

黄河重点河段水环境有毒有机物污染现状浅析

刘昕宇¹ ,冯玉君² ,刘玲花³ ,闫桂云¹ ,樊引琴¹

(1.黄河流域水环境监测中心 河南 郑州 450004 ;
2.河南省化工研究所 河南 郑州 450052 ;
3.中国水利水电科学研究院 北京 100044)

摘要 :以黄河水污染重点研究河段和来水相关区的中游干流、支流较大区间为调查对象 ,开展了有毒有机物的专项筛选和重点识别工作。对 13 个地表水断面、11 个底质测点样品进行了 GC-MS 联机分析。结果表明 ,研究河段不但有毒有机物的种类繁多 ,包括了酞酸酯类、酚类、氯苯类、多环芳烃类等多种类型的有毒有机物 ,而且有毒有机污染状况较严重 ,酞酸酯类是调查中峰值最高的一类有毒有机物。同时对特征有毒有机物提出了控制对策建议。

关键词 :黄河重点河段 ;有毒有机物 ;水环境

中图分类号 :X824 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2004)02-0037-02

随着环境科学的不断发展 ,在对水体中污染物进行广泛调查和长期监测的基础上 ,各国逐渐把研究重心转向对重要水体中有毒有机物在区域范围或流域范围内的迁移转化过程的描述及机制研究 ,并与水质管理目标相联系 ,将研究成果用于实际水质管理活动^[1]。

黄河是我国西北和华北地区的重要水资源。随着流域内经济的快速发展和工业化程度的提高 ,不但排入黄河水系的废污水量急剧增加 ,而且排放污染物的种类和数量也显著增加。对黄河干流的实测、调查统计显示 ,每年排入黄河的各类废污水量为 9.23 亿 m³ ,主要污染指标(指 COD_{Cr} ,BOD₅ ,NH₃-N ,挥发酚、石油类等 14 种)入河量约为 42.4 万 t/a ,其中以有机物污染为主 ,造成了黄河水质不断恶化 ,水体功能降低与丧失。本文在对黄河流域自然概况及污染源调查分析的基础上 ,采用 SPE 前处理技术以及 GC-MS 联用技术确定以多环芳烃类、氯苯类和酞酸酯类为典型特征的黄河重点河段有毒有机物 ,为典型特征污染物在不同水文水力条件下的迁移转化特性的研究提供了依据。

1 实验部分

1.1 分析条件

HP-1 30 m×0.53 mm×0.5 μm。程序升温 50℃保持 5 min ,以 10℃/min 升温至 270℃ ,停留 30 min。离子源 E(70 eV) ,色质传输线温度 280℃。质量扫描范围 35~500 amu ,全扫描方式。进样量 1 μL。

1.2 取样地点及样品处理

根据黄河有毒有机物污染的特点 ,近期在黄河

干流三门峡河段(龙门—三门峡大坝)和三门峡大坝—花园口河段的黄河干、支流上 ,进行了有毒有机物探查。水样采集断面干流河段共设置 4 个 ,包括潼关、小浪底坝下、邙山提灌站、花园口 ;支流及排污口包括渭河、石河道、汜水河、新蟒河、老蟒河、沁河、汾河、涑水河等。

底质采集断面干流包括花园口、潼关 ;支流及排污口包括石河道、汜水河、新蟒河、老蟒河、沁河、渭河、汾河、涑水河等。

将存于棕色玻璃瓶中的 1L 水样 ,经 C₁₈ 萃取小柱萃取 ,将底质样品经索氏提取器提取。分别将提取液浓缩后 ,进行 GC/MS 的定性和定量分析 ,取样地点见图 1。



图 1 黄河重点河段有毒有机物取样点分布

2 结果与讨论

2.1 黄河重点河段干流

从黄河重点河段环境因素的调查研究及污染物排放情况的调查发现,黄河干流中游河段有毒有机物以烃类、取代苯类、酚类、多环芳烃类和酞酸酯类为主。

2.2 黄河重点河段支流

黄河水系的各主要支流有毒有机物与干流相近,结果见表 1。其中,汾河发源于山西省宁武县管涔山的雷鸣寺泉,流经宁武、静乐等 20 个县市,于河津县汇入黄河,全长 710 km,流域面积 39 471 km²,河道比降 0.194%,多年平均径流量为 14.4 亿 m³,多年平均含沙量为 23.8 kg/m³,主要有毒有机物为取代苯类、酚类和醇醚类等。

表 1 黄河重点河段水体中有毒有机物
在各断面分布数量统计

监测断面	烃类	酞酸酯类	酚类	醇醚类	有机酸及酯类	卤代烃类	取代苯类	多环芳烃类	杂环化合物	醛酮类	胺类
烙 炼	6	4	1		1	1	3				6
石河道	4	2	2	2	1	3	3		1		4
汜水河	3	3				3	2				3
石灰务	8	4		1	1	4	4		2	2	8
邙山提灌站	15	4		1	2	1	3	1	1		15
新蟒河	6		2	1	2	1	2		1		6
大虹桥	1	1	6		5		4		4		1
老蟒河	2		6	2	4	2		1	1	2	2
花园口	9	2			3		4				9
渭 河	2	2	6	3	5	2	2	1	2	2	2
黄河潼关	11	3	1	1	3		2	1	1		11

渭河发源于陕西省渭源县西南海拔 3 495 m 的鸟鼠山北侧,源头高程 1 383 m,全长 818 km,流域面积 134 766 km²,全河多年平均实测径流量 57.08 亿 m³,多年平均实测含沙量达到 47.5 kg/m³。流域内有天水、宝鸡、咸阳、西安、渭南等工业城市,关中平原也是我国重要的农业生产基地。所以,渭河的主要有毒有机物包括取代苯类、胺类、酯类、酚类、多环芳烃类和醇醚类等多种。

洛河源于秦岭华山南麓,流经陕西省洛南县,河南省卢氏、洛宁、宜阳县,经洛阳市于偃师县与伊河汇合,经巩义市注入黄河,全长 446.9 km。其支流伊河源于秦岭东支熊耳山区,在偃师县境内汇入洛河,经巩义市注入黄河,全长 264.8 km。伊洛河的主要有毒有机物为取代苯类、酚类、胺类、多环芳烃类和酞酸酯类等。

沁河发源于山西省沁源县,流经山西的安泽、沁水、阳城,河南的济源、沁阳、博爱、温县,于武陟县的姚旗营入黄河,全长 485.1 km,取样点位于河南省武

陟县境内的大虹桥乡,其有毒有机物主要为酞酸酯类、有机酸及酯类、多环芳烃类和酚类等。

涑水河发源于山西省绛县横岭关陈村峪,向西南流经闻喜、夏县、运城等 5 县至永济市入伍姓湖,于弘道园村附近汇入黄河,全长 195 km,流域面积 5 545 km²。由于涑水河主要流经平原区,流量极小且时常断流,实为季节性河流。取样点位于山西省永济市的蒲州乡,涑水河有毒有机物主要表现为酞酸酯类、酚类等。

石河道位于河南省巩义市境内的孝义镇,而汜水河位于河南省荥阳市,发源于庙子乡的浮戏山,全长 45 km。两支流流量较小,均为季节性河流。两支流水体中有毒有机物主要为酞酸酯类、多环芳烃类、酚类、取代苯类和醇醚类等。

蟒河发源于山西省阳城县东山乡花野岭,流经河南省焦作市境内的济源市、沁阳市、孟县、温县和武陟县,从孟县白墙水库以下分为新蟒河、老蟒河和蟒改河,均经温县注入黄河。由于该地区工业类型绝大多数为造纸、冶金和化工类,造成蟒河水体中有毒有机物主要为酚类、多环芳烃类、取代苯类和胺类等。

2.3 黄河重点河段底质中有毒有机物分析

对黄河重点河段底质的研究^[2]和监测分析^[3]表明,流域内酞酸酯类、取代苯类和多环芳烃类污染物检出率较高。有毒有机物在水体和沉降物中的浓度差异较大,主要分布在沉降物中,其在沉降物中的浓度是水体中浓度的 10²~10⁴ 倍。支流由于长期受到排放源的直接污染,其河道沉降物中的浓度检出值远大于干流沉降物中的浓度。黄河重点研究河段干流中的主要有毒有机物有 60 余种,底质中的有毒有机物主要以取代苯类、酞酸酯、多环芳烃类为主,其中花园口断面检出取代苯类 13 种、酚类 9 种、醇醚类 8 种,见表 2。

表 2 黄河重点河段底泥中有毒有机物
在各断面分布数量统计

监测断面	烃类	酞酸酯类	酚类	醇醚类	有机酸及酯类	卤代烃类	取代苯类	多环芳烃类	杂环化合物	醛酮类	胺类
石河道	2	2				1	4	8		2	2
汜水河	10	2	1		2						
石灰务	2	3	1		1		1	3	1		1
新蟒河		3	1						2		
大虹桥	2	1	1	1	2			1	1	1	
老蟒河	3	3	9	1	1		3	2	2	2	
花园口		2	9	1	8	1	13			2	1
渭 河	1	3			1	3		2			1
黄河潼关	1	3				3	1		3	1	3
汾 河	1	3	2				3	12	3	3	1
涑水河		3	5					3	1	2	1

(下转第 56 页)

促进节约用水。坚持“ 排污者付费原则 ”,在全流域内对污染者征收排污费,通过让流域内排放污染物的企业为其造成的社会损失承担部分代价,达到减少污染的目的。

3.2.3 建立健全水资源法律体系

应结合太湖流域的实际,重点加强水资源的配置、节约、保护,加强水利建设与管理。积极重视立法,强化流域水管理职能,依据国家的有关法规,制定“ 江河流域管理办法 ”、“ 太湖流域水管理条例 ”等,把流域水资源开发利用中规划、实施和管理的职责、权利和义务用法规的形式明确下来,以促进流域水资源的合理利用。

在加强立法的同时,要进一步完善行政执法体系建设,进一步提高水政监察人员的业务素质和整体执法能力,健全执法目标管理制度,增强执法力度,完善执法监督机制,使水行政管理工作规范化、法律化,为依法行政、依法治水提供法律保障。

3.2.4 调整产业结构

调整产业结构是保护与合理配置水资源、实现经济增长方式转变的必要手段。太湖流域经济结构正在进行调整,污染严重的传统行业——纸浆工业(产生黑液)正在逐步减少,而农业结构也正在发生变化,如浙江省正在扩大经济作物的种植面积,经济

作物用水量少,但用水要求高,相对产生的面污染也会减少,这些都为太湖流域进一步减少污染、控制太湖富营养化提供了有利的条件。

但是,目前太湖流域产业结构总体上仍处于“ 二、三、一 ”次序的发展时期,虽然各地区三个产业比例不同,但都是第二产业比例最大,第三产业次之,第一产业最小。总体上,第一、第二产业的用水、耗水、排污远大于第三产业。现在发达国家第三产业的比重达到了 70% ~ 80%。因此,太湖流域需进一步加大产业结构调整的力度,大力发展第三产业,加快产业结构向“ 三、二、一 ”次序的转变,大力发展少用水、低耗水、少排污的产业。

参考文献：

[1] 伍新木,李雪松.流域开发的外部性及其内部化[J].长江流域资源与环境,200X(1):24 ~ 25.
[2] 叶寿仁,黄卫良.太湖流域节水工作研究[J].中国水利,200X(8):76.
[3] 敬正书.关于水资源可持续利用战略的思考[J].中国水利,200X(1):10 ~ 11.
[4] 朱威.太湖富营养化治理存在的问题及对策[J].中国水利,200X(8):64.

(收稿日期 2002-08-14 编辑 徐 娟)

(上接第 38 页)

在黄河重点河段各主要支流底质有毒有机物中,石河道以取代苯类、酞酸酯、多环芳烃类等为主;汜水河以酞酸酯类、有机酸及酯类等为主;蟒河、沁河以酚类、取代苯类、多环芳烃类、酞酸酯类等为主;渭河为卤代烃类、酞酸酯类;汾河主要为杂环类、酚类、多环芳烃类和酞酸酯类等;涑水河主要为酚类、多环芳烃类和酞酸酯类等。

3 特征污染物的控制对策建议

初步判别酞酸酯类化合物主要源于区域生活垃圾面源污染,而取代苯类污染物,以氯苯类化合物为例,则主要由伊洛河右岸的某集团外排入石河道,其中氯苯类化合物具有较强的致癌性,而酞酸酯类化合物具有内分泌干扰效能^[4],在饮用水中的痕量水平情况下,也会对人群健康构成威胁,必须采取切实有效的控制对策。

a. 对于氯苯类、多环芳烃类、酚类等工业废水点源污染:①需从管理上着手,严格按照规定将废水送污水处理厂,通过监督检查,确保污水处理设施正常运行。②采用“ 环境友好 ”的水处理技术,如膜技术、绿色氧化技术、绿色絮凝技术、绿色中和技术及超声水

处理技术等新手段,不但可以提高在环境保护方面的投资效益,而且有益于点源污染的工业废水达标排放。③各排污企业应积极开展在清洁工艺和绿色化学方面的技术改造,依靠清洁生产工艺,为有机化工合成工业及有机原料工业的可持续发展提供可行的清洁生产设计途径。

b. 酞酸酯类污染物主要源于区域生活垃圾的面源污染,需要大力宣传并认真贯彻实施水污染防治法规和排污许可证制度,做到依法治水、依法管水,同时采用新技术和新工艺,加快城市污水处理厂在技术进步方面的建设,改进城市废污水的集中处理率,最大限度地降低有毒有机物的排放。

参考文献：

[1] 徐晓白,戴树桂.典型化学污染物在环境中的变化及生态效应[M].北京:科学出版社,1998.
[2] 赵沛伦,申献辰,夏军,等.泥沙对黄河水质影响及重点河段水污染控制[M].郑州:黄河水利出版社,1998.
[3] 高宏,暴维英,张曙光,等.多沙河流污染化学与生态毒理研究[M].郑州:黄河水利出版社,2001.
[4] 王宏,叶常明.邻苯二甲酸二丁酯在天然水中的生物降解及其颗粒物界面效应[J].环境科学学报,1995,15(4):393 ~ 397.
(收稿日期 2002-08-31 编辑 胡新宇)