

花垣河锰污染及其成因分析

胡南¹, 粟银², 秦志峰¹, 吴彦琼¹, 郑济芳¹

(1. 南华大学生命科学与技术学院, 湖南 衡阳 421001;

2 吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首 416000)

摘要:对花垣河河水中 8 个监测断面 ($S_1—S_8$) 水样和堆积在河岸附近 $MnSO_4$ 废渣及其浸出液中 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 等 5 种重金属元素的总量进行了分析。结果表明, 花垣河河水中 Mn 和 Cd 质量浓度超过《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 类水体标准; $MnSO_4$ 废渣浸出液中 Cd 超过《危险废物鉴别标准》(GB 5058.3 - 1996) 规定值。将花垣河河水中 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 的含量与 $MnSO_4$ 废渣浸出液中相应的元素含量进行相关性分析, $r=0.957$ ($p<0.01$), 表明堆积在花垣河河岸附近 $MnSO_4$ 废渣是可能造成花垣河污染的主要来源。

关键词:重金属污染; $MnSO_4$ 废渣; 废渣堆场; 花垣河

中图分类号: X522 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)03-0025-03

Analysis of the Manganese Pollution and Cause of Formation in the Huayuan River

HU Nan¹, SU Yin², WU Yan-qiong¹, QN Zhi-feng¹, ZHENG Ji-fang¹

(1. College of Life Sciences and Technology, Nanhua University, Hengyang, Hunan 421001, China;

2 College of Biological Resources and Environmental Sciences, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China)

Abstract: The concentrations of metals Such as Mn, Cd, Pb, Cu, and Zn in the water sample collected from 8 sites ($S_1—S_8$) and the solution-ions in the manganese sulphate waste residue deposited along the Huayuan River were determined. The results showed that the levels of Mn and Cd were over the China environmental quality standards for surface water (GB 3838 - 2002). The levels of Mn, Cd, Cu and Zn in the leaching out liquid of manganese sulphate waste residue were over the China integrated wastewater discharge standard guideline (GB 5058.3 - 1996). A significant positive correlation of the average concentration of Mn, Cd, Pb, Cu, and Zn was obtained between the Huayuan River and the leaching out liquid of manganese sulphate waste residue ($r=0.957$, $p<0.01$) by corresponding analysis. The Huayuan River pollution may be caused by the $MnSO_4$ residue.

Key words: Metals pollution; Manganese sulphate waste residue; Wwaste residue dumping; Huayuan River

水环境金属元素污染,是指排入水体的金属物质超过了水的自净能力,使水的组成及其性质发生变化,从而使水环境中生物生长条件恶化,并使人类生活和健康受到不良影响的行为。近年来,随着工农业以及经济的迅猛发展,各类水环境,尤其是河流中的金属元素污染日趋加剧^[1-4]。

花垣河地处湖南省湘西自治州花垣县境内 (E109°43', N28°29'), 从花垣县茶洞入境, 经花垣

县城会兄弟河后流至保靖县江口汇入酉水, 是花垣县境内主要河流, 属酉水水系, 干流全长 187 km, 流域面积 2 797 km², 多年平均流量 71.5 m³/s, 多

收稿日期: 2007-10-20; 修订日期: 2008-01-08

基金项目: 南华大学博士启动基金资助项目 (5-03-XJQ-03-044)

作者简介: 胡南 (1982—), 男, 湖南湘潭人, 硕士生, 主要从事环境生物学和毒理学研究。

年均径流 $2.26 \times 10^{10} \text{ m}^3$, 有 5 km 以上的支流 12 条, 部分河段可以通航, 年平均水温 24°C , 河源标高 324 m, 河口标高 225 m。该县人口近 3×10^5 , 花垣河主要为生活饮用水源与水产养殖水域。

花垣县锰矿储量约 $3 \times 10^7 \text{ t}$, 为湖南省之首, 居全国第二位, 是我国南方最大锰矿床。据调查统计, 仅民乐镇就有锰矿开采企业 16 家, 粗加工企业 30 家, 深加工企业 4 家, 年采锰矿石约 $4 \times 10^5 \text{ t}$, 年产电解金属锰约 $3 \times 10^4 \text{ t}$ 。这些企业主要采用菱锰矿加 H_2SO_4 直接浸出的工艺进行生产, 锰矿粉被 H_2SO_4 溶解后所剩残渣即为 MnSO_4 废渣, 生产 1 t 金属锰约产出废渣 6 t, 废渣中含有各种有害物质^[5], 目前 MnSO_4 废渣的处置得不到重视, 在花垣河河岸周围堆积达数千万吨, 在长期风化淋溶作用下, 可能使大量有害物质迁移至花垣河内。因此, 研究堆积在外的 MnSO_4 废渣对花垣河的污染状况具有十分重要的意义。

1 调查方法

1.1 采样时间

2006 年 1 月—12 月, 每月的 3 日—4 日。

1.2 采样点位

将花垣河划分为 8 个监测断面。其中: S_1 为对照断面, 于毛沟大桥上 1 000 m; $S_2, S_3—S_6$ 为污染断面, S_2 于毛沟大桥下 1 000 m; S_4 于浮桥、 S_5 于磨岩坡、 S_6 于狮子桥; S_7 和 S_8 为控制断面, S_7 于竹篙滩, S_8 于双溶滩; S_8 为削减断面, 于江口, 见图 1。

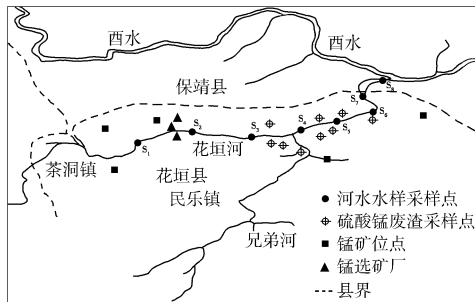


图 1 花垣河监测断面及硫酸锰废渣采样点的分布

1.3 水样的采集和预处理

按文献 [6] 采集水样, 每个断面采 3 个样。采样前, 用 5% 的 HNO_3 浸泡聚乙烯壶 24 h, 再用双重去离子水反复冲洗 8 次, 最后用水样洗涤聚乙烯壶及塞子 3 次。

用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 消解法对水样预处理。100 mL 水样中加入 5 mL 浓 HNO_3 , 加热消化至体积 10 mL, 冷却, 再加入 5 mL 浓 HNO_3 和少量逐次加入 2 mL HClO_4 , 继续加热消化, 蒸至近干, 冷却后用 2% HNO_3 溶解残渣, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 滤液用 2% HNO_3 定容, 待测。

1.4 分析方法

《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》(GB 5086 - 1985)。

1.5 评价标准

根据《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 进行单因子评价。

1.6 MnSO_4 废渣样的采集及溶样

在花垣河河岸附近 MnSO_4 废渣堆中, 随机选择 9 处采样, 然后均匀混合, 测定含水率。

对 MnSO_4 废渣样品预处理。称取 0.50 g 干渣样 (按含水率换算而成) 于 50 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL HNO_3 和 2 mL HClO_4 , 盖上小漏斗, 放置过夜。砂浴上加热消解, 至样品呈灰白色, 继续加热到近干, 冷却后, 加入 5 mL 2% HNO_3 , 继续加热, 使可溶性盐溶解, 冷却后过滤到 25 mL 比色管中, 用 2% HNO_3 定容。

1.7 浸出毒性分析

称取 200 g 干渣样 (按含水率换算而成), 其中 100 g 进行静止浸出毒性实验, 置于 2 000 mL 广口聚乙烯瓶中, 加入 1 000 mL 双重去离子水, 盖紧瓶盖后静止 24 h。另外 100 g 进行振荡浸出毒性实验, 加入 1 000 mL 双重去离子水, 盖紧瓶盖后置于水平振荡机上, 调节转速为 120 r/min, 振幅 40 mm, 在室温下 ($25 \pm 5^\circ\text{C}$) 振荡 8 h 后, 取下静止放置 16 h。

用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜分别对静止和振荡浸出实验的溶液进行过滤, 锥形瓶接取滤液, 得到静止浸出液和振荡浸出液。

1.8 分析仪器

AA - 6800 型原子吸收光谱仪 (日本岛津) 测定 Mn、Cu、Pb、Cd 和 Zn 的含量; FS - 810 双道原子荧光光度计 (北京吉天仪器有限公司) 测定 Hg 和 As 的含量, 每个数据重复测量 3 次。

1.9 统计分析

采用 SPSS 软件 (V 13.0), 将一监测断面与相邻的上一监测断面的各金属含量差异进行 *t* 检验, $p < 0.05$, 被认为差异显著; $p < 0.01$ 被认为差异极

显著。将花垣河河水中 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 的平均浓度与 MnSO₄ 废渣浸出液中相应元素的平均浓度进行相关性分析。

2 结果分析

2.1 花垣河河水重金属含量分析

2006 年花垣河监测断面 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 年均值 (年均值 ± 标准误差) 见表 1。

表 1 2006 年花垣河监测断面 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 年均值

断面	Mn	Cd	Pb	Cu	Zn
S ₁	0.853 ± 0.116	0.001 ± 0.000	0.012 ± 0.001	0.020 ± 0.013	0.045 ± 0.005
S ₂	0.950 ± 0.223	0.002 ± 0.000	0.017 ± 0.002	0.071 ± 0.016	0.127 ± 0.003
S ₃	0.735 ± 0.134	0.001 ± 0.000	0.023 ± 0.002	0.054 ± 0.009	0.018 ± 0.002
S ₄	17.3 ± 2.53	0.050 ± 0.002	0.018 ± 0.002	0.365 ± 0.047	0.618 ± 0.063
S ₅	6.91 ± 0.953	0.004 ± 0.001	0.019 ± 0.003	0.268 ± 0.056	0.561 ± 0.045
S ₆	2.56 ± 0.53	0.004 ± 0.000	0.029 ± 0.004	0.540 ± 0.024	0.878 ± 0.004
S ₇	1.42 ± 0.153	0.028 ± 0.001	0.033 ± 0.001	0.131 ± 0.030	0.254 ± 0.053
S ₈	1.21 ± 0.125	0.004 ± 0.000	0.015 ± 0.001	0.142 ± 0.021	0.264 ± 0.046

$p < 0.05$, 差异显著, $p < 0.01$, 差异极显著。

由表 1 可见, Mn 不达标的断面有 8 个 (S₁—S₈), Cd 有 2 个 (S₁ 和 S₇)。S₁、S₃、S₈ 断面属 Ⅲ 类水体, S₂、S₄—S₇ 属劣 Ⅴ 类水体, Hg 和 As 未检测到。

2.2 MnSO₄ 废渣及浸出液主要金属成分分析

MnSO₄ 废渣主要金属成分分析结果见表 2。

表 2 MnSO₄ 废渣主要金属成分分析结果 mg/kg

元素	Mn	Cd	Pb	Cu	Zn	Hg	As
w (MnSO ₄ 废渣)	7.31 × 10 ⁴	26.9	38.2	1.03 × 10 ³	2.83 × 10 ³	6.2	23.2

由表 2 可见, MnSO₄ 废渣中含有 Mn、Cd、Pb、Cu、Zn、Hg 和 As, Mn 的含量最高。而 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 在花垣河的河水都检测到。MnSO₄ 废渣浸出液 (pH = 4.65) 各金属分析结果见表 3。

表 3 MnSO₄ 废渣浸出液中重金属分析结果 mg/L

元素	国标值	1 (MnSO ₄)	2 (MnSO ₄)
Mn		1.67 × 10 ³	1.93 × 10 ³
Cd	0.3	0.403	0.427
Pb	3	0.195	0.203
Cu	50	1.63	1.77
Zn	50	2.20	2.80
Hg	0.05	—	—
As	1.5	—	0.012

《危险废物鉴别标准》(GB 5058.3 - 1996); 静止浸出时; 振荡浸出时。

由表 3 可见, 废渣中可溶性 Mn 的单位含量最

高, 其中 Cd 高出国标值 0.3 mg/L。通过计算浸出液与 MnSO₄ 废渣中的 Mn 质量比, 可溶性 Mn 占总锰的 24.7%, 其他可溶性金属与废渣中金属质量比分别是 Cd (15.4%)、Pb (5.21%)、Cu (1.65%)、Zn (0.87%)、As (0.25%)。

2.3 相关性分析

花垣河河水中监测的 5 种金属元素 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn, 在 MnSO₄ 废渣浸出液均有检出。将花垣河 8 个监测断面的 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 的平均质量浓度作为一个变量 x₁, MnSO₄ 废渣浸出液中相应金属离子的平均质量浓度作为另一变量 x₂, 采用 SPSS 软件 (V 13.0) 对 x₁ 和 x₂ 进行相关性分析, 得到相关系数 $r = 0.957$, $p < 0.01$, 结果表明, 二者是显著正相关的, 见表 4。

表 4 金属元素平均质量浓度及相关性分析 mg/L

元素	Mn	Cd	Pb	Cu	Zn	相关系数 (r)
x ₁	6.39	0.019	0.033	0.318	0.553	0.957 (p < 0.01)
x ₂	1.79 × 10 ³	0.415	0.119	1.70	2.50	

3 结论

(1) 花垣河河水的 Mn 和 Cd 的污染已超过《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) Ⅲ 类水标准。

(2) 对堆积在河岸周围的 MnSO₄ 废渣及其浸出液的分析显示, 其可溶性 Mn 所占的百分含量最大, 为 24.7%; 其次是 Cd, 为 15.4%, S₄ 断面的河岸周围 MnSO₄ 废渣数量最多, 该断面的 Mn 和

(下转第 37 页)

烯采气袋中,平衡后按试验方法重复测定 6 次,作 空白加标回收试验,结果见表 1。

表 1 空白加标回收试验结果

化合物	甲硫醇						硫化氢					
	加标量 <i>m</i> /ng	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.939	0.654	0.654	0.654	0.654	0.654
测定量 <i>m</i> /ng	0.876	0.881	0.753	0.856	0.799	0.825	0.633	0.558	0.569	0.555	0.581	0.643
回收率 /%	93.3	93.8	80.2	91.2	85.1	87.9	96.8	85.3	87.0	84.9	88.8	98.3
平均回收率 /%	88.6						90.2					
RSD /%	6.0						6.5					

2.5 实际样品测定

对贵州省毕节县某将建火电厂进行甲硫醇和硫化氢气体环境背景值调查。采样步骤为:将 1 L 聚四氟乙烯袋用高纯氮气清洗多次,使用气枪将环境空气采集到袋中,采满后将密封阀顺时针拧紧。实验室分析时,用聚四氟乙烯管将采样袋密封阀的气体出口接到六通阀样品入口处,按试验方法测定,结果均未检出,表明该地区未受到甲硫醇和硫化氢污染。

3 结论

(1)为防止管路对硫化物的吸附,进样完毕用 100 mL 高纯氮气洗脱,确保测定结果的准确性。

(2)进样流量对测定结果影响较大,流量太大会使部分硫化物未及冷冻就被真空泵抽走,流量太小增加了管路对硫化物的吸附率。该试验确定进

样流量为 10 mL /min,硫化物的回收率符合要求。

[参考文献]

[1] 李新华,刘景双,贾益群,等. 低温吸附、热解吸气相色谱法测定痕量气体硫化氢 [J]. 分析测试学报, 2006, 25 (3): 68 - 70.
 [2] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 453, 512.
 [3] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 14678 - 93 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲基硫的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
 [4] 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 187 - 189.
 [5] 牟玉静, 吴海, 宋文质, 等. 大气中还原态硫化物的测定 [J]. 环境化学, 2003, 22 (1): 32 - 37.
 [6] 周志, 史宝成. 废气中二氧化硫和硫化氢的气相色谱分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (4): 29 - 30.

(上接第 27 页)

Cd 的质量浓度居各断面之首, 上升也最为明显 ($p < 0.01$)。花垣河河水中 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 平均质量浓度与 MnSO₄ 废渣浸出液中相应元素平均质量浓度的相关系数 $r = 0.957$, 二者之间为显著正相关。

(3) MnSO₄ 废渣的浸出液均呈酸性, 这是 Mn 渣本身为微酸性的结果^[7]。另有研究表明, 酸性环境更有利于 Mn 渣中各种金属离子的释放^[8]。因此, 在常年降酸雨的花垣县, 堆积在河岸周围的大量 MnSO₄ 废渣可能是造成花垣河污染的主要因素, 应重视对花垣河重金属污染研究和对 MnSO₄ 废渣的科学处理。

[参考文献]

[1] 沈敏, 于红霞, 邓西海. 长江下游沉积物中重金属污染现状与特征 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18 (5): 15 - 18.

[2] 牛红义, 吴群河, 陈新庚. 珠江 (广州河段) 表层沉积物中的重金属污染调查与评价 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (2): 23 - 25.
 [3] POWER M, ATIR LL M J, THOMAS R M. Heavy metal concentration trends in the thames estuary [J]. Wat Res, 1999, 33 (7): 1672 - 1680.
 [4] OVERESCH M, RNKLEBE J, BROLL G, et al. Metals and arsenic in soils and corresponding vegetation at central elbe river floodplains (Germany) [J]. Environmental Pollution, 2007, 145: 800 - 812.
 [5] 胡南, 周军媚, 刘运莲, 等. 硫酸锰废渣的浸出毒性及无害化处理的研究 [J]. 中国环境监测, 2007, 23 (2): 49 - 51.
 [6] 国家环境保护总局. 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.
 [7] 徐东慧, 陈志宾, 蔡固平. 硫酸锰废渣的特性及综合利用研究 [J]. 湖南有色金属, 2005, 21 (2): 32 - 35.
 [8] 张汉波, 段昌群, 胡斌, 等. 不同年代废弃的铅锌矿渣堆中重金属的动态变化 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22 (1): 67 - 69.