样中悬浮物浓度.高锰酸盐指数采用《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892—1989)进行测定,悬浮物采用《水质 悬浮物的测定 重量法》(GB 11901—1989)进行测定.

1.3 数据来源及处理

所有检测数据均来自于水利系统长江流域水环境监测网相关成员单位,检测方法和监测时间等具有较好的系统性和一致性.其中,长江中下游干流南津关、汉口和吴淞口下 23 km 断面数据来源于“三峡工程生态与环境监测系统水文水质同步监测重点站”监测成果;近岸水域水体数据来源于长江干流水域调查;其余监测断面数据来源于例行监测成果.

数据经过检查、剔除异常值等处理后,采用 Microsoft Office Excel 2010 软件进行处理、统计和分析.结合长江流域水文变化特征,部分分析按丰(6—9月)、平(4—5月、10—11月)、枯(12、1—3月)水期^[20-22]进行.

2 结果与讨论

2.1 时空变化特征

2.1.1 时间维度 长江中下游干流水体高锰酸盐指数($C_{\text{澄清}}$)随时间变化趋势见图 2. 2004 年以来,长江中下游干流水体中 $C_{\text{澄清}}$ 均值在 2.0~2.5 mg/L 之间变动,大体可以分为三个阶段,2004—2006 年小幅上升,2006—2016 年呈波动下降,2016 年之后基本维持在 2.1 mg/L 左右,总体呈下降趋势. 水体中 $C_{\text{澄清}}$ 年内各水期间差异特征不明显,水期间均值相差 0.01~0.23 mg/L,一般丰水期或枯水期浓度值相对较高、平水期居于两水期之间或最低,极个别年份例外.

2004—2019 年,跨越“十五”到“十三五”4 个国民经济和社会发展五年规划.自 1996 年我国首次提出“要实施污染物排放总量控制,建立总量控制指标体系和定期公布制度”,标志着我国污染物排放管理开始由浓度控制向浓度控制和总量控制相结合的转变^[6].由图 2 可见,“十五”最后 2 年及“十一五”开始的第 1 年,长江中下游干流水体高锰酸盐指数($C_{\text{澄清}}$)稳中略升,“十一五”和“十二五”期间呈显著下降趋势,“十一五”期间均值下降了 5.6% ($1 - C_{\text{澄清}2010} / C_{\text{澄清}2006}$),“十二五”期间均值下降了 4.0% ($1 - C_{\text{澄清}2016} / C_{\text{澄清}2011}$),总计下降约 13% ($1 - C_{\text{澄清}2016} / C_{\text{澄清}2006}$).这一结果与国家阶段性总量控制目标完成情况判断^[6]基本一致.从“十一五”开始,国家出台了系列污染物总量控制规划,对化学需氧量排放量削减提出了系列刚性约束指标和考核办法^[23],污染物总量控制效果较好,具体反映就是“十一五”、“十二五”期间长江中下游干流水体中 $C_{\text{澄清}}$ 的持续下降.“十三五”期间,长江中下游干流水体 $C_{\text{澄清}}$ 已基本稳定在较低水平,年度均值变动幅度不超过 1%,年内水期差异最大约 8%;各年年度均值略高于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I 类水标准限值,远低于 II 类水标准限值 4 mg/L.这说明当前长江中下游干流水体耗氧污染物总体已处于较低水平并趋于稳

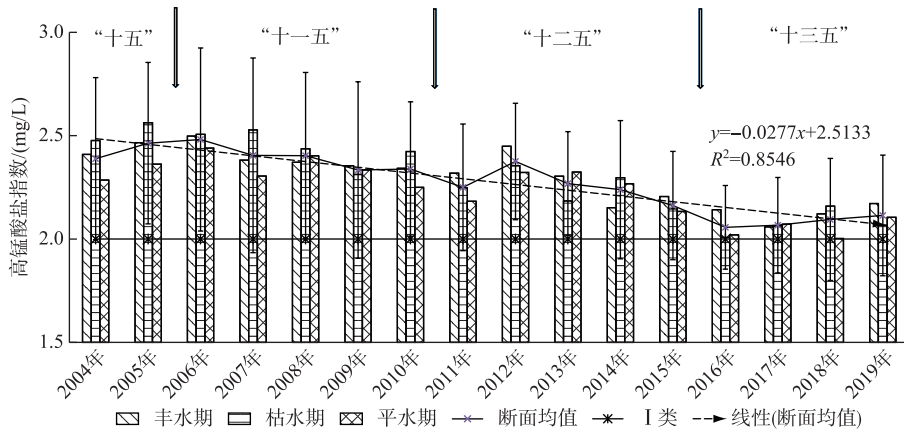


图 2 长江中下游干流水体中 $C_{澄清}$ 随时间变化趋势分析

Fig.2 COD_{Mn} (clarified sample) concentration changed with time in the middle and lower mainstem of the Yangtze River

定,这种变化也在一定程度上印证了“当前长江经济带经济增速放缓、产业结构变化所导致的长江经济带经济增长与主要污染物排放‘脱钩’”^[24]。

2.1.2 沿程变化 长江中下游干流沿程水体 $C_{澄清}$ 变化见图 3。总体上,长江中下游干流 $C_{澄清}$ 自宜昌至汉口沿程呈上升趋势,汉口至镇江青龙山段整体趋降,镇江青龙山以下又呈升高态势。研究断面 $C_{澄清}$ 年均值变化范围为 1.98~2.98 mg/L,中位值为 2.17 mg/L。最低点出现在马鞍山新水泵房断面,最高值出现在吴淞口下 23 km 断面;武穴闸至大通段基本保持在 2.1 mg/L 左右小幅波动,马鞍山-南京-镇江青龙山段则大体在 2.0 mg/L 左右小幅波动;自镇江青龙山至吴淞口下 23 km,其浓度总体呈升高趋势,吴淞口下 23 km 断面 $C_{澄清}$ 已接近 3 mg/L。

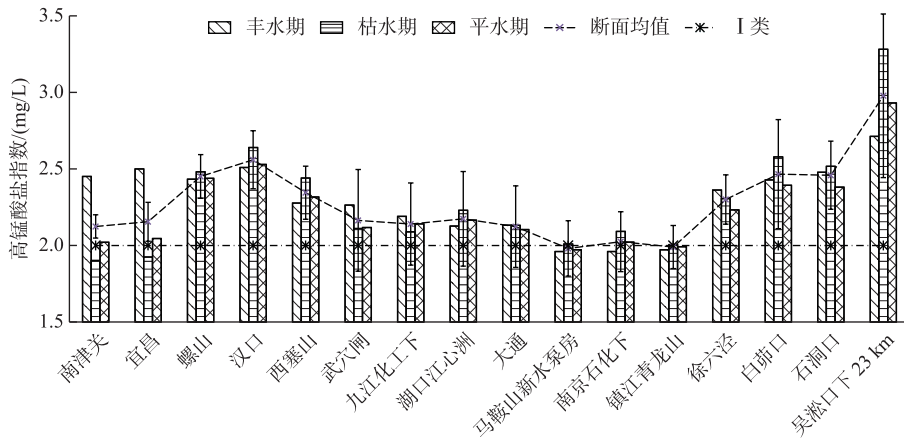


图 3 长江中下游干流水体中 $C_{澄清}$ 沿程变化趋势分析

Fig.3 COD_{Mn} (clarified sample) concentration variations in the course of the middle and lower mainstem of the Yangtze River

水体中 $C_{澄清}$ 在各水期也呈现不同变化趋势。南津关至汉口段,丰水期 $C_{澄清}$ 基本相当,但三峡坝下南津关-宜昌段水体 $C_{澄清}$ 在枯水期、平水期明显低于丰水期,也低于下游螺山、汉口等江段。河口段 $C_{澄清}$ 为长江中下游干流水体最高,不论是多年均值还是各水期。南津关、宜昌丰水期水体 $C_{澄清}$ 较高,较平水期和枯水期约

高 0.5 mg/L, 这应与其距离三峡大坝较近有关, 三峡水库调度过程中, 汛期上游来水量大, 水库下泄水量与上游来水基本持平, 此时, 水体中悬浮物浓度较高; 枯水期、平水期水库水位较高, 坝上水体流速较缓, 水体泥沙/悬浮物沉降, 坝下清水下泄, 悬浮物浓度的高低会影响水体 $C_{\text{澄清}}$ 浓度^[12]. 吴淞口下 23 km 在枯水期 $C_{\text{澄清}}$ 明显高于另外 2 个水期, 其余断面不同水期也不同程度的存在差异, 但均不如南津关、宜昌、吴淞口下 23 km 3 个断面显著.

从统计结果看, 一方面上游水库蓄水和河道特征(河宽、河深、弯曲程度)会引起水流条件变化, 使得水体泥沙/悬浮物浓度发生变化, 如长江中下游干流的宜昌、沙市、汉口、大通等主要控制站 2003—2015 年平均输沙量较 2002 年前多年平均统计值相比下降 67.9%~92.0%; 三峡大坝坝下南津关断面悬浮物浓度年均值下降 87%, 汉口断面悬浮物浓度下降 49%^[9-10]. 这种变化进而影响水体高锰酸盐指数浓度变化, 后文将进一步讨论. 另一方面, 长江经济带是我国经济中心所在, 长江沿线是聚集了大量的人口和工业^[25], 长江中下游干流存在大量的人河排污口, 湖北及河口附近的江苏、上海段不论是排污口数量还是排污量均相对较大^[26]. 图 3 中武汉段和河口段水体高锰酸盐指数较高, 则反映了沿程的这种变化. 另外, 农业面源及不同水期来水量的变化等因素也可能会影响中下游干流水体中有机污染物浓度.

2.2 代表断面分析

选取南津关(对照断面, 三峡水库坝下)、汉口(主要城市江段)、吴淞口下 23 km(河口段)为代表断面, 阐述可沉降固体对高锰酸盐指数的影响, 及其在不同江段监测断面内的不均匀性. 为更好地进行分析, 将研究起始年份设定为三峡水库蓄水前的 1998 年.

2.2.1 时间维度 可沉降固体对高锰酸盐指数分布影响分析结果如图 4. 可以看出, 总体上, 所选取的断面中, 南津关断面 $C_{\text{原样}}$ 最低, 汉口其次, 吴淞口下 23 km 断面最高(图 4a). 至 2002 年, 南津关断面 $C_{\text{原样}}$ 呈上升趋势, 但 2003 年三峡水库蓄水后, 2003 年和 2004 年较之前有较大幅度的下降, 2004 年后持续小幅波动并呈微降趋势. 汉口断面 $C_{\text{原样}}$ 1998—2002 年持续以较大幅度上升, 但至 2002 年出现明显下降; 2003—2009 年出现小幅波动上升, 其后又呈现波动下降趋势. 吴淞口下 23 km 波动较大, 2003 年前, 除 1998 年较低为 3.27 mg/L 外, 其余年份均在 4.0 mg/L 附近小幅变动. 2003 年后变化较大, 变动范围达到近 3 mg/L; 2003—2011 年, 总体处于较高浓度水平, 尤其是 2004 年和 2010 年, 均接近 6 mg/L; 2012 年后整体较前一阶段大幅下降, 且总体趋降, 除 2013 年和 2014 年高于 4 mg/L 外, 其余年份均处于 3~4 mg/L, 至 2019 年已接近 3 mg/L.

2004 年之后, 3 个断面 $C_{\text{清样}}$ 均总体趋降, 吴淞口下 23 km 断面降低最显著(线性拟合斜率 -0.083 , R^2 为 0.7893), 汉口和南津关断面基本相当(线性拟合斜率分别为 -0.0174 、 -0.0177 ; R^2 分别为 0.329、0.527). 南津关断面 $C_{\text{清样}}$ 变化相对较小, 2003 年三峡水库蓄水后较之蓄水前上升, 2005 年达到最高值 2.22 mg/L, 其后出现下降, 2008 年后稳定在 1.8 mg/L 上下(图 4b). 汉口断面 $C_{\text{清样}}$ 主要分 3 个阶段, 1998—2001 年主要在 2.0 mg/L 上下小幅波动, 2002—2013 年主要在 2.2 mg/L 上下小幅波动, 而 2014 年后有所下降, 在 2.0 mg/L 上下小幅波动, 基本与 2000 年前后持平. 吴淞口下 23 km 在 2009 年前总体处于较高水平, 均在 2.4 mg/L 以上, 最高值出现在 2007 年, 达到 3.17 mg/L; 其后波动下降, 至 2015 年之后已降低至 2 mg/L 以下.

《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 2002 年 6 月正式实施, 该标准明确提出其规定的“项目标准值, 要求水样采集后自然沉降 30 min, 取上层非沉降部分按规定方法进行分析”后, 监测机构开始按照新要求监测 $C_{\text{澄清}}$. 因此, 当前开展水质监测、评价, 对于地表水中高锰酸盐指数、总磷等参数一般都是澄清 30 min 后的检测结果. 从图 4(c) 可以看出, 3 个断面 $C_{\text{澄清}}$ 浓度变化趋势和 $C_{\text{原样}}$ 浓度变化趋势总体相似, 但变幅显著小于 $C_{\text{原样}}$. 3 个断面测值均在 2~4 mg/L 之间. 若按照《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 进行评价, 该 3 个断面自 2004—2019 年水质稳定于 II 类.

三峡水库下闸蓄水后, 长江中下游水沙条件发生显著变化, 一方面, 下泄泥沙量减少, 使得泥沙吸附的污染物减少, 进而使水体污染物浓度降低; 另一方面, 水相泥沙含量减少, 水体自净能力降低^[27], 不利于污染物的去除. 为了更好地说明可沉降颗粒物和悬浮物对高锰酸盐指数浓度的影响, 以 $C_{\text{澄清}}/C_{\text{原样}}$ 、 $C_{\text{清样}}/C_{\text{原样}}$ 比值作图进行分析, 见图 4(d). 南津关、汉口、吴淞口下 23 km 3 个断面, $C_{\text{澄清}}/C_{\text{原样}}$ 比值相对比较收敛, 其中位值分别为 0.961、0.861 和 0.724, 沿程依次降低. $C_{\text{原样}}$ 与 $C_{\text{澄清}}$ 之间的差值, 即样品在采集后静置 30 min 后, 包含(或吸附)在可沉降颗粒物中(或上)的耗氧有机污染物及还原性物质. $C_{\text{澄清}}/C_{\text{原样}}$ 比值说明水体中可沉降

颗粒物对水体中高锰酸盐指数影响相对较低,尤其在长江中下游干流汉口以上河段.同时,若以各断面 $C_{\text{澄清}}/C_{\text{原样}}$ 比值中位值估算相应河段水体中 $C_{\text{原样}}$,结合图 2 和图 3,长江中下游水体中 $C_{\text{原样}}$ 时空差异可能更显著.

长江中下游不同江段水体 $C_{\text{清样}}/C_{\text{原样}}$ 比值不同,溶解态沿程呈下降趋势,可沉降颗粒上所附着部分呈上升态势. $C_{\text{清样}}$ 是水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后的测定结果,其基本不受悬浮物浓度的影响. $C_{\text{清样}}$ 与 $C_{\text{原样}}$ 的差值即水体中颗粒(悬浮物)中吸附/含耗氧物质浓度. $C_{\text{清样}}/C_{\text{原样}}$ 比值与 $C_{\text{澄清}}/C_{\text{原样}}$ 比值变化趋势相似,但低于后者,其中位值分别为 0.862、0.734 和 0.598,沿程亦依次降低;悬浮颗粒中所含耗氧物质占总量比例中位值分别为 0.138、0.266 和 0.402. 这表明长江中下游不同河段水体耗氧有机污染物以溶解态为主,但溶解态所占比例沿程趋于下降.

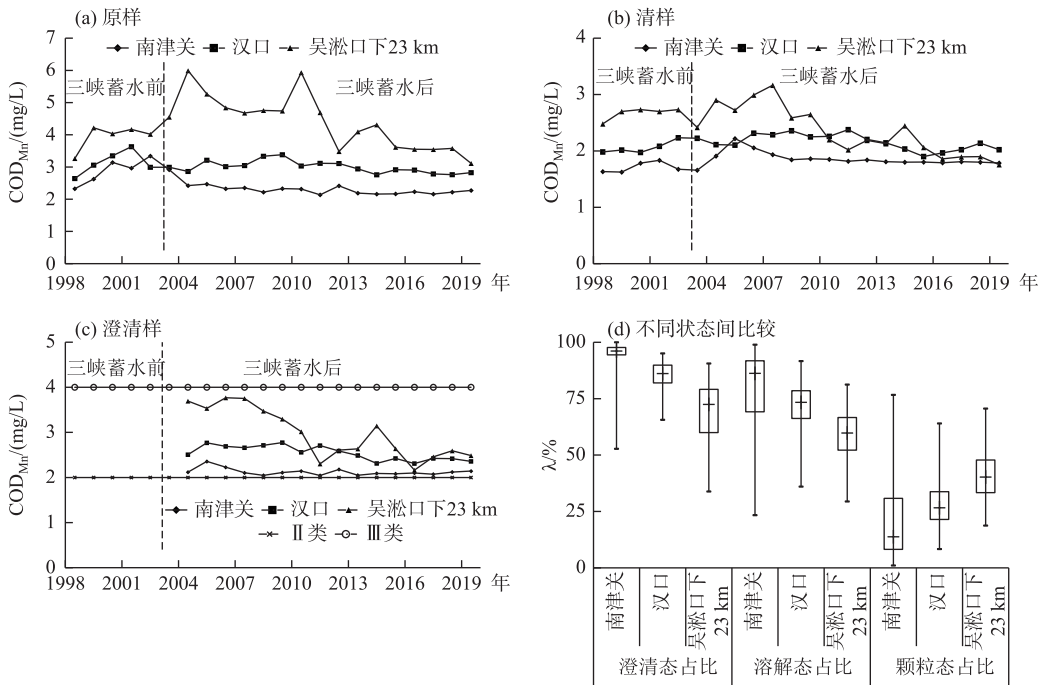


图 4 3 种水样前处理方式下所得 COD_{Mn} 浓度的时空分布特征及 COD_{Mn} 赋存特征

Fig.4 Characteristics of spatio-temporal distribution of COD_{Mn} concentrations with three sample pretreatment methods and occurrence characteristic of COD_{Mn}

为进一步说明三峡蓄水对水体耗氧有机污染物浓度分布影响,对三峡水库蓄水前后长江中下游干流代表断面悬浮物、 $C_{\text{原样}}$ 、 $C_{\text{清样}}$ 变化进行统计,结果见表 1. 由表可以看出,南津关、汉口、吴淞口下 23 km 断面悬浮物、 $C_{\text{原样}}$ 均发生了较大变化. 2003 年后,南津关断面悬浮物浓度较蓄水前大幅下降,丰水期和平水期下降近 90%,枯水期亦超 80%. 与此同时,该断面 $C_{\text{原样}}$ 也出现较大幅度下降,丰水期和平水期下降幅度均超 20%,枯水期下降幅度也达 12.6%. 汉口断面悬浮物浓度枯水期下降约 22%,平水期下降 54.2%,丰水期则大幅下降 66.2%. 与南津关有所不同的是,汉口断面枯水期 $C_{\text{原样}}$ 浓度上升 8.6%,平水期和丰水期分别下降 6.3% 和 13.1%. 吴淞口下 23 km 断面悬浮物浓度枯水期、平水期、丰水期分别下降 52.7%、41.7% 和 59.1%,但 $C_{\text{原样}}$ 除丰水期基本持平外,枯水期、平水期均出现上升,升幅分别为 11.9% 和 21.6%. 这说明,三峡蓄水后,水体中颗粒物/悬浮物浓度变化对高锰酸盐指数变化影响在各江段不一致.

南津关、汉口、吴淞口下 23 km 断面水体中 $C_{\text{清样}}$ 随着时间变化趋势各不相同. 南津关断面丰水期和平水期蓄水前后 $C_{\text{清样}}$ 出现小幅上升,升幅分别为 7.7% 和 6.4%;枯水期升幅较大,为 15.5%. 汉口断面情况与南津关断面相似,但各水期升幅较小. 吴淞口下 23 km 断面则出现下降,丰水期、枯水期和平水期降幅分别为

13.7%、4.4%和18.1%。这一现象说明,长江中下游水体溶解态耗氧有机污染物浓度在不同江段有着不一样的趋势,这在进行水环境质量评价时应予以考虑。

表1 蓄水前后长江中下游干流主要控制断面悬浮物、高锰酸盐指数统计

Tab.1 Statistics of suspended sediments and COD_{Mn} concentrations at the main control sections in the middle and lower mainstem of the Yangtze River before and after impoundment

断面	项目	水期	浓度/(mg/L)				平蓄水后比蓄水 前增加/%
			蓄水前范围	蓄水期均值	蓄水后范围	蓄水后均值	
南津关	SS	丰水期	623.6~1285.6	958.4	40.4~245.9	111.7	-88.3
		枯水期	70.9~178.0	118.4	10.9~28.4	19.4	-83.6
		平水期	187.1~624.2	327.0	22.7~60.1	36.4	-88.9
	C _{原样}	丰水期	2.48~4.68	3.60	2.45~3.85	2.80	-22.3
		枯水期	1.88~2.63	2.20	1.83~2.18	1.90	-12.6
		平水期	2.48~3.03	2.80	1.99~3.08	2.20	-22.2
	C _{清样}	丰水期	1.63~1.93	1.80	1.80~2.42	2.00	7.7
		枯水期	1.3~1.68	1.60	1.48~2.08	1.80	15.5
		平水期	1.55~1.93	1.70	1.58~2.18	1.80	6.4
汉口	SS	丰水期	220.4~353.4	258.8	32.5~221.2	87.5	-66.2
		枯水期	52.6~103.2	75.6	40.6~94.8	59.3	-21.6
		平水期	122.1~185.7	152.7	33.1~148.6	69.9	-54.2
	C _{原样}	丰水期	2.75~4.23	3.40	2.50~3.56	3.00	-13.1
		枯水期	2.35~3.15	2.80	2.63~3.52	3.00	8.6
		平水期	2.80~3.68	3.20	2.55~3.49	3.00	-6.3
	C _{清样}	丰水期	1.85~2.20	2.10	1.81~2.49	2.10	2.9
		枯水期	1.60~2.48	2.10	1.91~2.57	2.20	7.7
		平水期	1.90~2.10	2.10	1.92~2.44	2.20	4.9
吴淞口下 23 km	SS	丰水期	167.1~437.8	294.6	30.4~353.0	120.6	-59.1
		枯水期	157.6~775.7	392.0	61.3~488.4	185.4	-52.7
		平水期	209.0~400.6	271.0	64.9~421.2	158.1	-41.7
	C _{原样}	丰水期	2.95~4.50	3.90	2.42~5.27	3.90	1.0
		枯水期	3.15~4.45	3.90	2.63~7.70	4.80	21.6
		平水期	3.70~4.20	4.00	3.06~5.95	4.50	11.9
	C _{清样}	丰水期	2.05~2.80	2.50	1.36~3.09	2.10	-13.7
		枯水期	2.40~2.90	2.70	1.82~3.59	2.60	-4.4
		平水期	2.70~2.95	2.80	1.71~3.09	2.30	-18.1

2.2.2 断面均匀性 仍以南津关、汉口、吴淞口下 23 km 3 个断面分析 COD_{Mn} 断面内均匀性,并以 2004 年(135 m 蓄水后第 1 年)、2010 年(首次蓄水至 175 m)和 2019 年(当前)为代表年份进行分析,详见图 5。

从图可知,南津关断面 C_{原样}、C_{澄清}、C_{清样} 在左、中、右不同垂线之间或上、中、下测点之间虽存在一些差异,但不论是相对偏差或差值绝对值均较小,一般低于 10%或 0.1 mg/L,未发现明显分层或侧向分布。南津关断面处于三峡大坝下游、葛洲坝水库回水范围内。三峡下泄水流的“搅拌”作用及葛洲坝水库的“顶托”效应,都可能使水体中污染物得到较充分混合与扩散,因此各垂线、测点间不会出现较大差异。汉口断面可以较明显观察到测线、测点间差异(横向最大差值为 0.33 mg/L;垂向最大差值为 0.07 mg/L)。汉口断面处于武汉主城区偏下游,左岸为汉阳和汉口、右岸为武昌,断面横向的这种差异说明城市对断面污染物分布已经产生影响。

吴淞口下 23 km 断面涨落潮之间、表层与底层、各垂线间 C_{原样}、C_{澄清}、C_{清样} 均可观测到明显差异,尤其是前两者。从图 5(a1)和图 5(a2)中可以看出,断面右侧垂线浓度总体高于中、左侧,底层浓度高于表层。2019 年断面内不同测点间差异较之前显著减小。吴淞口下 23 km 影响因素比较复杂,除城区分布外,河口区域河

道也较复杂. 河口区域江面急剧变宽,河道比较浅,流速较缓慢,且泥沙颗粒小^[28],同时还存在潮汐影响. 高锰酸盐指数与悬浮颗粒物浓度呈正相关^[17],悬浮颗粒是有机物质的重要载体,表、中层有机物质随泥沙颗粒向底层的沉降,同时河口段在潮汐引起水流变化而产生的扰动作用下底层沉积物与底层水体混合,导致底层水体悬浮物浓度远高于表层,使得底层高锰酸盐指数值高于表层. 这与南津关和汉口断面情况也有一定的不同.

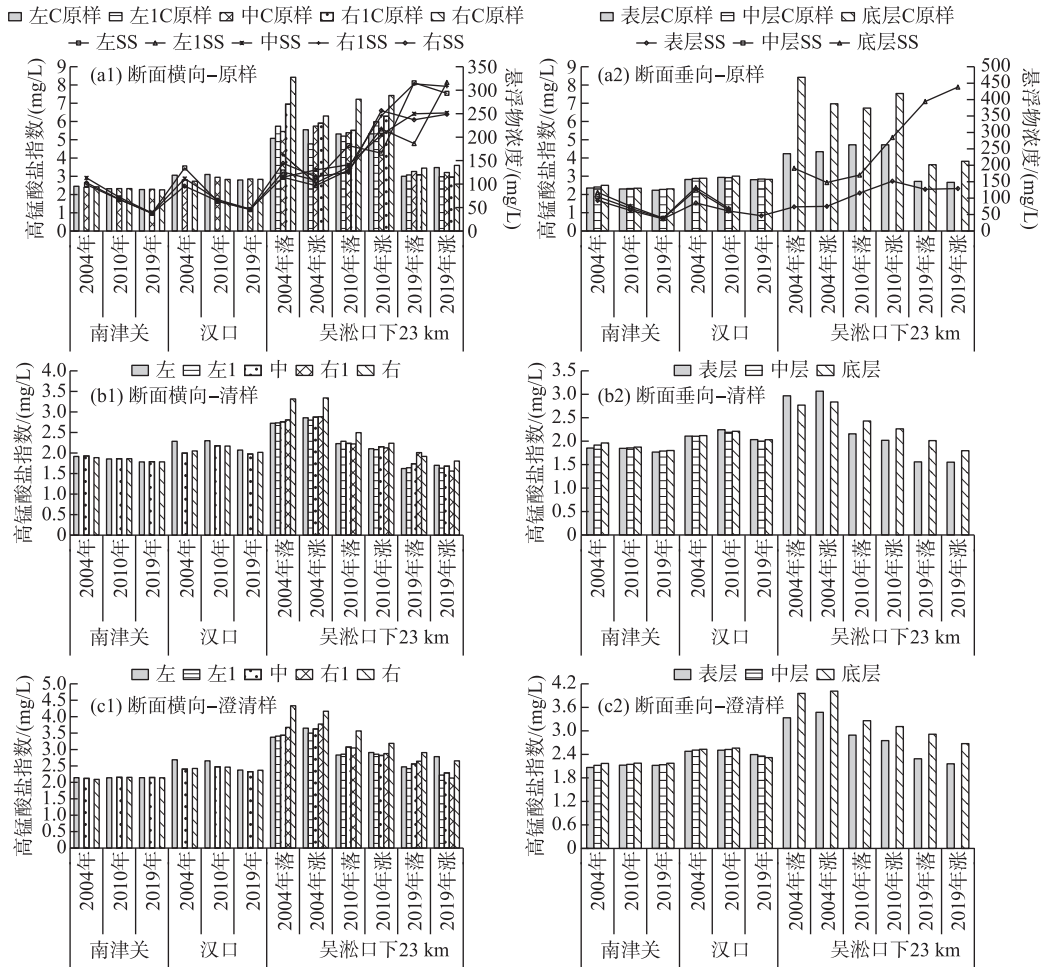


图 5 长江中下游干流主要控制断面水体中高锰酸盐指数浓度随时间的变化
Fig.5 COD_{Mn} concentrations changed with time at the main control section
in the middle and lower mainstem of the Yangtze River

2.3 近岸水域

对长江中下游各城市江段近岸水体中 $C_{澄清}$ 进行统计分析,结果见表 2. 结果显示,长江中下游各城市江段近岸水域水体不同水期 $C_{澄清}$ 均值范围为 1.91~3.45 mg/L 之间,最高值出现在湖南段. 近岸水域的水质状况主要取决于点、面源排放情况,这些排放具有不连续、不稳定和不确定的特点. 从调查结果来看,不同江段左右岸、不同水期近岸水域中 $C_{澄清}$ 均存在一定差异,这应与长江中下游城市分布及工、农业布局相关.

总体上,长江中下游 $C_{澄清} \leq 2.0$ mg/L、(2.0~4.0) mg/L、(4.0~6.0) mg/L 和 >6.0 mg/L 的样本分别占总样本数的 39.5%、59.5%、0.9% 和 0.1%. $C_{澄清}$ 高于 4.0 mg/L 的江段仅出现在湖北和上海段,且湖北段城市近岸水域平水期少量点位 $C_{澄清}$ 出现高于 6.0 mg/L 的现象,水体耗氧有机物污染程度总体较低. 参照《地表水

环境质量标准》(GB 3838—2002)进行评价,长江中下游干流近岸水域水体 $C_{\text{澄清}}$ 以符合 I ~ II 标准为主,仅少部分水体超 III 类标准限值. 另外,结合图 2 和图 3 进行分析,将近岸水域中 $C_{\text{澄清}}$ 与相关区域断面 $C_{\text{澄清}}$ 同期测量均值进行比较,总体上长江中下游干流江段主要城市江段近岸水域中 $C_{\text{澄清}}$ 浓度与相关河段监测值略高或基本持平. 虽然统计会受沿江城市分布、河段长度、样本数及调查时段等因素影响,但仍能较好说明各江段近岸水域水体耗氧有机物污染总体程度较低.

表 2 长江中下游干流近岸水域水体 COD_{Mn} 浓度统计分析
Tab.2 Statistics of COD_{Mn} concentrations in the coastal waters of the middle and lower mainstem of the Yangtze River

水期	河段	岸边	样本数	浓度/(mg/L)				近岸均值/(mg/L)	河段同期均值/(mg/L)
				≤ 2.0	(2.0~4.0]	(4.0~6.0]	> 6.0		
丰水期	湖北	左	64	21.9	75	3.1	0	2.27	2.29
		右	74	24.3	75.7	0	0	2.18	0
	江西	右	20	30	70	0	0	2.06	1.86
	安徽	左	76	25	75	0	0	2.24	1.93
		右	92	15.2	84.8	0	0	2.17	0
	江苏	左	170	28.2	71.8	0	0	2.10	1.98
		右	182	45.6	50	4.4	0	2.24	0
	上海	右	46	10.9	78.3	10.9	0	2.87	2.13
枯水期	湖北	左	164	54.3	44.5	1.2	0	2.01	2.14
		右	157	50.3	49.7	0	0	1.96	0
	湖南	右	18	0	100	0	0	2.68	0
	江西	右	36	27.8	72.2	0	0	2.14	1.72
	安徽	左	84	66.7	33.3	0	0	1.91	1.82
		右	98	65.3	34.7	0	0	1.91	0
	江苏	左	168	44.6	55.4	0	0	2.05	1.93
		右	204	46.1	53.9	0	0	2.04	0
	上海	右	38	5.3	94.7	0	0	2.31	2.30
	平水期	湖北	左	60	36.7	61.7	0	1.7	2.33
右			40	50	50	0	0	2.06	0
湖南		右	28	0	100	0	0	3.45	0
总计			1819	39.5	59.5	0.9	0.1	2.14	0

3 结论

通过对 2004—2019 年长江中下游干流高锰酸盐指数监测成果分析,得出如下结论:

1) 当前,长江中下游干流水体耗氧有机物污染总体趋降,且目前已处于较低水平并趋于稳定. 受沿程点/面源、水文因素等影响,研究区域各江段高锰酸盐指数浓度变化趋势不一致,变化较大.

2) 长江中下游中耗氧有机物污染物以溶解态为主,但所占比例沿程趋降, $C_{\text{清样}}/C_{\text{原样}}$ 比值的中位值分别为 0.862、0.734 和 0.598; 水体中可沉降颗粒物对测值影响较低,但影响沿程升高,可沉降颗粒中所含耗氧物质占总量比例中位值分别为 0.138、0.266 和 0.402.

3) 长江中下游宜昌至汉口江段水体同一断面内不同测线和测点之间差异不显著,河口江段则存在显著差异,尤其是表层和底层之间.

4) 长江中下游各城市江段近岸水域不同水期 $C_{\text{澄清}}$ 均值范围为 1.91~3.45 mg/L,局部城市江段和个别时段出现浓度值高于 6.0 mg/L 的现象,水体中耗氧有机物污染物污染程度总体较低.

4 参考文献

- [1] State Environmental Protection Agency ed. Water quality-Determination of permanganate index. GB 11892-1989. Beijing:

- Standards Press of China, 1989. [国家环境保护局. 水质 高锰酸盐指数的测定. GB 11892—1989. 北京: 中国标准出版社, 1989.]
- [2] Lin LY, Zhang JH, Zhou L *et al.* Analysis on the pollution characteristics of permanganate index of national surface water in 2008–2013. *Environmental Monitoring in China*, 2014, **30**(5): 47-51. [林兰钰, 张建辉, 周磊等. 2008—2013 年全国地表水高锰酸盐指数污染特征分析. 中国环境监测, 2014, **30**(5): 47-51.]
- [3] Xia Q, Chen YQ, Liu XB eds. Water quality benchmarks and water quality standards. Beijing: Standards Press of China, 2004. [夏青, 陈艳卿, 刘宪兵. 水质基准与水质标准. 北京: 中国标准出版社, 2004.]
- [4] Kawabe M, Kawabe M. Temporal and spatial characteristics of chemical oxygen demand in Tokyo Bay. *Journal of Oceanography*, 1997, **53**(1): 19-26. DOI: 10.1007/bf02700745.
- [5] Han M, Fu Q, Zhao XR *et al.* Study on the limit of potassium permanganate index in centralized drinking water sources. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(10): 1126-1131. [韩梅, 付青, 赵兴茹等. 集中式饮用水源地高锰酸盐指数限值研究. 环境科学研究, 2013, **26**(10): 1126-1131.]
- [6] Wang JN, Jiang CL, Zhang WJ. Reform on China's total emission control in the "13th five-years plan". *Environmental Protection*, 2015, **43**(21): 21-24. [王金南, 蒋春来, 张文静. 关于“十三五”污染物排放总量控制制度改革思考. 环境保护, 2015, **43**(21): 21-24.]
- [7] MWR. Notice on printing and publication of the technical scheme for water quality standard-attainment assessment of water function zones of major rivers and lakes in China. Beijing: Ministry of Water Resources of the People's Republic of China, 2014. [水利部. 水利部办公厅关于印发全国重要江河湖泊水功能区水质达标评价技术方案的通知. 北京: 水利部, 2014.]
- [8] Huang RY, Shu CW, Tan GM. Influence of operation and application of the Three Gorges reservoir on the outbound water and sediment process. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2019, **27**(4): 734-743. [黄仁勇, 舒彩文, 谈广鸣. 三峡水库调度运用对出库水沙过程影响研究. 应用基础与工程科学学报, 2019, **27**(4): 734-743.]
- [9] Changjiang Water Resources Commission of MWR ed. Sediment Bulletin. Wuhan: Changjiang Press, 2000–2018. [水利部长江水利委员会. 泥沙公报. 武汉: 长江出版社, 2000—2018.]
- [10] Yangtze Valley Water Resources Protection Bureau ed. Annual report of key stations for simultaneous monitoring of hydrology and water quality, the Ecological and Environmental Monitoring System of the Three Gorges Project. Wuhan: Changjiang Water Resources Commission, 2000–2018. [长江流域水资源保护局. 长江三峡工程生态与环境监测系统水文水质同步监测重点站年报. 武汉: 长江水利委员会, 2000—2018.]
- [11] Zhang XY, Ma PM, Gao QH *et al.* Spatial-temporal variations of water quality in upstream and downstream of Three Gorges Dam. *J Lake Sci*, 2019, **31**(3): 633-645. DOI: 10.18307/2019.0303. [张馨月, 马沛明, 高千红等. 三峡大坝上下游水质时空变化特征. 湖泊科学, 2019, **31**(3): 633-645.]
- [12] Zhuo HH, Wu YL, Liu MX *et al.* Trend study of water quality in the Three Gorges reservoir. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2017, **26**(6): 925-936. DOI: 10.11870/cjlyzyhj201706015. [卓海华, 吴云丽, 刘旻璇等. 三峡水库水质变化趋势研究. 长江流域资源与环境, 2017, **26**(6): 925-936.]
- [13] Wang XQ. Effect of the Three-Gorge Project impoundment on the COD_{Mn} , NH_3-N and TP fall coefficients. *Journal of Safety and Environment*, 2015, **15**(1): 325-329. [王晓青. 三峡工程蓄水对澎溪河回水区 COD_{Mn} 、 NH_3-N 和 TP 综合衰减系数的影响. 安全与环境学报, 2015, **15**(1): 325-329.]
- [14] Lou BF, Zhang X, Mu HQ *et al.* Comparison of permanganate index in the mainstem within the Three Gorges Reservoir before and after the impoundment. Proceedings of the first China Lake Forum. Nanjing, 2011: 453-458. [娄保锋, 张翔, 穆宏强等. 蓄水前后三峡库区长江干流高锰酸盐指数比较. 首届中国湖泊论坛论文集. 南京, 2011: 453-458.]
- [15] Zhu LX, Gao L, Wang T *et al.* Seasonal-spatial variations of chemical oxygen demand (COD_{Mn}) discharged by Changjiang river. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, **46**(7): 75-83. [朱礼鑫, 高磊, 王腾等. 长江河口化学需氧量 (COD_{Mn}) 输送的时空变化. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2016, **46**(7): 75-83.]
- [16] Li L, Wang YL, Jiang M *et al.* Distribution characteristics of COD, its influencing factors and its contribution to the eutrophication in waters near the Changjiang River Estuary in spring and summer. *Marine Science Bulletin*, 2012, **31**(3): 329-335. [李磊, 王云龙, 蒋玫等. 春、夏季长江口邻近海域 COD 分布特征、影响因素及对富营养化的贡献. 海洋通报, 2012, **31**(3): 329-335.]
- [17] Cui Y, Wu Y, Zhang GS *et al.* Distributions of COD and nutrients in south channel of Changjiang Estuary under saltwater

- intrusion. *Marine Environmental Science*, 2009, **28**(5): 549-552, 561. [崔莹, 吴莹, 张国森等. 盐水入侵下长江口南港水域 COD 和营养盐分布. 海洋环境科学, 2009, **28**(5): 549-552, 561.]
- [18] Chen SR, He LH, Zhang FY *et al.* Spatiotemporal characteristics of surface water quality of the Yangtze River basin during 2016–2019. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1100-1108. [陈善荣, 何立环, 张凤英等. 2016—2019 年长江流域水质时空分布特征. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1100-1108.]
- [19] Chen SR, He LH, Lin LY *et al.* Change trends of surface water quality in the mainstream of the Yangtze River during the past four decades. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1119-1128. [陈善荣, 何立环, 林兰钰等. 近 40 年来长江干流水质变化研究. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1119-1128.]
- [20] Liu H, Zhuo HH, Chen SS. Analysis of water environment quality during trial impoundment of Three Gorges Reservoir. *Yangtze River*, 2012, **43**(1): 55-58. [刘辉, 卓海华, 陈水松. 三峡水库试验性蓄水期间水环境质量监测分析. 人民长江, 2012, **43**(1): 55-58.]
- [21] Zeng FH, Zhang S, Xiong Q *et al.* Seasonal variation of nitrogen and phosphorus in Three-Gorge Reservoir. *Environmental Monitoring in China*, 2012, **28**(5): 29-32. [曾凡海, 张晟, 熊强等. 三峡水库干流氮和磷含量的季节变化. 中国环境监测, 2012, **28**(5): 29-32.]
- [22] Guo S, Li CM, Guo JS *et al.* Spatio-temporal variation of nitrogen, phosphorus in different period in Three Gorges reservoir after its impoundment. *Environmental Science*, 2011, **32**(5): 1266-1272. DOI: 10.13227/j.hjlx.2011.05.025. [郭胜, 李崇明, 郭劲松等. 三峡水库蓄水后不同水位期干流氮、磷时空分异特征. 环境科学, 2011, **32**(5): 1266-1272.]
- [23] Zheng BH, Deng YX, Hao CL *et al.* Innovation and future development of the total pollutant load control system in China. *Research of Environmental Sciences*, 2020. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2020.04.11>. [郑丙辉, 邓义祥, 郝晨林等. 污染物总量控制制度创新与未来发展的思考. 环境科学研究, 2020.]
- [24] Yang RJ, Sun MY, Zhang L *et al.* Strategic issues of ecological environment protection in the Yangtze River economic belt. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(8): 1795-1804. [杨荣金, 孙美莹, 张乐等. 长江经济带生态环境保护的若干战略问题. 环境科学研究, 2020, **33**(8): 1795-1804.]
- [25] Zhao YT, Li YF, Dong LY *et al.* Environmental risks and countermeasures of heavy chemical industry in the Yangtze River economic belt. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(5): 1247-1253. [赵玉婷, 李亚飞, 董林艳等. 长江经济带典型流域重化产业环境风险及对策. 环境科学研究, 2020, **33**(5): 1247-1253.]
- [26] Changjiang Water Resources Commission of MWR ed. Report on the verification of the sewage outlets into the Yangtze River. Wuhan: Office of leading group for supervision and management of sewage outlets into the Yangtze River, 2017. [长江水利委员会. 长江入河排污口核查工作报告. 武汉: 长江入河排污口监督管理工作领导小组办公室, 2017.]
- [27] Guo CC, Yu GH, Wang GX. Adsorption properties of sediment to pollutants of contaminated river water. *Ecology and Environment*, 2006, **15**(6): 1151-1155. [郭长城, 喻国华, 王国祥. 河流泥沙对污染河水中污染物的吸附特性研究. 生态环境, 2006, **15**(6): 1151-1155.]
- [28] Yang HF, Zhang P. Study on spatial and temporal distribution of suspended sediment concentration in Yangtze Estuary under new flow and sediment condition. *Yangtze River*, 2019, **50**(10): 37-41. [杨海飞, 张鹏. 新水沙形势下长江口悬沙浓度的时空分布研究. 人民长江, 2019, **50**(10): 37-41.]