

文章编号:0254-5357(2001)02-0131-05

永定河上游水体与底泥中污染物的分布规律

陈明¹, 刘晓端¹, 魏连伟², 陈鸿汉³, 张玲金¹, 王羽虹², 林剑²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京市地质工程勘察院, 北京 100037;
3. 中国地质大学, 北京 100083)

摘要 永定河上游官厅水库到三家店段水体和底泥淤积物中的污染物分布受上游工农业生产等人类活动控制。当人类活动较弱时, 水体中绝大部分污染物自然降解明显, 苯并(a)芘等一些有害组分的降解速率还十分迅速。虽然官厅水库水体中重金属元素低于国家标准, 但河流淤泥中重金属元素聚集明显, 淤泥中有引发“化学定时炸弹”的可能性。永定河上游河流底泥中大量多环芳烃污染物的积累情况说明, 官厅水库上游及永定河沿途不充分燃烧的燃料可以导致水体的严重污染。

关键词 水资源; 环境污染; 污染物; 分布规律; 永定河; 北京

中图分类号 X52 **文献标识码** A

官厅水库的污染比较复杂, 既有工农业污染, 又有生活污染。通过研究永定河上游(指河北省官厅镇到北京市门头沟区三家店之间的河段)水体与底泥中各种污染物的分布规律, 可以弄清在自然条件下库水中的有机和无机污染物从官厅水库到三家店水库之间的自然衰变情况。永定河上游大致可以分成两大段, 一为人为活动干扰影响因素较少的官厅-雁翅镇; 二为人为活动干扰较大的雁翅镇-三家店。对上述河段水体共取了6个水样, 相应地采集了河底沉积淤泥进行采样分析(点位见图1)并作了现场地质条件分析。底泥样采自受堤岸物质影响小、野外观察明显属于沉积淤泥的那部分物质。

样品分别送北京市地质工程勘察院、国家地质实验测试中心和中国地质大学水文与环境工程系, 按规程检测主要污染物。测试方法: Cu、Pb、Zn、Cr和总硬度用等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定; Cd用等离子体质谱(ICP-MS)测定; As和Hg用原子荧光法(AFS)测定; pH用PHS-3C酸度计测定; F用比色法测定; 多环芳烃用索氏提取16 h后经分离再用气相色谱-质谱(GC-MS)测定; 可

挥发有机组分(VOC)用GC测定。下面以国家标准GHZB1-1999^[1]为依据对测试结果进行剖析。

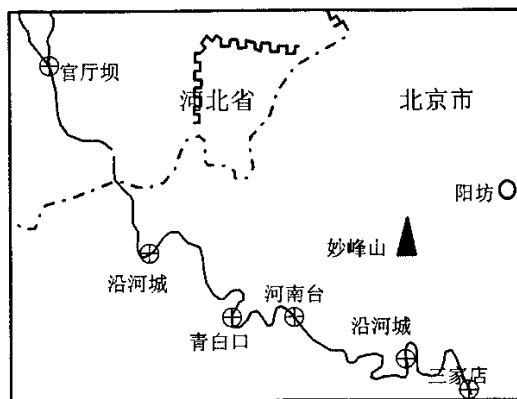


图1 采样点位图

Fig. 1 The sampled locations

1 水体中的污染指标

1.1 pH、F⁻、硬度和重金属

6个地表水样品的pH值在7.60~8.18(图2), 处于欧、美、德、加、日、韩和中国等地的地表饮用水源地标准之内。从变化趋势看, 从官厅到下苇甸

收稿日期 2001-03-29; 修订日期 2001-04-20

基金项目 国家重点基础研究发展规划项目(1999045700) 科学技术部公益性研究项目(161)

作者简介 陈明(1967-)男, 浙江诸暨人, 研究员, 博士后, 主要从事环境地球化学、矿产资源预测研究。

万方数据

pH 值总体上有逐渐增大的趋势。根据考察结果,沿途没有能够产生大量碱性物质的污染源,然而在样品萃取过程中,稍微摇晃几次就会出现大量泡沫,比较合理的解释是:这与沿途居民使用碱性洗涤剂有关。这种认识的佐证是:从官厅到沿河城,地形呈峡谷,在约 25 km 的流程两岸居民点稀少,只有 4 个村庄,村内居民的生活水平都比较低,向河流排入的污水少,洗涤剂也用得少,因此,在自然净化营力作用下,pH 值降低幅度较大。还可以看到,由于水在三家店水库滞留时间较长,自然降解也可以消除一部分水中的表面活性剂。

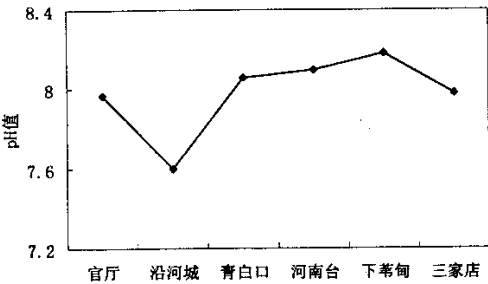


图 2 河水的 pH 值变化情况

Fig.2 Variety of pH along the River

河水中 F^- 的量在 $0.24 \sim 0.60 \text{ mg/L}$ (图 3), 低于国内外饮用水水源地标准,甚至低于饮用水的含氟标准(世界卫生组织推荐的饮用水水质标准可接受的范围为 $0.6 \sim 1.7 \text{ mg/L}$,理想标准为 $0.6 \sim 0.8 \text{ mg/L}$)。因此说,研究区段内含氟量偏低。虽然 F^- 的量从官厅到三家店总体上有下降的趋势,但有两点值得注意:一是从沿河城到青白口 F^- 的下降幅度明显比其他区段要大;二是从青白口到河南台、下苇甸到三家店其含量又迅速上升。

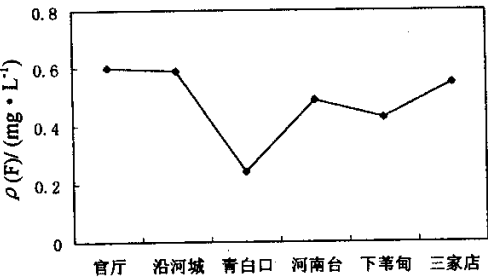


图 3 水中 F 的分布曲线

Fig.3 Distribution of F in water

水样的总硬度为 $259 \sim 278 \text{ mg/L}$ (图 4) 均超过 250 mg/L 的饮用水最高限。地表水总硬度的变化趋势与 F^- 相似,具有高度的相关。

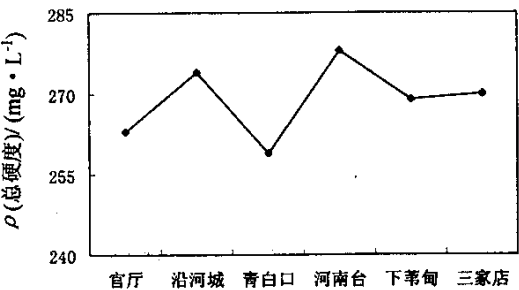


图 4 总硬度的变化情况

Fig.4 Variety of hardness of water

在本次采集的 6 个水样中,重金属大部分未检出; $\rho(As) < 10 \text{ }\mu\text{g/L}$; $\rho(Hg, Cu, Cr^{6+}, Cd) < 1 \text{ }\mu\text{g/L}$; $\rho(Pb) < 2 \text{ }\mu\text{g/L}$; $\rho(Zn)$ 仅在河南台和三家店为 $1 \text{ }\mu\text{g/L}$,其他都是 $1 \text{ }\mu\text{g/L}$ 。以上数据说明这些重金属都在安全范围之内。

1.2 农药残留和多环芳烃类

6 个水样都作了 $\alpha - 666$ 、 $\beta - 666$ 、 $\gamma - 666$ 、 $\delta - 666$ 、 $p, p' - DDE$ 、 $p, p' - DDD$ 、 $o, p' - DDT$ 、 $p, p' - DDT$ 和苯并(a)芘等污染物的检测。结果表明, $\beta - 666$ 、 $\delta - 666$ 、 $p, p' - DDE$ 、 $p, p' - DDD$ 和 $p, p' - DDT$ 在所有样品中未检出,而 $\alpha - 666$ 、 $\beta - 666$ 、 $o, p' - DDT$ 和苯并(a)芘等有检出。

在官厅水库、沿河城和青白口, $\alpha - 666$ 未检出。在沿河城 $\gamma - 666$ (也称林丹)的含量高达 $8.55 \text{ }\mu\text{g/L}$,是中国饮用水水质标准($2 \text{ }\mu\text{g/L}$)的 4 倍多,应与附近村子(沿河城、沿河口、龙门口、刘家峪、王龙口、石河村、牛战村等)大量使用农药有关。

河南台、下苇甸和三家店的总 666 都在超标线附近,应引起足够的重视。各个采样点地表水中的 $o, p' - DDT$ 均超标(标准为 $1 \text{ }\mu\text{g/L}$)1.2 ~ 2.5 倍(见图 5)。从沿河城到青白口,河流两侧居民点少,又有旅游景点珍珠湖,故 $o, p' - DDT$ 含量在自然净化营力作用下迅速降低。过了青白口,农业耕作逐渐增多,到河南台 $o, p' - DDT$ 又有所升高,一直延续到下苇甸。

苯并(a)芘是一种强致癌物质,是多环芳烃的代表物。中国饮用水水质标准为 $0.01 \text{ }\mu\text{g/L}$,但在上述 6 个采样点的河流水体中测得的苯并(a)芘最

低也在 $1.13\text{ }\mu\text{g/L}$,最高达 $3.04\text{ }\mu\text{g/L}$,超标 110~300 倍。苯并(a)芘的变化曲线与 o,p' -DDT 的变化曲线近似 ,不同之处在于从下游的下苇甸到三家店 ,苯并(a)芘的变化曲线又有所升高。

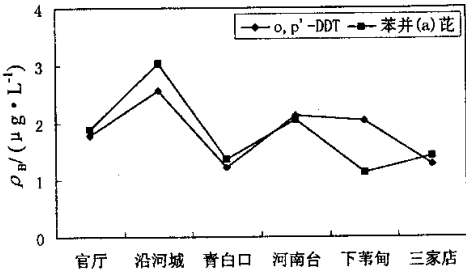


图 5 水中 o,p' -DDT 和苯并(a)芘的分布曲线

Fig.5 Distribution of op' -DDT and benz(a)pyrene in water

1.3 化学需氧量(COD)与生化需氧量(BOD)

我国Ⅰ类水域的保护比较严格 ,禁止向水体内排放任何污水。文献[1]规定 , $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})>15\text{ mg/L}$ 为Ⅱ类水域 , $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})>20\text{ mg/L}$ 为Ⅲ类水域 , $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})>30\text{ mg/L}$ 为Ⅳ类水域 , $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})>40\text{ mg/L}$ 为Ⅴ类水域。本次测量获得的最大 COD_{Cr} 值在官厅水库 ,为 18.1 mg/L ,最小在青白口 ,为 3.9 mg/L 。从变化曲线(图 6)看 ,从官厅水库到青白口 COD_{Cr} 几乎是直线下降 ,到了河南台突然升高后 ,然后又缓慢下降。这主要与沿途居民点的多寡有关。

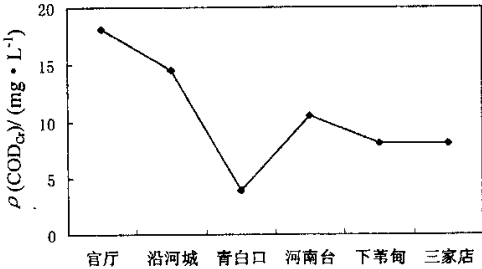


图 6 水中 COD_{Cr} 的分布曲线

Fig.6 Distribution of COD_{Cr} in water

BOD_5 是水中有机物质在 20°C 条件下 5 d 内生物的生化作用过程所需溶解氧量。文献[1]根据 BOD_5 的含量划分为 5 类水质 ,上限分别为 1、2、3、5 和 10 mg/L 。本次研究测得官厅水库坝口水体中 $\rho(\text{BOD}_5)=4.5\text{ mg/L}$,沿河城为 5.6 mg/L ,河南台为 2.3 mg/L ,分别为Ⅳ类水、Ⅴ类水和Ⅲ类水 ;其他地方数据

点的 BOD_5 值都与清洁水相当。从官厅水库到三家店 BOD_5 的变化曲线(参见图 7)与 COD_{Cr} 相似。

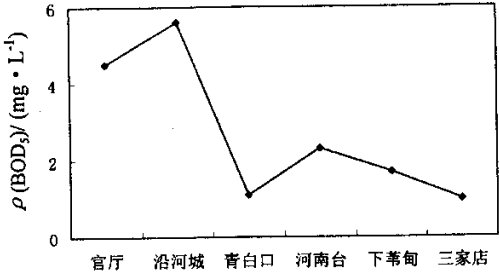


图 7 水中 BOD_5 的分布曲线

Fig.7 Distribution of BOD_5 in water

1.4 三氯甲烷、氮和磷

水样中有机氯化物只检出 CHCl_3 ,并在官厅大坝和沿河城达到最高峰。总氮和总磷都比较低 ,这可能与本次采样选择地点有关。另外 ,由于采样时间在刚刚解冻时 ,水体在冰下静止时间较长 ,降解比较彻底 ,加上冰水的稀释作用 ,故污染指标总体上偏低。

2 河流底泥中的污染指标

在国内 ,前人对河流底泥中污染物的研究集中在长江、松花江等流域 ,主要用于识别污染物的来源和判别污染严重程度。到目前为止尚未见公开发表的永定河底泥的研究成果。国内外对河流底泥并无环境质量标准。然而 ,一些水生植物或鱼虾等动植物体内污染物的含量与河流底泥中的污染物含量关系密切。永定河河流底泥中污染物的变化规律集中反映了上游水库中污染物的种类、沿途地质体和人类活动的影响和主要污染源等 ,还可以预测长期使用库水灌溉可能引发的污染物积累等环境问题。底泥中主要分析了重金属和多环芳烃。结果表明 ,Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、As、Hg 和多环芳烃等在淤泥中都有明显聚集。

2.1 重金属的变化规律

图 8 是永定河官厅 - 三家店段河流底泥中的 Cu 和 Cr 含量变化曲线。由图可见 ,从官厅坝到三家店 , $\rho(\text{Cu})$ 总体上呈现由高向低变化的趋势。尤其是人类活动干扰很小的从官厅到沿河城一带衰变比较明显 ,到青白口和下苇甸等地略有回升 ,但随后又缓慢下降。

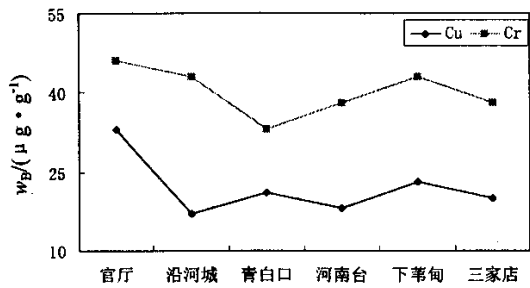


图 8 底泥中 Cu、Cr 元素的分布曲线
Fig.8 Distribution of Cu and Cr in silt

图 9 是 Pb 和 Zn 的变化曲线。由图可见,从官厅水库到沿河城 Pb 含量呈现急剧下降的特点;而沿河城至下苇甸 Pb 含量曲线变化平缓,但到了三家店水库, Pb 含量跳跃式升高,含量约为官厅水库的 2 倍,说明附近有较大的 Pb 污染源。但从现场情况看,从下苇甸到三家店附近并没有可明显地产生 Pb 污染的工厂,地层中 Pb 的含量也不高。考虑到三家店水库两侧都是公路,因此不能排除 Pb 的主要来源是含铅汽油燃烧的可能性。

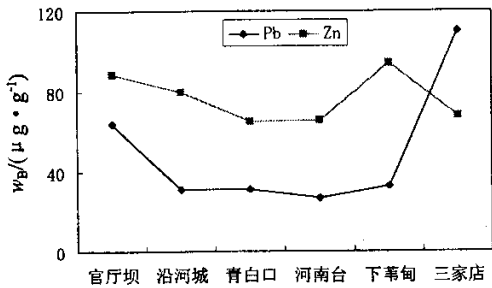


图 9 底泥中 Pb 和 Zn 的分布曲线
Fig.9 Distribution of Pb and Zn in silt

Zn 的含量从官厅水库到青白口几乎是直线下降,青白口、河南台和三家店三处的 Zn 含量变化不大,但在下苇甸又有新的 Zn 来源。Cr 的变化情况(图 8)与 Zn 相似。As 的变化情况是:从官厅水库到青白口 As 的含量急剧下降,说明水中的 As 被转化和沉淀下来,或被吸附在某些特殊的物质中被固定下来(图 10)。在人为干扰最弱的地段,河流底泥中 Hg 元素的自然沉降速度最快(图 11)。

值得注意的是:几乎所有重金属元素在官厅水库大坝下的淤泥中都是最高或次最高的,而且高于从公路沿途河段采集的样品中的含量,并且在人类活动影响较小的官厅水库、沿河城或青白口一带迅

速下降,说明大部分重金属可以在自然营力作用下从水中沉淀下来。

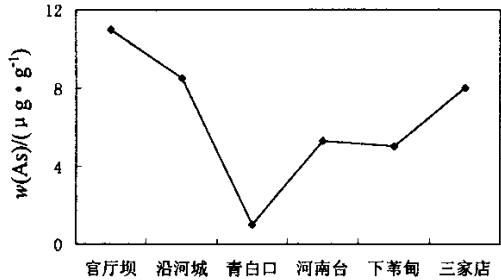


图 10 底泥中 As 元素的分布曲线
Fig.10 Distribution of As in silt

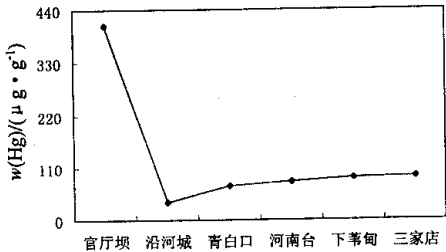


图 11 底泥中 Hg 元素的分布曲线
Fig.11 Distribution of Hg in silt

2.2 多环芳烃

永定河上游底泥中多环芳烃污染物可以分成两大组:第一组是苊、菲、蒽和蔡;第二组是荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒽、蒽、苯并(a)芘(底泥)和苯并(b)荧蒽。这些污染物绝大部分是由于煤、石油等燃料的残渣和燃料不充分燃烧产生的,可以反映水库上游和永定河沿途的人类活动对水体的影响。研究它们的形成和变化规律,可为防治污染、断源截流和库水的末端净化提供基本资料和科学依据。

第一组的变化规律是:①从官厅水库到三家店,苊、菲、蒽和蔡总体上有下降的趋势(取样顺序同前述),尤其是从官厅至沿河城以及至下苇甸(或河南台),自然降解的速度比较快。②从沿河城到青白口之间主要的污染源是珍珠窝水库的旅游事业,苊、菲、蒽和蔡有所增高,可能与此有关。从下苇甸到三家店,苊、菲、蒽和蔡等都所有增加(见图 12)。

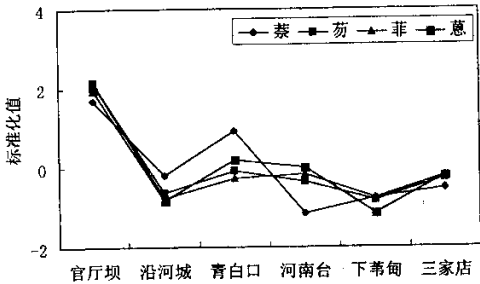


图 12 底泥中第 1 组的分布曲线

Fig. 12 Distribution of the first group in silt

第二组的变化规律与第一组基本一致,但曲线上下振动的幅度显然要比第一组大,说明各种多环芳烃来源的一致性和各种物质自然降解的速度的差异性(图 13)。

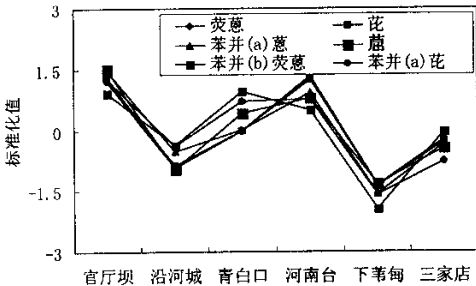


图 13 底泥中第 2 组的分布曲线

Fig. 13 Distribution of the second group in silt

3 水体与底泥中污染物的相互关系

首先根据实测结果进行了 R 型聚类分析,聚类谱系图见图 14。以 0.50 为界,可以将污染物分成 6 个组别:pH;Cu、Hg、茛、菲、蒽和蔡;蒽、茛、苯并(a)蒽、茛、苯并(a)茛(底泥)和苯并(b)蒽;Pb、F、As、COD_{Cr}、BOD₅、Zn、和 Cr(VI);总硬度、o、p、DDT 和苯并(a)茛(水)。

以上分类结果表明,大部分河流水体中的污染物与底泥中的污染物具有负相关关系,说明了两者具有“源”和“汇”的关系。例外的污染物包括底泥中的 Pb、F、As 和 Zn。其中,底泥中的 F、As 和 Zn 与水体中的污染物有正相关关系,与地点的变化关系不密切,意味着水体中污染物含量高时,有利于 F、As 和 Zn 的沉淀。

底泥中 Pb 的积聚与水体中 pH 值之间的关系分两部分。从官厅水库到沿河城,水体的 pH 值和底泥的 Pb 变化同步,而在其他地段两者有负相关

关系。

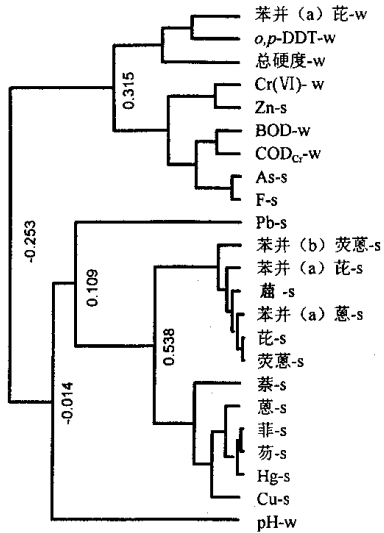


图 14 水体与底泥中污染物的相互关系

Fig. 14 The relationship of the pollutants in water to those in silt along Yongdinghe River, Beijing
w—表示水体污染指标 s—表示底泥污染指标
w—pollutants in water s—pollutants in silt

4 小结

在人类活动比较少的条件下,永定河从官厅水库到三家店河段的水体中绝大部分污染物在自然营力作用下降解幅度明显,且苯并(a)茛等一些有害组分的降解速率还十分迅速。形成降解的原因可能有各种水系沉积物、河岸土壤等地质体以及自然生成的各种微生物。

官厅水库表层水体中重金属的含量较低,但淤泥中 Pb 含量高,当环境改变为酸性时,可能引发所谓的“化学定时炸弹”。永定河上游河流底泥中大量多环芳烃污染物的积累情况说明,官厅水库上游及永定河沿途的燃料的不充分燃烧可以导致水体的严重污染。

5 参考文献

[1] 夏青 陈艳卿,吴舜泽,等.中国地表水环境质量标准导引[M].北京:中国环境科学出版社,2000.1—230.

(英文下转第 141 页)

Distribution of Pollutants in Water and Silt along the Upper Yongdinghe River

*CHEN Ming¹ , LIU Xiao-duan¹ ,WEI Lian-wei² , CHEN Hong-han³ ,
ZHANG Ling-jin¹ ,WANG Yu-hong² ,LIN Jian²*

(1. National Research Center of Geoanalysis , Beijing , 100037 ; 2. Beijing Institute of Geological Engineering , Beijing ,100037 ; 3. China University of Geosciences , Beijing , 100083)

Abstract : The distribution of pollutants in water and silt between Guanting Reservoir and Sanjiadian Reservoir along the upper Yongdinghe River is mainly controlled by the industrial and agricultural activities and the resident living style. Most of the detected pollutants in water , such as F , o , p ' - DDT and benzo(a)pyrene etc , were rapidly degraded by natural agencies. Although the contents of the heavy metals in water are lower , the high concentration of them in silt indicates that change of physical chemistry environment may induce “ chemical timing bomb ”. High concentration of PAHs in silt is caused by the use of organic fuel.

Key words : water resources ; environmental pollution ; pollutant ; Yongdinghe River ; Beijing