

松花江休养生息前后酚类污染物浓度变化对比

李健¹, 李永亮¹, 李桂莲², 贾立明³

(1. 佳木斯市环境保护监测站, 黑龙江 佳木斯 154004; 2. 黑龙江大学 环境科学与工程系, 哈尔滨 150080;
3. 黑龙江省环境监测中心站, 哈尔滨 150056)

摘要: 酚类化合物具有一定的毒性, 自然环境中不易分解, 是重要的环境污染物。松花江在休养生息前水体中酚类化合物污染严重, 且呈现出多元酚的污染态势。通过对连续三年全江 7 个重点断面酚类化合物浓度进行对比分析, 发现休养生息措施已经使得松花江下游江段水体中的多元酚类含量大幅度下降。

关键词: 松花江; 酚类污染物; 休养生息

中图分类号: X824 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672 1683(2015)03-0468-03

Comparison of concentration variations of phenolic pollutants before and after recuperation and multiplication in the Songhua River

LI Jian¹, LI Yong liang¹, LI Gui lian², JIA Li ming³

(1. Jiamusi Environmental Monitoring Station, Jiamusi 154004, China;

2. Department of Environmental Science and Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China;

3. Heilongjiang Environmental Monitoring Center, Harbin 150056, China)

Abstract: Phenolic compounds have some toxicity and are not easy to break down in the natural environment, so they are important environmental pollutants. Pollution from the phenolic compounds is severe in the Songhua River before the recuperation and multiplication, and pollution trend shows the existence of polyphenols. Based on the comparative analysis of concentrations of phenolic compounds at seven key sections of the Songhua River in three consecutive years, the recuperation and multiplication measures can reduce the content of polyphenols significantly in the downstream of the Songhua River.

Key words: Songhua River; phenolic pollutants; recuperation and multiplication

2005年松花江全流域干、支流主要水质评价断面中年均值为Ⅱ类或劣Ⅱ类的断面占34%, 冰封期则占45%。松花江是黑龙江人和吉林人的母亲河, 工业的发展使得松花江沿岸石油化工、煤化工、农药和印染等企业众多, 这些企业在生产中均会排出大量含多元酚有机废水进入松花江, 造成水体被多元酚类严重污染, 对人体和水生生物构成健康威胁^[1-6], 并已影响到了出境水质^[7-8]。为改善水质状况, 松花江流域实施休养生息战略, 要对不堪重负的松花江实施减负, 从2005年开始, 吉林及黑龙江开展了大规模的环境保护工作, 实施专项工程、面源治理工程、流域污染治理联动工程等。2007年5月国家环保总局宣布松花江开始休养生息10年。本文通过松花江及其出境水在休养生息前、休养生息以来水体中酚类污染程度的演变, 从科研理论上论证松花江休养生

息战略实施的作用及其效益, 提出松花江休养生息以来松花江出境水对界河水质污染影响程度减小的科研依据。

1 休养生息前, 松花江酚类污染情况

1998年黑龙江省环境保护科学研究院等单位曾对松花江部分江段苯酚等酚类定量调查研究, 检测结果见表1。

表1 1998年松花江部分江段酚类定量测定结果
Tab. 1 Measured results of phenol quantitative in some sections of the Songhua River in 1998 mg/L

名称	二松哨口	二松松花江村	干流肇源	干流朱顺屯
苯酚	0.410	0.364	0.359	2.049
2-硝基酚	0.547	0.490	0.121	1.413
4-硝基酚	0.457	0.411	0.322	0.383

收稿日期: 2014-06-16 修回日期: 2015-04-01 网络出版时间: 2015-05-14

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/13.1334.TV.20150514.0832.003.html>

基金项目: 2011年中国环境监测总站转型发展科研支撑项目“休养生息对松花江出境水质变化及界河黑龙江影响趋势的研究”(2011ZX-SS004-01)

作者简介: 李健(1985-), 女(达斡尔族), 河北饶阳人, 工程师, 主要从事环境监测工作。E-mail: Liyongliang198402@163.com

通讯作者: 李永亮(1984-), 男, 黑龙江阿城人, 工程师, 主要从事环境监测和环境质量分析工作。E-mail: Liyongliang198402@163.com

20 世纪 90 年代松花江水体中多元酚类污染比较严重,尤其是冰封期,致使下游江段江鱼体内存在多元酚类的异味,严重影响了出境水质和界河生态环境^[9,10]。

从表 1 可以看出,休养生息前,松花江水体中酚类化合物均有检出,且浓度较高。其中,干流朱顺屯断面为哈尔滨市城市生活用水取水口,苯酚含量超过了《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中挥发酚类水体标准(0.002 mg/L)限值要求。

2 休养生息后,松花江酚类冰封期浓度

2007 年-2009 年哈尔滨工业大学^[11]与黑龙江省环境

保护科学研究院对松花江多元酚的污染变化进行了调查。共布设了 7 个重点监测断面,包括国控和省控断面,重点监测断面的多元酚类污染物,调查研究结果对比见表 2-表 4。

由表 2-表 4 可以看出,2007 年,8 种酚类化合物均有不同程度的检出,且下游检出率高于上游;2008 年冰封期 2,4-二氯酚未检出;2009 年 4-硝基酚未检出。

松花江休养生息以来,国家和地方投入大量资金,加大了对黑龙江省达连河等煤气生产企业的治理和改造,基本消除了松花江流域大型化工和煤化工企业的多元酚污染排放。消除了松花江多元酚的主要污染源。

表 2 2007 年冰封期各监测断面检出的多元酚定量结果

Tab. 2 Polyphenol quantitative results of each monitoring section during the frozen period of 2007

多元酚	二松哨口	肇源	朱顺屯	大顶子山	佳木斯上	佳木斯下	同江
苯酚	0.037	0.030	0.028	0.049	0.098	0.640	0.004
二氯酚	N. D	N. D	N. D	N. D	0.002	0.086	0.004
2,4-二甲基酚	0.938	0.005	0.007	1.640	0.229	0.342	0.022
2,4-二氯酚	0.005	0.005	0.005	0.005	0.010	1.381	0.159
2-硝基酚	0.018	0.020	0.014	0.020	0.040	0.051	0.380
2,4,6-三氯酚	N. D	N. D	N. D	N. D	0.007	0.136	0.031
4-硝基酚	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	0.133	0.007
总酚浓度	0.998	0.060	0.054	1.714	0.386	2.769	0.607

注:“N. D”表示未检出。

表 3 2008 年冰封期各监测断面检出的多元酚定量结果

Tab. 3 Polyphenol quantitative results of each monitoring section during the frozen period of 2008

多元酚	二松哨口	肇源	朱顺屯	大顶子山	佳木斯上	佳木斯下	同江
苯酚	0.0013	0.00019	0.0071	0.0067	0.00076	0.0016	0.0007
二氯酚	0.004	N. D	N. D	0.0058	N. D	0.0343	N. D
2,4-二甲基酚	0.033	0.0072	0.0042	0.0012	0.007	0.0074	0.0037
2,4-二氯酚	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
2-硝基酚	0.025	0.0155	0.004	0.0058	0.0186	0.0085	0.022
2,4,6-三氯酚	N. D	N. D	N. D	0.0023	N. D	1.464	0.0065
4-硝基酚	N. D	N. D	N. D	N. D	0.00869	N. D	N. D
总酚浓度	0.0633	0.0229	0.0152	0.0218	0.0351	1.5158	0.0329

注:“N. D”为未检出。

表 4 2009 年冰封期各监测断面检出的多元酚定量结果

Tab. 4 Polyphenol quantitative results of each monitoring section during the frozen period of 2009

多元酚	二松哨口	肇源	朱顺屯	大顶子山	佳木斯上	佳木斯下	同江
苯酚	0.00022	0.0014	0.0187	0.343	0.00249	0.00327	0.00076
二氯酚	0.011	N. D	0.00066	0.002	0.0016	0.0038	0.00102
2,4-二甲基酚	0.00102	0.00049	0.0012	0.044	0.016	0.02178	0.0165
2,4-二氯酚	0.0091	0.00711	0.0215	0.024	N. D	N. D	N. D
2-硝基酚	0.0021	N. D	0.0056	0.0094	0.00253	0.0027	0.00203
2,4,6-三氯酚	0.0285	0.038	0.033	0.124	0.115	0.041	0.0096
4-硝基酚	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
总酚浓度	0.0519	0.0470	0.0807	0.5464	0.1383	0.0726	0.0299

注:“N. D”表示未检出

3 酚类化合物污染变化趋势

为了更好的说明酚类时间和空间的变化趋势,选取了哨

口、二松口、肇源、大顶子山、牡丹江口上、佳木斯下、同江 7 个空间变化较大的监测断面进行研究,不同时间的总酚浓度数据见表 5,时空变化趋势见图 1。

由表 5 和图 1 可以看出,从空间分布来看,中下游地区酚类污染物浓度较上游地区高,而时间上则是冰封期全江总酚平均浓度高于平水期和丰水期。通过对松花江全江 7 个重点断面酚浓度的对比,可以看出,从 2007 年之后,松花江水体中酚类污染物污染程度已逐年下降,其中哨口点位由 2007 年最高的 0.998 mg/L 下降到 2009 年的 0.520 mg/L,下降幅度达 47.9%、二松口下降 94.2%、肇源下降 21.7%、大顶子山下降 68.1%、牡丹江口上下下降 68.9%、佳木斯下下降 97.4%、同江下降 95.1%。冰封期同时间段哨口点位由

表 5 重点监测断面多元酚总浓度

Tab. 5 Total polyphenol concentrations at key sections

mg/L							
采样时间	哨口	二松口	肇源	大顶子山	牡丹江口上	佳木斯下	同江
2007 年 1 月	0.998	0.068	0.060	1.710	2.330	2.820	0.610
2007 年 2 月	0.850	0.553	0.037	0.983	2.415	2.954	0.582
2007 年 5 月	0.579	0.283	0.031	0.262	0.381	2.196	0.397
2007 年 8 月	0.035	0.002	0	0.004	0.055	0.032	0.001
2008 年 2 月	0.064	0.029	0.023	0.022	0.506	1.519	0.033
2009 年 3 月	0.520	0.032	0.047	0.545	0.750	0.073	0.030

表 6 河流监测断面历年各类水域类别出现频率统计

Tab. 6 The pollution information of various water types in the river monitoring sections

年份	枯水期				平水期				丰水期			
	\tilde{N} 至 $\hat{0}$	$\hat{0}$	$\bar{0}$	劣 $\hat{0}$	\tilde{N} 至 $\hat{0}$	$\hat{0}$	$\bar{0}$	劣 $\hat{0}$	\tilde{N} 至 $\hat{0}$	$\hat{0}$	$\bar{0}$	劣 $\hat{0}$
2006	22.4	28.4	17.9	20.9	22.4	50.7	14.9	10.4	19.4	43.3	19.4	17.9
	中度污染				轻度污染				轻度污染			
2007	23.9	28.4	9.0	26.9	22.4	46.3	19.4	9.0	26.9	46.3	11.9	10.4
	中度污染				轻度污染				轻度污染			
2008	20.9	28.4	11.9	26.9	28.4	43.3	11.9	14.9	28.4	52.2	4.5	13.4
	中度污染				轻度污染				轻度污染			
2009	28.4	28.4	11.9	26.9	38.8	43.3	11.9	14.9	22.4	52.2	4.5	13.4
	中度污染				轻度污染				轻度污染			
2010	26.9	35.8	17.9	9.0	31.4	46.3	10.4	11.9	43.3	34.3	11.9	10.4
	轻度污染				轻度污染				轻度污染			

由表 6 可以看出,松花江流域枯水期 \tilde{N} 至 $\hat{0}$ 类水出现频率由 2006 年的 50.8% 增加到 2010 年的 62.7%,平水期由 73.1% 增加到 77.7%,丰水期由 62.7% 增加到 77.7%,增幅分别为 23.4%、6.4%、23.9%。

4 结语

多年来松花江流域工业经济以资源型为主且结构不合理,曾造成松花江水环境的严重污染。休养生息给松花江及其出境水质带来了前所未有的变化。多元酚在休养生息前曾是松花江的主要有毒有机污染物。自 2007 年至 2009 年冰封期全江总酚平均浓度持续降低,至 2010 年同江口和界河黑龙江已经检测不出多元酚。本文成果对深入开展松花江污染防治和减少出境水对国际界河黑龙江的污染影响,对进一步深入保护界河黑龙江水生态安全,对我国政府实施江河休养生息战略具有一定的理论和实践意义。

2007 年 2 月的 0.850 mg/L 下降到 2008 年 2 月的 0.064 mg/L,下降幅度达 92.5%,二松口下降 94.8%、肇源下降 37.8%、大顶子山下降 97.8%、牡丹江口上下下降 79.0%、佳木斯下下降 48.6%、同江下降 94.3%。从 2007 年至 2009 年冰封期全江总酚平均浓度持续降低,水体质量趋向良好。

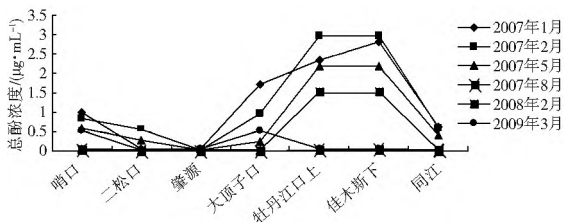


图 1 总酚浓度变化趋势

Fig. 1 Variation trends of total phenolic concentrations at key sections

2010 年同江口和界河黑龙江已经检测不出多元酚。从松花江多元酚的污染演变可以看出,休养生息以来沿江工业企业加强了工业废水的治理,治理成果显著,松花江水环境质量由 2006 年的中度污染转变为 2010 年的轻度污染^[12],见表 6。曾对松花江下游产生严重污染并对出境水质造成严重影响的多元酚,在松花江休养生息以来已基本结束了其污染历史。

参考文献(References):

[1] 马红涛,袁宁,李生. 水体中酚类化合物的危害及测定方法[J]. 科技信息, 2007(30): 38, 66. (MA Hongtao, YUAN Ning, LI Sheng. Phenol compound harm and measurement method in water[J]. Science & Technology Information, 2007(30): 38, 66. (in Chinese))

[2] 邓金锋,黄占斌,郭相坤. 酚类化合物分子连接性指数与毒性[J]. 环境污染与防治, 2007, 27(5): 340-342. (DENG Jinfeng, HUANG Zhanbin, GUO Xiangkun. Correlation of toxicity and molecular connectivity index of hydrobenzenes[J]. Environmental Pollution & Control, 2007, 27(5): 340-342. (in Chinese))

[3] 于瑞莲,林喜燕,胡恭任. 酚类化合物对发光菌的联合毒性[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2009, 30(5): 549-552. (YU Ruilian, LIN Xiyanyan, HU Gongren. The joint toxicity of phenols to photobacterium phosphoreum[J]. Journal of Huaqiao University: Natural Science, 2009, 30(5): 549-552. (in Chinese))

(下转第 486 页)

- [6] Fredlund D, Xing A, Huang S. Predicting the permeability function for unsaturated soils using the soil water characteristic curve[J]. Canadian Geotechnical Journal, 1994, 31(4): 533-546.
- [7] 卞祚麻, 白云, 叶为民. 非饱和土的土水特征曲线[J]. 岩土工程界, 2004, 7(1): 168-171. (BIAN Zuoxiu, BAI Yun, YE Weimin. Soil water characteristic curve of unsaturated soils[J]. Geotechnical Engineering World, 2004, 7(1): 168-171. (in Chinese))
- [8] 张兴胜, 林先俊. 非饱和土基质吸力量测试研究与探讨[J]. 路基工程, 2011(2): 17-19. (ZHANG Xingsheng, LIN Xianjun. Study and discussion on measurement test of unsaturated soil matrix suction[J]. Roadbed project, 2011(2): 17-19. (in Chinese))
- [9] 沈珍瑶, 程金茹. 滤纸吸力率定的初步研究[J]. 工程勘察, 2001(4): 9-10. (SHEN Zhenyao, CHENG Jinru. Preliminary research of suction filter calibration[J]. Geotechnical survey, 2001(4): 9-10. (in Chinese))
- [10] 程金茹, 李满意. 滤纸吸力率定曲线的研究[J]. 岩土力学, 2002, 23(6): 800-802. (CHENG Jinru, LI Manyi. Suction calibration for filter paper[J]. Rock and Soil Mechanics, 2002, 23(6): 800-802. (in Chinese))
- [11] 王钊, 杨金鑫, 况娟娟. 滤纸法在现场基质吸力量测中的应用[J]. 岩土工程学报, 2003, 25(4): 405-408. (WANG Zhao, YANG Jinxin, KUANG Juanjuan. Application of filter paper method in field measurement of matric suction[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2003, 25(4): 405-408. (in Chinese))
- [12] 白福青, 刘斯宏, 袁骄. 滤纸法测定南阳中膨胀土土水特征曲线试验研究[J]. 岩土工程学报, 2011, 33(6): 928-933. (BAI Fuqing, LIU Sihong, YUAN Jiao. Measurement of SWCC of Nanyang expansive soil using the filter paper method[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2011, 33(6): 928-933. (in Chinese))
- [13] 孙德安, 张俊然, 吕海波. 全吸力范围南阳膨胀土的土水特征曲线[J]. 岩土力学, 2013, 34(7): 1685-1690. (SUN De'an, ZHANG Juran, Lv Haibo. Soil water characteristic curve of Nanyang expansive soil in full suction range[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(7): 1685-1690. (in Chinese))
- [14] 吴珺华, 袁俊平, 杨松. 基于滤纸法的裂隙膨胀土土水特征曲线试验[J]. 水利水电科技进展, 2013, 33(5): 61-64. (WU Junhua, YUAN Junping, YANG Song. Experimental study on SWCC of expansive soil with cracks using filter paper method[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2013, 33(5): 61-64. (in Chinese))
- [15] Wei C, Dewoolkar MM. Formulation of capillary hysteresis with internal state variables[J]. Water Resources Research, 2006, 42(7): 1-11.
- [16] FENG M, FREDLUND D G. Hysteretic influence associated with thermal conductivity sensor measurements[C]//Proceedings of the 52nd Canadian Geotechnical Conference. Sask: [s. n.], 1999: 651-657.

(上接第 470 页)

- [4] 许文武, 孟菁, 胡威, 等. 5 种酚类化合物对 3 种水生生物的毒性作用[J]. 环境化学, 2011, 30(10): 1751-1757. (XU Weiwu, MENG Jing, HU Wei, et al. The toxic effects of five phenol compounds to three different aquatic organisms[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(10): 1751-1757. (in Chinese))
- [5] 宋志慧, 杨鲁娜. 三氯酚对小椎实螺急性毒性作用和过氧化物酶活性的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(20): 10439-10441. (SONG Zhihui, YANG LUNA. Effect of 2, 3, 5-TCP and 2, 3, 6-TCP on acute toxicity and POD activity of Galba perversa[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(20): 10439-10441. (in Chinese))
- [6] 陈勇生, 闫姝, 孙启俊, 等. 酚类化合物的生物吸附特征与其结构关系[J]. 中国环境科学, 1998, 18(3): 248-251. (CHEN Yongsheng, YAN Shu, SUN Qijun, et al. The relationship between biosorption characteristics and structure of phenolic compounds[J]. China Environmental Science, 1998, 18(3): 248-251. (in Chinese))
- [7] 刘连成, 牟林, 杨湘奎. 松花江水系有机物污染的现状分析[J]. 黑龙江水专学报, 2007, 34(3): 108-110. (LIU Liangcheng, MU Lin, YANG Xiangkui. Status analysis of organic pollution of Songhua River system[J]. Journal of Heilongjiang Hydraulic Engineering College, 2007, 34(3): 108-110. (in Chinese))
- [8] 张玲松, 刘廷良, 孟凡生, 等. 松花江水质的多元统计分析[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(9): 28-34. (ZHANG Lingsong, LIU Tingliang, MENG Fansheng, et al. Multivariate statistical analysis of Songhua River water quality[J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(9): 28-34. (in Chinese))
- [9] 赵元慧, 杨绍贵. 松花江中取代苯酚和苯胺类的生物降解性及 QSBR 研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 45-50. (ZHAO Yuanhui, YANG Shaogui. Quantitative relationships between the structure and biodegradability of substituted benzenes in the Songhua River[J]. ACT Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(1): 45-50. (in Chinese))
- [10] 杨绍贵, 赵元慧, 路光华, 等. 松花江水中酚类化合物生物降解性的测定及 QSBR 研究[J]. 环境化学, 2001, 20(4): 326-332. (YANG Shaogui, ZHAO Yuanhui, LU Guanghua, et al. Determination and QSBR Degradation of phenolic compounds in the Songhua River water organisms[J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(4): 326-332. (in Chinese))
- [11] 高鹏. 松花江水体中酚类污染物时空分布及迁移转化过程研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011. (GAO Peng. Spatiotemporal distribution and transformation/transportation processes for phenolic pollutants in the Songhua River[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011. (in Chinese))
- [12] 王东辉, 王禹, 林志华. 松花江水环境污染特征及防治措施[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(6): 67-69. (WANG Donghui, WANG Yu, LIN Zhihua. The control and damage of organic pollutant in Songhua River[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(6): 67-69. (in Chinese))