

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.01.017

阳宗海砷污染水质变化过程分析

毕建培,刘 晨,黎绍佐
(珠江流域水资源保护局,广东 广州 510611)

摘要:为掌握 2008 年阳宗海砷(As)污染事件后控制与修复过程中水质特征及变化,对湖水 As 含量、pH 值、电导率、总硬度等水质参数,以及底质 As 含量和生物残毒进行全程监测和分析评价。结果表明:阳宗海 As 污染事件后水质恢复历时 28 个月;阳宗海湖水 As 质量浓度经历了先上下波动、后持续下降再到稳定在 0.05 mg/L 以下的变化过程;底泥中 As 的质量浓度经历了先迅速升高后大幅下降,再小幅上涨后又回落至 21.5~27.0 mg/L 的变化过程;pH 值、电导率及总硬度等参数受到一定影响,湖水中贝类等水生生物对 As 的富集能力较强。最后从管理角度提出了保护阳宗海水资源的措施。

关键词:阳宗海;As 污染;水质监测与评价;水质变化;生物残毒

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2014)01-0084-06

Variation of water quality of Yangzonghai Lake affected by arsenic pollution

BI Jianpei, LIU Chen, LI Shaozuo
(Water Resources Protection Bureau of Pearl River Basin, Guangzhou 510611, China)

Abstract: In order to investigate the variation of water quality of Yangzonghai Lake during arsenic pollution control and water quality restoration after arsenic pollution in the lake in 2008, we conducted monitoring throughout the entire process and evaluation of the water quality parameters, including the arsenic content in the lake, the pH value, conductivity, and total hardness, and the arsenic content in bottom sediment and biological residual toxin. The results show that it took 28 months for the water quality in the lake to be restored from arsenic pollution. The arsenic content in the lake fluctuated initially, then decreased continuously, and finally remained at 0.05 mg/L, while the arsenic content in bottom sediment increased rapidly at the beginning, then decreased sharply, and finally, after another slight increase, dropped back to 21.5 to 27.0 mg/L. The pH value, conductivity, and total hardness were affected to a certain extent. Aquatic organisms such as shellfish showed a remarkable accumulation of arsenic. We put forward some suggestions on the protection of water resources in Yangzonghai Lake from the point of view of management.

Key words: Yangzonghai Lake; arsenic pollution; water quality monitoring and evaluation; water quality variation biological residual toxin

阳宗海是云南省 9 大高原湖泊之一,被誉为“滇中高原的璀璨明珠”。长期以来,阳宗海在湖区的防洪、灌溉、工业、农业、渔业和人民生活中发挥了重大作用,成为湖区社会经济发展的重要水源地,根据《全国重要江河湖泊水功能区划(2011—2030 年)》,阳宗海湖区被划为阳宗海饮用、景观用水区,水质目标为 II 类。2008 年 6 月,阳宗海发生严重砷污染事故,引起社会关注,王振华等^[1]先后 4 次通过采样对阳宗海 As 污染水平、变化趋势及风险进行了评估,齐剑英等^[2]对 2008 年 10—12 月阳宗海水体中 As 的形态分布特征及来源进行了研究,张玉玺等^[3]对 2010 年 4 月阳宗海的湖水及沉积物进行了分析。结果表明,溶解态 As 的质量浓度在 68.14~96.72 μg/L 之间,表层 0~2 cm 沉积物 As 的人为贡

献率最大。但是以往的研究一般监测时间较短,监测频次较少,不足以全面掌握 As 污染期间阳宗海湖区水体特征的全过程变化情况,鉴于此,笔者对 2008—2010 年阳宗海 As 污染期间水体 As 含量、pH 值、电导率、硬度等水质参数变化进行了研究,并对底质 As 分布特征、生物残毒影响进行了分析,旨在总结阳宗海砷污染控制与修复过程的水体特征及变化,为高原湖泊水污染防治和水资源保护提供参考。

1 流域概况

1.1 自然地理

阳宗海属珠江流域南盘江水系,为南北向的岩溶构造深水湖泊。位于澄江、呈贡、宜良 3 县之间,距昆明市约 50 km,地理位置为东经 102°59′~103°02′,北纬 24°51′~24°58′。整个湖面呈纺锤形,湖面控制水位 1 770.7 m,平均水深约 20 m,最大水深 29.7 m,湖泊南北平均长 12.7 km,东西平均宽 2.5 km,湖面面积 31.5 km²,湖岸长 32.3 km,总蓄水量 6.04 亿 m³。

阳宗海流域主要出、入湖河流有阳宗大河(阳宗海最大入湖河流,也是澄江县阳宗镇的主要防洪、排涝河道,集水面积 27.3 km²)、七星河(集水面积 17.0 km²)、鲁溪冲河(集水面积 8.18 km²)、百夷河(集水面积 95.8 km²)、汤池渠(阳宗海唯一的出口河道,明代洪武年间人工开凿,后经多次开挖,渠长约 3.3 km)、汤池河(百夷河和汤池渠汇合后称为汤池河,径流面积 377.2 km²,全河长 41.4 km)。

阳宗海流域汛期为 5—10 月,汛期降水量占全年降水量的 85% 左右,而 6—8 月降水量占整个汛期的 66%。径流主要来自大气降水,总的表现为夏季丰水、冬季枯水、春秋季节过渡的形式。

1.2 社会经济

阳宗海流域原分属昆明市的宜良、呈贡两县和玉溪市的澄江县,2009 年 12 月,为彻底改变多头管理状况,云南省政府批准成立昆明阳宗海管委会,对七甸乡、汤池镇、阳宗镇实行统一管理,履行省、市人民政府授予的经济社会审批管理权限。近年来流域经济以工业、农业和旅游业为主。工业以冶金、火力发电为主,占国民生产总值的 35% 左右,农业以粮食和烤烟等经济作物种植为主,占国民生产总值的 30% 左右。按照云南省旅游度假区规划,阳宗海区域未来将建设成为以旅游业为主导的国际生态旅游度假区。

2 样品采集与分析

考虑布点均匀性与代表性,共布设 6 个采样点,

湖区采样点分别标记为 1 号、2 号、3 号、4 号,分别采集表层水样(水面下 0.5 m)和深层水样(水面下 20~25 m),另在汤池出海口、抽水站也布设采样点。与湖区水质采样垂线对应,设 1 号、2 号、3 号、4 号共 4 个采样点,分别取上层和下层泥(相距约 50 cm)。实验采用原子荧光法测定水体、底质和生物体的 As 含量,pH 值采用玻璃电极法测定,电导率采用电导仪测定,硬度采用 EDTA 滴定法测定。各采样监测点名称及位置见图 1。

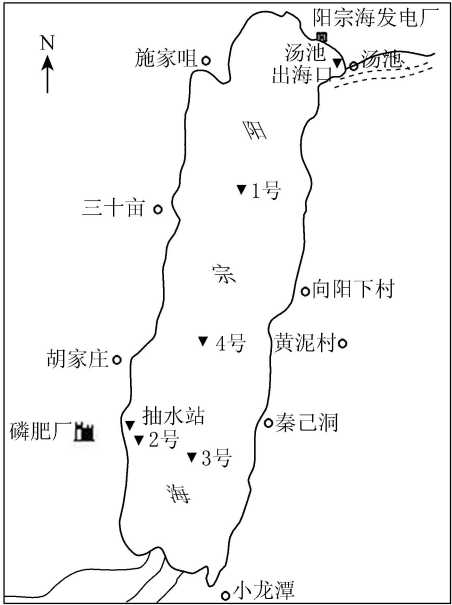


图 1 阳宗海采样监测点示意图

3 结果分析

3.1 水质特征变化趋势分析

3.1.1 As

由图 2 可以看出,2008 年 10 月—2010 年 3 月,阳宗海各测点的湖水 As 质量浓度仍超过 GB3838—2002《地表水环境质量标准》IV 类标准限值(0.1 mg/L),其中 1 号、2 号、3 号、4 号、汤池出海口的湖水 As 质量浓度变化曲线基本一致,这在自然水体并不多见,可能是由于阳宗海仅有汤池一个出口,湖泊呈南北狭长状,受季风影响,形成典型的风生湖环流,把湖区混合的较为均匀。抽水站湖水由于距岸边磷肥厂污染源较近,As 质量浓度总体上高于其他测点,且起伏较大,最高值达 0.762 mg/L,2009 年 9 月之后 As 污染物在湖体中逐渐扩散均匀,各测点变化趋势趋于一致;2010 年 2 月—2010 年 8 月,阳宗海各测点的湖水 As 质量浓度呈明显下降趋势,至 2010 年 8 月,阳宗海各测点的湖水 As 质量浓度均低于 0.05 mg/L,达到 GB3838—2002《地表水环境质量标准》的 I 类标准(低于 0.05 mg/L);2010 年 9 月—2011 年 4 月,以汤池出海口表征湖水 As 质量

浓度,湖水 As 质量浓度略有回升后继续降低,但基本维持在 0.05 mg/L 以下。

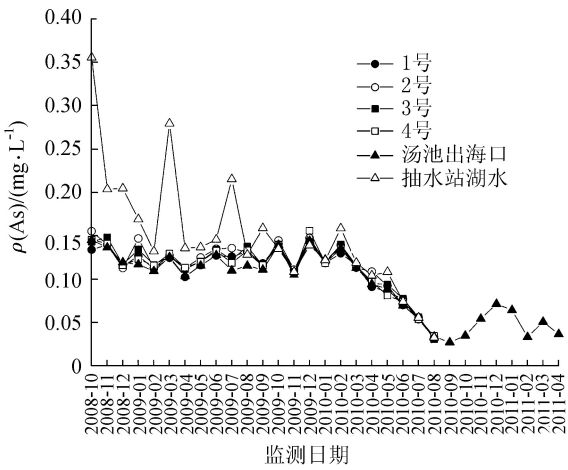


图2 阳宗海各测点湖水 As 质量浓度变化曲线

为了掌握湖水中 As 总量的变化趋势,计算湖水中 As 总量为

$$W_{As} = 10^{-6} W \bar{\rho}(As)$$

式中: W_{As} 为湖水中 As 的总量,t; W 为湖泊蓄水量, m^3 ; $\bar{\rho}(As)$ 为位于湖面中轴线的 1 号、3 号、4 号共 3 个测点 As 质量浓度的平均值, g/m^3 。

如图 3 所示,2008 年 11 月—2009 年 6 月,2009 年 9 月—2010 年 6 月,阳宗海处于枯水期,蓄水量逐月减少;2009 年 6 月—2009 年 9 月,阳宗海处于丰水期,蓄水量逐月增加;2009 年最高蓄水量较 2008 年最高蓄水量减少 8.1%。结合图 2 可以看出,湖水 As 总量变化趋势受湖水 As 浓度变化影响较大,受蓄水量变化影响不明显。As 总量变化可分为 3 个阶段:①2008 年 10 月—2009 年 4 月,湖水 As 总量呈不稳定下降趋势,此时底泥、混凝药剂对湖水中的 As 有一定的吸附沉降效果,湖水中的 As 部分转移至底泥中,这点也可通过底泥 As 含量的监测结果得到证实;②2009 年 5 月—2010 年 2 月,湖水 As 总量在 70 t 左右上下波动,吸附沉降去除效果不明

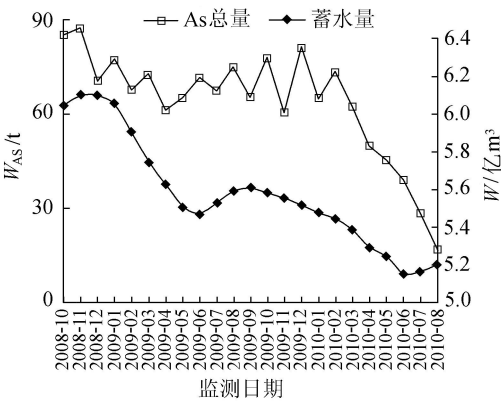


图3 应急监测时段阳宗海蓄水量及湖水 As 总量变化曲线

显,此时虽然外源污染已得到有效控制,但由于内源污染如周边含 As 地下水的补给及底泥中 As 的释放,湖水的 As 总量也会出现回升现象;③2010 年 2 月—2010 年 8 月,湖水 As 总量呈现明显下降趋势,2010 年 8 月湖水 As 总量较 2008 年 10 月下降 80%,此时蓄水量较 2008 年 10 月下降 14%,而湖水砷浓度较 2008 年 10 月下降 82%。

为研究阳宗海湖水表层和深层 As 质量浓度差异,对 1 号、3 号、4 号测点表层、深层水样 As 质量浓度进行对比分析,结果见图 4。由图 4 可见,各测点表层和深层的 As 质量浓度变化趋势基本一致,2008 年 10 月,各测点的深层 As 浓度均高于表层,表明含砷废水可能通过地下水以地下泉流、渗流方式污染阳宗海;2008 年 11 月,各测点表层 As 浓度均高于深层,分析认为,As 污染源被控制后,底泥、混凝药剂对湖水 As 的吸附沉降作用逐渐占主导,导致深层 As 浓度低于表层;之后各测点湖水 As 浓度分层现象无明显规律性,且浓度基本一致,说明阳宗海虽为深水湖泊,但 As 污染的空间分布相对均匀。

3.1.2 pH 值

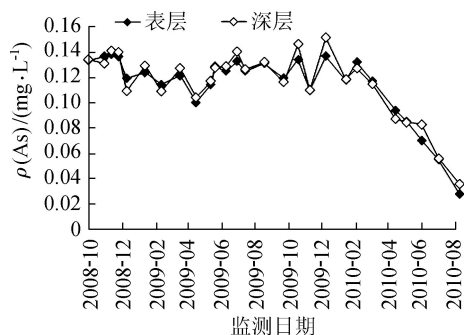
pH 值对 As 的去除影响很大,在中性条件下,可溶 As 的数量达到最大,随着 pH 值的升高或降低其数量都将减少。

As 污染事件发生前,阳宗海湖水 pH 值为 8.5 左右。根据图 5,As 污染事件发生后,阳宗海各测点的湖水 pH 值为 8.0 ~ 9.2,呈弱碱性环境,有利于 As 的吸附沉降。2008 年 10 月—2009 年 9 月,各测点 pH 值均波动较大,但总体呈升高趋势,并出现超标现象($pH > 9.0$),可能是投加混凝药剂导致 pH 值持续升高;2009 年 10 月—2010 年 9 月,各测点 pH 值基本稳定在 8.5 ~ 9.0,此时 As 的吸附沉降处于动态平衡状态,结合图 2,可以看出,As 浓度明显下降的阶段也在此范围内;2010 年 10 月之后,As 的吸附沉降过程已基本结束,汤池出海口的 pH 值进一步回落,基本稳定在 8.0 ~ 8.5。

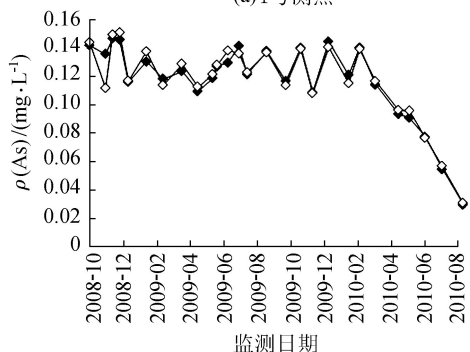
3.1.3 电导率与总硬度

阳宗海因出湖河道只有汤池河,每年出湖水量仅 0.3 亿 m^3 ,沿湖用水量 0.4 亿 m^3 ,湖水换水周期为 9 ~ 10 a^[4],属于相对封闭的湖泊。一般来说,对于封闭型湖泊,湖水电导率和硬度的变化与湖泊蓄水量的变化存在明显的负相关关系^[5]。

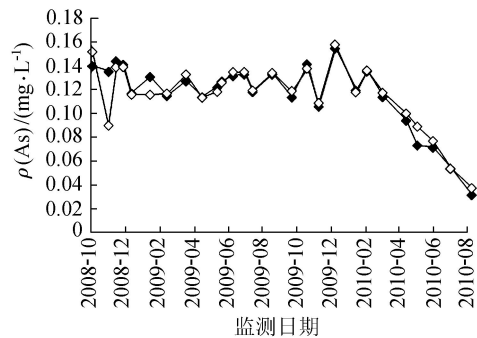
根据图 6、图 7,结合图 3 的阳宗海蓄水量曲线,各测点湖水电导率、总硬度变化可以明显划分为两个阶段:①2008 年 10 月—2009 年 6 月,由于 As 污染治理投加的混凝药剂对湖水的离子平衡产生干扰,电导率和硬度变化与蓄水量负相关关系不明显,



(a) 1号测点



(b) 3号测点



(c) 4号测点

图4 阳宗海湖1号、3号、4号测点水表层和深层As质量浓度对比分析

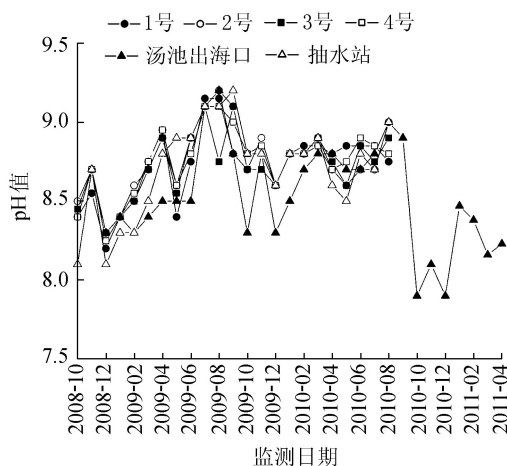


图5 阳宗海各测点湖水pH值变化曲线

对比蓄水量接近(相差仅0.2%)的2009年4月和9月电导率和硬度,可以发现,4月湖水电导率、硬度分别较9月高出4.5%,8.1%。②湖水中As的吸附沉降过程会间接导致电导率和硬度的下降,这点

可以从2010年1月—2010年5月两者的变化曲线看出,与湖水As浓度持续下降趋势相应,电导率和硬度因蓄水量减少的增幅也随之减小。2009年6月后,电导率和硬度变化与蓄水量呈现明显的负相关,与蓄水量变化曲线对应,电导率和硬度曲线均在2009年8月、2010年6月出现拐点,电导率、总硬度的最大值、最小值分别对应湖泊蓄水量的最小值、最大值。

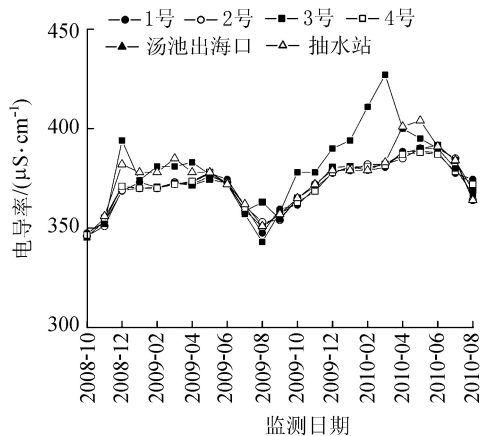


图6 阳宗海各测点湖水电导率变化曲线

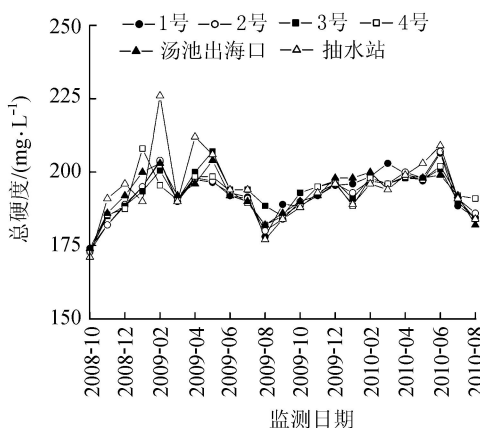


图7 阳宗海各测点湖水总硬度变化曲线

3.2 底质

湖水与底泥As交换是水体As迁移的重要过程。为了解阳宗海底质As的污染情况,对1号、2号、3号、4号测点的底质上、下层As质量比进行了监测,取上、下层As质量比的均值作为各测点代表值,结果见图8(底泥重量以干污泥计)。由图8可见,各测点As质量比变化趋势基本一致,各测点上层As质量比多高于下层。2008年11月—2009年9月,各测点As质量比呈明显上升趋势,其中1号测点As质量比上升最快,最高值为54.9 mg/kg(GB4284—84《农用污泥中污染物控制标准》中关于湖库沉淀底泥的要求是As质量比不高于75 mg/kg),结合该时段湖水As总量呈不稳定下降趋势的特点,底泥As质量比的增高,一是由于混凝药剂的吸附沉降作用,再

者底泥本身的吸附作用也是一个重要的因素。一方面,当地植物一年四季生长均较旺盛,底泥中不乏有机质,对湖水中 As 的吸附起到重要作用^[6-7];另一方面,湖水呈偏碱性,pH 值为 8.0~9.2,而且底泥中 Mn 的质量比也较高,达到 500~1 200 g/g^[1],底泥中锰氧化物、无定形铁氧化物以及黏土矿物的存在,为 As 的吸附沉降去除创造了有利条件^[8]。2010 年 1 月各测点 As 质量比为 24.0~32.5 mg/kg,较 2009 年 9 月大幅下降,期间湖水 As 总量也经历了变化较大的波动过程。虽然 2010 年 1—8 月湖水 As 总量大幅下降,但底泥各测点 As 质量比仅呈现小幅上涨,最高值出现在 2 号测点,As 质量比为 34.6 mg/kg,之后经历多次吸附—解吸的平衡过程后,2010 年 8 月底泥 As 质量比最终稳定在 21.5~27.0 mg/kg。

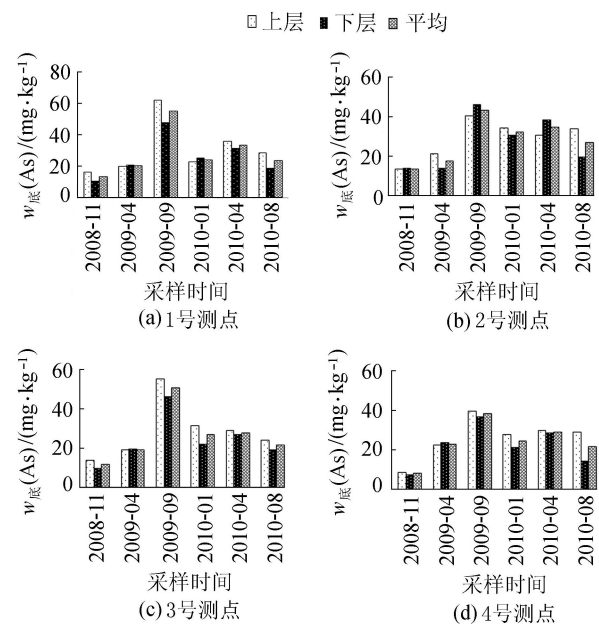


图 8 各测点底质 As 质量比变化对比

3.3 生物残毒

As 污染事件发生后,相关部门已对阳宗海实施禁渔,为分析 As 污染后对湖水中生物残毒的影响,2010 年 4 月通过湖边人工垂钓、拾取的方式采集鱼类、贝类样品,分析结果如图 9 所示。阳宗海 As 污染后,部分鱼类 As 质量比超出 GB2762—2005《食品污染物限量》关于鱼类的规定限值(0.1 mg/kg),贝类

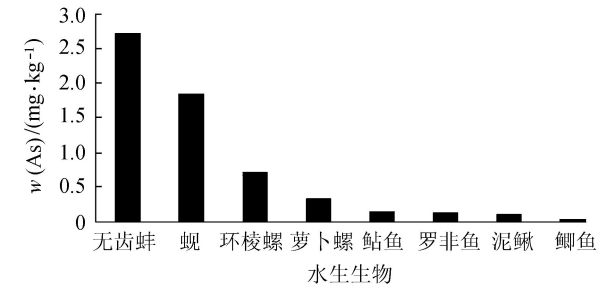


图 9 不同水生生物中 As 质量比对比

(以干重计)对 As 的富集能力明显高于鱼类,蚬、无齿蚌的 As 质量比超出 GB2762—2005《食品污染物限量》关于贝类的规定限值(1.0 mg/kg),应予重视。

4 结论与建议

4.1 结论

阳宗海 As 污染事件水质恢复历时 28 个月;阳宗海湖水 As 质量浓度经历了先上下波动后持续下降再到平稳的变化过程,底泥 As 质量比经历了先迅速升高后大幅下降,再小幅上涨后又回落的变化过程,湖水 As 质量浓度空间分布较均匀,底泥 As 质量比上层多高于下层;2010 年 2 月湖水 As 总量开始大幅下降,8 月湖水 As 总量较 2008 年 10 月下降 80%,之后湖水 As 质量浓度基本维持在 0.05 mg/L 以下;As 污染控制与修复过程中曾出现 pH 值超标、电导率和硬度变化异常等现象;贝类水生生物对 As 的富集能力较强,体内 As 质量比处于较高水平,短期内不宜食用。

4.2 建议

阳宗海是高原喀斯特地貌形成的断层陷落湖,生态功能脆弱而重要,水容量大,没有大江大河导入,置换周期较长,一旦遭受污染,很难恢复。这次 As 污染事件水质恢复历时 28 个月之久,给人民群众生产、生活带来很大影响,应重视和加强阳宗海水资源保护与防治工作,防患于未然。

a. 全面贯彻落实《云南省阳宗海保护条例》(以下简称“《条例》”)。按照《条例》要求,对阳宗海实行分类保护,建立保护投入和生态补偿的长效机制,组织实施保护和管理目标责任制、评议考核制、责任追究制,落实好对阳宗海全方位管理和监督的各项规定。

b. 健全和完善阳宗海托管机制。阳宗海风景名胜区管理委员会的成立,彻底改变了阳宗海多头管理的状况,应充分发挥管委会的职能,实现对阳宗海区域的统一规划、统一保护、统一开发、统一管理,统筹好阳宗海开发利用与有效保护的关系。

c. 严格实施水功能区达标率目标考核和重点水污染物限排总量控制制度。根据阳宗海流域水功能区划,按照最严格水资源管理制度考核要求,制定阳宗海流域水功能区达标目标,按照纳污能力和现状入湖污染物量,提出重点污染物限排总量,并将此作为阳宗海流域水资源保护的重要依据。

d. 加强入湖河道、湖区污染治理。加强企业污染源污染治理,严格新建项目环境准入,限制高污染、不符合产业政策的项目上马,完善环湖截污管网及污水处理厂建设,确保水污染物达标排放;加强农村

面源污染治理,推广使用低残留农药、化肥和平衡施肥技术,推广沼气和农村生态卫生旱厕的使用等。

e. 做好阳宗海水质、水生态监督性监测和信息通报工作,规范监测机制,提高监测信息化和自动化水平,加强突发水污染预案、预警及应急反应能力建设,加强阳宗海水生态体系修复技术和水污染风险预防等技术研究。

f. 加大社会宣传力度,增强公众的环保意识,充分发挥社会力量,利用报纸、网络等媒体力量和民间环保组织的监督作用,向社会公布投诉举报电话、通信地址等联系方式和途径,提高公众对阳宗海水资源保护工作的参与度。

参考文献:

[1] 王振华,何滨,潘学军. 云南阳宗海 As 污染水平、变化趋势及风险评估[J]. 中国科学: 化学,2011,41(3): 556-564. (WANG Zhenhua, HE Bin, PAN Xuejun. Evaluation of arsenic content, variation trend and risk on Lake Yangzonghai in Yunnan Province [J]. Science China: Chemistry,2011,41(3): 556-564. (in Chinese))

[2] 齐剑英,许振成,李祥平. 阳宗海水体中砷的形态分布特征及来源研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(20): 10789-10792. (QI Jianying, XU Zhencheng, LI Xiangping. Study on source and speciation distribution characteristics of arsenic in Yangzonghai Lake waters[J]. J of Anhui Agri Sci,2010,38(20): 10789-10792. (in Chinese))

[3] 张玉玺,向小平,张英,等. 云南阳宗海砷的分布与来源[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3769-3777. (ZHANG Yuxi, XIANG Xiaoping, ZHANG Ying, et al. Distribution and sources of arsenic in Yangzonghai Lake [J]. Environ Sci,2012,33(11):3769-3777. (in Chinese))

[4] 李振宇,孙冶. 阳宗海水体特征分析及控制对策初探[J]. 云南环境科学,2005(24): 108-111. (LI Zhenyu, SUN Ye. Brief discussions on controlling measures and water body characteristics of Yangzonghai Lake [J]. Yunnan Environ Sci,2005(24):108-111. (in Chinese))

[5] 王道涵,赵春辉. 沈阳城市湖泊水质变化特征研究[J]. 辽宁大学学报,2006,33(2): 121-123. (WANG Daohan, ZHAO Chunhun. Investigation on the character of lake water quality in Shenyang [J]. J of Liaoning University,2006,33(2):121-123. (in Chinese))

[6] PAIKARAY S, BANERJEE S, MUKHERJI S. Sorption of arsenic onto Vindhyan shales: role of pyrite and organic carbon[J]. Curr Sci,2005,88(10): 1580-1585.

[7] REZA A, JEAN J S, YANG H J, et al. Occurrence of arsenic in core sediments and groundwater in the Chapai-Nawabganj District, northwestern Bangladesh [J]. Water Res,2010,44(6): 2021-2037.

[8] SHAW D. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions [J]. Eng Geol, 2006,85(1/2): 158-164.

(收稿日期:2013-07-31 编辑:徐 娟)

(上接第 37 页)

[7] HO T K. Random subspace method for constructing decision forests [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1998, 20(8): 832-844.

[8] BREIMAN L. Random forests [J]. Machine Learning, 2001,45(1):5-32.

[9] PRINZIE A, VAN DEN POEL D. Random forests for multiclass classification; random multinomial logit [J]. Expert Systems with Applications, 2008, 34(3): 1721-1732.

[10] 马昕,郭静,孙啸. 蛋白质中 RNA-结合残基预测的随机森林模型[J]. 东南大学学报: 自然科学版,2012(1): 50-54. (MA Xin, GUO Jing, SUN Xiao. Prediction of RNA-binding residues in proteins using random forest [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition,2012(1):50-54. (in Chinese))

[11] 来海锋,韩斌,厉力华,等. 基于集成类随机森林方法的

神经胶质瘤特征基因选择的研究[J]. 生物物理学报, 2010(9):833-845. (LAI Haifeng, HAN Bin, LI Lihua, et al. An integrated semi-random forests based approach to gene selection for glioma classification [J]. Acta Biophysica Sinica,2010(9):833-845. (in Chinese))

[12] 张华伟,王明文,甘丽新. 基于随机森林的文本分类模型研究[J]. 山东大学学报:理学版,2006(3): 139-143. (ZHANG Huawei, WANG Mingwen, GAN Lixin. Automatic text classification model based on random forest [J]. Journal of Shandong University: Natural Science, 2006(3): 139-143. (in Chinese))

[13] BREIMAN L. Statistical modeling: the two cultures [J]. Statistical Science,2001,16(3):199-215.

[14] IVERSON L R, PRASAD A M, MATTHEWS S N, et al. Estimating potential habitat for 134 eastern US tree species under six climate scenarios [J]. Forest Ecology and Management,2008,254(3):390-406.

(收稿日期:2013-04-10 编辑:彭桃英)