

龙江河突发环境事件河流镉污染化学形态模拟

董璟琦¹, 张红振^{1*}, 王金南¹, 张天柱² (1.环境保护部环境规划院环境工程部, 北京 100012; 2.清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 重金属污染突发水环境事件的应急处置和造成的环境损害与污染物的化学形态及其环境行为密切相关.以 2012 年初发生在我国广西的龙江河镉污染事件为例,采用 Minteq 软件尝试计算 3 种情景下河流水环境溶解态 Cd 的化学形态.结果表明,在天然背景条件下龙江河 Cd 浓度约为 5 $\mu\text{g/L}$ 时,水环境中 Cd 以 Cd^{2+} 为主,并主要受 DOC 含量的影响.镉污染事件发生后若无应急处置措施,天然水体对 Cd 的络合缓冲能力极其有限,以 Cd^{2+} 形式存在的 Cd 占 75% 以上,呈现严重的急性生态毒性.投加聚合氯化铝和碱性物质可以有效控制河流溶解态 Cd 含量,当 pH 值超过 9.0 时,以 Cd^{2+} 存在的 Cd 迅速降低. Cd^{2+} 含量对河流 pH 值的参数敏感性最高,DOC 其次,水温影响最小.事件处置结束后应密切关注絮凝体中 Cd 的再释放规律以及水体 pH 值及 DOC 对 Cd 形态的影响.

关键词: 镉污染; minteq; 自由离子态; 重金属

中图分类号: X507 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)10-3046-07

Modeling of cadmium speciation in Longjiang River during an emergent environmental incident. DONG Jing-qi¹, ZHANG Hong-zhen^{1*}, WANG Jin-nan¹, ZHANG Tian-zhu² (1.Department of Environmental Engineering, Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China; 2.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2015,35(10): 3046~3052

Abstract: Chemical speciation of metals and their environmental behaviors are of great importance for the emergency responses and damage assessments of emergent environmental incidents caused by industrial releases. Based on the Longjiang river cadmium pollution accident occurred in year 2012 in Guangxi, China, the dissolved Cd speciation in the river for 3 different scenarios were calculated using Visual Minteq 3.1. It was showed that Cd^{2+} was the dominant Cd specie with a low concentration (0.005mg/L), and it was strongly influenced by DOC content at the background situation. If there were no immediate responding activities in the river after the release of Cd, Cd^{2+} would cover more than 75% of the total dissolved Cd with a high concentration (0.4mg/L) because of the little buffer ability of the natural aquatic system, which would present serious ecological emergency toxicities. Adding polymeric aluminum and alkali to the river in a proper way could reduce Cd content in the river efficiently and the ratio of Cd^{2+} also reduced rapidly when pH raise to 9.0 or higher. Cd^{2+} was sensitive mostly to pH, and secondly DOC, and was not sensitive to temperature. It was suggested that we should pay attention to the re-release of Cd in inorganic polymer flocculation bodies and the influences of pH and DOC.

Key words: cadmium release; minteq; free ion; heavy metal

天然水环境中重金属的毒性并非取决于污染物的总量,而与实际存在化学形态密切相关.了解重金属在水环境中赋存,才能确切衡量其环境危害^[1-3].重金属在水环境中的存在形态取决于其不同来源及进入水环境后与水环境中其他物质发生的各种相互作用,由水环境的 pH 值,氧化还原条件,有机和无机络合物含量等决定^[4-5].镉在天然水溶液中趋向于同无机的和有机的配位

体生成多种可溶的络合物^[6].然而,在突发环境事件条件下,大量重金属污染物短时间内进入水环境,其与天然水环境化学特征进行快速反应,污染

收稿日期: 2015-02-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(71403097);国家“863”项目(2013AA06A211);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07602-002)

* 责任作者, 副研究员, hongzhenzhang@126.com

物的化学形态和污染物毒性特征有所变化^[7].另外,在我国现行主要的突发环境事件应急措施下,一般会通过应急工程措施往河道投入大量化学物质,从而造成河流系统本身理化性质改变和污染物化学形态的剧烈变化^[8].本研究以 2012 年发生在我国珠江流域的龙江河镉污染事件为例,采用化学平衡计算的方法,对事件发生前后水体镉的化学形态进行模拟,尤其是在大量投加化学絮凝剂和调节天然水体 pH 情景下的环境化学特征,以进一步了解龙江河镉污染事件全过程流域镉污染程度及污染特征,评估事件对沿江区域的短期和长期生态环境损害,预测事件可能产生的潜在危害,为开展风险评估、环境修复、生态恢复、与责任追究等提供科学依据.

1 事件概述

龙江河为珠江三级支流,属珠江水系主干流西江,是柳江最大支流.龙江河全长 358km,流域

面积 1.2 万 km²^[9]. 2012 年 1 月中旬,龙江河河池段发生突发环境事件,造成下游部分河段水体镉浓度严重超标,污染峰值镉浓度超过《地表水环境质量标准》III 类水质标准^[10](0.005mg/L)80 倍,形成从拉浪水电站至三岔水电站长度近 130km 的镉污染带.广西壮族自治区政府启动突发环境事件 II 级应急响应,监控污染水体动向和趋势,调水稀释污染带,投放聚合氯化铝等化学物质,调节河水 pH 值.至 2012 年 2 月 8 日,污染团峰值洛东水电站镉超标控制在 5 倍以内,糯米滩电站镉含量超标控制在 5 倍(III 类水质标准)以内^[11].从 2012 年 3 月至 2013 年 12 月,对全流域进行为期约 2 年的跟踪评估,在龙江河以及下游柳江约 400km 河段设立 30 个观测断面,并对流域水环境生态系统的影响进行了全面调查.事件造成的环境污染情况如图 1 所示(重污染河段 Cd 浓度 0.1 ~ 0.8mg/L;中低污染河段 Cd 浓度 0.01 ~ 0.1mg/L;受影响河段 Cd 浓度 0.005 ~ 0.01mg/L).

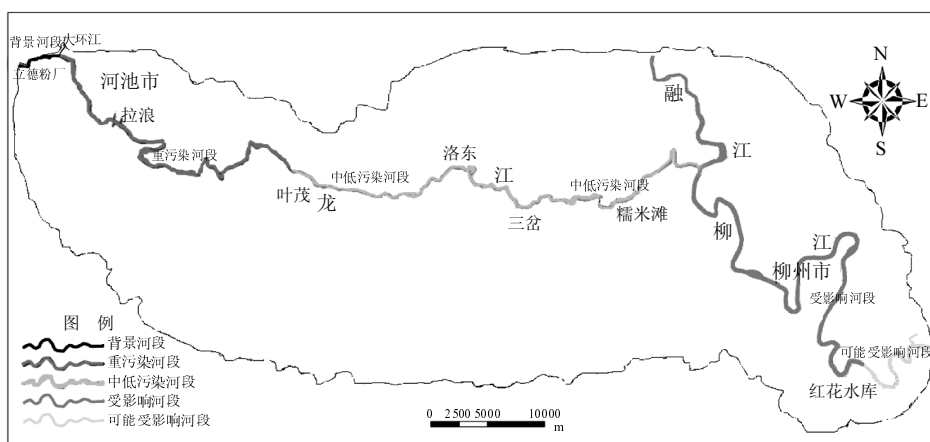


图 1 龙江河镉污染事件概况

Fig.1 Scheme of Longjiang river cadmium pollution accident

2 材料与方法

2.1 情景设置

本研究尝试模拟龙江河不同时段和水化学特征条件下常规水质情景(I)、事故后无应急处置情景(II)、事件处置人为扰动情景(III)3 种典型情景:第一种是常规背景水质条件下,即假设龙江河

镉污染事件未发生的情况下,水体中背景 Cd 含量和一般水化学特征条件下,水环境 Cd 的主要化学形态.第二种是龙江河突发环境事件发生后,假设未采取任何应急处置措施,污染物随水流向下游迁移的情况下,水体中 Cd 的化学形态;第三种为实际情景,即龙江河镉污染事件发生后,及时采取应对措施,向水体投加碱性物质调节水体

pH 及聚合氯化铝等絮凝剂的情况下,水体中 Cd 的化学形态.在此基础上对流域水环境不同形态的 Cd 及其影响因素进行对比分析.

2.2 基础数据

2.2.1 天然水化学数据 龙江河天然水化学特征数据,比如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、离子总量、DOC/COD 等通过珠江流域西江水文年鉴和相关文献获得(表 1)^[12-15],在组成珠江水系的 3 条河流中,以西江的离子总量为最高,为重碳酸盐钙型水^[16].其中,本次模拟输入参数 K^{+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^{-} 、 HCO_3^{-} 和 SO_4^{2-} 使用表 1 中各断面均值,其他参数取值如河流水体 pH 值约为 7.84,DOC 约为 2.7mg/L,来源于河池市环境质量报告书.用 NO_3^{-} 来调节水环境阴阳离子平衡.

2.2.2 水体 Cd 浓度数据 对于常规水质情景 (I),主要采用环境质量报告书中龙江河典型断面

监测数据龙江河背景 Cd 浓度、TOC 浓度和 pH 值等作为计算依据.对于突发镉污染事件状态,分无应急处置(II)天然水理化性质条件下 Cd 的形态计算和事件应急处置(III)条件下人为扰动强烈的情况.

表 1 西江流域各主要断面水环境基本参数 (mg/L)
Table 1 Parameters at important sections of Xijiang river basin (mg/L)

断面名称	K^{+} 、 Na^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^{-}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}
西江高要	11.5	5.04	29.1	4	122.7	9.31
西江马口	6	4.56	25.6	1.29	111	5.57
龙江三岔	3.99	5.99	41.15	3.66	158.5	3.82
柳江柳州	4.4	3.86	19.99	3.59	79.81	3.36
西江高要	11.5	5.04	29.1	4	122.7	9.31
柳江	3.31	3.28	23.9	2.6	91.9	7.9
各断面均值	6.78	4.63	28.14	3.19	114.44	6.55

表 2 龙江河不同阶段和情景 Cd 浓度范围
Table 2 Different scenarios and Cd contents

情景	Cd 浓度	来源	备注
情景 I:常规水质条件	背景浓度	《广西壮族自治区河池市环境质量报告书》	实测数据
	高浓度	《龙江河突发环境事件损害与生态影响后评估报告》,除 Cd 浓度升高和逐渐减低外,无其他外源性化学物质输入,天然水	现场实测
情景 II:事故后无应急处置	自然衰减	环境的理化性质基本保持原来状态.	虚拟推测
	污染峰值	《龙江河突发环境事件损害与生态影响后评估报告》,除 Cd	现场实测
情景 III:事件应急处置	衰减过程	浓度升高和快速减低外,还有大量聚合氯化铝、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或	现场实测
	跟踪监测	NaOH 输入,同时对龙江河水环境产生强烈扰动.	现场实测

注:河池龙江河上游及支流有色金属采选活动,其他金属如Cu、Zn等一并录入计算

2.2.3 其他类型数据 相关水文数据参考 2012 年 1 月龙江河水文站约 30 座水文站实测数据,龙江河水位落差在 100m 左右,平均水深在 4.0~9.5m,流速在 0.08~0.17m/s 之间,各断面流量在 36~100m³/s,河面宽度在 50~400m 之间.

2.3 模拟计算

2.3.1 化学平衡软件 采用化学平衡软件计算水体重金属形态的前提是假定被研究体系是出于热力学平衡状态的封闭体系,已知所有组分的总浓度和所分析元素和各组分之间发生的全部化学反应的平衡常数.通过对一系列代表这些反应的方程组求解而计算出分析元素的形态.目前

Minteq 等主要的水质化学平衡模型已被广泛应用于形态分析.该软件普遍用于水中溶解离子形成的模拟,同时也用于矿物质沉淀与溶解、滴定、吸附/解吸和有机络合反应过程的模拟.

2.3.2 参数取值 Minteq 的输入参数主要包括外环境参数、水化学理化参数、环境污染物总量和形态参数 3 大类,其中外环境参数包括 pH 值、离子强度、CO₂ 分压、氧化还原电位、环境温度等;水化学参数包括八大离子浓度、其他无机离子浓度、有机物质含量和组分等;污染物参数包括污染物含量、赋存形式等.本研究重点关注重金属污染物在河流水环境中的化学形态,对于较

为关键的环境参数 pH 值、DOC、温度等取值进行详细说明。

pH 值:6~9.龙江河 pH 值维持在 7.2~8.4 之间,呈弱碱性.2012 年镉污染事件发生后,对龙江河各断面的持续监测显示水体 pH 值最高达到 8.6 左右.将 pH 值取值设置为 5~10,分析 pH 值变化对水体 Cd 存在形态的影响。

DOC:0.5~5mg/L.龙江河 DOC 监测数据均值约为 2.7mg/L,事件发生后,投加碱性物质及絮凝剂的情况下,假设水体有机质含量减少为原来的 10%.DOC 取值 0.5~5mg/L,假设胡敏酸和富里酸的质量比各占 50%,研究水体有机质含量对 Cd 形态的影响程度。

T: 0~40℃.事件发生时广西平均气温为 11℃,情景 3 模拟事故发生应急情景下,3 月及 7 月龙江河水中 Cd 的形态分布,假设其平均气温分别为 15℃和 30℃.将温度取值范围设定在 0~40℃之间,研究其对水体 Cd 形态分布的影响。

3 结果与分析

3.1 常规水质情景(I)

水体天然离子含量取“水利部《水文年鉴》珠江流域”^[17]龙江段监测结果年平均值,pH 值、DOC 以及 Cd、Pb、Cu、F、S 等离子含量取自《广西壮族自治区河池市环境质量报告书》^[18]河池市龙江水质监测结果.龙江河水体 pH 值约 7.8, DOC 为 2.7mg/L、Cu 0.01mg/L、Zn 0.05mg/L、Cd 0.005mg/L,其他理化性质使用表 1 给出的均值,碳酸根含量采用 1 个标准大气压下 CO₂的分压为 0.00038 计算.假设总溶解态有机物中碳含量占 50%,胡敏酸(HA)和富里酸(FA)分别占总 DOC 质量比的 50%,DOM 与无机离子的络合选用 NICA-DONNAN 模型。

为更完整的反映背景条件下龙江河重金属含量极其形态分配规律,本次模拟同时将龙江河其他重金属 Cu、Zn 的化学形态也一并做了计算.结果表明,龙江河背景情况下,水环境溶解态 Cd 中,53.77%为自由离子态(Cd²⁺)、有机络合态(HA1-Cd, HA2-Cd, FA1-Cd)占 46.22%.溶解态 Zn 的自由离子态(Zn²⁺)占到 75.24%,与天然有机

物络合(HA1-Zn, HA2-Zn)的比例最小.而溶解态 Cu 中自由离子态(Cu²⁺)仅占 6.67%,有机络合态(HA1-Cu, HA2-Cu, FA1-Cu)占 80%(图 2)。

3.2 事件无应急情景(II)

2012 年龙江河镉污染事件发生后,河流水体 Cd 浓度最高到 0.4~0.8mg/L,假设 Cd 以 Cd(NO₃)₂ 的形式输入,无任何应急处置措施,保持河流基本理化性质不变,重新计算高浓度(0.6mg/L)、中浓度(0.1mg/L)和低浓度(0.05mg/L)时溶解态 Cd 的化学形态.计算结果表明,当高浓度 Cd 输入到河流水环境,溶解态 Cd 主要以自由离子态 Cd²⁺存在,最高可达 90%左右(图 2).随着 Cd 总浓度下降,Cd²⁺呈逐渐下降趋势,但依然维持在 70%以上,呈现出极高的生物急性毒性。

3.3 事件处置情景(III)

2012 年龙江河镉污染事件发生后,河流水体 Cd 浓度最高到 0.4~0.8mg/L.在约 1 个月的时间内,人为向河道内投加了大量的无机高分子絮凝剂和碱性物质,以期在 pH8~10 之间形成 Cd(OH)₂ 和 CdCO₃ 沉淀,并通过絮凝作用沉淀到河道里^[18].假设水环境中固相物质 Al(OH)₃ 及 CaCO₃ 处于溶解沉淀平衡的饱和状态^[19],由于絮凝作用河流水体的 DOM 降低为原来的 10%.计算应急处置阶段河流水体 Cd 化学形态.计算结果表明,水体 pH 值对于絮凝沉淀的效果起到至关重要作用,在 pH 值分别为 8.5、9.0、9.5 时,Cd²⁺所占比例从 50%下降至 0.86%,其余 Cd 大部分以 CdCO₃ 沉淀形式存在(图 3)。

3.4 关键参数影响

温度:从 3 种情景下水体温度分别取值 0,5,10,15,20,25,30,35,40℃模拟 Cd²⁺的结果看,Cd²⁺的占比会随河流水温的升高略微降低,但降幅很小,基本控制在 1%的幅度内(图 4)。

pH 值:Cd²⁺随 pH 值的变化最为明显,随着水体 pH 值不断升高,Cd 离子态浓度降低,同时碳酸氢盐结合态向碳酸根结合态转化.尤其是 pH>8 的情形下,由于 CdCO₃ 沉淀形成,Cd²⁺迅速下降.因此,调节河流 pH 值是有效控制 Cd 污染的最有效手段之一。

DOC:Cd²⁺与可溶态有机质的络合态随 DOC

的升高几乎呈线性增加趋势,尤其是在低浓度(0.005mg/L)时,Cd²⁺下降趋势更为明显.在高浓度时,随着DOC的升高,仍有超过70%的Cd以Cd²⁺形式存在于龙江河水环境中(图4).

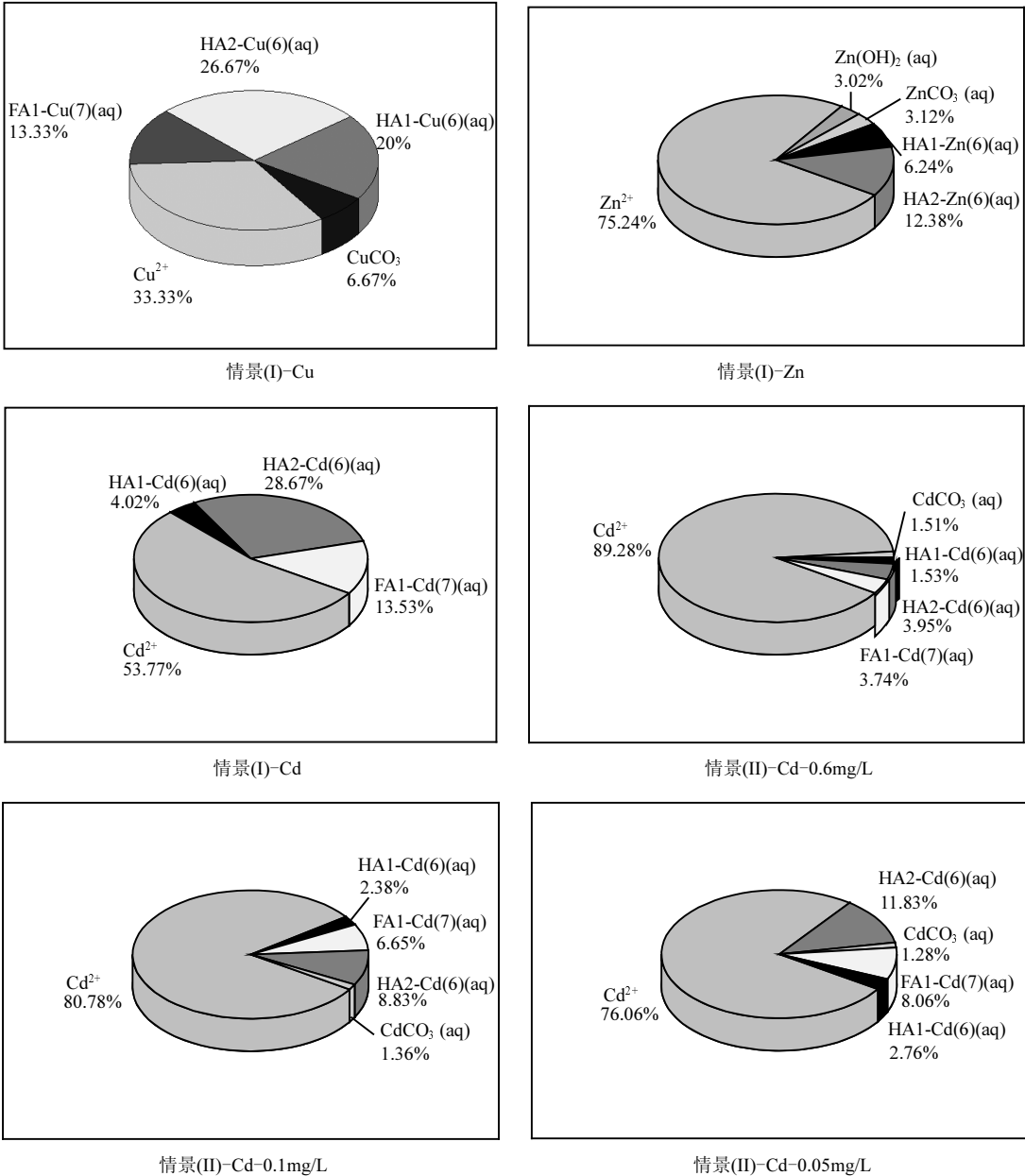


图2 常规水质情景和无应急处置情景下龙江河水体Cd化学形态
Fig.2 Cadmium speciation in Longjiang river under background scenario and no response scenario

由于缺少基础参数,本研究对于河道中含镉絮凝体的Cd再释放效果及速度并未进行评价.尚未考虑水体扰动情形下颗粒态或胶体态Cd含量情况,因此结果对于表征鱼类、底栖生物等由于Cd污染造成的急性毒理危害有些不足;另外,对Cd²⁺污染的处理的其它一些方法,如其它无毒

无害絮凝剂或沉淀剂存在条件下 Cd 在水体中的化学形态、固液分配以及吸附和释放规律等,建议在后续研究中重点关注.

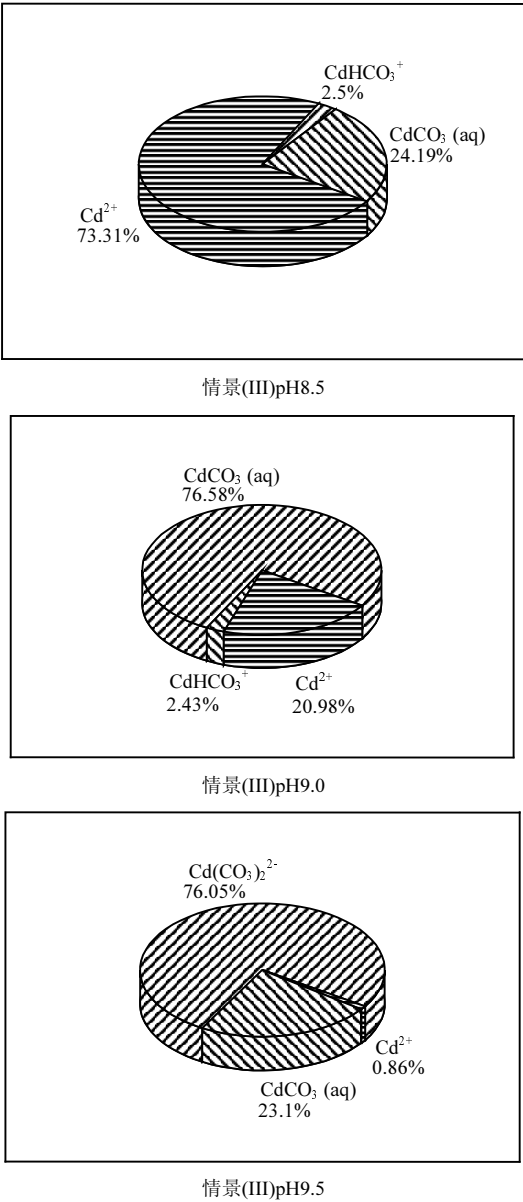


图 3 应急处置情景下龙江河水体 Cd 的化学形态
Fig.3 Cadmium speciation in Longjiang river under emergency response scenario

4 结论

4.1 在背景条件下龙江河水环境 Cd 的浓度较低(约 0.005mg/L),自由离子态 Cd^{2+} 与有机络合态

Cd 约各占 50%,背景水环境中 Zn 的自由离子态占比最大,约 78%,Cu 的自由离子态占比最小,约 6.8%.事件发生后如果不采取河道应急措施,由于水体络合缓冲能力有限,Cd 在水环境中主要以 Cd^{2+} 形式存在,占总 Cd 比例在 75%~90%之间.投加高分子聚合氯化铝和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以有效控制河道中溶解态 Cd 总浓度,起到了较好的保障下游饮用水源地水质达标的应急处置效果.

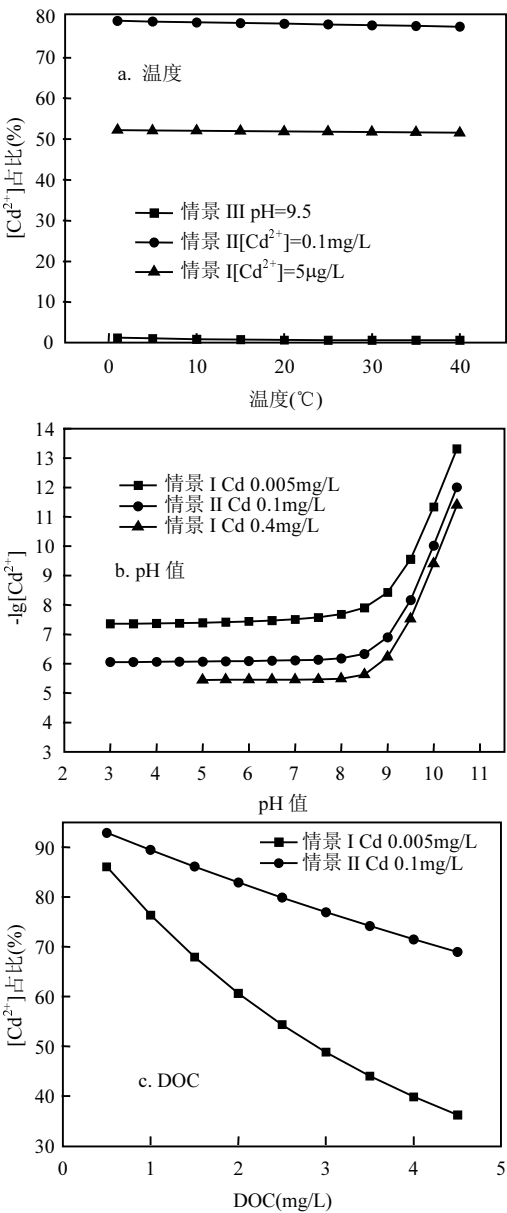


图 4 关键参数波动对 Cd^{2+} 的影响
Fig.4 The influence of key parameters to Cd^{2+}

4.2 pH 值是影响龙江河水环境 Cd 化学形态的最关键因素,尤其是在应急处置条件下,控制河道 pH 在 9.0 以上尤为重要.事件后期长期观测过程中,水环境 DOC 的含量是有效控制水体自由离子态 Cd^{2+} 比例的关键因素之一.河流水温变化对于 Cd 化学形态影响几乎可以忽略.

参考文献:

- [1] 郑丙辉,等.基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究 [J]. 环境科学, 2012,33(2):337-341.
- [2] van Leeuwen H P, et al. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems [J]. Environmental Science and Technology, 2005,39(22):8545-8556.
- [3] 陈春霄,等.太湖表层沉积物中重金属形态分布及其潜在生态风险分析 [J]. 中国环境科学, 2011,31(11):1842-1848.
- [4] 高广生,等.我国主要河流悬浮物样品对镉离子的吸附作用 [J]. 环境化学, 1983,2(4):28-39.
- [5] 张兆永,等.天山地表水重金属的赋存特征和来源分析 [J]. 中国环境科学, 2012,32(10):1799-1806.
- [6] 柳王荣,等.混凝法去除镉及含镉絮体的稳定性研究 [J]. 水土保持学报, 2012,(6):80-84.
- [7] 薛含斌,等.污染水体重金属形态分布的化学平衡模式 [J]. 环境科学学报, 1988,8(4):393-402.
- [8] 钱 骁,等.水体镉污染成因、应急处置及潜在风险评估 [C]// 南宁:中国环境科学学会学术年会, 2012.
- [9] 赵学敏,等.龙江河水体中氮磷水质风险评价 [J]. 中国环境科学, 2013,(S1):233-238.
- [10] GB3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
- [11] 许振成.流域水环境突发事件应急处置技术体系研究 [C]// 南宁:中国环境科学学会学术年会, 2012.
- [12] 陈喜保,等.湘江水体中重金属的化学形态及分布特征研究 [J]. 环境科学学报, 1986,6(2):131-140.
- [13] 张利田,等.珠江水系河水主要离子三角组分图分析 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000,39(3):102-105.
- [14] 陈静生,何大伟.珠江水系河水主要离子化学特征及成因 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 1999,35(6):786-793.
- [15] 乐嘉祥,王德春.中国河流化学特征 [J]. 地理学报, 1963, 29(1):1-13.
- [16] 朱 飞,等.龙江河水体与沉积物镉污染特征与潜在生态风险评价 [J]. 环境污染与防治, 2013,(11):56-61+65.
- [17] 水利部珠江水利委员会.中华人民共和国水文年鉴珠江流域 [M]. 2011.
- [18] 河池市环境保护局.河池市环境质量报告书(2011) [M]. 2011.
- [19] 柳王荣,等.镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究 [J]. 环境科学, 2013,(5):1797-1801.

作者简介: 董璟琦(1986-),女,天津人,助理研究员,硕士,主要从事污染场地修复调查和风险评估、流域污染风险管控研究等.发表论文 5 篇.

我国增加光伏电站建设规模 530 万 kW

国家能源局近日印发通知明确,全国增加光伏电站建设规模 530 万 kW,主要用于支持光伏电站建设条件优越、已下达建设计划完成情况好以及积极创新发展方式的新能源示范城市、绿色能源示范县等地区建设光伏电站。

国家能源局介绍,这是根据各地上半年光伏发电建设运行情况及发展需求,对部分地区光伏电站年度建设规模进行的调增,其中调增较多的省份包括内蒙古、河北、新疆等。

通知要求,各有关省区市能源主管部门应及时与电网企业进行衔接,落实配套电网建设相关事项。各项目原则上应在 2015 年内开工建设,2016 年 6 月 30 日前建成并网发电.此外,电网企业应及时制定配套电网建设方案,协调推进配套电网建设和改造,做好光伏发电项目的电网接入和并网运行服务等工作。

此前,国家能源局 3 月份发布《关于下达 2015 年光伏发电建设实施方案的通知》,2015 年下达全国新增光伏电站建设规模 1780 万 kW.各地区 2015 年计划新开工的集中式光伏电站和分布式光伏电站项目的总规模不得超过下达的新增光伏电站建设规模,规模内的项目具备享受国家可再生能源基金补贴资格。