

青岛市王圈水库锰污染的动态监测与成因分析

魏 杨¹ 郑西来^{1*} 祝信贺²

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 山东省即墨市水利局, 山东 即墨 266200)

摘要 在掌握青岛市王圈水库自然地理的基础上,于2011年7、8、9、11月对水库水质和底质进行了动态监测。结果表明:(1)王圈水库水温垂向分布受水深和季节的控制。在水深大于8 m的区域,夏季水温逐渐分层,到8月中旬,在水深8 m处形成温跃层,此时上层处于富氧状态,而温跃层以下溶解氧迅速减小。秋季水温分层消失,水库水体为富氧状态,溶解氧为8 mg/L左右。在水深小于8 m的区域,全年水温不分层,溶解氧垂向分布均匀。(2)王圈水库主要入库河流中可溶性锰均未超标而库底沉积物中富含锰,反映出沉积物内源释放是水库锰污染的主要来源。水库水深大于8 m的区域,夏季随着温跃层的形成,温跃层以下由氧化状态变为还原状态,沉积物锰大量释放,最高可达1.28 mg/L;到秋季,水温分层消失,下层恢复成氧化状态,抑制了锰的释放。其他区域全年处于氧化状态,没有形成锰污染。

关键词 青岛市 水库 锰污染 水温 内源释放

Dynamic monitoring and causes analysis of manganese pollution of Wangquan Reservoir, Qingdao WEI Yang¹, ZHENG Xilai¹, ZHU Xinhui². (1. School of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266100; 2. Jimo Water Conservancy Bureau, Jimo Shandong 266200)

Abstract: Base on the full grasp of natural geographical overview of Wangquan Reservoir, Qingdao, water quality and sediment quality was monitored dynamically in July, August, September and November, 2011. The results showed that temperature stratification of reservoir changed with different seasons in different parts of reservoir. In the areas where water depths were greater than 8 m, temperature stratification started in summer and the thermocline was formed in mid-August; water above the thermocline was in oxygen-rich condition, while DO decreased rapidly below the thermocline, temperature stratification disappeared after fall, the concentration of DO was about 8 mg/L. In other areas, there was no temperature stratification and water was always oxygen-enriched; the concentration of soluble manganese of tributary inflow was low whereas sediment was full of manganese, it reflected the main reason of manganese pollution was internal release; the water more than 8 m deep was changed from oxidation status into reduction status as the thermocline formed in summer. Manganese was released largely from sediment with the maximum concentration was up to 1.28 mg/L. The release of manganese was restrained after fall because temperature stratification was disappeared and water was in oxidation state. There was no manganese pollution found in area of water depth lower than 8 m, because the water was in oxidation state all the year.

Keywords: Qingdao; reservoir; manganese pollution; water temperature; internal release

为了充分开发和利用水资源,世界各国已修建了各种各样的水利工程,其中在河流上修坝建库是较常见的一种。水库蓄水对于周边地区的防洪、发电、工农业生产生活用水保障、航运安全及生态环境改善等提供了强有力的保障,极大地促进了当地社会经济的发展^[1]。然而,水库建设也带来一系列问题,包括对河流水文、泥沙、地貌、生态等造成的影响。水库具有水面宽广、体大、水流迟缓、更新期较长等特点,加之受太阳辐射、对流混合和热量传输作用,导致水库形成特殊的水温结构,从而诱发了沉积物中污染物的释放,导致水体恶化^[2]。水库锰超标

就是常见的一种污染。金属锰为人体正常代谢所必需的微量元素,然而过多的摄入则会给人体带来危害^[3]。人体摄入锰过量时可造成中枢神经系统病变,严重者可出现帕金森氏综合症,对大脑造成严重破坏,使得肝、肾及心肌出现变形改变^[4]。因此,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定集中式生活饮用水水源中锰的标准限值为0.1 mg/L。

近年来,国内许多水库都发现了水温分层引起水体锰含量超标的情况,且污染多发生在夏季^[5]。徐毓荣等^[6]最先研究了贵州阿哈水库锰垂直分布特征,结果表明,锰分布随着季节变化、水温分层而变

第一作者:魏 杨,男,1989年生,硕士研究生,主要从事水资源利用与水污染控制研究。*通讯作者。

化。朱维晃等^[7]进一步研究了阿哈水库中锰的形态分布。翁国永等^[8]分析了浙江省长潭水库锰超标原因。周锐^[9]对昆明市柴河水库中金属锰相关影响因素进行了分析,研究表明,锰的产生与总磷呈正相关,而与溶解氧呈负相关。

此外,还有学者研究了水库锰的来源。冯江^[10]探讨了曲靖市独木水库锰污染的成因,其污染主要来自周边采矿工业排放的废水。陈心凤等^[11]对浙江省舟山各饮用水源的锰污染成因进行了相关研究。

然而,这些研究没有把锰污染的出现同温跃层的形成结合起来,并且缺少夏季不同月份的连续监测。本研究通过现场监测与采样分析,研究了青岛市王圈水库水温分布的季节性特征,分析了水库锰

污染的来源,探讨了水库锰超标的内在机制,为水库水资源管理与水污染控制提供依据。

1 研究区域和研究方法

1.1 研究区域

王圈水库($120^{\circ}36'E, 36^{\circ}28'N$)位于青岛市即墨市莲阴河中上游(见图1(a)中圆圈处),建成于1960年10月,是以防洪、供水为主的中型水库。总库容4 320万 m^3 ,兴利库容1 856万 m^3 ,控制流域面积72 km^2 ,流域内多年平均降水量635 mm,多年平均径流量1 220万 m^3 ,属于即墨市城市供水水源之一。自2006年开始,王圈水库出现锰含量超标现象,并且多发生在夏季,以8月尤为严重,而在冬季则无超标现象。



(a) 即墨市地图



(b) 采样点设置图

图1 王圈水库位置及采样点设置

Fig. 1 Location and sampling point of Wangquan Reservoir

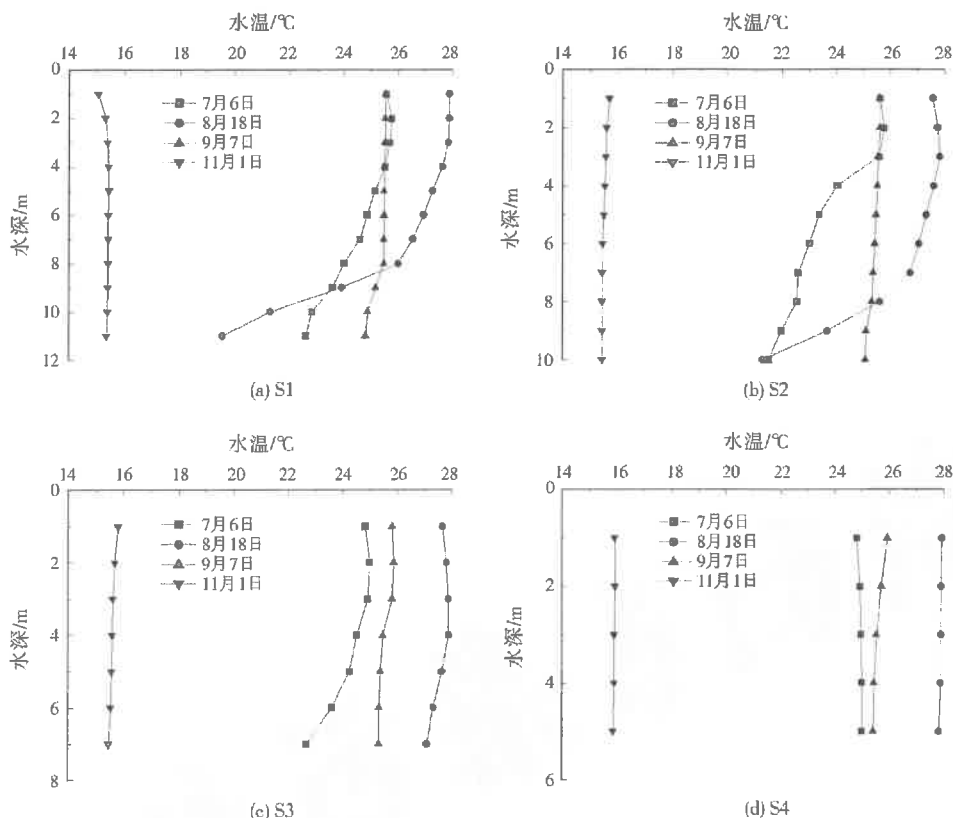


图2 水库水温垂向分布图
Fig. 2 Vertical distribution of water temperature of Wangquan Reservoir

1.2 采样点布置与采样方法

根据水库地形特点及入库河流位置,分别在库首(S1)、库中(S2、S3)、库尾(S4)设4条采样垂线作为水库水样采样点,垂向上从水面向下每隔1 m为取样点;在4条主要入库河流的入口处(S5~S8)设置河流水样采样点,各采样点具体位置采用手持全球定位系统(GPS)定位仪(中海达Q系列)确定(见图1(b))。同时,S1~S4采样点也作为库底沉积物采样点。水库水样于2011年7月6日、8月18日、9月7日、11月1日采集,而河流水样及库底沉积物样品于2011年8月采集。

水样的现场采集选用有机玻璃采水器,根据要求定深度采集,所采水样迅速通过0.45 μm 的滤膜过滤,用 HNO_3 酸化至 $\text{pH}<2$ 后立即转移至聚乙烯瓶中密封保存,以减少与空气的接触,用于测定水样中的可溶性锰。采水器及水样储存容器在采样前均根据要求选择适当方法^[12]预先洗涤好备用。采集的水样尽可能快地运送到实验室低温保存,并立刻分析处理,不能在24 h内分析的水样冷冻保存。

沉积物的采集选用自制的挖式采样器,用于采集库底沉积物。采集的沉积物装入聚乙烯封口袋并

迅速运回实验室,在阴凉通风处自然风干后,过100目筛网筛分后保存待测。

1.3 监测项目与分析方法

水质监测项目包括:水温、溶解氧、可溶性锰。水温用YSI6600型温盐深仪(CTD)在现场进行测定;溶解氧在现场固定后根据《水质 溶解氧的测定 碘量法》(GB 7489—87)测定;可溶性锰根据《水质 铁锰的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB 11911—89)测定,该方法锰的检出限为0.01 mg/L。

沉积物监测项目主要是锰含量。风干过筛后的沉积物采用 HNO_3 -HF- HClO_4 体系进行消解后,用火焰原子吸收法测定锰含量^[13]。

2 结果与讨论

2.1 水温分布特征

图2显示了王圈水库不同采样点不同月水温的监测结果。由图2可以看出,在S1采样点处,7月水温由表层向底层逐渐递减,从表层的25.5 $^{\circ}\text{C}$ 降至底层的22.6 $^{\circ}\text{C}$,温差约3 $^{\circ}\text{C}$,没有形成明显的温跃层;到了8月中旬,上层(水深0~8 m处)水温相差不大,大约为26~28 $^{\circ}\text{C}$,8 m以下,水温迅速下降,

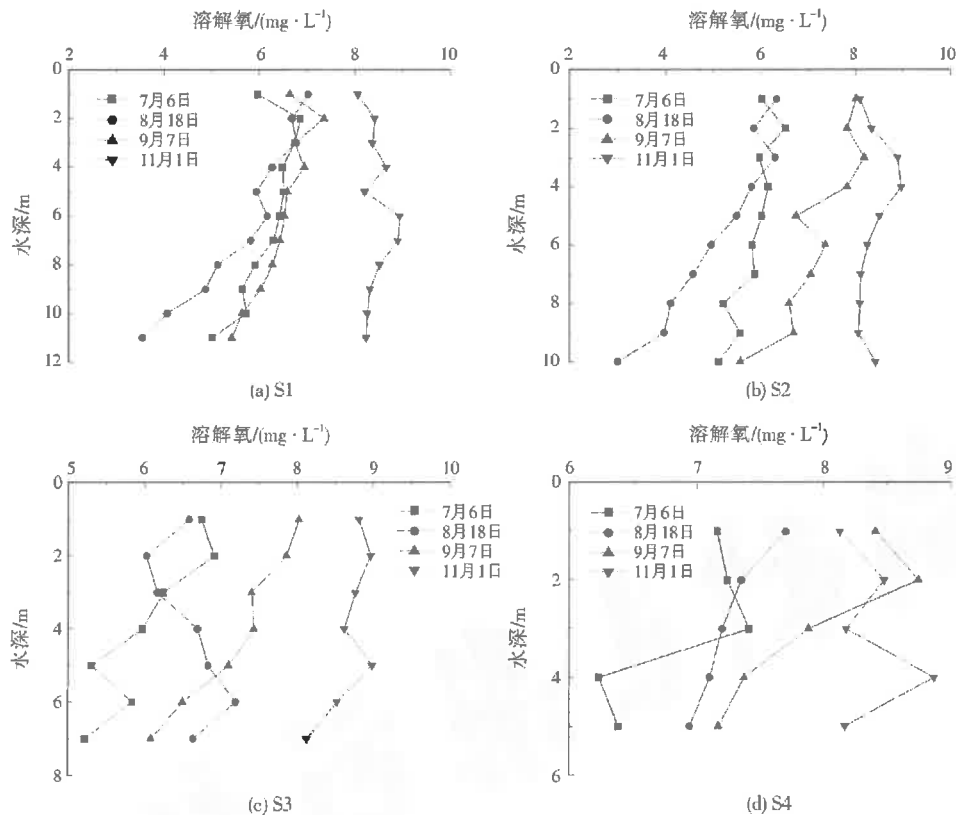


图3 水库溶解氧垂向分布图
Fig.3 Vertical distribution of DO of Wangquan Reservoir

到库底水温约下降了 7°C , 降至 19°C 左右, 此时温跃层已形成; 9 月, 水温分层消失, 整个水库水温分布均匀, 约为 25°C ; 到了 11 月, 水温随气温下降而下降, 降至 15°C 左右, 垂向分布均匀。水库水温的分布随季节、气温的变化而变化。夏季初, 表层水体受到太阳辐射的作用, 水温也逐渐升高, 但热量无法完全到达底部, 水温沿水深缓慢下降, 此时温跃层并没有完全形成。随着气温进一步升高, 上、下层(水深 8 m 以下)水体温差越来越大, 到 8 月, 在水深 8 m 处形成温跃层, 上下水体被温跃层分开。夏末秋初, 上层水温随气温降低而降低, 水温分层逐渐消失, 整个水库水温分布均匀。秋季末, 气温进一步下降, 水温也随之下降, 分层完全消失, 整个水库水体形成对流。

S2 采样点的水温分布规律与 S1 采样点基本相同。S3、S4 采样点并没有出现类似的情况, 不同月水温在垂向上变化均不大。其原因是这 2 个采样点水深较浅(均小于 8 m), 太阳辐射热量能够向下传递, 此外由于风等因素的影响, 水体一年四季均存在混合作用, 从而不存在水温分层。

2.2 水库溶解氧分布特征

王圈水库不同采样点不同月溶解氧分布如图 3

所示。由图 3 可以看出, 在 S1 采样点处, 7 月时水库上下层水体溶解氧相差不大, 大约为 6 mg/L ; 到了 8 月中旬, 溶解氧开始变化, 呈现明显的垂向分布, 上层水体溶解氧为 $5\sim 7\text{ mg/L}$, 下层水体溶解氧迅速降低, 到底层降至 3.6 mg/L ; 9 月, 底层溶解氧升高至 5.5 mg/L , 与表层水体相差 0.5 mg/L ; 11 月, 水体溶解氧分布又恢复均匀, 溶解氧为 8 mg/L 左右。S3、S4 采样点溶解氧在不同月均有差异, 但同一月中垂向分布均匀, 上下层水体溶解氧相差不大, 大部分都大于 6 mg/L 。

从图 2 和图 3 可以看出, 水温垂向分布的变化直接影响到溶解氧垂向分布的变化。夏季初, 表层水体由于大气复氧的作用, 溶解氧较高且分布均匀, 此时温跃层并没有完全形成, 溶解氧可以向下运移, 从而使得底层溶解氧与表层相差不大。随着上下层水体温差越来越大, 到 8 月, 水体在 8 m 以下形成温跃层, 上下水体被温跃层分开, 水温分层导致密度分层, 水体对流运动减少, 此时上层水体在风的作用下能够混合, 溶解氧较高, 而温跃层以下, 溶解氧无法向下运移, 下层水体原有溶解氧逐渐被微生物利用分解有机物, 故其浓度较低。夏末秋初, 水温分层逐渐消失, 但下层溶解氧并未完全恢复, 仍小于上层水

体。秋季末,水温分层完全消失,整个水库水形成对流,上层的溶解氧到达水库底部。可见,水库温跃层从7月开始,8月完全形成,11月消失,库底由氧化环境到还原环境再到氧化环境,形成一个循环。相同的情况还出现在S2采样点处。S3、S4采样点由于水深较浅,小于8 m,水温全年均未分层,在风的作用下,水体混合较好,故溶解氧垂向分布均匀。

2.3 锰含量分布特征

2011年8月主要入库河流中可溶性锰的监测结果见表1。从表1可以看出,主要入库河流中可溶性锰很低,均小于0.1 mg/L。

表1 2011年8月主要入库河流中可溶性锰的监测结果
Table 1 Soluble manganese concentration of major inflow rivers in August 2011

指标	S5	S6	S7	S8
可溶性锰/(mg·L ⁻¹)	0.06	0.06	0.07	0.02

表2列出了库底沉积物及库边基岩中锰的监测结果。从表2可以看出,库底沉积物锰普遍较高,达到了1 187~2 554 mg/kg,并且库区基岩中锰也高达1 056 mg/kg,可见王圈水库所在位置的基岩中富含锰。

表2 库底沉积物及库边基岩中锰的监测结果
Table 2 Manganese content of sediments and bedrock

指标	S1	S2	S3	S4	库边基岩
锰/(mg·kg ⁻¹)	1 187	2 554	1 501	1 140	1 056

图4显示了水库不同采样点不同月可溶性锰的垂向分布。在S1采样点处,可溶性锰超标发生在8、9月,且集中在下层,最高可达0.99、1.28 mg/L;7、11月可溶性锰垂向分布均匀,浓度未超标。相同的情况还出现在S2采样点处。可见,水库锰含量随水温分层的变化而变化,且污染集中在下层,类似的现象在文献[14、15]中也有报道。由于水深小于8 m, S3、S4采样点全年水温不分层,溶解氧垂向分布均匀,故可溶性锰垂向分布同样均匀,浓度均很小。

2.4 水库锰污染成因分析

导致水库水质恶化的原因主要可以分为2个方面:外源污染和内源污染。外源污染指污染的水体汇入水库后,造成水库水质的恶化;内源污染指水体在自然循环过程中,水库内部的污染物迁移转化导致水质恶化。

经实地走访调查,王圈水库库区流域内基本无

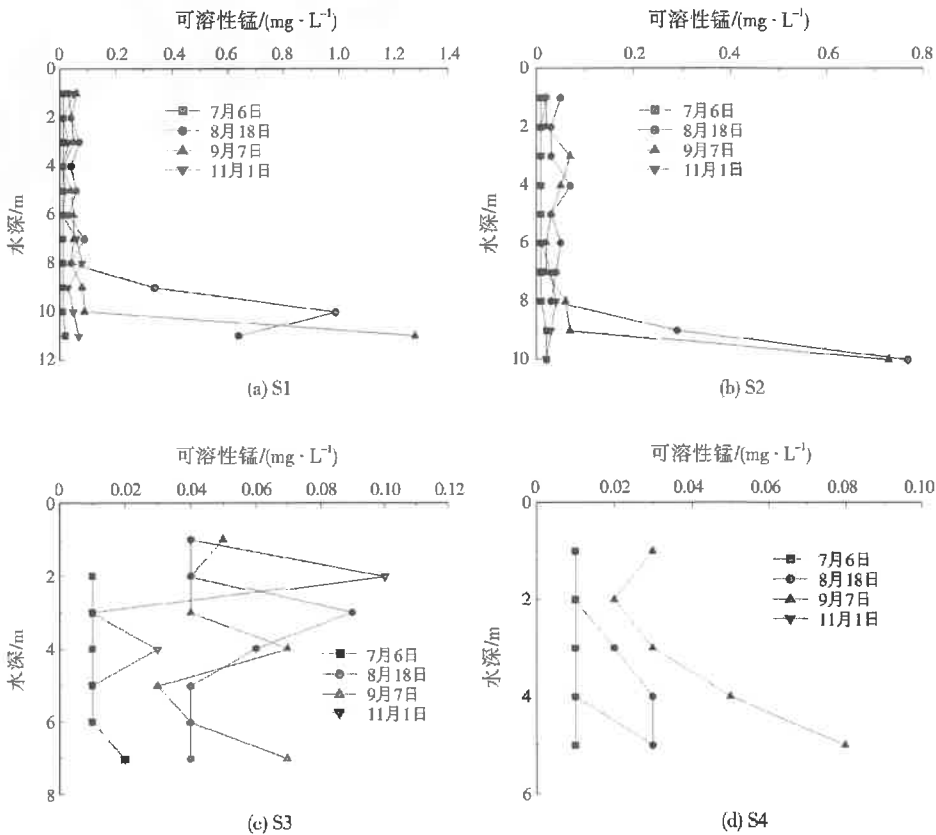


图4 水库可溶性锰垂向分布图
Fig. 4 Vertical distribution of soluble manganese of Wangquan Reservoir
注:所用方法检出限为0.01 mg/L,因此未检出以0.01 mg/L记。

工业企业,无工业污水流入,农村生活污水只有极少量流入库内,可以排除人为污染。由监测结果可以看出,水库4条主要入库河流中可溶性锰浓度均未超标,而底泥沉积物中富含锰,说明内源释放是导致锰污染的主要原因。

夏季初,水温及溶解氧分布较均匀,库底呈氧化状态,锰未被还原而浓度较低。随着气温的升高,上层水温持续升高,到8月中旬,水温分层明显,水深8 m处形成温跃层,起到一种密度屏障作用,使得上下水体缺乏对流运动而导致水库表层溶解氧难以进入库底,下层原有溶解氧因消耗而不断下降,水体处于还原状态,从而导致富含锰的库底沉积物向水体释放锰。当可溶性锰经过扩散进入溶解氧较高的表层水体时,被氧化又重新形成沉淀以颗粒的形式沉降回下层水体。沉降回来的锰可能又重新还原成可溶性锰,通过扩散进入上层水体,然后又被氧化沉降,从而形成一个完整的循环,称为“车轮反应”^[16]。参考文献^[17],夏季王圈水库锰循环如图5所示。到夏季末,气温下降,上层水体水温下降,温跃层逐渐消失,对流运动加强导致水体翻转,下层可溶性锰向上迁移,其中大部分氧化沉降,污染仍集中在库底。到秋季末,整个水体处于氧化状态,大部分锰储存在沉积物中,水中可溶性锰含量低。可见,水库水温分布直接影响了溶解氧的分布,从而影响锰的释放。然而,水库水温分布不只受季节控制,还受到水深的影响。当水深不足8 m时,夏季气温升高时,太阳辐射能够透过水体到达库底,从而使水温升高,因而全年无水温分层现象,水体混合均匀并始终处于氧化状态,不会形成锰污染。

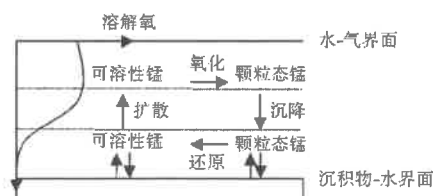


图5 夏季王圈水库锰循环

Fig.5 Manganese cycle of Wangquan Reservoir in summer

3 结论

(1) 王圈水库水温垂向分布受水深和季节的控制。在水深大于8 m的区域,夏季水温逐渐分层,到8月中旬,在水深8 m处形成温跃层,此时上层处于富氧状态,而温跃层以下溶解氧迅速减小。秋季水温分层消失,水库水体为富氧状态,溶解氧为8 mg/L左右。在水深小于8 m的区域,全年水温不

分层,溶解氧垂向分布均匀。

(2) 王圈水库主要入库河流中可溶性锰均未超标而库底沉积物中富含锰,反映出沉积物内源释放是水库锰污染的主要来源。水库水深大于8 m的区域,夏季随着温跃层的形成,温跃层以下由氧化状态变为还原状态,沉积物锰大量释放,最高可达1.28 mg/L;到秋季,水温分层消失,下层恢复成氧化状态,抑制了锰的释放。其他区域全年处于氧化状态,没有形成锰污染。

参考文献:

- [1] 任华堂. 大型水库水温数值模拟研究[M]. 北京: 海洋出版社, 2010.
- [2] 马越, 黄廷林, 谭盼, 等. 分层型城市水源水库水质污染及成因分析[J]. 价值工程, 2011(34): 327-329.
- [3] 龙必能. 文山县饮用水水源铁锰超标调查研究、处理方法及建议[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(2): 91-93.
- [4] 陈国锋. 浙东水库水除铁除锰试验研究[D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [5] 黄梅芳. 水库铁、锰超标原因分析及防治对策[J]. 引进与咨询, 2006(6): 50-52.
- [6] 徐毓荣, 徐钟际, 向升, 等. 季节性缺氧水库铁、锰垂直分布规律及优化分层取水研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(2): 147-152.
- [7] 朱维晃, 吴丰昌. 贵阳市阿哈湖水库中铁、锰的形态分布[J]. 中国环境科学, 2006, 26(增刊): 83-86.
- [8] 翁国永, 叶素红. 长潭水库铁锰超标原因分析及防治对策[J]. 科技信息, 2007(18): 506-509.
- [9] 周锐. 昆明市柴河水库金属锰的影响因素分析[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(增刊): 64-66.
- [10] 冯江. 曲靖市独木水库锰污染成因及治理措施研究[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(增刊): 31-33.
- [11] 陈心凤, 邵卫云, 宋瑞平, 等. 舟山饮用水源中铁锰污染及其成因分析[J]. 地球与环境, 2011, 39(2): 181-187.
- [12] 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]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [13] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [14] ZAW M, CHISWELL B. Iron and manganese dynamics in lake water[J]. Water Research, 1999, 33(3): 1900-1910.
- [15] DAVISON W, WOOF C. A study of the cycling of manganese and other elements in a seasonally anoxic lake Rostherne Mere, U. K. [J]. Water Research, 1984, 16(6): 727-734.
- [16] 王海霞, 杨华. 饮用水水库铁锰垂直分布规律及原因[J]. 资源开发与市场, 2005, 21(2): 83-85.
- [17] TAILLEERT M, GAILLARD J F. Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake, iron cycling and metal scavenging[J]. Journal of Hydrology, 2002, 256: 16-34.

编辑: 黄 苇 (修改稿收到日期: 2012-06-30)