

# 洋沙泡水库氟污染实验研究

吴 杰,张为中,刘 伟,刘洪超

(松辽流域水资源保护局松辽水环境科学研究所,吉林 长春 130021)

**摘要** 洋沙泡水库是白城市‘引嫩入白’供水工程中的反调节水库。针对水库中水质、底泥及水库周边土壤中氟离子含量高影响供水质量等问题,通过现场监测及室内实验研究,结合收集资料,分析氟污染程度,研究氟污染成因以及浸出规律,为氟浸出量计算提供依据,找出解决氟离子含量高的途径,为保证供水质量提供了解决办法。

**关键词** 洋沙泡水库 氟污染 实验 反调节水库

**中图分类号** X132      **文献标识码** A      **文章编号** 1004-6933(2009)01-0074-05

## Fluorine pollution experiments in the Yangshapao Reservoir

WU Jie, ZHANG Wei-zhong, LIU Wei, LIU Hong-chao

(Songliao Water Environment Scientific Institute of Songliao River Basin Water Resources Protection Bureau, Changchun 130021, China)

**Abstract** The Yangshapao Reservoir is a reregulating reservoir of the water diversion project from the Nenjiang River to Baicheng City. Because the high fluorine concentration in the water, the sediment of the reservoir, and the soil around the reservoir has a significant impact on the water supply, a field survey and a laboratory experiment were carried out as well as historical data investigation to study fluorine pollution in the reservoir. The pollution sources and extraction rules of fluorine were also analyzed. This research provides a basis for calculating the extracting concentration of fluorine and finding approaches to reducing the high concentration of fluorine. thus ensuring water supply quality.

**Key words** Yangshapao Reservoir ; fluorine ion ; experiment ; reregulating reservoir

白城市是吉林省西部的一个地级市。洋沙泡水库位于白城市镇赉县城以北约 40 km 处东屏镇境内的二龙涛河左岸,是白城市‘引嫩入白’供水工程中部的一座反调节水库。

该区域为中温带大陆性季风气候。20 世纪 50 年代这里还是一片草原湿地,但随着人类的频繁活动和大风、干旱等气候条件的影响,土地沙化和湿地盐碱化现象日益严重。

为了解决缺水问题,白城市政府提出了‘引嫩入白’供水工程的规划。该工程位于白城市洮北区(白城市市区)和镇赉县境内,引水水源地为嫩江下游白城市境内的白沙滩,引水时间为每年的 4~11 月,供水任务包括白城市市区、镇赉县城及八家子、大岭乡

(镇)等城镇供水及白沙滩灌区、五家子灌区农业供水和莫莫格国家级自然保护区(莫莫格湿地)相机补水。洋沙泡虽是本工程的反调节水库,但周边土壤环境背景值很差,氟离子的本底含量较高,若将其作为饮用水水源地,其水环境质量问题值得关注。该工程环境位置见图 1。

本研究是在该项目规划阶段、在洋沙泡水库作为饮用水水源地(选项之一)的前提下,为解决水环境质量达标而开展的工作。

### 1 研究目的及内容

a. 对洋沙泡地表水水质、底泥及周边地下水水质、土壤进行氟含量分析,并作室内浸出试验和水工

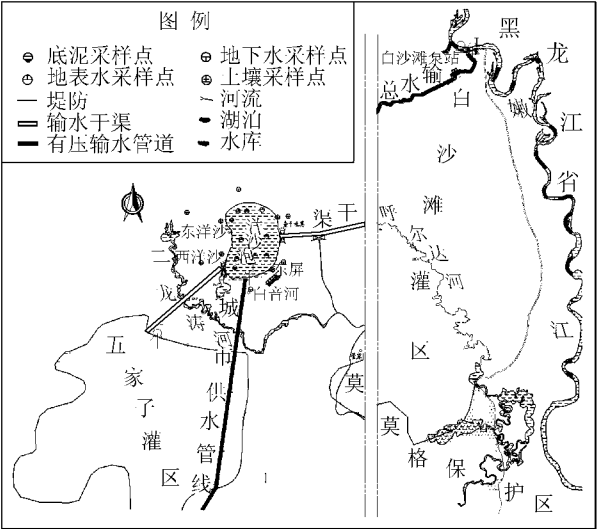


图1 “引嫩入白”供水工程及洋沙泡采样点位置示意图

试验,探明氟污染尺度,研究氟污染成因以及浸出规律。

b. 对引水水源——嫩江江水,进行氟含量化验、分析,并为氟浸出量提供计算依据。

c. 对白城市区和镇赉县城的地下水进行氟含量监测与分析,摸清其污染水平。

d. 研究科学降氟对策,确保引水质量,为引水工程提供有力的科技支撑。

2 环境现状

2.1 嫩江水质现状

松花江有南北二源,嫩江是其北源,水量充沛。本研究采用嫩江下游吉林省境内的白沙滩站(该站上游 300 m 处即本工程引水点)的水质监测值进行水质现状分析评价,采用单项指数法(指标 > 1 为超标)分析评价白沙滩断面的水质变化趋势。监测数据见表 1,评价结果见表 2,水质变化趋势见图 2。

表 1 嫩江白沙滩断面 2002~2006 年(4~11 月)监测结果

| 年份   | $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ | $\rho(\text{COD}_{\text{Mn}})$ | $\rho(\text{DO})$ | $\rho(\text{BOD}_5)$ | $\rho(\text{COD})$ |
|------|------------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|
| 2002 | 0.46                         | 4.66                           | 8.81              | 2.50                 | 18.81              |
| 2003 | 0.52                         | 4.57                           | 8.77              | 3.24                 | 12.94              |
| 2004 | 0.45                         | 5.10                           | 9.27              | 2.53                 | 14.94              |
| 2005 | 0.99                         | 5.13                           | 8.26              | 2.26                 | 17.81              |
| 2006 | 1.19                         | 5.31                           | 8.94              | 3.46                 | 15.30              |

表 2 嫩江白沙滩断面 2002~2006 年(4~11 月)评价结果

| 年份   | $I(\text{NH}_3\text{-N})$ | $I(\text{COD}_{\text{Mn}})$ | $I(\text{DO})$ | $I(\text{BOD}_5)$ | $I(\text{COD})$ |
|------|---------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------|-----------------|
| 2002 | 0.46                      | 0.78                        | 0.24           | 0.63              | 0.94            |
| 2003 | 0.52                      | 0.76                        | 0.25           | 0.81              | 0.65            |
| 2004 | 0.45                      | 0.85                        | 0.15           | 0.63              | 0.75            |
| 2005 | 0.99                      | 0.85                        | 0.35           | 0.56              | 0.89            |
| 2006 | 1.19                      | 0.89                        | 0.22           | 0.86              | 0.77            |

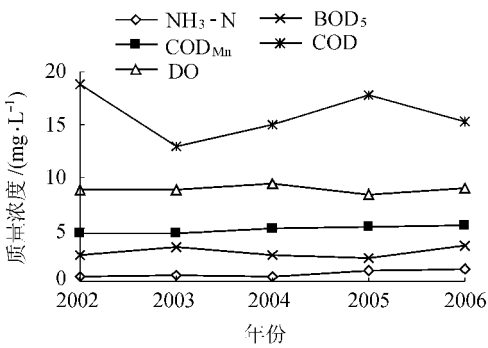


图 2 嫩江白沙滩断面 2002~2006 年(4~11 月)评价因子变化趋势

由表 1、表 2 可知,白沙滩断面 2002~2006 年(4~11 月)在  $\text{NH}_3\text{-N}$  等 5 项监测因子中,只有 2006 年氨氮监测值超标 0.2 倍,其他因子均不超标。

由图 2 可知,嫩江白沙滩断面 2002~2006 年(4~11 月)  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{DO}$ 、 $\text{BOD}_5$  变化趋势较小,  $\text{COD}$  略有变化,但均能达到地表水 III 类及以上水质目标要求。

综上所述,嫩江白沙滩断面 2002~2006 年(4~11 月)水质情况较好、较稳定,能够满足生活饮用水、灌溉用水的水质要求。即嫩江水质可基本满足本工程的用水要求。

2.2 洋沙泡现状

2.2.1 自然环境及工程现状

洋沙泡在 20 世纪 70 年代之前为天然水泡子,是白城市除月亮泡之外的最大泡子。20 世纪 70 年代初,镇赉县在泡子东侧和西南侧的两低矮坝口处分别修建了长为 1.6 km 和 1.2 km 的土坝,形成了目前蓄水能力为 8 000 万  $\text{m}^3$  的中型水库。

洋沙泡库底高程约 133.6 m,南北长 7.8 km,东西均宽 5 km,库周地面高程 137.9~140.0 m,最大库区面积约 40  $\text{km}^2$ 。

近几年,由于二龙涛河长期无水,使洋沙泡变成了干泡(2005 年开始蓄水)。目前,洋沙泡周边只有少量耕地施用化肥和农药,人为造成的面源污染不突出。

库区浅层地层由第四系全新统和上更新统松散沉积物构成,主要为低液限黏土层、粉土质细砂层。库区 2.0 m 以上土层的干容重为 1.73  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2.2.2 水质、土壤环境现状与分析

洋沙泡水库库区环境背景值较差,且位于吉林省的高氟区<sup>[1]</sup>。为了弄清库区及周边的水质、土壤及底泥现状,研究人员于 2005 年不同时期和 2006 年 1 月,分别对二龙涛河上游的大油房(下距洋沙泡 40 km)、图牧吉水库(下距洋沙泡 18 km)、洋沙泡、嫩江干流白沙滩断面的地表水氟含量进行了监测(表 3) 同时,对

洋沙泡水库底泥及库周土壤、地下水(含其他有关监测点)中的氟含量也进行了监测(表 4、表 5)。

表 3 “引嫩入白”供水工程各有关断面  
氟离子质量浓度监测结果

mg/L

| 采样断面                       | 采样时间          | $\rho(\text{F}^-)$ |
|----------------------------|---------------|--------------------|
| 二龙涛河上游                     | 2005 年 9 月    | 1.08               |
| 图牧吉                        | 2005 年 5 月    | 2.54               |
| 图牧吉                        | 2006 年 1 月中旬  | 3.45               |
| 洋沙泡                        | 2005 年 12 月中旬 | 5.51               |
| 洋沙泡                        | 2006 年 1 月中旬  | 6.65               |
| 嫩江白沙滩                      | 2005 年 12 月中旬 | 0.46               |
| GB 3838—2002<br>水质标准 III 类 |               | $\leq 1$           |

表 4 洋沙泡库周土壤、库区底泥氟质量比监测结果

mg/kg

| 采样地点 | 平均值   | 采样地点 | 平均值    |
|------|-------|------|--------|
| 东屏镇  | 390.0 | 音套海  | 487.5  |
| 查干   | 645.0 | 白音套海 | 300.0  |
| 西洋沙  | 607.5 | 西洋沙  | 1040.0 |

表 5 “引嫩入白”供水工程地下水氟离子质量浓度监测结果

| 采样断面     | 2005 年 12 月中旬 |                                                  | 2006 年 1 月中旬 |                                                  |
|----------|---------------|--------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------|
|          | 井深/m          | $\rho(\text{F}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 井深/m         | $\rho(\text{F}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |
| 查干地下水    | 19            | 1.20                                             | 19           | 1.13                                             |
| 大呼拉地下水   | 15            | 4.20                                             | 50           | 1.23                                             |
| 白音套海地下水  | 45            | 2.50                                             | 45           | 2.25                                             |
| 西洋沙地下水   | 17            | 2.50                                             | 17           | 2.30                                             |
| 白音河地下水   | 16            | 2.20                                             | 16           | 1.90                                             |
| 东屏浅层地下水  | 13            | 2.05                                             | 13           | 2.40                                             |
| 东屏深层地下水  | 152           | 1.20                                             | 152          | 1.10                                             |
| 白城市长庆医院南 | 15            | 0.56                                             |              |                                                  |
| 白城市联通公司  | 120           | 0.65                                             |              |                                                  |
| 白城市通业集团  | 37            | 0.59                                             |              |                                                  |
| 镇赉镇浅层地下水 | 14            | 1.55                                             |              |                                                  |
| 镇赉镇深层地下水 | 78            | 0.94                                             |              |                                                  |

由表 3 可知,二龙涛河上游的水中氟离子质量浓度为 1.08 mg/L,已略超标。由于干旱,图牧吉水库已多年在死水位以下运行,2005 年夏季水库蓄水后,库中水体氟离子质量浓度从蓄水前的 2.54 mg/L 上升至放水后的 3.45 mg/L,增加了 0.91 mg/L。白沙滩断面的氟离子质量浓度 0.46 mg/L,满足  $\leq 1.0$  mg/L 的水质要求。而洋沙泡由于多年没有蓄水,底泥表层中的氟离子在蓄水后迅速溶出,其氟离子浓度高于图牧吉水库。

洋沙泡在无外来水源补给情况下,2005 年 12 月中旬,地表水和土壤(含底泥)的监测结果呈现以下特点:各采样点地表水氟离子浓度不同但均与该点附近区域土壤中氟质量比有相关性。

从 2006 年 1 月中旬的监测数据来看,水中氟离子质量浓度趋于平均,但浓度值较 2005 年 12 月监测

值有所增加,其平均值从 5.51 mg/L 升至 6.65 mg/L。

地下水水质分析:洋沙泡周围的地下水氟离子质量浓度均超标,但呈现井深越深,氟离子质量浓度越低的趋势。镇赉县城浅层地下水中氟离子超标;白城市区地下水中氟离子达标。

### 3 室内浸出试验和水工试验的研究内容及实验方法

#### 3.1 研究内容与目的

研究内容:在封闭条件下,给出洋沙泡水库土壤、底泥中氟化物在水体作用下随时间、温度变化的浸出过程,分析洋沙泡水库水量循环次数与库区水体氟化物浓度的关系。

研究目的:掌握在封闭条件下洋沙泡水库本底值中氟浓度及活动规律,寻找如何降低该水库水体高氟浓度对调水水质的影响,使其水质达到使用标准。

#### 3.2 设定条件研究及实验器皿选择

本研究只考虑不同的温度和时间历时以及实验体中水与土壤的氟浓度变化情况,不考虑地下水、周边雨水汇集和沙尘落入等因素对水库水体含氟量的影响。

根据氟的化学特性<sup>[2]</sup>,为确保实验数据的准确,最终选定有机玻璃体作为实验器皿。

#### 3.3 土样采集方法与步骤

具体采集方法与步骤详见“引嫩入白”供水工程洋沙泡反调节水库底泥氟化物浸出实验报告<sup>[3]</sup>。

#### 3.4 实验方案设计

为研究洋沙泡库区沉积物中氟离子的析出过程,设计了三组实验系列。第 1 组:研究在不同温度及时间条件下,土壤中氟离子的浸出过程;第 2 组:研究土层厚度对土壤中氟离子的浸出过程;第 3 组:模拟规划方案中洋沙泡库容及调水流量过程线设计实验体及流量,在有水量不断出入的情况下,测定出水水体中氟离子浓度随时间的变化规律。

### 4 实验过程

依据实验方案设计进行了:①温度和时间对土壤中氟离子析出过程的影响实验;②土层厚度对氟离子析出过程的影响实验;③有水量进出时实验体出水氟离子含量测定的动态实验。具体实验过程详见“引嫩入白”供水工程洋沙泡反调节水库底泥氟化物浸出实验报告<sup>[3]</sup>。

### 5 实验成果

#### 5.1 温度和时间对土壤中氟离子析出过程的影响实验

温度和时间对水中氟离子析出过程的影响实验

结果见表 6。由表 6 得出温度与氟离子质量浓度关系(图 3),时间与氟离子质量浓度关系(图 4)。

表 6 温度对氟离子析出的影响

| 温度/<br>℃ | 天数/<br>d | 氟离子浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 温度/<br>℃ | 天数/<br>d | 氟离子浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|----------|----------|---------------------------------|----------|----------|---------------------------------|
| 5        | 10       | 0.54                            | 15       | 30       | 2.50                            |
| 5        | 20       | 1.60                            | 25       | 10       | 2.40                            |
| 5        | 30       | 1.70                            | 25       | 20       | 3.00                            |
| 15       | 10       | 1.05                            | 25       | 30       | 3.40                            |
| 15       | 20       | 1.90                            |          |          |                                 |

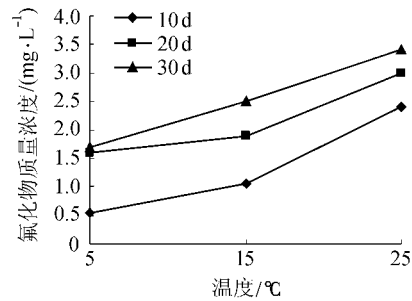


图 3 氟离子析出量与温度的关系

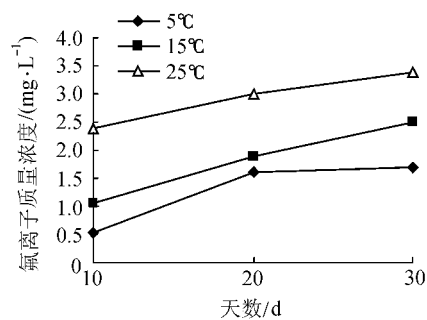


图 4 氟离子析出量与时间的关系

由图 3 曲线分析得知,时间相同,水体中氟离子浓度与温度呈线性关系。

由图 4 曲线分析得知,温度相同,水体中氟离子浓度与浸泡天数呈线性关系。开始时,浸泡天数越长氟离子的浓度随天数的增加变化越明显,以后增加变化趋势逐渐变小。其原因是随着氟离子的析出,土层表面的可溶性氟离子浓度降低,从而使土层析出氟离子的速率逐渐减少。

5.2 土层厚度对氟离子析出过程的影响实验

由实验观察到,器皿中土样能够向水体中释放氟离子的土体厚度不超过 30 cm,超过 30 cm 的土层,氟离子的析出极少。由表 7 可知,当土样厚度在 40 cm 以上时,水体中氟离子的浓度不再随土样厚度的增加而增加。

表 7 土层厚度的影响

| 土层厚度/<br>cm | 氟离子浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 土层厚度/<br>cm | 氟离子浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------------------|-------------|---------------------------------|
| 20          | 1.6                             | 60          | 1.9                             |
| 40          | 1.9                             | 80          | 1.9                             |

5.3 有水量进出时实验体出水氟离子质量浓度测定的动态实验

有水量进出时,实验体出水水体中氟离子质量浓度的动态实验结果见图 5。

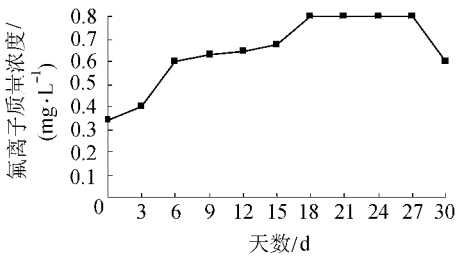


图 5 动态试验结果

由图 5 的变化趋势可知 在实验 15 d 后,水体中的氟离子浓度基本维持在 0.80 mg/L。实验室使用的自来水(空白水样)氟离子质量浓度为 0.34 mg/L,嫩江水中的氟离子质量浓度为 0.46 mg/L,通过换算得出洋沙泡水库在换水过程中,水体中氟离子质量浓度达到稳定时,约为 0.92 mg/L。

5.4 洋沙泡供水水体中氟离子浓度的综合分析

由上述实验可知,由于水库水体压力的关系,洋沙泡水库底泥向水库水体溶出氟离子的厚度主要集中在 30 cm 土层以内。考虑到洋沙泡水库设计库容为 7860 万 m<sup>3</sup>,而一期工程设计引水量约为 2.6 亿 m<sup>3</sup>/a,则洋沙泡水库的水每年至少能循环 3.3 次,可以推测,洋沙泡水库运行一段时间后,水中氟离子浓度会有较大程度的降低。

温度和时间对水中氟离子浸出过程的影响实验结果表明(表 6),25℃30 d 的实验使洋沙泡库区氟离子溶出质量浓度为 3.4 mg/L,与表 3 中的实测结果 5.51 ~ 6.65 mg/L 相差 38% ~ 49%,推断氟离子 30 d 后的溶出结果尚未达到稳定值,说明洋沙泡水库的氟离子溶出速度是缓慢的。

有水量进出时,通过实验体出水水体中氟离子浓度的动态实验可以给出以下结果:洋沙泡水库运行前,将水库中的含氟水全部抽干,则运行第 1 年的 4 ~ 11 月,水体中的氟离子浓度不会高于 0.92 mg/L;若按 0.92 mg/L 取值、嫩江水体(表 3)按 0.46 mg/L 考虑,水库库容为 7860 万 m<sup>3</sup>,则洋沙泡水库底泥浸泡 4 个月(起于第 1 年 12 月 1 日,止于翌年 3 月 31 日)氟离子的析出量为 58.7 t,其质量浓度不会大于 1.67 mg/L。

按上述方法推算,洋沙泡水库底泥中氟离子 1 年的溶出量为 177.13 t,底泥中 1 年氟离子的溶出量为 4428 mg/(m<sup>2</sup>·a),1.0 cm 厚的底泥中氟离子的含有量为 9480.4 mg/(m<sup>2</sup>·a),1.0 cm 厚底泥中的可溶性氟离子全部溶出需要 2.14 a。所以,在洋沙泡水

库投入运行 2 年多以后,会在水库底泥上方形成近 1.0 cm 厚的低含氟离子泥层,此时,氟离子单位面积的溶出量会有较大的减少,这个减少量,可以通过分子扩散理论来计算。

洋沙泡水库第 1 年投入运行时,底泥中氟离子的质量浓度为 948 mg/L,按照前面的分析,第 1 年冬季水库水中氟离子浓度不会大于 1.67 mg/L。假设洋沙泡水库底泥中氟离子溶出过程遵循分子扩散理论<sup>[4]</sup>,其溶出方程为

$$\rho = \rho_0 \exp(\lambda y)$$

式中: $y$  为土壤浸渍厚度, $\lambda = -0.347/\text{cm}$ , $\rho_0 = 948 \text{ mg/L}$

根据实验结果(洋沙泡水库的底泥能够向上面的水体溶出氟离子的平均厚度为 30 cm)分析,计算得出第 2 年畅流期末(11 月 30 日前),水体中氟离子浓度不会大于 0.78 mg/L,第 2 年冬季水库底泥浸泡 4 个月,水中氟离子浓度不会大于 1.30 mg/L 第 3 年畅流期末(11 月 30 日前),水体中的氟离子浓度不会大于 0.66 mg/L,第 3 年冬季水库底泥浸泡 4 个月,水中氟离子浓度不会大于 0.99 mg/L,见图 6 所示。

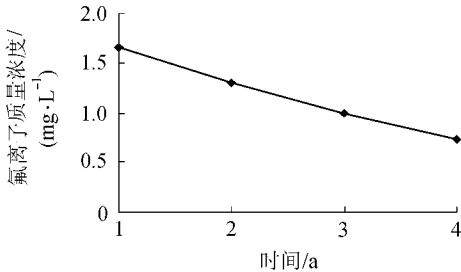


图 6 洋沙泡水库氟离子浓度变化预测

## 6 实验结论及理论推测结果

- a. 洋沙泡水库底泥中的的氟离子溶出速度较为缓慢。
- b. 洋沙泡水库的底泥向水库水体溶出氟离子的厚度主要集中在 30 cm 以内。
- c. 洋沙泡水库投入运行后,在只考虑土壤底泥对水的作用,并设定土壤底泥中可溶性氟离子完全析出的假定条件下,实验数据和理论推测结果为:冬季水库底泥浸泡 4 个月,水中氟离子浓度第 1 年不会大于 1.67 mg/L,第 2 年不会大于 1.30 mg/L,第 3 年不会大于 0.99 mg/L。根据上述推测,洋沙泡水库在蓄水两年内,水中氟离子浓度不能达到 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质标准要求;第 3 年冬季水库底泥浸泡 4 个月,水中氟离子质量浓度将会达到水质标准的临界值。若仅从底泥中可溶性氟离子析出的理论值计算,洋沙泡水库投入运行

3 年后,底泥中氟离子的析出不会对供水的水质安全造成影响。洋沙泡水库在蓄水两年内,若要作为城市供水水源地,则需投入较高成本对氟离子进行处理<sup>[5]</sup>。为此,白城市“引嫩入白”供水工程引水后应定期监测水库中氟离子含量,待实测值达到 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质标准后,方可作为城市供水水源地。

d. 引嫩入白供水工程引水后作为城市供水水源地的风险性分析。引入嫩江水量后,洋沙泡水库的水质将得到极大改善,引入水量大时引出水量也大,有利于水体中氟的稀释与排除,水中氟离子浓度将显著降低。但是引水后洋沙泡水库中氟的影响因素很多,如引水量、降水量等,是多种因素综合作用的结果。目前,水质预测是基于  $P = 75\%$  的设计引入水量、城市供水和农田灌溉引出水量条件下进行的,一旦条件发生变化,则水中氟的浓度也将发生变化。由上述分析可知,洋沙泡水库作为饮用水供水的调节工程,其供水水质具有一定的风险性,在连续枯水年、极枯水年、洪水溃入、水流扰动、冬季等情况下风险性将会增大。

### 参考文献:

- [1] 王文军,张学林. 松嫩平原西部地区水环境中氟的研究[J]. 环境科学学报,1999,19(6): 662-665.
- [2] 王树华. 氟化工的安全技术和环境保护[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 吴杰,张为中,刘伟,等. 引嫩入白供水工程洋沙泡反调节水库底泥氟化物浸出实验报告[R]. 长春:松辽流域水资源保护局,2006.
- [4] 董志勇. 环境水力学[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [5] 刘晓圆. 饮用水除氟技术的发展及应用[J]. 中国给水排水,1998,5(6): 31-35.

(收稿日期 2008-10-23 编辑 高渭文)

