不同客水对南淝河水体富营养化的影响及其降解特征

姜德刚1,陈 慧1,徐金燕1,张琳婷1,刘 弢1,王育来2*

(1. 国家海洋局海岛研究中心,福建平潭 350400;2. 安徽工业大学能源与环境学院,安徽马鞍山 243032)

摘要 [目的]研究不同客水对南淝河水体富营养化的影响及其降解特征。[方法]以典型城市河流南淝河为研究对象,调查受不同排 口影响下南淝河水质特征,评价南淝河水体富营养化状态;并以初期雨水、道路径流和污水处理厂尾水为代表性客水来源,探明不同来 源客水在客水土著微生物、光化学的作用下水质及溶解有机质组成的变化特征。[结果]南淝河水体总氮(TN)和总磷(TP)含量受污水 处理厂尾水排放影响较大,且南淝河总体上处于富营养或超富营养状态,但叶绿素(Ch-a)含量和富营养化等级在受不同排口影响下的 河段中却不存在明显差异;不同来源客水在土著微生物和光化学作用下,其 TN 和 TP 均有较大的削减,且溶解有机质(DOM)组成发生 了明显的转化。[结论]该研究可为城市河流的综合整治,特别是入河污染物的削减技术提供新思路。

关键词 黑臭水体;富营养化;溶解有机质;降解

中图分类号 X522 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)19-0051-05

Effects of Foreign Water on Trophic State for Nanfei River and Its Degradation Characteristics

JIANG De-gang¹, CHEN Hui¹, XU Jin-yan¹, WANG Yu-lai² et al (1. Island Research Center of State Oceanic Administration, Pingtan, Fujian 350400;2. School of Energy and Environment, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032)

Abstract [Objective] To study the effects of foreign water on trophic state for Nanfei River and its degradation characteristics. [Method] Taking typical city river Nanfeihe River as the research object, different discharge characteristics under the influence of Nanfeihe river water quality evaluation were investigated, eutrophication status of water body of Nanfei River was evaluated. The characteristics of water quality and dissolved organic matter in different source water were investigated by using the initial rainwater, road runoff and sewage treatment plant tail water as representative water source. [Result] The total nitrogen of Nanfeihe River water (TN) and total phosphorus (TP) contents of tail water from sewage treatment plant has great influence, and generally in the Nanfeihe River eutrophication or super eutrophication, but the chlorophyll (Ch-a) content and the eutrophication level in different outlet under the influence of the river does not exist the obvious difference. The TN and TP of the water from different sources were greatly reduced under the influence of indigenous microorganisms and photochemistry, and the transformation of dissolved organic matter (DOM) was obvious. [Conclusion] The study can provide new ideas for the comprehensive regulation of urban rivers, especially for the reduction of pollutants into rivers.

Key words Black and odorous water; Eutrophication; Dissolved organic matter; Degradation

所谓"黑臭"实际上是水体的一个极端状态。当水环境 处于缺氧状态,有机污染物由于厌氧分解导致"黑臭"现象实 质上是一系列生物化学反应的结果。水体有机污染是造成 水体"黑臭"的重要影响因素之一。水体"黑臭"已成为我国 许多大、中城市共同存在的污染问题,河流"黑臭"是我国城 市河网的一个普遍现象,严重影响居民生活、城市形象和生 态环境^[1]。

目前,国内外对城市河道的"黑臭"治理均遵循"控源— 净化—修复"的思路。常用的有截污纳管技术、底泥清淤/疏 浚技术、环境生态调水技术、曝气增氧技术、微生物强化、生 态工程修复、生物浮床和植物净化等技术。在城市"黑臭"河 道实际治理过程中,通常会用多种方法组合的方式。然而, 当前许多"黑臭"水体治理过程中,因重治理轻保持、重短期 轻长效而导致水体返黑、水质反复恶化现象。因此,笔者以 典型城市河道——南淝河为研究对象,评价南淝河水体富营 养化等级,并初步探讨其客水(初期降雨、地表径流和城市污 水厂出水)转化规律,旨在为"黑臭"水体水质提升和长效改 善提供新思路。

收稿日期 2017-04-24

1 材料与方法

1.1 研究区概况 南淝河(117°08′~117°27′E,31°39′~
31°58′N)位于安徽省合肥市,自西北至东南流经董铺水库、合肥市主城区,于施口最终注入巢湖西半湖。南淝河水系包括5条河流,分别为南淝河、四里河、板桥河、二十埠河和店埠河,几乎所有河道水体水质为劣V类,甚至呈"黑臭"状态。其客水来源主要来自污水处理厂尾水排放和降雨径流。
1.2 采样点设置 分别选择雨污合流排口(雨水排口)、污水厂尾水排口(尾水排口)、农业面源、港口排口及南淝河支流(支流排口)等附近上覆水体为采集对象(表1)。采样站点布置如图1所示。于2015年3月采集南淝河上覆水样,并

用便携式水质参数分析仪(哈希 Senslon156,美国)现场测定 pH、溶解氧(DO)含量,其余指标实验室内测定。

2016年4月1日在合肥市铜陵路立交桥附近用采样瓶 采集初期降雨,并在下水道口采集道路径流,并于4月5日 在王小郢污水处理厂消毒池内用水样采集器采集尾水。采 集水样放入预先处理过的采样瓶中,并尽快运回实验室,放 入冰箱保存待用,用醋酸纤维膜过滤后待用。

1.3 水质分析及水体富营养化评价方法 河流水体总氮 (TN)、总磷(TP)和高锰酸盐指数(COD_{Mn})采用国家水质标 准监测分析方法测定^[2]。叶绿素 a(Ch-a)含量使用浮游植 物荧光仪(Phyto - PAM, Walz)通过活体藻细胞叶绿素荧光 测定,并通过传统方法(热乙醇法)^[3]进行校正。富营养化评 价采用由 Carlson 提出经 Aizaki 修正的营养状态指数 TSI

基金项目 福建省科技计划项目(2015Y0036);安徽高校自然科学研究 项目(KJ2016A096);安徽工业大学青年科研基金项目 (QZ201416)。

作者简介 姜德刚(1982—),男,辽宁大连人,博士研究生,研究方向: 水域生态学。* 通讯作者,博士,讲师,从事河流生态修复 研究。

(Trophic State Index)法^[4-5],即通过水体中 Ch-a、TP、TN、COD_{Mn}含量及 SD 来评价研究水域的富营养化状态。

Table 1 Drain	types	and physiochemical	prope	rties for v	vater body
排水口类型 Drain types	站点 编号 Site No.	采样点 Sampling point	рН	DO 含量 DO content mg/L	透明度 Transparency (SD)// m
尾水排口Tail	S_9	王小郢(铜陵路桥)	7.67	2.19	0.23
water outlet	\mathbf{S}_4	望塘污水厂排口	7.68	7.54	0.21
港口排口Port	\mathbf{S}_{13}	合肥港集装箱码头	7.28	0.24	0.14
outfall	\mathbf{S}_{11}	小码头	7.35	0.33	0.15
支流排口 Tribu- tary outfall	\mathbf{S}_{14}	廿埠河入口	7.18	0.26	0.18
	\mathbf{S}_{15}	店埠河入口	7.28	1.88	0.17
	S_6	四里河口	7.68	6.23	0.19
	S_7	板桥河口	7.47	0.72	0.24
农业面源 Agri- cultural non-point	\mathbf{S}_{12}	农业集中区	7.23	0.39	0.24
source	\mathbf{S}_{16}	下游农业集中区	7.28	1.26	0.22
雨污排口 Rain and sewage outfall	S_2	清一冲	8.56	4.23	0.15
	S_8	凤凰泵站	7.64	0.15	0.16
	S_5	杏花雨水泵站 (蒙城路桥)	7.36	3.99	0.18
	\mathbf{S}_3	老垃圾填埋场	9.02	3.26	0.23
其他 Other	\mathbf{S}_{10}	橡胶坝(上)	7.60	0.29	0.15
	\mathbf{S}_{17}	入湖口	7.75	2.40	0.25
	\mathbf{S}_1	森林公园	8.48	2.57	0.17

表1 采样点排口类型及基本理化指标 Table 1 Drain types and physicshemical properties for water bes

1.4 "黑臭"河道客水降解试验设计及光谱分析方法 将城 市污水处理厂的尾水、道路径流、初期降雨等水样过0.45 μm 醋酸纤维膜,制成储备液备用。储备液进一步分装于100 mL 玻璃剂瓶中,并进行遮光处理(用锡箔纸包裹)后,进行土著 微生物降解试验;储备液继续过 0.22 μm 醋酸纤维膜,以便 去除掉土著微生物,放在光照培养箱中于25 ℃培养,进行光 化学降解试验;储备液直接于光照培养箱中培养,进行微生 物一光化学降解试验。定期测定常规水质(指标 TN、NH₄⁺ -N、TP)和荧光光谱+紫外-可见吸收光谱分析组分含量,并 重复3次试验。

由于溶解有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)含有大 量脂肪族和芳香结构,在紫外区或段波长的可见光中具有特 定波谱,同时具有发射一定荧光特性的荧光基团。荧光分光 光度计(日立 F-4500,日本)用于 DOM 样品的三维荧光光 谱测定,扫描光谱波长范围为 *Ex* = 220 ~ 400 nm,间隔 3 nm; *Em* = 200 ~ 500 nm,间隔 2 nm。三维荧光光谱数据进行 Raman 归一化处理后,组成三维矩阵数列,采用"N-way"工具 箱,在 Matlab 8.0 软件(美国 Mathworks 公司)中进行数据 分析。

1.5 数据处理统计分析包括平均值、差异性分析和相关发生分析,均在 SPSS 13.0 中进行。不同河段水质数据分析中多种参数的差异性采用 t 检验,置信水平分别设置为 P = 0.05 和 0.01;三维荧光光谱试验数据在 Matlab 8.0 平台中进行分析处理。



图 1 南淝河采样站点设置 Fig. 1 Sampling locations in the Nanfei River

2 结果与讨论

2.1 水质分析及其富营养化等级评价 南淝河 TN、TP、COD_{Mn}和 Ch - a 的平均含量分别为 41.41、1.06、9.02 和 0.03 mg/L,南淝河水质参数在空间分布上具有一定的分异性。如

 $S_4 \, S_6 \, S_7 \, S_8 \, S_9 \, S_{15} \, S_{16}$ 的 TN 含量较高, 达 45.74 ~ 51.84 mg/L, $S_1 \, S_2 \, S_3 \, S_{10} \, S_{11} \, S_{13} \, S_{17}$ 较低, 仅 30.00 ~ 39.40 mg/L(表2)。

采用水体富营养化综合指数(TSI)对南淝河 17 个不同

表 2 南淝河水质参数 Table 2 Water qualities parameters for Nanfei River mg/L

采样点 Sampling point	TN 含量 TN content	TP 含量 TP content	COD _{Mn} 含量 COD _{Mn} content	Ch – a 含量 Ch – a content
S_1	36.84	0.25	5.14	0.03
S_2	35.37	0.37	6.21	0.05
S_3	39.40	0.40	8.28	0.03
S_4	47.94	0.77	7.08	0.01
S_5	41.11	0.67	8.32	0.06
S_6	47.08	0.89	8.16	0.06
S ₇	51.84	1.66	9.28	0.01
S_8	45.99	1.16	7.84	0.02
S_9	46.35	2.54	14.80	0.03
S ₁₀	30.00	0.89	10.69	0.03
S ₁₁	37.69	1.19	9.83	0.01
S ₁₂	42.08	1.41	8.64	0.02
S ₁₃	32.20	1.85	12.72	0.02
S ₁₄	40.37	1.34	9.50	0.03
S ₁₅	46.60	1.29	10.80	0.04
S ₁₆	45.74	0.69	8.48	0.04
S ₁₇	37.45	0.65	7.52	0.04
平均 Average	41.41	1.06	9.02	0.03

采样站点的富营养状况进行分析评价,南淝河17个典型断

面水质营养状态 TSI 指数为 64.90~77.90,均值为 73.37。 按照蔡庆华^[6]的富营养化状态分级,南淝河水体水质基本上 处于富营养化或重度富营养化状态。同时,该研究发现不同 营养元素对河流水体富营养化的贡献有明显差别,Ch-a对 河流水体富营养化的贡献最大,占总贡献的 54.20%;TP 对 富营养化的贡献次之,占总贡献的 20.70%;SD、COD_{Mn}具有 相似的贡献,分别占 10.25% 和 10.14%;TN 对南淝河水体富 营养化的贡献最小,占 4.61%。

不同类型排口来源的客水水质、水量不尽相同,导致受 纳水体水质和营养状态也不尽相同。该研究发现,不同排口 类型(包括尾水排口、港口排口、支流排口、农业面源、雨污排 口和其他排口)受纳河段水体 TN 和 TP 含量不尽相同(图 2),如尾水排口河段上覆水的 TN 和 TP 含量均明显高于港 口排口和其他排口(P < 0.05),而港口排口河段上覆水 TN 含量明显低于支流排口和农业面源河段(P < 0.05)。而雨污 排口所在河段上覆水中的 TN 和 TP 含量和其他的 5 个排口 的含量差异不显著(P > 0.05)。这表明不同排口类型对受纳 水体营养要素的输入有所区别。不同排口所在河段中 Ch – a 的含量差异不显著(P > 0.05)。这可能是由不同类型客水 的藻类生物可利用性不同导致。同样,还发现各排口之间的



图 2 不同排口类型对南淝河水质的影响

Fig. 2 Effects of different outlet type on water quality for Nanfei River

富营养化程度处在一个相似水平上。这是由于藻类是南淝 河水体富营养化的主要贡献(其贡献率占到54.20%),而其 他生源要素的贡献不及藻类的影响大。另外,客水流量也是 导致上述现象的主要因素,如受支流影响河段TN、TP 以及 Ch-a含量变化范围较大。

2.2 客水降解特征 为了削弱客水营养物质对南淝河水体 富营养化的影响,进一步探讨了客水原位降解特征。实验室 微宇宙模拟试验(包括微生物降解、光化学降解和光化学与 微生物降解组合方式)结果表明,客水 TN、TP 在土著微生物 和光化学作用的影响下有明显的削减。初期降雨、道路径 流、污水处理厂尾水的溶解性 TN 和溶解性 TP 含量在微生 物、光化学以及微生物和光化学的共同作用下均呈幂指数函 数下降的变化规律(图3),在反应系统前期(0~10 d),3种 客水的溶解性TN和TP含量均急剧下降。如初期降雨、道路 径流、污水厂出水在微生物和光化学的共同作用下,其溶解 性TN在前期(0~10 d)分别降低了68.37%、57.58%和 46.77%,溶解性TP分别降解了42.86%、46.58%和9.77%。

紫外 - 可见光吸收系数(包括 a254、a350、a355 和 a440) 与 DOM 总量(DOC)呈现显著线性相关^[7]。该研究采用 a355 表征反应系统中 DOM 总量变化过程(图 3),笔者发现,在光 化学、微生物和光化学与微生物组合作用下,不同来源客水 DOM 总量均有减少,其中初期雨水 DOM 总量在系统反应初 期(0~10 d)下降幅度最快,道路径流次之,污水处理厂尾水 在系统中反应不明显。



注:a,b,c分别为光化学降解、微生物降解和光化学+微生物降解系统

Note:a,b,c represented photo-bleaching, biodegradation and photo-bleaching + biodegradation, respectively

图 3 客水 DOM 在微生物或光化学作用下变化规律



为了进一步探讨客水 DOM 不同组分在微生物及光化学 作用下的转化,笔者采用三维荧光光谱技术解析 3 种客水在 光化学、微生物降解和光化学 + 微生物降解系统中 DOM 组 分变化规律。笔者发现,初期雨水、道路径流和污水处理厂 尾水 DOM 均含有类腐殖质和类蛋白物质,通过微生物、光化 学作用后,DOM 的峰位置及峰型均发生变化(图4),这表明 客水在光化学和微生物作用下 DOM 的组成发生了转化。

三维荧光光谱显示不同客水 DOM 组成在光化学和微生物作用下均发生了转化,针对代表性组分发生变化。笔者根据 Chen等^[7]提出的区域积分法(Fluorescence Regional Integration,FRI),将初期雨水、道路径流和污水处理厂尾水 DOM 分为类芳香族蛋白质(区域 I、II)、类富里酸物质(区域 III)、溶解性微生物代谢产物(区域 IV)和类腐殖酸类物质(区域 V)。结果表明,类芳香族蛋白质含量较高,达到 60% 左右,其次是类富里酸物质,此外溶解性微生物代谢产物也占有一定的比例,约 35%,而类腐殖酸类物质在水样中含量较低,仅占 5% 左右。遗憾的是,并没有发现 3 种来源客水在微生物降解、光化学降解和微生物及光化学共同作用过程中 DOM 5种组分发生显著变化。这可能是客水中的微生物群落不够丰富和微生物总量较少的原因;另外,该研究的模拟系统是在实验室内进行,模拟光照的波长不及自然光照丰富。

虽然区域积分法表明不同物质类别变化不大,但在特定

激发波长下(如 300 nm)不同客水 DOM 组成在微生物和光 化学作用下发生了明显转变(图 5)。以污水处理厂尾水在 微生物作用下 DOM 组成特征变化为例,污水处理厂尾水经 过微生物作用后,在 260~320 nm 波段荧光强度先急剧增加 (0~8 d),随后又呈现显著降低的变化趋势,这表明尾水 DOM 在微生物作用下先转化为类芳香族蛋白质物质,继而 又被微生物利用而减少;而在 320~500 nm 区间荧光强度随 着微生物的作用而略有升高,这是由于尾水 DOM 逐步转化 成类腐殖质物质,其生物有效性也逐步降低。总体来说,容 水在微生物、光化学作用下 DOM 组成将会发生一些列的 转化。

3 结论

客水所导致的外源污染物输入是导致城市河流"黑臭" 的重要原因。南淝河水体均处于富营养状态或超富营养状态,这主要是由叶绿素含量所贡献,其贡献率占54.20%,TP 对南淝河的贡献次之,占20.70%,有机污染物的贡献占 10.14%,TN的贡献最小。而不同排口对N和P含量的影响 较大,表现为污水处理厂尾水排放河段水体TN、TP含量明 显偏高。进一步研究发现,客水在微生物和光化学作用下, TN、TP和有机物会有明显削减作用,溶解有机质的组成也会 发生较大转变。



注:a. 初期降雨;b. 道路径流;c. 污水厂尾水

Note:a,b,c represented initial rainfall, road runoff, tail water of wastewater treatment plant, respectively

图 4 客水 DOM 降解过程三维荧光光谱轮廓图

Fig. 4 The DOM fluorescence profiles during degradation processes



图 5 不同降解进程特征激发波长(300 nm)图谱变化

Fig. 5 Variation for DOM profile (300 nm) during degradation processes

参考文献

- NOBLET J, SCHWEITZER L, IBRAHIM E, et al. Evaluation of a taste and odor incident on the Ohio River[J]. Water science & technology, 1999, 40
 (6):185 - 193.
- [2] 魏复盛,毕彤,齐文启.水和废水检测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2009.
- [3] 陈宇炜,陈开宁,胡耀辉.浮游植物叶绿素 a 测定的"热乙醇法"及其 测定误差的探讨[J].湖泊科学,2006,18(5):550-552.
- [4] CARLSON R E. A trophic state index for lakes [J]. Limnology and oceanography, 1977, 22(2):361 – 369.
- [5] AIZAKI M. Application of modified Carlson's trophic state index to Japanese lakes and its relationships to other parameters related to trophic state (in Japanese with English summary) [J]. Res Rep Natl Inst Environ Stud Jpn,1981,23:13-31.
- [6] 蔡庆华.湖泊富营养化综合评价方法[J].湖泊科学,1997,9(1):89-94.
- [7] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental science & technology, 2003, 37 (24): 5701 – 5710.