

伊通河长春段地表水中铅、铬、镉形态变化规律

马百文 李绪谦 盛骅寅 赵晓波 孔彦龙 杨文达

(吉林大学环境与资源学院 ,吉林 长春 130026)

摘要 对 2003 ~ 2006 年伊通河长春段 6 个地表水监测断面中重金属铅、铬、镉形态变化规律进行了研究。结果表明 地表水中铅和铬的年平均浓度呈递增态势 ,镉的浓度随流程的增加而增加 ,年平均浓度也呈递增趋势。此外 ,研究区域内铅主要以 $PbCO_3$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 和 Pb^{2+} 等 3 种形态存在 ,铬以 CrO_4^{2-} 的形态存在 ,镉的存在形态以 Cd^{2+} 为主 ,其中 2006 年铬超标约 1.4 倍 ,对水体的危害最大 ,镉有接近超标呈逐年升高的趋势。

关键词 伊通河长春段 地表水 水污染 铅、铬、镉 变化规律

中图分类号 :X131.2 文献标识码 :A 文章编号 :1004-693X(2008)05-0012-04

Variation of Pb , Cr and Cd in the Changchun reach of the Yitong River

MA Bai-wen , LI Xu-qian , SHENG Hua-yin , ZHAO Xiao-bo , KONG Yan-long , YANG Wen-da

(College of Environment and Resources , Jilin University , Changchun 130026 , China)

Abstract The variation of Pb , Cr , and Cd in the Changchun reach of the Yitong River is analyzed using the data from six monitoring cross sections from 2003 to 2006. The results show that the mean annual concentration of Pb , Cr and Cd increased year by year and the mean annual concentration of Cd increased along with the flow distance. In the study area , the main forms of Pb were $PbCO_3$, $Pb_3(PO_4)_2$ and Pb^{2+} , while the main forms of Cr and Cd were CrO_4^{2-} and Cd^{2+} , respectively. The Cr concentration in 2006 was 1.4 times the value of the water quality standard and it greatly harmed the water environment. The Cd concentration had an increasing trend , and was to be higher than the water quality standard value.

Key words the Changchun reach of the Yitong River ; surface water ; Pb ; Cr ; Cd ; law of variation

研究区域伊通河长春段属松花江的二级支流。多年来城市生活污水和工业污水大量排放 ,曾使伊通河中有有机物及重金属铅、铬、镉等污染严重。2003 年长春市政府在对沿河各个雨、污水排放口进行整治后 ,将伊通河流域内的污、雨水管线进行分流。雨水可以直接入河 ,污水截流到污水处理厂处理 ,使污染状况得到了明显的控制和改观 ,但仍有部分遗留问题有待彻底解决。本文通过对伊通河水体 2003 ~ 2006 年近 4 年的实际调查 ,依据城区段各监测断面重金属铅、铬、镉的监测结果 ,研究其迁移变化规律 ,为伊通河下一步的治理改造工作提供依据。

1 监测断面的选择

伊通河长春段长约 23 km ,根据污染源的分布、

河流水力学特性及水质情况 ,选择 6 个省控断面于丰水期 (平、枯水位相差不大)进行取样调查。伊通河长春段流域分布及采样监测断面示意图见图 1。

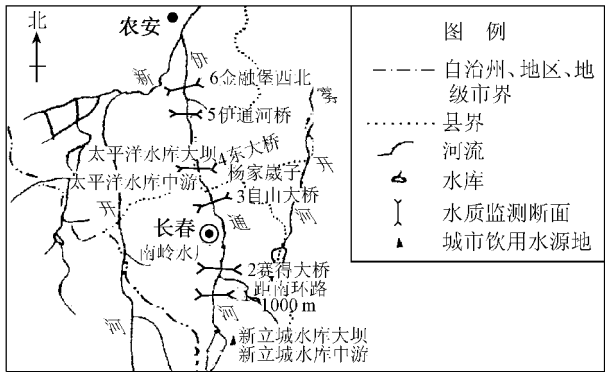


图 1 伊通河长春段流域分布及采样监测断面示意图

2 采样与测试

由于各监测断面水面宽均小于 50 m,水深小于 5 m^[1],因此每个断面只设 1 条中泓垂线,在该垂线水面下 0.3~0.5 m 处采样^[2]。水样中 pH 值用玻璃电极法测定;DO 用碘量法测定;铅、铬、镉等金属元素用原子吸收分光光度法测定,所有样品的预处理均按环境监测标准分析方法^[2]进行。

3 铅迁移变化规律

伊通河地表水各断面铅的质量浓度变化见图 2,铅年平均质量浓度变化见图 3,各断面 PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 的离子积见表 1,铅在各断面的优势形态见图 4。

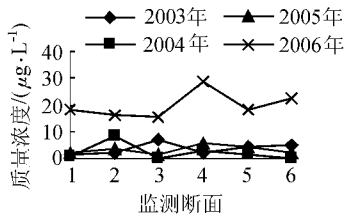


图 2 各监测断面总铅质量浓度变化

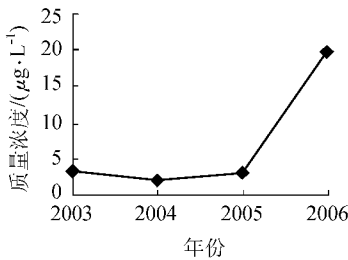


图 3 总铅的年平均质量浓度变化

3.1 不同监测断面铅的浓度变化及存在形态

由图 2 和图 3 可知:研究区域内铅的质量浓度随监测断面的变化曲线峰值主要出现在监测断面 2 至断面 4 之间,铅的年平均质量浓度随时间递增。由图 4 可知:各监测断面中铅以 PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 和 Pb²⁺ 等 3 种形态存在,且以 Pb₃(PO₄)₂ 为主。

3.2 不同监测断面铅迁移变化规律分析

铅的质量浓度随监测断面的变化趋势波动不定,表明沿岸的排污口不定期不定量地向伊通河排

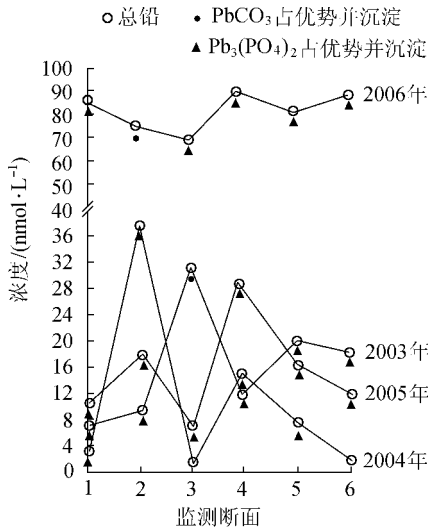


图 4 铅在各监测断面的优势形态

放含铅废水。整体上铅的年平均质量浓度呈递增趋势,说明每年都有含铅废水排入,但 2006 年铅的平均质量浓度明显高于其他年份,约为其他年份的 6.8 倍,并且自断面 1 开始铅的质量浓度就远高出其他年份相应断面。这表明 2006 年在断面 1 的上游有大量含铅废水排入,特别是在 2006 年断面 3 和断面 4 之间,铅的增量较大。另外,多年的监测数据显示断面 2 至断面 4 是铅质量浓度峰值的出现区,该区可能为含铅污水的一个重点排放区。

由于 PbCl₂、PbSO₄、PbF₂、Pb(OH)₂ 等化合物的饱和指数^[3] I_s < 1,所以它们在水体中以离子的形态存在,且其他碳酸盐、磷酸盐的难溶化合物的溶度积常数比相应的 PbCO₃ 和 Pb₃(PO₄)₂ 的溶度积常数大,至少为 1 个数量级,因此由表 1 计算出 PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 的饱和指数 I_s,可判断出 PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 的沉淀顺序,综合考虑可得铅在各监测断面的优势形态,见图 4。

整体上铅在伊通河长春段各监测断面中以 Pb₃(PO₄)₂ 为主,质量浓度在断面 2 和断面 4 处波动较大,之所以会出现这样的变化规律,主要与沿程排放口排放含铅废水有关,其次与 Pb₃(PO₄)₂ 离子积较小有关。另外,2006 年 Pb₃(PO₄)₂ 的质量浓度明显高于其他年份,这是由于在监测断面 1 的上游大

表 1 各监测断面 PbCO₃ 和 Pb₃(PO₄)₂ 的离子积

监测断面	PbCO ₃ 离子积 (K _{sp} = 7.4 × 10 ⁻¹⁴)				Pb ₃ (PO ₄) ₂ 离子积 (K _{sp} = 8.0 × 10 ⁻⁴³)			
	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年
1	3.48 × 10 ⁻¹⁴	9.48 × 10 ⁻¹⁵	1.09 × 10 ⁻¹⁴	1.96 × 10 ⁻¹³	2.65 × 10 ⁻³⁶	1.01 × 10 ⁻³⁴	8.77 × 10 ⁻³⁸	9.11 × 10 ⁻³⁵
2	1.04 × 10 ⁻¹³	2.92 × 10 ⁻¹⁴	1.18 × 10 ⁻¹⁴	3.73 × 10 ⁻¹¹	2.54 × 10 ⁻³⁵	7.86 × 10 ⁻³³	1.20 × 10 ⁻³⁵	4.99 × 10 ⁻³⁶
3	1.96 × 10 ⁻¹¹		3.39 × 10 ⁻¹⁴	1.08 × 10 ⁻¹⁰	6.20 × 10 ⁻³⁶		1.60 × 10 ⁻³⁷	2.17 × 10 ⁻³²
4	4.03 × 10 ⁻¹⁴	1.48 × 10 ⁻¹⁴	6.14 × 10 ⁻¹⁵	2.13 × 10 ⁻¹²	2.68 × 10 ⁻³⁶	2.03 × 10 ⁻³³	1.87 × 10 ⁻³⁵	1.28 × 10 ⁻²⁹
5	1.12 × 10 ⁻¹³	1.03 × 10 ⁻¹⁴	8.03 × 10 ⁻¹⁴	5.52 × 10 ⁻¹³	3.98 × 10 ⁻³⁶	7.84 × 10 ⁻³⁷	1.99 × 10 ⁻³⁵	9.98 × 10 ⁻³¹
6	6.51 × 10 ⁻¹⁴		3.72 × 10 ⁻¹⁴	2.02 × 10 ⁻¹³	3.23 × 10 ⁻³³		4.18 × 10 ⁻³⁸	2.01 × 10 ⁻³⁰

量排放含铅废水的缘故。同时随着距离的增加,形成的 $Pb_3(PO_4)_2$ 沉淀一部分沉入底泥中,从而使断面 5、断面 6 处水体中 $Pb_3(PO_4)_2$ 的质量浓度降低。

4 铬迁移变化规律

伊通河长春段地表水各监测断面铬质量浓度变化见图 5,铬年平均质量浓度变化见图 6,铬在各监测断面的形态见图 7。

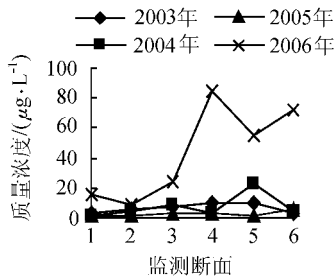


图 5 各监测断面铬质量浓度变化

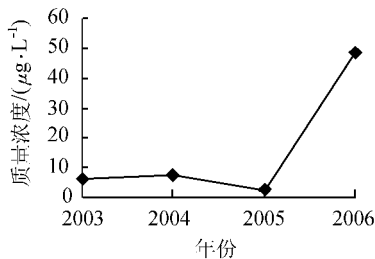


图 6 铬年平均质量浓度变化

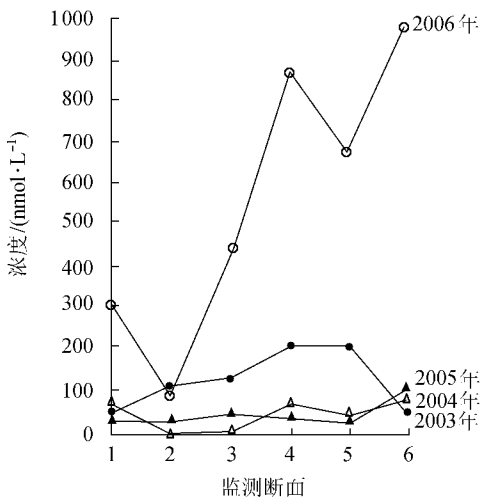


图 7 铬(CrO_4^{2-})在各监测断面的浓度变化

4.1 不同监测断面铬的浓度变化及存在形态

由图 5 和图 6 可见,研究区域内总铬沿程的变化规律性不明显,年平均质量浓度呈递增趋势。由于伊通河水体的氧化还原电位较高,在 $0.7 \sim 0.9 V$ 之间,由铬化合物的稳定场图^[3]可知,伊通河各监测断面中铬均以 CrO_4^{2-} 的形态存在。

4.2 不同监测断面铬迁移变化规律分析

导致总铬质量浓度随距离变化的不规律性表

明,研究区域内排污口排放含铬废水的不规律性。监测结果显示,总铬年平均质量浓度呈递增趋势,说明每年都有含铬废水排入,特别是 2006 年,不但铬年平均质量浓度高出其他年份许多,约为其他年份的 8.9 倍,而且自断面 4 开始,铬质量浓度也高出其他年份相应断面许多,表明在断面 3 和断面 4 之间有排放大量含铬废水的排污口。

由于伊通河长春段地表水氧化还原电位较高^[3],呈弱氧化性,所以各监测断面中铬主要以六价的形态存在(图 7)。由图 7 可知,2006 年的 CrO_4^{2-} 浓度高于其他年份,这是 2006 年排放含铬废水量大的结果。总体上 CrO_4^{2-} 的质量浓度在各监测断面的变化不规律,主要与总铬沿程的变化不规律有关。与铅不同,铬在水中以离子态存在,同时沿途的排放口排放含铬废水,使得 CrO_4^{2-} 的质量浓度随着距离的增加有上升的趋势。

DB22/388—2004《吉林省地表水功能区划》将伊通河长春段划分为Ⅲ类水体,监测数据显示 2006 年伊通河水中铬在断面 4、断面 5 和断面 6 处超标,超标倍数约为 1.4 倍。

5 镉迁移变化规律

伊通河地表水各监测断面镉质量浓度变化分布见图 8,镉年平均质量浓度变化见图 9,各监测断面 $CdCO_3$ 、 $Cd_3(PO_4)_2$ 的离子积见表 2,镉在各监测断面的优势形态见图 10。

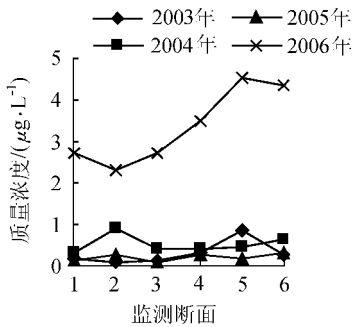


图 8 各监测断面总镉质量浓度变化

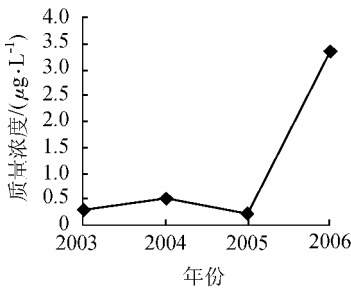


图 9 镉的年平均质量浓度变化

表 2 各监测断面 CdCO₃ 和 Cd₃(PO₄)₂ 的离子积

监测断面	CdCO ₃ 离子积 ($K_{sp} = 5.2 \times 10^{-12}$)				Cd ₃ (PO ₄) ₂ 离子积 ($K_{sp} = 2.5 \times 10^{-33}$)			
	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年
1	8.68×10^{-15}	5.30×10^{-15}	1.46×10^{-15}	5.37×10^{-14}	4.09×10^{-38}	1.77×10^{-35}	2.06×10^{-40}	1.88×10^{-36}
2	5.89×10^{-13}	5.91×10^{-15}	1.75×10^{-15}	1.00×10^{-11}	4.59×10^{-33}	6.54×10^{-35}	3.89×10^{-38}	9.62×10^{-38}
3	3.80×10^{-11}	2.99×10^{-15}	4.74×10^{-15}	3.62×10^{-11}	4.51×10^{-35}	2.01×10^{-37}	4.37×10^{-40}	8.13×10^{-34}
4	3.43×10^{-13}	4.25×10^{-15}	5.11×10^{-16}	4.73×10^{-13}	1.65×10^{-33}	4.78×10^{-35}	1.08×10^{-38}	1.39×10^{-31}
5	5.31×10^{-13}	5.90×10^{-15}	7.21×10^{-15}	2.54×10^{-13}	4.19×10^{-34}	1.46×10^{-37}	1.44×10^{-38}	9.72×10^{-32}
6	6.08×10^{-14}	6.97×10^{-15}	9.78×10^{-15}	7.29×10^{-14}	2.63×10^{-33}	2.57×10^{-35}	7.61×10^{-40}	9.44×10^{-32}

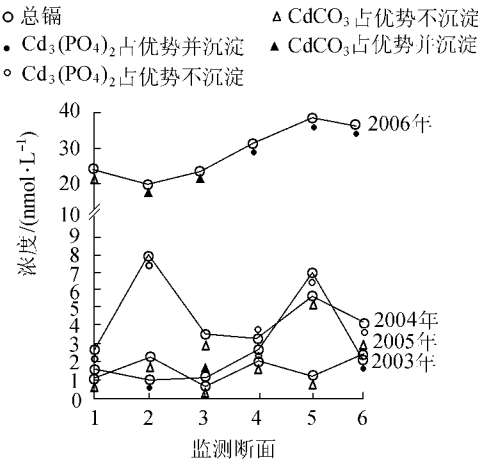


图 10 镉在各监测断面的优势形态

5.1 不同监测断面镉的浓度变化及存在形态

由图 8 和图 9 可见,伊通河长春段中总镉的质量浓度主要随流程的增加而增加,峰值主要出现在断面 5、断面 6 处,年平均质量浓度变化也呈现递增的趋势。由图 10 可知,除在 2003 年断面 3 和 2006 年断面 2 和断面 3 出现 CdCO₃ 沉淀,2003 年断面 2、断面 6 和 2006 年断面 4、断面 5、断面 6 出现 Cd₃(PO₄)₂ 沉淀外,其余各断面镉均以 Cd²⁺ 的形态存在。

5.2 不同监测断面镉迁移变化规律分析

由图 8、图 9 可见,自监测断面 1 开始,2006 年镉的质量浓度高出其他年份相应监测断面很多,且质量浓度随流程递增,同时,2006 年镉在伊通河长春段的平均质量浓度也高出其他年份很多,约为其他年份的 9.9 倍,由此可以推断出,2006 年在监测断面 1 的上游,有大量的含镉污水排入伊通河,并且在伊通河长春段沿岸也有含镉污水排入。调查中也发现,研究区域内,有个别排污口仍在排污。此外,水中镉的年平均质量浓度也大致呈递增趋势,说明伊通河长春段每年都有含镉污水的排入。

由图 10 可见,Cd 在各监测断面的形态变化不规律,主要以 Cd²⁺ 为主,这表明镉随着各监测断面环境条件的变化不规律。总体上 2006 年镉质量浓度较高,且有逐渐上升的趋势。与铅一样,随着距离的增加,形成的沉淀部分沉入底泥,从而使得断面 5、断面 6 处镉的质量浓度降低。

监测数据显示,2006 年各监测断面镉有超标的趋势,镉一旦超标,不仅会对植物的生长发育产生明显的危害,而且会使动物的骨骼损伤和钙代谢紊乱,并且破坏血液系统,所以应加大对它的控制。

6 结 论

- a. 伊通河长春段水质中性偏碱,具有弱氧化性。
- b. 铅和铬的质量浓度沿程变化不规律,年平均质量浓度均呈递增趋势。研究区域内,铅以 PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 和 Pb²⁺ 等 3 种形态存在,且以 Pb₃(PO₄)₂ 为主,铬以 CrO₄²⁻ 的形态存在。
- c. 镉的质量浓度随距离的增加而增加,年平均质量浓度也呈递增趋势,镉以 Cd²⁺ 为主要存在形态。
- d. 在断面 3 和断面 4 之间,可能有仍在排放污水的排污口。
- e. 研究区域内每年都有含铅、铬、镉的污水排入,特别是 2006 年排放量较大。
- f. 2006 年铬超标,对水体的危害最大,镉有超标的趋势。

尽管伊通河已经治理了多年,但还存在许多问题。由于铬的质量浓度已超标,需对其加大治理力度。对镉而言,已具有超标的趋势,并且镉的峰值主要出现在断面 5、断面 6 处,所以在对其加大监管力度的同时,必须同时取缔沿岸所有可能存在的排污口、暗河,并严惩排污单位。此外,DB 22/388—2004《吉林省地表水功能区划》将伊通河长春段分为Ⅲ类水体,根据 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》并结合伊通河的实际情况,需调整伊通河河水的流量,提高个别监测断面的 DO 值,如断面 4、断面 5、断面 6 等,以提高伊通河河水的净化能力。

参考文献:

[1] 李建萍,李绪谦,王存政.伊通河水环境容量与污染防治对策的研究[J].世界地质,2001,20(2):183-187.
[2] 奚旦立,孙裕生,刘秀英.环境监测[M].北京:高等教育出版社,2002:25-42.
[3] 李绪谦.环境水化学[M].长春:吉林科学技术出版社,2001:161-173. (收稿日期:2007-04-02 编辑:徐娟)