

# 小清河入海口河段水质评价及主要污染物分析

窦祥洲<sup>1</sup>, 钱秀红<sup>2</sup>, 潘维艳<sup>1</sup>, 徐华<sup>2</sup>, 渠群英<sup>2</sup>, 徐征和<sup>1\*</sup>

(1. 济南大学, 济南 250022; 2. 山东省海河淮河小清河流域水利管理服务中心, 济南 250014)

**摘要:**【目的】查明小清河入海口河段水质监测断面的水质特征, 为入海口河段水环境治理提供科学依据。【方法】选择小清河东营石村站至寿光羊角沟站的入海口河段作为研究河段, 基于4处水质监测断面2019—2021年的水质监测数据, 结合3种不同的赋权法对传统综合水质标识指数法的权重进行改进, 对小清河入海口河段水质进行评价; 采用主成分分析法对各断面的主要污染物进行分析, 结合研究区工、农业布局探讨主要污染物来源。【结果】2019—2021年, 小清河入海口河段各断面水质逐年改善, 2021年各断面水质等级均降为IV类; 各断面普遍存在的超标污染物为总氮(TN), 其中硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )为主要的污染物存在形态, 石村站 $\text{NO}_3^-$ 主要来源于农业面源污染和生活污水排放, 侯辛庄站 $\text{NO}_3^-$ 主要来源于生活污水排放和粪肥污染; 气温、日照时间等气象要素会间接影响小清河入海口河段水质。【结论】基于组合集成赋权法改进的综合水质标识指数法适用于小清河入海口河段的水质评价; 入海口感潮河段的主要污染物为TN, 应重点关注。

**关键词:** 水质评价; 改进的综合水质标识指数法; 主要污染物; 小清河入海口

中图分类号: X824

文献标志码: A

doi: 10.13522/j.cnki.ggps.2022533

OSID:



窦祥洲, 钱秀红, 潘维艳, 等. 小清河入海口河段水质评价及主要污染物分析[J]. 灌溉排水学报, 2023, 42(8): 114-120.  
DOU Xiangzhou, QIAN Xiuhong, PAN Weiyan, et al. Pollutants in the Estuary of Xiaoqing River: Analysis and Water Quality Assessment[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2023, 42(8): 114-120.

## 0 引言

【研究意义】随着小清河流域沿岸经济的快速发展, 工业、农业面源污染日益严重。工业废水、生活垃圾、农业化肥等污染物排入河道, 导致入海口河段水质呈V类状况, 水污染问题突出。同时, 入海口河段受潮水位顶托的作用, 水体中的污染物会随着潮汐往复运动, 对感潮河段水质造成影响, 进一步增加了水环境污染的复杂性。研究表明, 携带大量有机物和营养盐的小清河入海径流使莱州湾水环境受到了严重破坏<sup>[1]</sup>。入海河流作为海洋水环境污染最突出的陆地污染源受到广泛关注, 成为污染治理的重点对象。查明小清河入海口河段水环境质量及污染现状对社会经济的可持续发展和水资源开发利用意义重大。

【研究进展】目前, 常用的水质评价方法有单因子水质评价法<sup>[2]</sup>、综合污染指数法<sup>[3]</sup>、内梅罗指数评价法<sup>[4]</sup>、主成分分析法<sup>[5]</sup>和综合水质标识指数法<sup>[6]</sup>等。其中, 综合水质标识指数法既能定量分析水质, 又能对水质是否达标做出合理判断, 适用于劣V类水质

量评价, 应用较为广泛。马京久等<sup>[7]</sup>将综合水质标识指数法应用于汉江中下游河段的水质评价, 阐明了汉江中下游河段的水质变化规律, 但未能考虑各项水质指标的主观权重和信息熵。为此, 大量学者对权重进行了改进。以往研究分别采用层次分析法和熵权系数法的组合、变异系数法、主成分分析法和超标倍数法的组合对权重进行了改进<sup>[8-10]</sup>, 但这些改进方法缺少对主观权重、超标倍数权重以及原始数据熵值权重的综合考虑。

【切入点】综上所述, 对于水质评价方法尤其是权重确定方法仍需要进一步分析。目前, 对小清河入海口河段的水质分析较少, 入海口位于河、海交界地带, 受到强烈的海陆作用且水动力条件多变。入海口河段上游与桓台县工业区衔接, 下游入海口毗邻渤海, 沿岸地区工业类型多为大型石油化工、炼油厂及造纸厂, 农村人口众多且农业活动频繁, 这些将加剧入海口生态环境风险。因此, 研究入海口河段水质现状并进行水污染治理具有重要意义。【拟解决的关键问题】鉴于此, 本研究基于入海口河段2019—2021年的水质监测数据, 运用熵权系数法、超标倍数法以及二者的组合集成法对综合水质标识指数法的权重进行改进<sup>[11]</sup>, 应用于小清河入海口河段的水质评价, 同时结合主成分分析法查明主要污染物来源。对比分析各水质评价方法的适用性和合理性, 为入海口感潮河段的水污染治理和水环境保护提供理论依据。

收稿日期: 2022-09-26 修回日期: 2023-03-25 网络出版日期: 2023-05-15  
基金项目: 国家自然科学基金项目(42007153); 山东省自然科学基金项目(ZR2020ME253); 小清河防洪综合治理工程科学研究试验项目(XQHFLZL-KY202003); 济南大学科研计划项目(XKY1810)

作者简介: 窦祥洲(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事水资源及水污染研究。E-mail: dxz1589838742@163.com

通信作者: 徐征和(1968-), 男, 教授, 博士, 主要从事农田水利方向研究。E-mail: stu\_xuzh@ujn.edu.cn

©《灌溉排水学报》编辑部, 开放获取C BY-NC-ND 协议

# 1 材料与方法

## 1.1 研究区概况

小清河起源于济南市区的四大泉群，全长为 229 km，流域控制面积为 10 433 km<sup>2</sup>，流域地势南高北低，支流大部分由南岸汇入干流。选择小清河干流东营市广饶石村站至寿光市羊角沟站的入海口感潮河段为研究河段，该河段全长为 45 km，多为平原地区，地势平缓，河道比降约为 1/6 000~1/8 000，研究区位置见图 1。小清河流域属于暖温带大陆性季风气候，年内四季分明，年平均气温为 12~14 ℃，年平均降水量为 620 mm，主要集中在每年的汛期（6—9 月）。

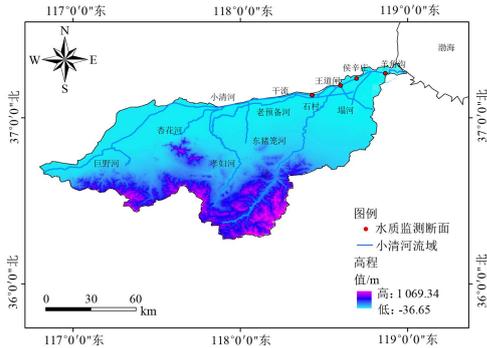


图 1 小清河位置及监测断面分布示意  
Fig.1 Distribution diagram of monitoring stations at Xiaoqing river estuary

小清河流域是连接省会城市群与半岛蓝色经济区、黄河三角洲高效生态经济区的纽带，对山东省社会经济发展具有至关重要的作用。随着流域内经济的快速发展和城市化进程的加速，小清河干支流接纳了来自工业、生活排污以及农业活动产生的大量污染物，严重影响流域水环境质量，制约了莱州湾地区社会经济的发展。尽管山东省政府加大了对小清河流域生态环境的综合治理力度，但水污染形势依然严峻。

## 1.2 样品采集及数据来源

在小清河干流选取石村、王道闸、侯辛庄和羊角沟 4 处布置水质监测断面，断面信息见表 1，监测时段为 2019—2021 年，监测频率为每月 1 次。因小清河流域综合治理工程的实施，2020 年王道闸站和羊角沟站的水质数据存在缺测。水质监测指标包括 TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、溶解氧(DO)、化学需氧量(COD)、总磷(TP)、氨氮(NH<sub>3</sub>-N)、亚硝酸盐(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)和氯离子(Cl<sup>-</sup>)。其中，TN 量采用 UV752N 紫外分光光度法测定，TP 量采用 722G 分光光度计测定，COD 量采用重铬酸盐-硫酸亚铁铵滴定法测定，NH<sub>3</sub>-N 量采用纳氏试剂比色法测定，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量采用 UV752N 紫外分光光度计测定，NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量采用 722G 分光光度计测定，Cl<sup>-</sup>量采用 50 mL 滴定管测定，DO 由便携式多参数水质检测仪测定。气象数据来源于国家气象科学数据中心，数字高程(DEM)和流域水系分布数据来源于山东省海河淮河

小清河流域水利管理服务中心。

表 1 监测断面信息

Table 1 Monitoring section information

监测断面	所处河段	地理位置	地理坐标
石村站	小清河干流下游	广饶县乐安街道	37.1364 N, 118.4348 E
王道闸站	小清河干流下游	广饶县大码头镇	37.1879 N, 118.5709 E
侯辛庄站	小清河干流下游	寿光市侯辛庄	37.2311 N, 118.7040 E
羊角沟站	小清河干流下游	寿光市羊口镇	37.2706 N, 118.8744 E

## 1.3 研究方法

### 1.3.1 单因子水质标识指数

单因子水质标识指数(P<sub>i</sub>)是综合水质标识指数的基础，由 1 位整数、小数点后 2 位有效数字组成，可表示为<sup>[12]</sup>：

$$P_i = X_1 \cdot X_2, \quad (1)$$

式中：X<sub>1</sub>表示第 i 项水质指标的水质类别；X<sub>2</sub>为监测指标数据在 X<sub>1</sub>类水质变化区间内所处的位置，取值越大表示在同一类水质指标中的污染程度越高。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>的具体计算方法详见文献[6]。

水质目标根据《山东省水功能区划》中水功能类别划分要求确定，小清河干流自东营市农高区至寿光市羊角沟站被划定为农业用水区，该区的水质标准要求为 IV 类。因此，本文以 IV 类水质作为水质目标进行评价<sup>[13]</sup>。水质目标的具体数值参考《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)确定，依据《地表水环境质量标准》选取 DO、COD、TN、TP 和 NH<sub>3</sub>-N 共 5 项水质指标用于水质评价。

### 1.3.2 权重系数

1) 熵权系数法<sup>[14]</sup>。熵权系数法考虑各污染物指标之间的内在联系对结果的影响，通过对水质数据进行标准化处理确定熵权值，计算式如下：

$$e_i = -\frac{1}{\ln m} \sum_{j=1}^m \left( \frac{1+Z_{ij}}{\sum_{j=1}^m (1+Z_{ij})} \ln \frac{1+Z_{ij}}{\sum_{j=1}^m (1+Z_{ij})} \right), \quad (2)$$

$$w'_i = \frac{1-e_i}{\sum_{i=1}^n (1-e_i)}, \quad (3)$$

式中：Z<sub>ij</sub>为第 i 个指标在第 j 个水样中的标准值；n 为水质指标评价总数；m 为水样总数；e<sub>i</sub>为第 i 个水质指标的熵权值；w'<sub>i</sub>为第 i 个水质指标的熵权系数法的权重。

2) 超标倍数法<sup>[15]</sup>。超标倍数法是根据污染物实测值与标准值之间的差距进行赋权，突出指标的重要性及其对评价结果的影响，计算式如下：

$$w''_i = \frac{\sum_{j=1}^m \frac{z_{ij}}{s_i}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{z_{ij}}{s_i}}, \quad (4)$$

式中：w''<sub>i</sub>为第 i 个水质指标的超标倍数法权重；S<sub>i</sub>为第 i 个水质指标的水质标准限值的平均值。

3) 组合集成法。组合集成法是对熵权系数法和

超标倍数法进行整合，各取优点并进行评价，计算式如下：

$$w_i = \frac{w_i w_i^n}{\sum w_i w_i^n}, \quad (5)$$

式中： $w_i$ 为第*i*个水质指标的综合权重。

### 1.3.3 改进权重的综合水质标识指数

通过熵权系数法、超标倍数法以及组合集成法对综合水质标识指数法的权重进行改进，以期得到更全面、可靠的评价结果。综合水质标识指数法既能反映综合水质类别，又可反映同一水质类别中综合水质污染程度，其计算式如式(6)、式(7)所示，综合水质类别的端点值和评价指标见表2<sup>[11]</sup>。

$$I_{wq} = \left(\frac{\sum P_i}{n}\right) X_3 X_4, \quad (6)$$

$$\frac{\sum P_i}{n} = \sum_{i=1}^n w_i P_i, \quad (7)$$

式中： $\left(\frac{\sum P_i}{n}\right)$ 为单因子水质标识指数的平均值，即

$X_1, X_2$ ； $n$ 为评价因子的个数； $X_3$ 为参与综合水质评价的单项指标中劣于水功能类别区划目标的个数； $X_4$ 为综合水质类别与水功能区划类别的比较结果。

表2 综合水质类别判定

$X_1, X_2$	综合水质类别
$1.0 \leq X_1, X_2 \leq 2.0$	I类
$2.0 \leq X_1, X_2 \leq 3.0$	II类
$3.0 \leq X_1, X_2 \leq 4.0$	III类
$4.0 \leq X_1, X_2 \leq 5.0$	IV类
$5.0 \leq X_1, X_2 \leq 6.0$	V类
$6.0 \leq X_1, X_2 \leq 7.0$	劣V类不黑臭
$X_1, X_2 > 7.0$	劣V类且黑臭

### 1.3.4 主成分分析法

主成分分析法(PCA)通过研究原始变量矩阵内部的结构关系，识别影响水质的主要指标，删除次要指标，从而确定造成水质污染的主要原因。在进行主成分分析之前，首先需参考KMO与Bartlett's检验确定是否适合进行主成分分析<sup>[16-17]</sup>，KMO检验是指对方差进行抽样适合性检验，对于因子分析，其值应在0.5以上；Bartlett's检验用于验证各变量是否独立<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因子水质标识指数计算

利用单因子水质标识指数法对入海口河段各监测断面进行水质评价，不同年份单因子水质标识指数平均值如表3所示。2019—2021年，各断面TN的单因子水质标识指数为9.15~10.79，平均值为9.72，属于劣V类水体；TP、NH<sub>3</sub>-N的单因子水质标识指数在2.23~3.80范围内，达到II或III类水质标准；DO、COD的评价结果在不同断面差异较大。其中，2021年王道闸断面的水质最优，达到I类水质标准，2019年侯辛庄断面的水质最差，属于V类水。对比各水质

指标在不同年份的单因子水质标识指数发现，2019—2021年各断面水质整体呈改善趋势。利用不同水质指标进行单因子评价时，评价结果差异较大，入海口河段各断面TN污染尤为严重，其余指标基本达到IV类水质标准。

表3 单因子水质标识指数法的评价结果

Table 3 Evaluation results of single factor water quality identification index method

年份	断面	DO	COD	TN	TP	NH <sub>3</sub> -N
2019	石村	1.89	3.15	10.24	3.80	3.27
	王道闸	2.10	3.85	9.15	3.22	2.78
	侯辛庄	5.07	5.05	10.06	2.87	2.88
	羊角沟	3.06	4.35	9.67	3.14	2.64
2020	石村	2.04	3.66	9.26	2.89	3.05
	侯辛庄	3.57	3.68	10.79	3.19	3.19
2021	石村	1.97	3.05	9.28	2.66	2.23
	王道闸	1.70	1.84	10.12	2.87	2.39
	侯辛庄	3.70	4.37	9.43	2.89	2.37
	羊角沟	2.38	1.93	9.22	2.98	2.61

### 2.2 不同赋权方法权重计算

结合小清河入海口河段的水质监测数据，采用不同赋权方法对权重进行计算，结果见表4。其中，熵权系数法的权重是基于污染物浓度的熵权值得出；超标倍数法的权重与各断面污染物浓度的实测值有关；组合集成法的权重则是结合前两者的权重得出，不同方法、不同年份和不同断面之间的权重结果有所不同。

表4 不同方法指标权重

Table 4 Index weights of different methods

年份	赋值方法	监测断面	权重					
			DO	COD	TN	TP	NH <sub>3</sub> -N	
2019	熵权系数法	石村	0.14	0.24	0.18	0.19	0.25	
		王道闸	0.31	0.17	0.19	0.22	0.11	
		侯辛庄	0.21	0.21	0.20	0.17	0.21	
		羊角沟	0.23	0.21	0.17	0.19	0.20	
	超标倍数法	石村	0.16	0.17	0.27	0.20	0.21	
		王道闸	0.12	0.15	0.28	0.21	0.23	
		侯辛庄	0.13	0.17	0.24	0.24	0.22	
		羊角沟	0.18	0.17	0.25	0.19	0.21	
	组合集成法	石村	0.11	0.20	0.24	0.19	0.26	
		王道闸	0.20	0.13	0.28	0.25	0.14	
		侯辛庄	0.14	0.18	0.25	0.20	0.24	
		羊角沟	0.21	0.18	0.22	0.18	0.21	
2020	熵权系数法	石村	0.29	0.13	0.18	0.16	0.25	
		侯辛庄	0.25	0.18	0.22	0.18	0.17	
	超标倍数法	石村	0.21	0.19	0.21	0.15	0.24	
		侯辛庄	0.19	0.19	0.25	0.22	0.15	
	组合集成法	石村	0.30	0.12	0.18	0.11	0.29	
		侯辛庄	0.23	0.17	0.28	0.20	0.13	
	2021	熵权系数法	石村	0.18	0.21	0.24	0.17	0.20
			王道闸	0.19	0.19	0.26	0.16	0.20
侯辛庄			0.21	0.18	0.21	0.22	0.20	
羊角沟			0.19	0.19	0.23	0.21	0.18	
超标倍数法		石村	0.23	0.16	0.26	0.27	0.16	
		王道闸	0.20	0.15	0.21	0.26	0.18	
		侯辛庄	0.13	0.18	0.29	0.21	0.19	
		羊角沟	0.18	0.17	0.23	0.23	0.18	
组合集成法	石村	0.17	0.15	0.27	0.19	0.22		
	王道闸	0.19	0.14	0.26	0.21	0.20		
	侯辛庄	0.12	0.14	0.27	0.20	0.26		
	羊角沟	0.16	0.16	0.25	0.23	0.20		

### 2.3 污染特征分析

各监测断面 KMO 值与 Bartlett's 检验结果见表 5。王道闸站 KMO 值为 0.465，略低于 0.50，其余断面 KMO 值均大于 0.50，且 Bartlett 检验的  $P < 0.05$ ，表明可采用主成分分析法对 4 个监测断面污染物浓度进行分析。

各监测断面 PC1 和 PC2 主成分荷载见图 2，各水质指标对主成分（PC1—PC3）的方差贡献以及累积方差贡献见表 6。各断面 PC1 和 PC2 累积解释了 70% 以上的方差，从解释方差最大的 PC1 指标来看，石村

断面 TN、DO、COD 贡献较大，王道闸和羊角沟断面 TN、DO 贡献较大，侯辛庄断面 TN、DO、TP 贡献较大。各断面 PC1 的主要污染指标为 TN，与单因子水质标识指数的评价结果一致。

表 5 各断面 KMO 与 Bartlett's 检验结果

Table 5 KMO and Bartlett's tests values for each section

断面	KMO 值	Bartlett $X^2$	Bartlett $P$
石村	0.541	22.237	0.000
王道闸	0.465	32.801	0.000
侯辛庄	0.732	18.157	0.000
羊角沟	0.525	32.322	0.000

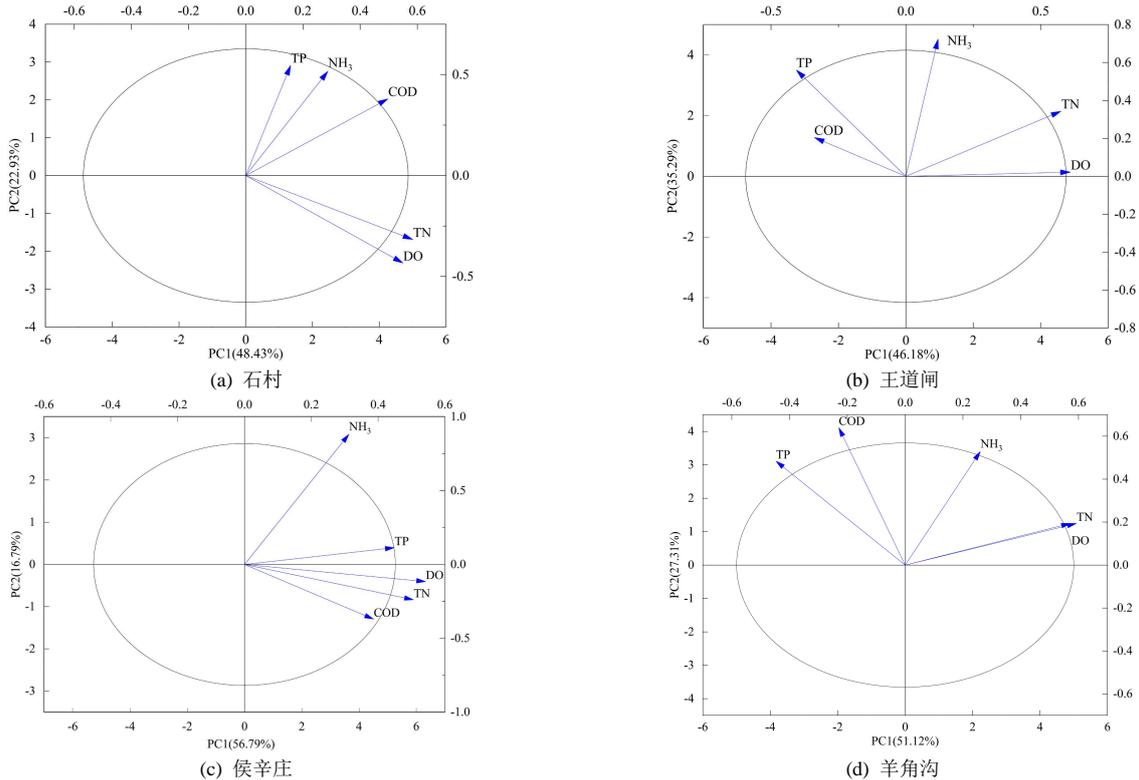


图 2 各断面水质指标主成分荷载

Fig.2 Principal component loadings for water quality indicators at each section

表 6 各水质断面方差及累积方差

Table 6 Variance and cumulative variance of each section

水质断面	指标	PC1	PC2	PC3
石村	方差	2.42	1.15	0.98
	累积方差/%	48.43	71.35	90.94
王道闸	方差	2.31	1.76	0.81
	累积方差/%	46.18	81.47	97.61
侯辛庄	方差	2.84	0.84	0.66
	累积方差/%	56.79	73.58	86.73
羊角沟	方差	2.56	1.37	0.76
	累积方差/%	51.12	78.43	93.73

### 3 讨论

不同赋权方法的综合水质标识指数评价结果见表 7。2019 年各监测断面不同赋权法综合水质标识指数的评价结果值在 4.310~5.311 范围内。其中，侯辛庄断面均为 V 类水质；2020—2021 年各监测断面不同赋权法综合水质标识指数的评价结果值在 3.810~5.211

范围内，相比 2019 年略有下降，表明水质有所改善。综合比较各监测断面发现，侯辛庄的综合水质标识评价指数最高，水体污染程度尤为严重。

表 7 综合水质标识指数评价结果

Table 7 Evaluation results of comprehensive water quality identification index method

年份	水质断面	传统方法	熵权系数法	超标倍数法	组合集成法
2019	石村	4.510	4.410	5.111	4.910
	王道闸	4.710	4.510	5.211	5.111
	侯辛庄	5.111	5.211	5.311	5.111
	羊角沟	4.510	4.310	4.810	4.510
2020	石村	4.210	3.910	4.310	4.010
	侯辛庄	4.910	5.111	5.011	5.211
2021	石村	3.810	4.110	4.510	4.310
	王道闸	3.810	4.310	4.610	4.510
	侯辛庄	4.610	5.111	4.410	4.910
	羊角沟	3.810	4.010	4.510	4.310

对比不同赋权方法的评价结果可知，超标倍数法

的评价结果数值整体上最大,组合集成法、熵权系数法的评价结果值次之。超标倍数法突出超标污染物对水质等级的贡献,而往往超标污染物(TN)权重占比大,超标污染物的单因子水质标识评价指数较高(表3中的TN),易导致最终评价结果偏大(表7)。传统方法将各指标的单因子水质标识指数评价结果进行了均衡化处理,但均衡化处理权重的赋权方法并未考虑入海口各断面TN浓度超标严重及其余指标均符合IV类水质标准的客观情况,从而使得传统方法得到的水质评价结果较为乐观。熵权系数法在进行各水质指标浓度信息熵求解的过程中可以降低异常值对于水质等级的影响,但过度考虑指标之间相关性,导致DO、NH<sub>3</sub>-N等水质指标的权重赋值不合理,与实际情况不符<sup>[19]</sup>。组合集成法综合考虑了超标污染物指标的贡献与极值对评价结果的影响,同时客观反映了各项水质指标赋权的重要性。组合集成法的评价结果整体上介于超标倍数法和熵权系数法的评价结果值之间(表7),这与林涛等<sup>[11]</sup>采用改进综合水质标识指数法在珠江口水系水质评价中的结果一致。同时,组合集成法得到的年际间水质等级的变化趋势符合小清河入海口河段水质变化的实际情况。因此,将该方法应用于小清河入海口河段的水质评价准确且合理。

TN是影响入海口河段水质等级的主要因素,TN由有机氮和无机氮组成,无机氮主要包括NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>和NH<sub>3</sub>-N。以监测序列较长的石村和侯辛庄断面为例,分析各形态氮素的百分比情况。石村和侯辛庄断面2019—2021年各形态氮素浓度的平均百分比情况如表8所示,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的百分比最高,2个断面NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度百分比的年平均值分别为68.22%和66.30%,有机氮次之,NH<sub>3</sub>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>百分比比较低,可见NO<sub>3</sub><sup>-</sup>是石村和侯辛庄断面地表水中氮素的主要存在形式。

Cl<sup>-</sup>在生物、物理和化学意义上具有惰性,不会受到物理、化学和微生物过程的影响,只有在与其他水源混合时才会发生改变<sup>[20]</sup>。因此, $n(\text{NO}_3^-)$ 、 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 和 $n(\text{Cl}^-)$ 之间的关系被广泛用于判断流域

中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要来源或混合过程<sup>[21-22]</sup>。以往研究指出, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 高, $n(\text{Cl}^-)$ 低,表明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来源于农业面源污染; $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 低, $n(\text{Cl}^-)$ 高,则表明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来源于生活污水及粪肥; $n(\text{NO}_3^-)$ 和 $n(\text{Cl}^-)$ 较低,表明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要来源于土壤氮素<sup>[23]</sup>。

表8 石村和侯辛庄断面NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>-N及有机氮浓度百分比

Table 8 Percentage of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> -N and organic nitrogen concentrations at Shicun and Houxinzhuang					
年份	水质断面	NH <sub>3</sub> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	有机氮
		百分比/%	百分比/%	百分比/%	百分比/%
2019	石村	6.49	70.52	4.25	18.75
	侯辛庄	6.98	68.23	4.38	20.41
2020	石村	5.20	65.81	3.95	25.04
	侯辛庄	4.87	70.23	4.94	19.96
2021	石村	5.45	63.92	3.44	27.19
	侯辛庄	5.91	64.76	2.46	26.87

石村和侯辛庄断面 $n(\text{NO}_3^-)$ 、 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 与 $n(\text{Cl}^-)$ 之间的关系如图3所示。不同时期入海口河段地表水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的污染来源存在差异。在汛期,石村地表水样点主要分布在 $n(\text{Cl}^-)$ 、 $n(\text{NO}_3^-)$ 低, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 高的区域,表明汛期石村地表水样点NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要来源为农业面源污染;侯辛庄地表水样点主要分布在 $n(\text{Cl}^-)$ 高, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 低的区域,可见汛期侯辛庄地表水样点NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要来源为生活污水排放与粪肥排放。与汛期相比,非汛期石村地表水样点 $n(\text{Cl}^-)$ 数值较高,且分布在 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 较高的区域,说明非汛期石村地表水样点中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>来源的点源污染百分比增加;非汛期侯辛庄地表水样点 $n(\text{Cl}^-)$ 数值也较高,且分布在 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 较低的区域,说明非汛期侯辛庄地表水样点NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要来源仍为生活污水和粪肥排放。综上,石村地表水样点汛期与非汛期的 $n(\text{Cl}^-)$ 相近,而非汛期 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 略高于汛期,表明石村地表水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>受到农业面源以及生活污水等点源的混合影响;侯辛庄汛期与非汛期地表水样点 $n(\text{Cl}^-)$ 均较高, $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 均较低,表明侯辛庄地表水NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要受生活污水及粪肥的影响。

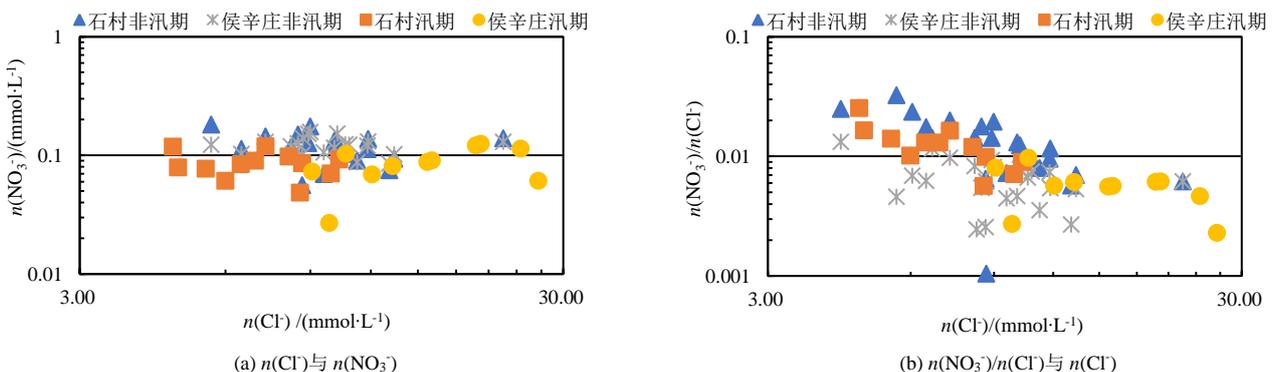


图3 石村和侯辛庄断面 $n(\text{NO}_3^-)$ 、 $n(\text{Cl}^-)$ 和 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 的关系

Fig.3 Relationship between  $n(\text{NO}_3^-)$ ,  $n(\text{Cl}^-)$  and  $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$  at Shicun and Houxinzhuang

气候、水文等自然因素的变化通过影响流域内的水文循环以及生物化学过程对水质产生间接影响<sup>[24]</sup>。选取广饶县、寿光市的降水量、气温、日照时间 3 个指标与相应时段内各污染物指标浓度进行相关分析，探讨自然因素与入海口各水质指标浓度的相关程度，结果见表 9。气温的变化会影响水体中的微生物活性，进而影响生物反应速率。气温与 DO、TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>呈负相关，与其他指标相关性不明显。DO 浓度随气温的升高而减小主要包括以下 2 个方面的原因：一是随着气温的升高，水中溶解的 DO 量减少；二是水中微生物、浮游生物的呼吸作用增强，导致 DO 浓度下降。

随着气温的升高，参与矿化与反硝化作用的微生物活性增强，从而导致地表水中 TN 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度降低。降水量与各指标浓度之间没有明显的相关性。这与降水—径流过程对河道水质产生的综合作用有关。一方面，降水可以稀释河道污染物浓度；另一方面，降水—径流过程能够携带更多的污染物进入河道。研究表明，日照时间主要通过影响水体中藻类等水生植物的光合作用来影响水质指标的浓度变化<sup>[25]</sup>。日照时间与不同水质指标之间的相关程度差异较大，与 DO、TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度呈较好的负相关，与 NH<sub>3</sub>-N 等指标浓度没有明显相关性。

表 9 水质指标与自然因素之间的相关性

Table 9 Correlation results between water quality indicators and natural factors

自然因素	评价指标	DO	COD	TN	TP	NH <sub>3</sub> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
气温	皮尔逊相关系数	-.847**	-0.313	-.886**	-0.103	-0.124	-.870**	0.251
	<i>P</i>	0.001	0.322	0.001	0.75	0.702	0.001	0.431
降水量	皮尔逊相关系数	-0.254	-0.229	-0.342	-0.098	0.142	-.442	0.232
	<i>P</i>	0.426	0.473	0.277	0.761	0.661	0.150	0.469
日照时间	皮尔逊相关系数	-.632*	0.209	-.631*	0.332	-0.034	-0.681*	0.476
	<i>P</i>	0.027	0.514	0.028	0.291	0.916	0.015	0.118

注 \*\*在 0.01 级别（双尾），相关性显著；\*在 0.05 水平上（双尾）相关性显著。

## 4 结论

1) 小清河入海口河段水体超标污染物为 TN，同时 TN 也是影响水质等级的主要因子；NO<sub>3</sub><sup>-</sup>是入海口河段中氮素的主要存在形态。

2) 2019—2021 年，入海口河段水质呈改善趋势，2021 年各断面水质等级均达到 IV 类，符合农业用水区的水质标准。

3) 组合集成法改进的综合水质标识指数法更适用于小清河入海口河段的水质评价。

（作者声明本文无实际或潜在的利益冲突）

### 参考文献：

[1] 刘瑜婷, 韩美, 潘彬, 等. 小清河下游水质评价及污染物入海通量研究[J]. 水文, 2020, 40(3): 88-96.  
LIU Yuting, HAN Mei, PAN Bin, et al. Water quality assessment and pollutant fluxes into the sea in the lower reaches of Xiaoqing River[J]. Journal of China Hydrology, 2020, 40(3): 88-96.

[2] 王磊, 汪文东, 刘懂, 等. 象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3 194-3 203.  
WANG Lei, WANG Wendong, LIU Dong, et al. Risk assessment and source analysis of heavy metals in the river of a typical bay watershed[J]. Environmental Science, 2020, 41(7): 3 194-3 203.

[3] FADEL Ali, KANJ Malak, SLIM Kamal. Water Quality Index variations in a Mediterranean reservoir: A multivariate statistical analysis relating it to different variables over 8 years[J]. Environmental Earth Sciences, 2021, 80(2): 65.

[4] 王紫媛, 刘星月, 王伟超, 等. 典型滇池湿地公园的水质评价与污染源分析[J]. 灌溉排水学报, 2022, 41(S1): 90-96.  
WANG Ziyuan, LIU Xingyue, WANG Weichao, et al. Water quality evaluation and pollution source analysis of typical lake wetland parks around Dianchi Lake[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2022,

41(S1): 90-96.

[5] ZEINALZADEH Kamran, REZAEI Elnaz. Determining spatial and temporal changes of surface water quality using principal component analysis[J]. Journal of Hydrology: Regional Studies, 2017, 13: 1-10.

[6] 尹海龙, 徐祖信. 河流综合水质评价方法比较研究[J]. 长江流域资源与环境, 2008, 17(5): 729-733.  
YIN Hailong, XU Zuxin. Comparative study on typical river comprehensive water quality assessment methods[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2008, 17(5): 729-733.

[7] 马京久, 喻婷, 陈燕飞, 等. 基于综合水质标识指数法的汉江中下游水质评价[J]. 人民珠江, 2020, 41(9): 63-69.  
MA Jingjiu, YU Ting, CHEN Yanfei, et al. Water quality evaluation of the middle and lower reaches of Hanjiang River based on comprehensive water quality identification index[J]. Pearl River, 2020, 41(9): 63-69.

[8] 林洪娟, 马兴涛, 孙文娟, 等. 基于改进的水质标识指数法的碧流河水库水质评价[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2021, 52(6): 990-995.  
LIN Hongjuan, MA Xingtao, SUN Wenjuan, et al. Water quality assessment on Biliuhe Reservoir based on the improved water quality identification index method[J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition), 2021, 52(6): 990-995.

[9] 程卫国, 李亚斌, 苏燕, 等. 不同赋权方法的综合水质标识指数法对比分析[J]. 灌溉排水学报, 2019, 38(11): 93-99.  
CHENG Weiguo, LI Yabin, SU Yan, et al. Comparative analysis of comprehensive water quality identification index method based on different weighting method[J]. Journal of Irrigation and Drainage, 2019, 38(11): 93-99.

[10] 孙艺珂, 王琳, 祁峰. 基于改进综合水质标识指数法的山东省水库水质特征分析[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2019, 55(6): 726-732.  
SUN Yike, WANG Lin, QI Feng. Analysis of water quality evolution of the reservoirs in Shandong Province based on improved water quality identification index[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 2019, 55(6): 726-732.

[11] 林海, 尹静, 张博, 等. 改进综合水质标识指数法在珠江口水系水质评价中的应用[J]. 水资源保护, 2022, 38(4): 166-173, 194.

- LIN Tao, YIN Jing, ZHANG Bo, et al. Application of improved comprehensive water quality identification index method in water quality evaluation of the Pearl River Estuary[J]. *Water Resources Protection*, 2022, 38(4): 166-173, 194.
- [12] LIU Chao, HE Hui, TAN Xiaohui, et al. Establishment and application of water quality assessment model for Jiaozhou Bay Basin[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1 793(518-523): 1 165-1 170.
- [13] 刘文杰. 小清河流域水环境保护政策回顾性评价[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- LIU Wenjie. Retrospective evaluation of water environmental protection policy in Xiaoqing River Basin[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [14] OGWANG T, CHO D I. Olympic rankings based on objective weighting schemes[J]. *Journal of Applied Statistics*, 2021, 48(3): 573-582.
- [15] 柴乃杰, 陶李培, 李翔. 基于改进集对分析的混凝土再生粗骨料质量评价方法[J]. *长江科学院院报*, 2020, 37(10): 149-155.
- CHAI Naijie, TAO Lipai, LI Xiang. A method of assessing recycled coarse aggregate for concrete based on improved set pair analysis[J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2020, 37(10): 149-155.
- [16] YURTSEVEN I, RANDHIR T O. Multivariate assessment of spatial and temporal variations in irrigation water quality in Lake Uluabat watershed of Turkey[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(12): 793.
- [17] BUDAEV S V. Using principal components and factor analysis in animal behaviour research: Caveats and guidelines[J]. *Ethology*, 2010, 116(5): 472-480.
- [18] 刘彦龙, 郑易安. 黄河干流水质评价与时空变化分析[J]. *环境科学*, 2022, 43(3): 1 332-1 345.
- LIU Yanlong, ZHENG Yian. Water quality assessment and spatial-temporal variation analysis in Yellow River Basin[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(3): 1 332-1 345.
- [19] 王琼, 卢聪, 李法云, 等. 基于主成分分析和熵权法的河流生境质量评价方法: 以清河为例[J]. *生态科学*, 2017, 36(4): 185-193.
- WANG Qiong, LU Cong, LI Fayun, et al. River habitat quality assessment based on principal component analysis and entropy weight in Qinghe River[J]. *Ecological Science*, 2017, 36(4): 185-193.
- [20] LI Siliang, LIU Congqiang, LI Jie, et al. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1 573-1 578.
- [21] JIN Zanfang, ZHENG Qi, ZHU Chenyang, et al. Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 93: 10-19.
- [22] YUE Fujun, LI Siliang, LIU Congqiang, et al. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, Northeast China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 36: 1-9.
- [23] 郭文静, 张东, 蒋浩, 等. 氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程[J]. *环境科学*, 2023, 44(6): 3 206-3 216.
- GUO Wenjing, ZHANG Dong, JIANG Hao, et al. Tracking riverine nitrate sources and transformations in the Yiluo River Basin by nitrogen and oxygen isotopes[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(6): 3 206-3 216.
- [24] 范新风, 韩美, 王磊, 等. 小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1 619-1 628.
- FAN Xinfeng, HAN Mei, WANG Lei, et al. Analysis of water quality change and its driving factors of the Xiaoqing River Estuary in recent ten years[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4): 1 619-1 628.
- [25] 吕睿喆. 河套地区地表水质对气候变化的响应分析[D]. 上海: 东华大学, 2016.
- LYU Ruizhe. Analysis of surface water quality in response to climate change in Hetao Area[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.

## Pollutants in the Estuary of Xiaoqing River: Analysis and Water Quality Assessment

DOU Xiangzhou<sup>1</sup>, QIAN Xiuhong<sup>2</sup>, PAN Weiyan<sup>1</sup>, XU Hua<sup>2</sup>, QU Qunying<sup>2</sup>, XU Zhenghe<sup>1\*</sup>

(1. University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Haihe River, Huaihe River and Xiaoqing River Basin Water Conservancy Management and Service Center of Shandong Province, Jinan 250014, China)

**Abstract:** **【Objective】** The Xiaoqing River is located in Shandong province. In this paper, we analyze the contaminants in its estuary and assess its water quality. **【Method】** We selected the section from Shicun to Yangjiaogou for analysis. Water quality was evaluated based on data measured from 2019 to 2021 from four water sampling locations in the section. The main pollutants in the locations were analyzed using the principal component analysis method; we also analyzed the origin of these pollutants. **【Result】** Water quality in sampling locations in the section had improved from 2019 to 2021, with the water quality level changing to Class IV in 2021. The pollutants that exceeded the standard at these locations are total nitrogen (TN), of which nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) is the main pollutant.  $\text{NO}_3^-$  at Shicun was affected by both non-point pollution and domestic sewage, while the origin of  $\text{NO}_3^-$  at Houxin Zhuang was sewage and manure. Meteorological factors such as temperature and rainfall had indirect affect in water quality in the estuary. **【Conclusion】** The comprehensive water quality identification index combined with the combinatorial integration method is accurate for assessing water quality. The main pollutants in the estuary of Xiaoqing River are total nitrogen, especially nitrate.

**Key words:** water quality evaluation; improved comprehensive water quality identification index method; major pollutants; the Xiaoqing River Estuary

责任编辑: 韩洋