

DOI :10.3876/j.issn.1000-1980.2012.01.016

南京玄武湖富营养化及重金属污染现状

赵大勇^{1,2}, 马 婷^{1,2}, 曾 巾^{1,3}, 燕文明¹, 徐于楠², 姜翠玲²

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学水文水资源学院, 江苏 南京 210098;
3. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘要 : 针对南京玄武湖清淤后营养盐及重金属污染物的分布问题, 在其 3 个湖区中设置 6 个采样点, 采集水体和沉积物样品, 分析 pH、总氮、总磷和有机质等理化参数并采用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析 Cr、Pb、Cu、Zn、Ni 5 种重金属质量分数, 并结合地累积指数法对沉积物中重金属的污染程度进行评价。结果表明: 玄武湖北湖湖区水体处于中度富营养化到严重富营养化状态, 东南湖区则处于严重富营养化状态, 而西南湖区水质相对较好, 处于轻度富营养化状态, 只是总氮质量浓度稍微偏高。重金属污染方面, 东南湖水体中的 Cr 质量浓度存在超标现象。清淤之后, 玄武湖沉积物中 Cr 和 Pb 的质量分数有所降低, 污染状况有所缓解。2 个采样点沉积物中的 Zn 处于轻度污染程度, 其余金属污染程度均为清洁。

关键词 : 玄武湖; 富营养化; 重金属; 地累积指数法

中图分类号: X524 文献标志码: A 文章编号: 1000-1980(2012)01-0083-05

Study on eutrophication and heavy metal pollution of Xuanwu Lake

ZHAO Da-yong^{1,2}, MA Ting^{1,2}, ZENG Jin^{1,3}, YAN Wen-ming¹, XU Yu-nan², JIANG Cui-Ling²

(1. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering,
Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography & Limnology,
Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract : In order to investigate the distribution of nutrient and heavy metal pollution after silt dredging in Xuanwu Lake in Nanjing City, water and sediment samples were collected at six stations in three different lake zones of Xuanwu Lake. Physicochemical parameters including pH, total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), and organic matter were measured according to standard methods. The concentrations of five heavy metals, including Cr, Pb, Cu, Zn, and Ni, were analyzed with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. In combination with the geo-accumulation index method, the pollution status of the heavy metals in the sediments was evaluated. The results show that the north lake zone was in moderate or severe eutrophication status, the southeast lake zone was in severe eutrophication status, and the southwest lake zone was in slight eutrophication status with a relatively high concentration of TN. The concentration of Cr collected in the water of the southeast lake zone exceeded the standards of surface water in China. The concentrations of Cr and Pb in the lake sediments decreased after silt dredging, and the pollution of the lake was alleviated. The sediments at two sampling stations were slightly polluted by Zn and not polluted by other heavy metals.

Key words : Xuanwu Lake; eutrophication; heavy metal; geo-accumulation index method

南京玄武湖是典型的城市浅水湖泊, 湖面面积 3.68 km² 左右, 平均水深 1.14 m, 最大水深 2.31 m。湖面被

收稿日期: 2011-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(41001044); 中央高校基本科研业务费专项(2009B01714); 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放基金(2010490311); 中国科学院南京地理与湖泊研究所引进人才启动项目(NIGLAS2010QD10); 江苏省自然科学基金(BK2010522)

作者简介: 赵大勇(1982—), 男, 河北丰南人, 讲师, 博士, 主要从事湖泊富营养化形成机理及控制技术研究。E-mail: dyzhao@hhu.edu.cn

4 个小岛划分为北湖、东南湖和西南湖 3 部分。玄武湖汇水主要来自紫金山北麓雨水以及流域内工业废水和生活污水^[1-2]。20 世纪 80 年代末,玄武湖水质已处于富营养化状态,90 年代死鱼现象频频发生。2005 年 7 月,玄武湖暴发蓝藻水华,湖面被蓝藻覆盖,后来藻类死亡,整个湖泊散发出难闻的臭味,给南京市的城市景观造成了严重的不良影响^[3]。

除富营养化外,玄武湖还面临重金属污染的问题^[4]。在此之前,已有关于玄武湖沉积物中重金属含量分布的研究报道^[1,4]。邹丽敏等^[2]应用 ICP-MS 的方法检测了玄武湖沉积物中 Zn、Cd 和 Ni 的质量分数,发现其分别是南京土壤环境背景值的 1.08~2.91 倍、51.70~89.80 倍和 1.33~4.11 倍。这表明南京玄武湖沉积物中 Zn 的污染程度较轻,Cd 和 Ni 的污染程度较重,且 Zn、Cd 和 Ni 检出质量分数的最大值均出现在东南湖沉积物中。

湖泊底泥疏浚是指通过挖除湖泊底泥的方式清除沉积物中所含的污染物,减少沉积物中污染物向水体的释放,从而达到改善水质的效果。为了改变玄武湖的富营养化状态,相关部门曾多次在玄武湖开展底泥清淤疏浚工作。最近的一次清淤工作自 2007 年开始,清淤范围包括北湖、东南湖和西南湖 3 个湖区,相关工作现已基本结束。但关于底泥疏浚对富营养化湖泊治理方面的积极作用却尚未得到证实^[5-6]。因此,本文对此次清淤后玄武湖不同湖区水体及沉积物中氮、磷等营养盐以及重金属质量浓度的分布规律进行分析,相关结果可为检验玄武湖生态工程治理效果提供基础数据^[7]。

1 采样与指标测定方法

1.1 样品采集

2010 年 4 月,在玄武湖的北湖区、东南湖区和西南湖区已完成清淤工作的区域中设置 6 个采样点($S_1 \sim S_6$,图 1)。用采水器采集水面下 0.5 m 处的水样,将采集的水样放入冰箱 4℃保存。另外,用彼得逊采泥器,在各个采样点采集表层 3 cm 的沉积物样品 200 g,将采集回来的沉积物样品放入冰箱 -20℃保存,供后续分析使用。

1.2 常规理化指标测定方法

采样点水体的 pH 用 pH 计在现场原位测定。沉积物 pH 参照 ISO 10390—2005《土壤质量 pH 的测定》方法进行。水样和冻干后沉积物样品的总氮(TN)、总磷(TP)的测定参照过硫酸钾氧化-紫外分光光度法和钼酸铵分光光度法进行^[8]。沉积物样品经冻干后,按照 GB 9834—88《土壤有机质测定方法》进行有机质质量分数的测定。

1.3 重金属含量的测定方法

水样中重金属含量的测定方法:取 10 mL 已过滤杂质的水样置于 50 mL 的离心管中,加入 100 μ L 的 HNO_3 ,在电热板上 80℃消解 6 h,冷却后测定。

沉积物中重金属含量的测定:沉积物样品经冻干后,混合均匀,装入聚乙烯塑料袋,置于干燥器中保存备用。准确称取 2 g 冻干样品,转移至已清洗好的离心管中。在离心管中加入 15 mL 的 HCl (1:1) 和 5 mL HNO_3 ,轻微震荡离心管,使样品与消解液混合均匀。将装好样品和消解液的离心管放在加热板上 80℃消解 6 h,并不时震荡离心管混匀。待离心管冷却后,过滤收集滤液,定容至 50 mL。

用电感耦合等离子体发射光谱仪(Thermo iCAP 6300, Thermo Fisher Scientific, USA)进行重金属元素的测定,以混合标准溶液建立标准曲线,逐个分析各个样品中 Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 5 种重金属的含量,每个样品测定 3 次,记录重金属元素含量与标准偏差。

2 测定结果及分析

2.1 水体及沉积物的理化参数

玄武湖水体及沉积物的理化指标测定结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,西南湖区富营养化程度最低,北湖湖区沉积物中的有机质的质量分数严重偏高,而东南湖区的湖水 TN 和 TP 的质量浓度过高。依据湖泊

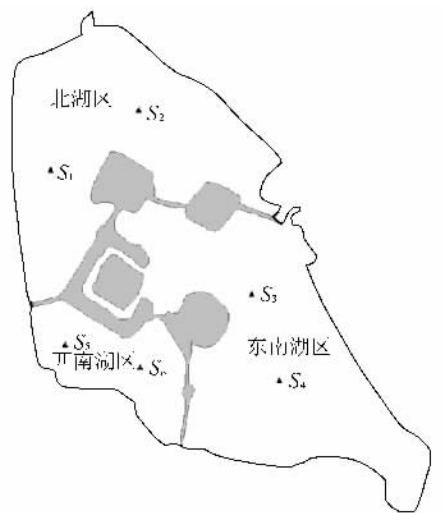


图 1 玄武湖采样点位置分布
Fig. 1 Location of sampling sites
in Xuanwu Lake

富营养化分级评价标准,北湖湖区水体处于中度富营养化到严重富营养化状态,东南湖区处于严重富营养化状态,而水质相对较好的西南湖区则处于轻度富营养化状态,只是 TN 的质量浓度略微偏高.梅卓华等^[9]研究了 2006 年 4 月—2007 年 3 月期间,南京玄武湖水体中营养盐含量的动态变化.结果显示:玄武湖 TN 质量浓度一直保持在较高水平,年平均值为 1.69 mg/L,低于本研究中各采样点 TN 的质量浓度平均值(1.91 mg/L).TP 的质量浓度范围为 0.04~0.33 mg/L,与本研究检测到的质量浓度范围基本一致.上述研究结果显示,经过清淤修复,玄武湖水体中营养盐浓度并未出现明显下降.朱敏等^[10]的研究结果也显示,玄武湖 1998 年清淤后沉积物中 TP 的质量分数略有下降,但其后又呈现上升趋势,TN 在清淤后呈明显上升趋势.

表 1 水体及沉积物理化指标测定结果

采样点	水样			沉积物样品			
	pH	$\rho(\text{TN})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TP})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	$u(\text{TN})/\%$	$u(\text{TP})/\%$	$u(\text{OM})/\%$
S ₁	6.20	1.55	0.13	6.60	0.291	0.007	10.094
S ₂	6.20	1.43	0.26	6.65	0.136	0.005	2.576
S ₃	6.20	2.94	0.10	7.10	0.181	0.004	3.800
S ₄	6.70	1.86	0.08	6.80	0.114	0.006	1.124
S ₅	6.40	1.99	0.05	7.00	0.209	0.005	4.800
S ₆	6.30	1.67	0.01	6.70	0.202	0.004	4.110

注:OM 为有机质.

2.2 水体中重金属质量浓度

各采样点水样中重金属质量浓度的测定结果如表 2 所示,各采样点水体中的重金属质量浓度相对都比较低,只有 Cr 和 Zn 元素的质量浓度高于检测限,其余重金属元素均未检出,这说明 Ni、Cu、Pb 等元素在玄武湖水体中的质量浓度比较低.

由于玄武湖的补给水源主要是雨水和污水处理厂的中水,因此重金属的来源主要是污水处理厂的中水以及化肥农药的流失.检测结果显示,位于东南湖的两个采样点 S₃ 和 S₄ 水体中重金属污染最严重,这可能是因为玄武湖东南方向靠近花卉公园、情侣园等处,有污水处理厂的中水回流影响.

2.3 沉积物中重金属的质量分数

排入水体的重金属污染物,由于各种物理化学过程,会由水相转入固相,并逐步转移至沉积物中^[11].因此,水环境中的重金属离子在水相中含量甚微,绝大部分会结合于沉积物颗粒中.

表 2 玄武湖水体中重金属的质量浓度

Table 2 Concentrations of heavy metals in water of Xuanwu Lake			mg/L
采样点	$\rho(\text{Cr})$	$\rho(\text{Zn})$	
S ₁	0.031±0.001	0.065±0.001	
S ₂	0.098±0.001	0.184±0.001	
S ₃	0.113±0.001	0.309±0.002	
S ₄	0.174±0.001	0.349±0.002	
S ₅	0.026±0.000	0.305±0.001	
S ₆	0.022±0.000	0.064±0.000	

表 3 玄武湖沉积物中重金属质量分数

Table 3 Concentrations of heavy metals in sediments of Xuanwu Lake						10 ⁻⁶
采样点	$u(\text{Cr})$	$u(\text{Cu})$	$u(\text{Ni})$	$u(\text{Pb})$	$u(\text{Zn})$	
S ₁	36.85±0.228	21.84±1.383	10.12±0.443	12.52±0.555	78.25±0.383	
S ₂	49.93±0.193	24.95±1.048	12.01±0.293	13.11±0.333	101.48±0.278	
S ₃	47.43±0.103	31.28±0.063	10.24±0.013	16.77±0.008	83.55±0.018	
S ₄	49.48±0.073	29.40±0.038	10.28±0.020	18.07±0.065	92.65±0.025	
S ₅	19.21±0.098	6.30±0.038	—	7.09±0.165	32.85±0.128	
S ₆	25.83±0.025	8.67±0.115	3.08±0.005	12.44±0.045	32.95±0.003	

玄武湖各个采样点沉积物中重金属元素的检测结果如表 3 所示.玄武湖沉积物中重金属的质量分数由高到低的顺序为 Zn、Cr、Cu、Pb、Ni.李晓晨等^[4]的研究结果表明,玄武湖沉积物中重金属质量分数的排列顺序为 Fe、Mn、Ba、Zn、Ni、Cd.该研究结果与本文研究结果一致.总体上看,西南湖区沉积物中重金属质量分数最低.根据南京市土壤环境背景值^[12],Cr、Ni、Pb 均没有超标,但是 Zn 存在超标现象.张立等^[1]的研究结果表明,玄武湖沉积物中大部分采样点的 Cr、Pb 和 Zn 的质量分数超过背景值,处于轻微污染状态.这说明本次清淤之后,玄武湖沉积物中 Cr 和 Pb 的质量分数有所降低,污染状况有所缓解.

2.4 沉积物中重金属污染评价

为了定量南京玄武湖沉积物中重金属的生态风险,应用地累积指数法对重金属的污染程度进行评价^[13-15]。地球化学背景参考值,选定南京土壤环境中重金属元素的背景值作为计算依据^[10]。取 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 金属背景参考值分别为 59 mg/kg、32.2 mg/kg、35.80 mg/kg、24.8 mg/kg 和 61.50 mg/kg。

地累积指数(I_{geo})的计算公式为

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{c_n}{1.5\beta_n} \right)$$

式中: c_n ——实测重金属的质量分数; β_n ——当地沉积物重金属的背景值;1.5——考虑到成岩作用可能引起背景值波动而设定的常数。

计算出玄武湖 6 个采样点的地累积指数并根据表 4 得出分级结果,如表 5 所示。

表 5 结果表明,玄武湖沉积物的 6 个采样点中,根据采样点 S_2 和 S_4 的 Zn 质量分数计算出的 I_{geo} 处于 0~1 之间,说明这 2 个采样点沉积物中的 Zn 处于轻度污染程度,其余金属污染程度均为清洁。邹丽敏等^[2]应用地累积指数法对南京玄武湖沉积物中 Cd、Ni 和 Zn 3 种重金属的污染程度进行了评价,在北湖、东南湖和西南湖 3 个湖区中,依据 3 种金属浓度计算出的地累积指数均有大于 0 的值出现,污染程度大小顺序为 Cd、Ni、Zn,且东南湖的污染程度最为严重。

表 5 地累积指数与污染级别
Table 5 Geo-accumulation indices and pollution grades

采样点	Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	I_{geo}	污染级别	I_{geo}	污染级别	I_{geo}	污染级别	I_{geo}	污染级别	I_{geo}	污染级别
S_1	-1.2	0	-1.1	0	-2.4	0	-1.6	0	-0.200	0
S_2	-0.8	0	-1.0	0	-2.2	0	-1.5	0	0.100	1
S_3	-0.9	0	-0.6	0	-2.4	0	-1.1	0	-0.100	0
S_4	-0.8	0	-0.7	0	-2.4	0	-1.0	0	0.002	1
S_5	-2.2	0	-2.9	0	—	0	-2.4	0	-1.500	0
S_6	-1.8	0	-2.5	0	-4.1	0	-1.6	0	-1.500	0

玄武湖的重金属污染与汇入的污水量和滞留时间有较大关系。唐家山沟、紫金山沟和岗子村流入的污水进入东南湖区,其汇入水量为总量的 42%;南十里长沟、老季亭和香料厂的污水流入北湖区,汇入水量占总水量的 39%。而北湖的平桥闸和东南湖区的武庙闸的出湖水量分别占出湖总量的 55% 和 23%^[16]。此外,西南湖区有西家大塘汇入,但没有出口,只能从仅有的与东南湖区相连的水道流经东南湖区后,再经武庙闸流出。可见,东南湖区接纳的污水量较其他 2 个湖区多,出湖水量较北湖少,其污水的滞留时间自然也较其他湖区长,所以导致东南湖区重金属污染和生物毒性也较其他湖区严重。

3 结 论

a. 在玄武湖的 3 个湖区中,西南湖区相比较而言营养状况最好,北湖湖区沉积物中的有机质含量偏高,而东南湖区湖水中 TN 和 TP 含量过高。与清淤前的数据相比,玄武湖水体中营养盐质量浓度未见明显下降。

b. 水体中重金属除 S_3 和 S_4 采样点的 Cr 超标外(达不到Ⅴ类地表水的标准),其余各采样点的重金属的质量浓度均可达Ⅰ类或Ⅱ类地表水环境标准。清淤之后,玄武湖沉积物中 Cr 和 Pb 的质量分数有所降低,污染状况有所缓解。

c. 根据地累积指数法,在玄武湖 6 个采样点中,采样点 S_2 和 S_4 沉积物中 Zn 的地累积指数处于 0~1 之间,说明这 2 个采样点沉积物中 Zn 处于轻度污染程度,其余金属污染程度均为清洁。

参考文献:

[1] 张立,袁旭音,邓旭.南京玄武湖底泥重金属形态与环境意义[J].湖泊科学,2007,19(1):63-69.(ZHANG Li,YUAN Xu-yin,

- DENG Xu. Speciation of heavy metals in sediments from Lake Xuanwu and their environmental significance[J]. Journal of Lake Science 2007, 19(1): 63-69. (in Chinese))
- [2] 邹丽敏,王超,冯士龙. 玄武湖沉积物中重金属污染的潜在生物毒性风险评价[J]. 长江流域资源与环境, 2008, 17(2): 280-284. (ZOU Li-min, WANG Chao, FENG Shi-long. Potential biological toxicity assessment on heavy metal pollution in surface sediments of Xuanwu Lake[J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2008, 17(2): 280-284. (in Chinese))
- [3] 汪育文,李建宏,吴敏,等. 南京玄武湖微囊藻水华种类组成的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2187-2191. (WANG Yu-wen, LI Jian-hong, WU Min, et al. Composition of Microcystis species of the cyanobacterial bloom in Xuanwu Lake of Nanjing[J]. Environmental Science, 2007, 28(10): 2187-2191. (in Chinese))
- [4] 李晓晨,赵丽,王超. 玄武湖上覆水间隙水和沉积物中的重金属分布研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(5): 4-7. (LI Xiao-chen, ZHAO Li, WANG Chao. Trace metal levels in overlying water, pore water and sediment of Xuanwu Lake, Nanjing[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(5): 4-7. (in Chinese))
- [5] 陆子川,张武. 挖掘湖泊底泥避免水体富营养化的探讨[J]. 甘肃环境研究与监测, 2001, 14(1): 60-61. (LU Zi-chuan, ZHANG Wu. Discussions about the lake sediment mining to control eutrophication[J]. Gansu Environmental Study and Monitoring, 2001, 14(1): 60-61. (in Chinese))
- [6] 彭杜,刘凌,胡进宝. 玄武湖沉积物磷形态的垂向变化和生物有效性[J]. 水资源保护, 2009, 25(1): 31-35. (PENG Du, LIU Ling, HU Jin-bao. Vertical distribution and bioavailability of various forms of phosphorus in the sediments of Xuanwu Lake[J]. Water Resources Protection, 2009, 25(1): 31-35. (in Chinese))
- [7] 胡晓镭. 湖、库富营养化机理研究综述[J]. 水资源保护, 2009, 25(4): 44-47. (HU Xiao-lei. Summing up the research on eutrophication mechanisms of lakes and reservoir[J]. Water Resources Protection, 2009, 25(4): 44-47. (in Chinese))
- [8] 钱君龙,张连弟. 过硫酸盐消化法测定土壤全氮全磷[J]. 土壤, 1990, 22(5): 258-262. (QIAN Jun-long, ZHANG Lian-di. Persulphate digestion method measuring the total nitrogen and total phosphorus in soils[J]. Soils, 1990, 22(5): 258-262. (in Chinese))
- [9] 梅卓华,张哲海,赵春霞,等. 南京玄武湖蓝藻水华治理后水质和浮游植物的动态变化[J]. 湖泊科学, 2010, 22(1): 44-48. (MEI Zhuo-hua, ZHANG Zhe-hai, ZHAO Chun-xia, et al. Dynamics of phytoplankton and water quality with control of cyanobacterial bloom in Lake Xuanwu, Nanjing[J]. Journal of Lake Science, 2010, 22(1): 44-48. (in Chinese))
- [10] 朱敏,王国祥,王建,等. 南京玄武湖清淤前后底泥主要污染指标的变化[J]. 南京师范大学学报:工程技术版, 2004, 4(2): 66-69. (ZHU Min, WANG Guo-xiang, WANG Jian, et al. Comparative analysis of changes of pollutants in sediments in Nanjing Xuanwu Lake before and after sediment dredging[J]. Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology, 2004, 4(2): 66-69. (in Chinese))
- [11] 吕兰军. 鄱阳湖水及其沉积物中的重金属调查[J]. 上海环境科学, 1994(5): 17-21. (LÜ Lan-jun. Survey of heavy metals in water and sediment of Poyang Lake[J]. Shanghai Environmental Science, 1994(5): 17-21. (in Chinese))
- [12] 郑海龙,陈杰,邓文靖,等. 南京城市边缘带化工园区土壤重金属污染评价[J]. 环境科学学报, 2005, 25(9): 182-188. (ZHENG Hai-long, CHEN Jie, DENG Wen-jing, et al. Assessment of soil heavy metals pollution in the chemical industrial areas of Nanjing peri-urban zone[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(9): 182-188. (in Chinese))
- [13] MÜLLER G. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River[J]. Geojournal, 1969, 2(3): 108-118.
- [14] FORSTNER U. Lecture notes in earth sciences: contaminated sediments[M]. Berlin: Springer Verlag, 1989: 107-109.
- [15] 杨学芬,熊邦喜,杨明生. 武汉南湖沉积物的重金属污染状况评价[J]. 应用与环境生物学报, 2009, 15(4): 515-518. (YANG Xue-fen, XIONG Bang-xi, YANG Ming-sheng. Assessment of heavy metal pollution in sediments of Lake Nanhu in Wuhan, China[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2009, 15(4): 515-518. (in Chinese))
- [16] 金相灿,柳树冲,张宗涉. 中国湖泊环境[M]. 北京: 海洋出版社, 1995: 606-626.