

城市饮用水源地底泥中锰释放的溶解氧影响试验

Influence of Dissolved Oxygen on Release of Manganese from Sediment in Municipal Drinking Water Reservoir

李 青¹/LI Qing, 孟 捷/MENG Jie¹, 焦玉娟/JIAO Yu-juan¹, 王 山/WANG Shan¹, 李 伟/LI Wei²

1. 保定市环境保护监测站, 河北保定 071000
2. 河北大学化学与环境科学学院, 河北保定 071002

1. Baoding Monitoring Station for Environmental Protection, Baoding 071000, Hebei Province, China
2. School of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, China

[摘要] 以河北省保定市唐县西大洋水库——城市型饮用水源地为研究对象,通过对底泥中锰的释放特性进行试验研究,得出了底泥中溶解氧对锰释放影响的规律曲线;分析了锰污染的来源并提出了解决措施,为城市饮用水源地居民的经济结构调整提供了依据。

[关键词] 重金属; 锰释放; 城市饮用水源地; 底泥; 溶解氧

[中图分类号] X502, X524

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)06-0036-03

Abstract: Taking Xidayang reservoir in Tang Xian of Baoding of Hebei province as an example, the characteristics of manganese release from municipal drinking water resource are experimentally studied. The influence rule of dissolved oxygen on the manganese release is obtained. This paper analyzes manganese pollution sources and proposes solutions. These results supply theoretical basis for adjustment of economic structure of residents living near the municipal drinking water resource.

Key Words: heavy metals; manganese release; municipal drinking water reservoir; sediment; dissolved oxygen

CLC Numbers: X502, X524

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)06-0036-03

西大洋水库位于大清河系唐河出口唐县境内西大洋村下游 1 km 处,水库控制流域面积 $4.42 \times 10^9 \text{ m}^2$,总库容 $11.37 \times 10^8 \text{ m}^3$,是一座以防洪为主,兼顾城市供水、灌溉、发电等综合利用的大(I)型水库。

2001 年和 2002 年,该水库水质严重恶化,氨氮、凯氏氮、总磷、铬、锰等 5 项污染物含量严重超标。其中锰毒性不大,对人体没有明显影响,但水中的锰可使衣物、纺织品和纸张呈现斑痕,因此,一般工业和生活用水中锰含量不允许超过 0.1 mg/L。水中溶解的锰的存在形态与水中溶解氧浓度有关,由于地下水中缺氧,锰常以可溶态的 Mn^{2+} 形式存在;而在地表水中,还有可溶性的三价锰络合物和四价锰的悬浮物存在^[1]。

一般情况下,库底溶解氧(DO)低于水体表面溶解氧的含量。尤其到了夏季,水面与库底的温差大,水垂直对流较差,库底的溶解氧更低。由于取水口设在水库底端,因而饮用水中溶解氧降低明显。再加上库区居民在水库内网箱养鱼,并且数量很多,更是加剧了 DO 降低速率。

本文通过模拟自然条件和网箱养鱼两种环境下水中锰含量的变化,探讨了底泥释放到水中溶解锰的含量与水体中溶解氧的相关性,并深入分析了网箱养鱼对水库水质的严重影响。

1 材料和方法

1.1 试验材料

1.1.1 测定物

取水库岸边土壤 1 000 g,匀化后装入清洁的塑料桶中。采用自然风干法进行脱水,即将土壤样品摊于干净白瓷盘中,置于阴凉通风处晾干。待样品完全干燥后,将其铺于硬纸板上,用玻璃棒压碎,剔出杂物和沙粒。

1.1.2 上覆水

取西大洋水库中心表层水,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤纸过滤,置于冰箱 4℃ 保存备用。其理化性质为:DO 10.00 mg/L; 锰 0.01 mg/L。

1.2 试验装置

4 个密封不透气的有机玻璃圆筒,均高 50 cm,直径 8 cm,圆筒用盖子密封,置于高 30 cm 的纸箱中保持其稳定性,将水和底泥按体积比 1:4 小心加入各管中。

1.3 试验仪器

YSI550A 溶解氧测定仪、721 分光光度计、HJ-1 型磁力搅拌器。

1.4 试验方法

采用高碘酸钾氧化光度法测定水中释放的总锰(样品采集后

收稿日期: 2006-01-15

作者简介: 李 青,女,河北省保定市东风东路 224 号保定市环境保护监测站,工程师,主要从事环境监测研究;

E-mail: z2005bsy@126.com

不过滤立即酸化,经消解后测得的锰含量)^[2]。其原理是利用高碘酸钾将低价锰氧化为紫红色的高锰酸盐,于波长 525 nm 处进行光度测定。在酸性介质中,用高锰酸钾氧化需要长时间加热煮沸才能完成;而本方法在中性(pH7.0~8.6)溶液中,有焦磷酸钾-乙酸钠存在时,高碘酸钾可在室温下瞬间将低价锰氧化成高锰酸盐,且色泽稳定 16 h 以上^{[1][37]}。

2 结果与讨论

2.1 自然耗氧

模拟在网箱养鱼前,水库底泥耗氧和锰的释放情况。每 2 d 或 3 d,测 1 次每个圆筒内底层水的溶解氧和吸光度,并根据标准曲线计算出锰的浓度。每次用移液管取出 50 ml 底层水,然后加入同体积的用 0.45 μm 滤膜过滤后的上覆水(注意不要搅动底泥)。2 号管实验测量数据见表 1,变化曲线见图 1。

表 1 自然耗氧条件下的测定结果		
Tbl. 1 The measurement results under the condition of oxygen consumed naturally		
测定时间	DO(mg/L)	Mn(mg/L)
第 1 天	10.00	0.010
第 15 天	3.71	0.058
第 17 天	2.68	0.044
第 20 天	1.65	0.034
第 23 天	1.44	0.039
第 26 天	1.28	0.087
第 29 天	1.30	0.087
第 31 天	1.20	0.087

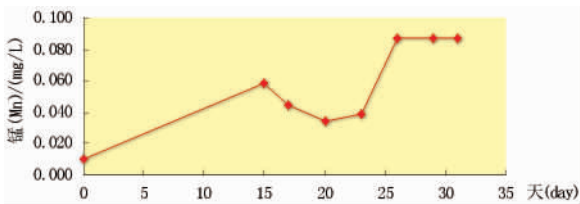


图 1 自然耗氧条件下锰的释放情况
Fig. 1 Manganese release under the condition of oxygen consumed naturally

由图 1 可看出,随着溶解氧的降低,底泥逐渐向水体释放 Mn,28 d 左右达到释放-吸附平衡。但是,由于一直没达到厌氧条件(DO<1.0 mg/L),所以 Mn 含量一直没有超标(即没有高于 0.1 mg/L)。由于不明原因,从第 15 d 开始至第 20 d 测量值下降。

2.2 有机物耗氧

2.2.1 添加有机物

由于自然耗氧很难达到厌氧条件,故在第 16 d 向 1、4 号管内加入未经过滤的带有悬浮物的污水,模拟在网箱养鱼之后水体的耗氧情况。其中,悬浮物模拟悬浮在水体中的鱼饲料,在沉降的同时还要大量耗氧。测试方法同上,以 1 号管为例,第 16 d 加入污水后 Mn 浓度为 0.068 mg/L,以后数天变化情况见表 2,变化曲线见图 2。

管内的悬浮物几天内即可沉降到管底,形成一层黑色的富含有机物的底泥。从表 1 数据可看出,加入有机物后,水中溶解氧迅速下降。从图 2 中可看出,大量耗氧有机物在加速消耗溶解氧的同时,能促进底泥中锰的释放。

2.2.2 去除有机物

第 30 d 把 1 号管内黑色底泥倒出,导致第 31 d 测得的溶解氧和锰浓度均发生巨大变化,其具体值为:DO2.600 mg/L; Mn0.116 mg/L。这说明取消网箱养鱼后,水质可以逐渐恢复。

表 2 有机物耗氧条件下的测定结果		
Tbl. 2 The measurement results under the condition of organic material consuming oxygen		
测定时间	DO(mg/L)	Mn(mg/L)
第 1 天	10.00	0.010
第 15 天	5.33	0.053
第 16 天	0.94	0.068
第 20 天	0.99	0.194
第 26 天	1.06	0.174
第 29 天	1.01	0.213

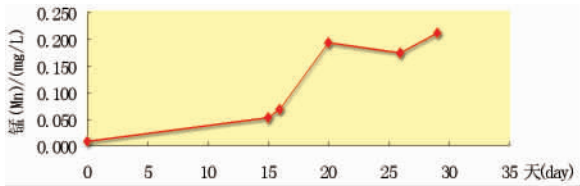


图 2 有机物耗氧条件下锰的释放情况
Fig. 2 Manganese release under the condition of organic material consuming oxygen

2.3 环境监测站历年监测数据

保定市环境保护监测站长年对西大洋水库水质进行着常规监测。历年有关监测数据见表 3。

由表 3 中数据可看出,底泥中锰含量季节性变化明显,在夏季偏高,在春秋正常。这是因为夏季表层水温明显高于底层水温,水垂直对流较差,大气复氧(指空气中的氧溶于水中的气-液相传质、扩散过程)对库底的作用不明显,导致库底的溶解氧降低。然而,铁的浓度受溶解氧的影响并不大。

表 3 历年监测数据			
Tbl. 3 Data of last several years			
监测时间	采样点	Mn(mg/L)	Fe(mg/L)
2001 年 10 月	饮用水取水口	0.178	0.053
	水面以下 19m	0.049	0.020
	水面以下 14m	0.015	0.020
	表层	0.015	0.020
	白合	0.015	0.910
2002 年 5 月	水面以下 15m	0.073	0.015
	水面以下 5m	0.020	0.015
	表层	0.020	0.015
2002 年 8 月	饮用水取水口	0.287	0.003
	表层	0.020	0.003
2003 年 4 月	饮用水取水口	0.055	0.020
	中心	0.020	0.020
	白合	0.020	0.020
2003 年 6 月	饮用水取水口	0.168	0.020
	表层	0.005	0.020
	白合	0.005	0.020
2003 年 10 月	饮用水取水口	0.048	0.059
	表层	0.005	0.088
	白合	0.005	0.059

注:“水面”是指西大洋水库中心水面;“饮用水取水口”为水库底端;“表层”是指西大洋水库中心水面表层;“白合”是指唐河入库口。

由这些数据还可看出,2003 年 8 月取消网箱养鱼后,水体中锰含量明显下降。

2.4 锰污染源的由来

2002 年西大洋水库水质恶化,调查结果表明其原因主要有以下 2 点。① 入库河流——唐河遭到严重污染,在涞源境内的唐河沿岸,有大小铁粉选矿厂 7 家,这些企业向唐河排放污水和流

新型光催化剂 TaON 的制备及可见光下制氢研究

Study of Preparation of New Photocatalyst TaON and Splitting Water into H₂ under Visible Light

魏金枝/WEI Jin-zhi¹,孙晓君/SUN Xiao-jun^{1,2},薛滨泰/XUE Bin-tai¹,张 艳/ZHANG Yan¹,
白 刚/BAI Gang¹

1. 哈尔滨理工大学化学与环境工程学院,哈尔滨 150040
2. 哈尔滨工程大学化工学院,哈尔滨 150001

1. School of Chemistry & Environment Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, China
2. School of Chemistry Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

[摘要] 以 Ta₂O₅ 为原料,经高温气固相氮化反应制备了新型光催化剂 TaON,利用 XRD、XPS、UV-VIS 测试技术对样品进行表征,确定了其最佳制备条件。UV-VIS 测试表明,新型光催化剂 TaON 的光谱响应范围拓展到了可见光区,具有可见光响应性能。另外,在模拟太阳光(氙灯 ≥420 nm)照射下,在含有电子给体甲醇的水溶液中研究了 TaON 催化光解水制氢反应,考察了该催化剂表面贵金属的沉积量、电子给体含量、反应时间等因素对催化活性的影响。结果表明:在本实验条件下,当 Ru 负载量为 0.4 wt%,电子给体含量为 30%,反应时间为 4 h 时,TaON 表现出较高的光催化活性,产氢速率最大为 0.21 mmol/h。

[关键词] 氮氧化钽;可见光;光催化活性

[中图分类号] TQ134,O47

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)06-0038-04

收稿日期:2006-01-04

基金项目:黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11511050)

作者简介:魏金枝,女,哈尔滨理工大学化学与环境工程学院,副教授,主要研究方向为催化剂的制备与性能研究;
E-mail:wjz0451@yahoo.com.cn

沙,大量有害物质源源不断地流入库区,直接污染了水质。②库区网箱养鱼过多过滥导致水质富营养化。

在上述原因中,网箱养鱼造成的污染是最主要的。一般,投放过量后剩余的鱼食,2/3 残留在水中,消耗大量溶解氧,最终沉降到库底,并消耗底泥中的溶解氧,使底泥向水体释放锰的情况加剧。1 号管实验测试数据证明了此结论。

由于锰是地壳中富集度第三的金属,所以水库水体中的锰并不一定是由上游排放的。由白合的水质指标可看出,尽管上游的铁含量有些超标,但是锰含量是正常的。由 2 号管的实验测试数据可看出,底泥在缺氧的情况下会向水体释放锰,网箱养鱼加剧了溶解氧的降低,亦即加剧了锰的释放。

2.5 解决方案

保定市委、市政府于 2003 年开始,集中全力对西大洋水库进行了综合治理,在全市组织开展了大规模的“吃爱心鱼、喝放心水”活动。销售“爱心鱼”1 000 多万 kg,2003 年 8 月 1 日前取缔了全部 23 508 个网箱养鱼,实现了鱼清、网清、库清,彻底解决了网箱养鱼污染水源的问题,这样既维护了水库渔民的利益,又使百姓喝上了放心水。保定市环境保护监测站提供的监测结果显示,2003 年 9 月,西大洋水库水质所有监测项目已全部达到国家二

类水标准。

3 结论

通过对西大洋水库底泥锰释放特性进行试验研究及结果分析,得到了以下结论。

- 1) 溶解氧的大量消耗可引起水体中锰含量的增加。
- 2) 自然条件下随着溶解氧的降低,底泥会向水中释放锰,但一般不会超过饮用水标准。
- 3) 有机物的增加,加剧了溶解氧的消耗,在厌氧条件下锰的释放会加强,如网箱养鱼带来的负面效应。
- 4) 底泥附近的溶解氧受到气候、温度变化的影响,造成底泥对锰的释放程度不同,即春、秋浓度低,夏季高。

参考文献 (References)

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 国家环境保护总局.GB 11906-89 水质锰的测定[S].北京:国家环境保护总局,1989.

(责任编辑 李向荣)