

特定岸坡生态系统去除水源中微量有机物实验研究

吴义锋, 吕锡武

(东南大学能源与环境学院, 南京 210096)

摘要: 水源地长期污染严重, 微量有机物检出率增加, 水质安全性下降, 以及岸坡传统硬质化护砌导致生态恶化, 为此提出以新型环保材料生态混凝土构建特定岸坡生态系统改善水源水质的研究方法. 中试实验结果表明, 停留时间为 6 d 时, 水中阿特拉津、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯的去除率分别为 70.5%、57.7%、72.4%、62.4% 和 45.1%, 水样有机物图谱峰数与黄浦江原水相比减少 23 个, 峰总面积降低 36.8%; 相同条件下对照水库(岸坡硬质护砌), 5 种微量有机物的去除率仅为 40.2%、42.9%、54.8%、52.0% 和 16.2%. 以生态混凝土为载体构建的水源地特定岸坡生态系统在微生物和绿色植物等多因素协同作用下, 使水中微量有机物去除效果明显, 对改善水源水质和生态修复具有积极意义.

关键词: 特定生态系统; 生态护砌; 微量有机物; 水源地

中图分类号: X171.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-2924-06

Experimental Study on Removal of Micro-organic Pollutants for Special Ecosystem Using Ecological Embankments

WU Yi-feng, LÜ Xi-wu

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: An experimental model was made on the improvement of sources water quality in the Huangpu River through the construction of a special aquatic ecosystem using ecological embankments. A 6 d retention time (RT) gave the highest removal rate capacity and benefit of micro-organic pollutants. Under these conditions, the removal rates were 70.5% atrazine, 57.7% dimethyl phthalate, 72.4% phthalic acid bis (2-ethylhexyl) ester, 62.4% diethyl phthalate, and 45.1% dibutyl phthalate. The varieties of micro-organic pollutants reduced from 51 to 28. In contrast, in the control pool with hard embankment, the removal rates only reached 40.2% atrazine, 42.9% dimethyl phthalate, 54.8% phthalic acid bis (2-ethylhexyl) ester, 52.0% diethyl phthalate, and 16.2% dibutyl phthalate. Through coordination of all constituent elements of special aquatic ecosystem, significant amounts of micro-organic pollutants were removed.

Key words: special ecosystem; ecological embankments; micro-organic pollutants; water resources

我国整体水环境长期污染严重, 水源地突发污染事件时有发生, 污染物的检出种类和浓度均呈增加趋势, 其中, 微量有机污染物通常在水中含量甚微, 但具有生物积累性、长期危害性, 给暴露人群带来较大的健康风险而引起重点关注. 2005 年国家环保总局公布的监测数据^[1]显示, 全国 56 个城市 206 个集中式饮用水源地已受到 132 种有机物污染, 其中 103 种属于国内或国外优先控制有机污染物, 邻苯二甲酸二丁酯、氯仿、二氯甲烷、苯系物等检出率分别高达 50.0%、45.2%、44.8%、37.2%. 黄浦江是上海市最重要的饮用水源地, 水中已检出 70 余种微量有机物, 其中酞酸酯类、烷基酚类以及阿特拉津、西玛津、扑草净等农药类内分泌干扰物检出频率和浓度均较高^[2-5]. 实施水源地生态防护工程, 通过饮用水水源地安全保障规划, 构建水源地生态调蓄水库, 加强水源保护, 促进水源涵养, 推进水源污染防治, 已迫在眉睫. 国外某些国家为保障饮用水水质, 对不具备优质稳定水质的河流湖泊, 不是采取从自然水

源直接取水的做法, 而是建设生态调蓄水库作为城市稳定可靠的水源地^[6]. 然而, 我国城镇的水源地多为天然水体, 长期遭到不同程度的污染, 同时岸坡因水土保持等功能需求而普遍采用硬质护砌, 水域与陆域相互隔离, 生态系统破坏, 水质逐渐恶化. 因此, 改变水体传统硬质岸坡为生态岸坡或新建水源地生态调蓄水库以解决水源地水质问题已成为共识^[7-10], 当前采用新型生态环保材料构建水源地特定岸坡生态系统则成为改善水源水质的直接途径.

生态混凝土是采用特殊级配的集料、骨料和胶凝材料, 在力学性能满足功能使用要求的同时形成蜂窝状结构, 其巨大的比表面积和内部连续贯通的空隙适宜绿色植物及微生物生长, 一直被视为水体生态修复的新型材料, 相关研究^[11-14]显示岸坡的生

收稿日期: 2008-11-19; 修订日期: 2009-02-08

基金项目: 江苏省水利科技项目(2006034); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601130)

作者简介: 吴义锋(1975~), 男, 博士, 主要研究方向为生态修复及生态水处理技术, E-mail: shinfun@163.com

态混凝土护砌能有效提高水质净化能力, 生态修复效果显著. 本实验采用生态混凝土为载体构建具有岸坡特定生态系统的生态调蓄水库的中试实验模型, 研究受污染原水经生态调蓄后对微量有机物的去除效果, 以期为水源地的生态防护以及水源地生态调蓄水库建设提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验装置

试验在上海市黄浦江原水厂临江泵站进行. 紧邻黄浦江东畔开挖 2 个规模相同的实验模拟水库, 见图 1. 水库平面为椭圆形, 面积 205 m², 周长 55.0 m, 深 1.0 m, 有效水深为 0.8 m. 为模拟水库流态及其生态构型多样性, 水库中央预留面积为 35 m² 的

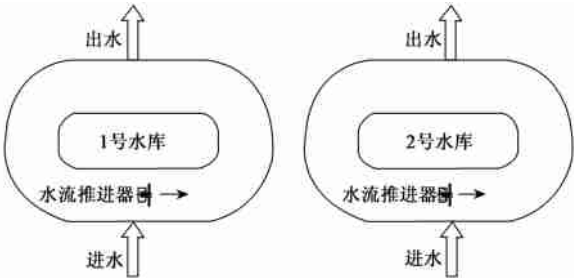
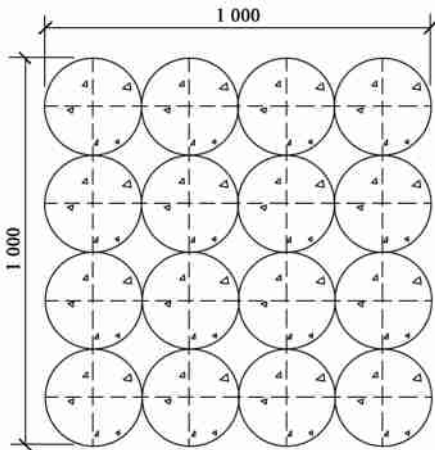
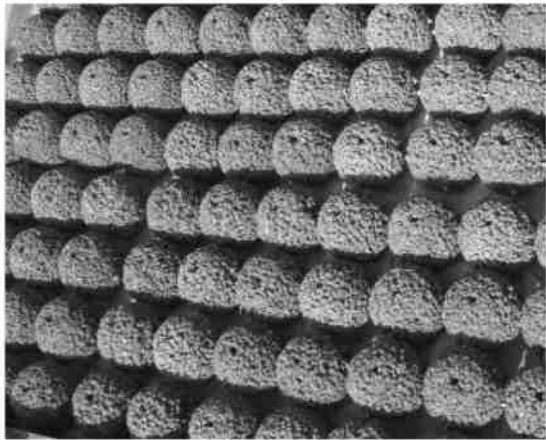


图 1 水源地模拟水库平面
Fig. 1 Plan of pilot scale system



(a) 生态混凝土预制球结构



(b) 生态混凝土预制球铺装效果

图 2 生态混凝土预制球砌块
Fig. 2 Ecological concrete prefab bricks

1.3 试验条件、方法与分析项目

1 号水库的生态坡面植被经过了 2 a 的植物生长周期后, 微量有机物测定与分析于 2008 年 6 月进行. 实验时, 坡面植被生长茂盛, 植被覆盖率接近 100%, 生态混凝土预制球护砌面的间隙中发现了河

椭圆形导礁, 水库岸坡及导礁坡度均为 1: 2. 水库中安装潜水泵水流推进器推动水流以模拟水体流动.

1.2 岸坡特定生态系统构建方法

1 号水库: 采用生态混凝土护砌并进行坡面绿化构建特定坡面生态系统. 水库坡面护砌采用生态效应较好的生态混凝土预制球组合的护砌面^[11, 12], 生态混凝土孔隙率为 20% ~ 30%, 透水系数为 1.5 ~ 3.0 cm/s. 预制球直径 250 mm, 在球中预留 x 、 y 方向的通孔, 后用经防锈处理的 $\phi 18$ 钢筋进行连接固定, 并充当生态护砌面配筋作用, 球体之间自然形成了边长约 100 mm 的方孔, 见图 2, 护砌面空隙率约 47%. 预制砌块铺装完毕时, 就近挖取地表 20 cm 的土壤填充坡面的空隙, 以诱导植物生根发芽. 然后水库反复通水 30 d 左右, 充分稀释生态混凝土的释碱, 水压的作用也可使坡面覆土更为密实. 然后进行坡面植被植生, 沿坡面从下往上依次种植枯草、高芭、黄菖蒲、美人蕉、狗牙根、黑麦草等, 植物带结构为沉水植物、挺水植物、草本植被, 实现了坡面上水生生态向陆生生态的自然过渡. 植被植物于 2006 年 8 月上旬完成.

2 号水库: 为实验对照水库, 岸坡坡面及导礁坡面均由标号 C25 素混凝土护砌, 以对比研究水源地坡面特定生态系统的水质改善效果.

蟹、蟾蜍等动物, 甚至有鸟类在此觅食, 水库岸坡特定生态系统趋于完善.

微量有机物检测在一个完整的实验周期内进行, 试验周期为 7 d. 首先将 2 个水库排空, 然后抽取黄浦江水向 2 个水库同时进水至工作水位 0.8 m, 后

动水流推进器,模拟水体流动. 试验期间,水库的进出水阀门均关闭. 分别在停留时间(RT)为0、2、4和6 d时,对2个水库同时取样,其中0 d时的水样为黄浦江原水水样,并作为实验的初始水质. 每次取5 L水样备用,水样采集后,立即带回实验室进行预处理. 水样经0.45 μm 的CF/C滤膜过滤、Supelco C₁₈柱萃取、旋转蒸发浓缩1000倍后,应用气相色谱测定与分析. 微量有机物分析项目:阿特拉津、酞酸酯类有机物以及水样有机物色谱图,分析方法详见文献[15].

2 结果与分析

2.1 对阿特拉津的去除

阿特拉津又称莠去津,为均三嗪类除草剂,欧美国家已将其列入内分泌干扰物名单,饮用水的常规处理工艺难以将其去除^[16-18],臭氧氧化、活性炭吸附的去除能力也有限^[19]. 据资料显示^[2,3]黄浦江原水中阿特拉津的浓度时有超过0.5 $\mu\text{g/L}$.

图3为实验水库中阿特拉津的去除效果. 黄浦江原水中阿特拉津的质量浓度为0.373 $\mu\text{g/L}$,1号水库RT=2 d时阿特拉津的浓度为0.257 $\mu\text{g/L}$,去除率为31.0%,第6 d时浓度降低至0.110 $\mu\text{g/L}$,去除率达到70.5%. 对照水库中阿特拉津RT为2 d时,阿特拉津浓度反而小幅上升,第4 d时,阿特拉津浓度降低为0.217 $\mu\text{g/L}$,去除率升高至40.1%,第6 d时,阿特拉津浓度再无明显变化. 阿特拉津在结构上具有均三氮苯环结构,为难生物降解性有机物,同时也有研究表明^[20]阿特拉津在一定的条件下能够被微生物降解和转化,其在土壤和水体中的分解机制较为复杂,既有化学降解过程,也有生物降解过程,并以生物降解为主. 水体经具备完善的特定岸坡生态系统的水库调蓄后,生态护砌面等载体有效富集了假单胞菌属(*Pseudomonas* sp.)等微生物,该菌属能够以阿特拉津作氮源和碳源生长,从而加速水中阿特拉津的降解和转化,可弥补饮用水常规处理工艺的局限,从而提高饮用水水质安全. 对照水库为硬质护砌水库,生态系统中缺乏大量微生物和绿色植物的参与,对阿特拉津的去除效果不稳定.

2.2 对酞酸酯类有机物的去除

酞酸酯类有机物是人工合成的难降解有机化合物,广泛应用于塑料增塑剂,是环境中常见的内分泌干扰物之一,在生物体内具有富集和放大作用^[21,22]. 本实验对黄浦江原水中酞酸酯类有机物的测定结果

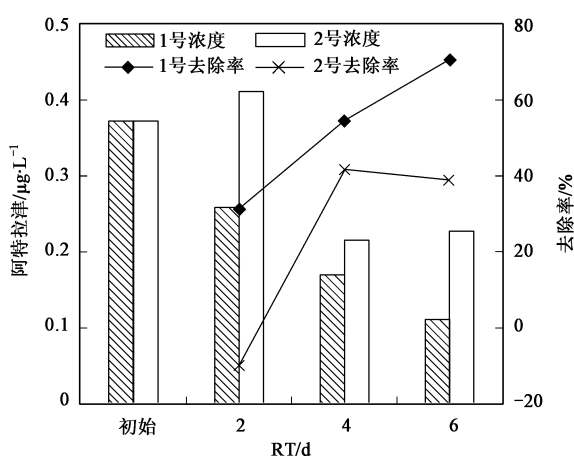


图3 实验水库阿特拉津的去除效果

Fig. 3 Removal of atrazine

显示,本实验黄浦江原水中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等4种酞酸酯类化合物均有检出,浓度分别为2.27、2.44、1.92和5.30 $\mu\text{g/L}$,其中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)浓度超过《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)规定的集中式生活饮用水地表水源地特定项目3.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准限值,超标1.77倍. 实验水库中酞酸酯类有机物的去除效果见图4.

建立岸坡特定生态系统的1号水库中酞酸酯类有机物的去除效果显著,RT为2 d时,DMP、DEHP、DEP、DBP的去除率分别为49.6%、57.6%、48.3%和9.4%,随着RT的延长,酞酸酯类有机物浓度明显降低,RT为6 d时,DMP、DEHP、DEP、DBP的浓度分别降低至0.96、0.67、0.72和2.91 $\mu\text{g/L}$,去除率分别增加至57.7%、72.4%、62.4%和45.1%,其中DBP去除效果略差,但其浓度已低于集中式生活饮用水地表水源地特定项目3.0 $\mu\text{g/L}$ 的限值. 对照水库(2号)对酞酸酯类有机物的去除效果明显低于1号水库,RT为2 d时,DMP、DEHP、DEP的去除率仅为14.4%、46.3%和29.1%,而DBP几乎没有被去除,当RT为6 d时,由于水中滋生了藻类,水体中的浮游生物量增加,酞酸酯类有机物的去除效果略有增加,去除率分别增加至42.9%、54.8%、52.0%和16.2%,但明显劣于1号实验水库.

研究发现^[23]酞酸酯类有机物的水解、光解和挥发速率比较缓慢,基质微生物的代谢是酞酸酯类有机物降解的主要途径. 酞酸酯类有机物一般水溶度、挥发性及脂溶性均较低,对固体颗粒和生物体表现出很强的吸附性和亲和性,同时在适合的环境中,易

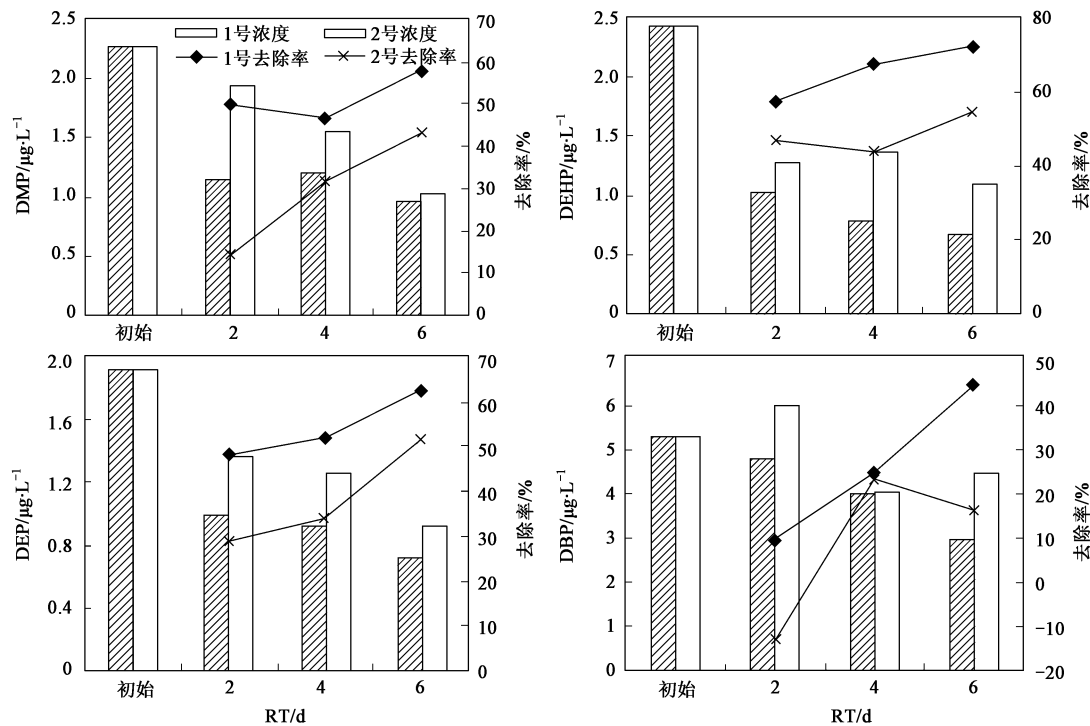


图 4 实验水库中酞酸酯类有机物的去除效果
Fig.4 Removal of phthalate esters

被微生物包括某些细菌、真菌及放线菌降解, 其中 DMP、DEHP 支链较短, 被比表面积强大的生态混凝土护砌面吸附后, 被生物降解后最终产物为 CO_2 和 H_2O ^[24-25]. 酞酸酯类有机物在具有特定岸坡生态系统的实验水库中的去除效率与其性质有关, 实验时 1 号水库特定岸坡生态系统已趋于完善, 生态护砌面富集了丰富的微生物相, 坡面基质中富集的细菌、真菌、放线菌数量达 8.9×10^9 CFU/g, 而水体中的细菌总数为 300 CFU/mL, 另外, 1 号水库中实验初期悬浮颗粒通过吸附并迅速沉降以及绿色植物的作用, 也促进了酞酸酯类有机物的去除. 然而, 对照水库(2 号)的硬质护砌面缺乏微生物富集和绿色植物生长的载体, 水体中的浮游细菌总数为 3 500 CFU/mL, 比 1 号水库生态护砌面微生物低 6 个数量级, 仅依靠水体流动及滋生的浮游生物体的作用, 酞酸酯类有机物去除效果较差, 而且去除效果不稳定.

2.3 有机物图谱分析

为更全面地分析特定岸坡生态系统的水库中微量有机物的去除效果, 分别对黄浦江原水以及在 RT 为 2、4 和 6 d 的水样经固相萃取后应用气相色谱进行有机物色谱扫描, 定性分析微量有机物数量及相对含量在实验河道中的变化趋势. 在色谱图中, 每个谱峰对应着相应的微量有机物, 按着沸点由低到高

的顺序排列在色谱图上. 黄浦江原水经水库调蓄过程中, 有些有机物被有效去除, 随着生物体的新陈代谢和水中有机物自身的生化反应也会产生新的有机物. 测定结果见图 5~ 7 和表 1.

表 1 各水样中微量有机物色谱图特征参数
Table 1 Chromatogram parameter of all test water samples

水样	峰总面积	有机物峰数 个	峰总面积减少率/ %
黄浦江原水	1 057 939	51	—
1 号水库 (RT= 6 d)	668 687	28	36. 8
2 号水库 (RT= 6 d)	828 490	39	21. 7

黄浦江原水水样微量有机物色谱图共有 51 个峰, 峰总面积为 1 057 939, 即代表该水样中可能含有 51 种微量有机物, 另据文献[2~ 5], 近年来黄浦江原水中检出的半挥发性微量有机物检出种类一般为 50~ 70 种, 主要为胺类、酞酸酯类有机物. 具备完善的岸坡特定生态系统的 1 号水库 RT 为 6 d 时色谱图峰个数为 28 个, 与黄浦江原水水样相比, 减少 23 个, 相应的峰总面积为 668 687, 比黄浦江原水水样的峰总面积降低 36. 8%. 基于上述数据, 可见在具备特定岸坡生态系统的水库中微量有机物的种类和浓度能显著降低, 即提高了水体水质的安全性. 对照水库(2 号) RT 为 6d 时色谱图峰个数和峰总面

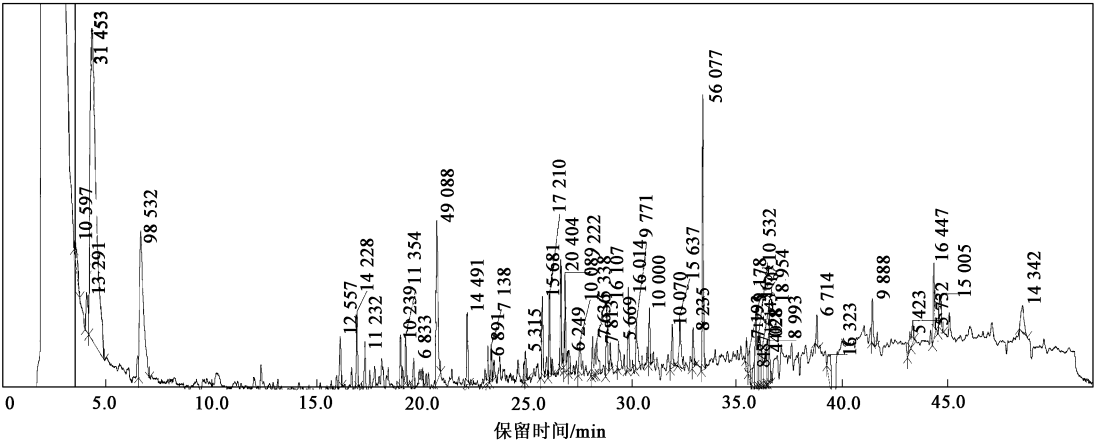


图 5 黄浦江原水有机物峰色谱图

Fig.5 Chromatogram of Huangpu River raw water

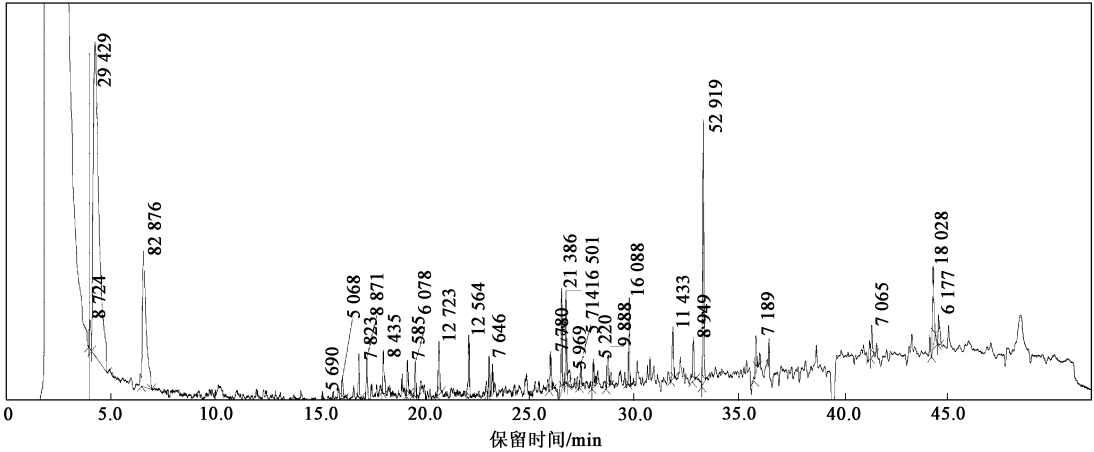


图 6 RT 为 6 d 时 1 号水库水样有机物峰色谱图

Fig.6 Chromatogram of test pool under 6 d RT

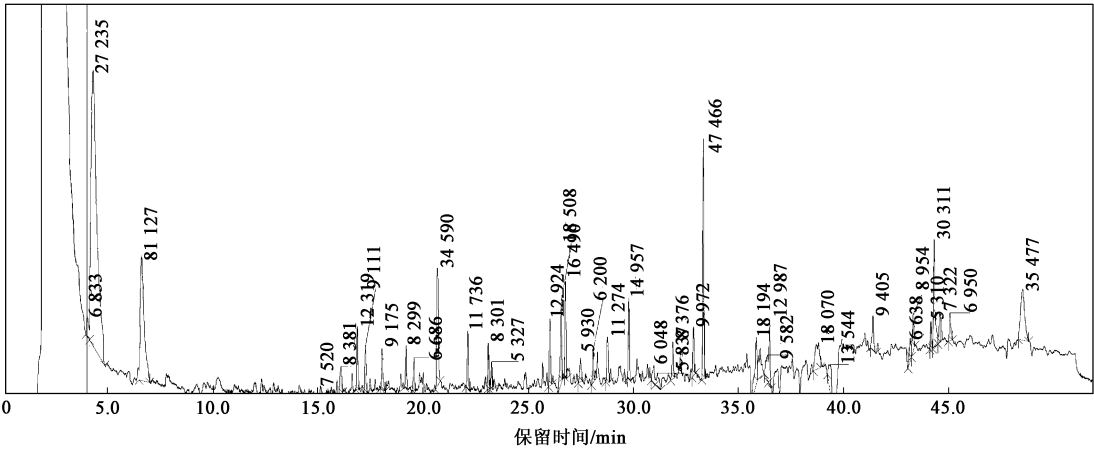


图 7 RT 为 6 d 时 2 号水库水样有机物色谱图

Fig.7 Chromatogram of control pool under 6 d RT

积与黄浦江原水水样相比也呈现降低趋势, 色谱图峰个数为 39 个, 与原水相比减少 12 个, 相应的峰总面积为 828 490, 减少 21.7%, 可见, 硬质护砌水库依靠其水流运动、浮游生物降解等作用, 也能去除水中的部分有机物, 但去除效果较差。

3 结论

(1) 以生态混凝土为载体构建的水源地特定岸坡生态系统是基于水体岸坡硬质护砌导致其水质恶化、生态系统破坏的现状, 结合水源地水质安全保障而提出的水源地生态防护技术, 实践证明该方法能有效改善水源地水质、修复其生态系统。

(2) 水源地特定岸坡生态系统能有效去除水中的阿特拉津、酞酸酯类等微量有机物, 停留时间为 6 d 时, 阿特拉津、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯的去除率分别为 70.5%、57.7%、72.4%、62.4% 和 45.1%, 水样有机物图谱峰数与黄浦江原水相比减少 23 个, 峰总面积降低 36.8%。相同条件下, 对照水库中 5 种微量有机物的去除率仅为 40.2%、42.9%、54.8%、52.0% 和 16.2%。

(3) 水源地特定生态系统为绿色植物和微生物提供了适宜的生存环境, 在保障水体岸坡稳定的前提下, 修复水生生态系统的生物链, 构建完善的水生生态系统, 强化净化水质。

参考文献:

[1] 郑丙辉, 付青, 刘琰. 中国城市饮用水源地环境问题与对策[J]. 环境保护, 2007, **38**(10A): 59-61.

[2] 马晓雁, 高乃云, 李青松, 等. 黄浦江原水及水处理过程中内分泌干扰物状况调查[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(19): 1-4.

[3] 马晓雁, 高乃云, 李青松, 等. 固相萃取-高效液相色谱检测原水中微量内分泌干扰物[J]. 给水排水, 2006, **32**(1): 6-10.

[4] Yang H J, Shen Z M, Zhang J P, *et al.* Water quality characteristics along the course of the Huangpu River (China) [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, **19**: 1193-1198.

[5] Xua B, Gao N Y, Sun X F, *et al.* Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O_3 -BAC process [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **57**: 348-355.

[6] 诸大建, 顾玉亮, 金迪惠, 等. 上海大都市需要有长治久安的水源地建设[J]. 中国人口·资源与环境, 2004, **14**(6): 126-129.

[7] 詹旭, 吕锡武, 李先宁. 特定生态系统对水源地水质改善的研

究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(11): 1840-1844.

[8] 吕锡武. 水源地生态防护水质改善的理论与实践[J]. 上海水务, 2006, **22**(2): 22-25.

[9] 车越, 杨凯, 吴阿娜, 等. 上海城市水源战略与水源地保护: 格局、问题与展望[J]. 自然资源学报, 2005, **20**(5): 651-659.

[10] 秦伯强, 胡维平, 刘正文, 等. 太湖水源地水质净化的生态工程试验研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(1): 5-12.

[11] 吴义锋, 吕锡武, 陈杨辉, 等. 生态护砌改善河道水质的中试研究[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(11): 32-36.

[12] 陈杨辉, 吕锡武, 吴义锋. 生态护砌模拟河道对氮系污染物的去除特性[J]. 环境科学, 2008, **29**(8): 2172-2176.

[13] 吴义锋, 吕锡武. 生态混凝土介质预处理富营养化源水[J]. 净水技术, 2007, **26**(4): 17-20.

[14] Park S B, Tia M. An experimental study on the water-purification properties of porous concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2004, **34**: 177-184.

[15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 中国环境科学出版社, 2002. 12.

[16] Lykins B, Koffsky W J. Chemical and toxicological of disinfection [J]. Journal of American Water Works Association, 1986, **78**: 66-75.

[17] Miltner R J, Baker D B, Speth T F, *et al.* Treatment of seasonal pesticides in surface water [J]. Journal of American Water Works Association, 1989, **81**: 43-52.

[18] Omdad M P, Miguel N, Claver A, *et al.* Pesticides removal in the process of drinking water production [J]. Chemosphere, 2008, **71**: 97-106.

[19] Li Q L, Vemon L S, Benito J M, *et al.* Pore blocking effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the role of pore size distribution and NOM molecular weight [J]. Water Research, 2003, **37**: 4863-4872.

[20] 万年升, 顾继东, 段舜山. 阿特拉津生态毒性与生物降解的研究[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(4): 552-560.

[21] 陈玺, 孙继朝, 黄冠星, 等. 酞酸酯类物质污染及其危害性研究进展[J]. 地下水, 2008, **30**(2): 57-59.

[22] Luks B K, Popp P, Janoska B, *et al.* Solid-phase microextraction of phthalates from water [J]. Journal of Chromatography A, 2001, **938**: 93-101.

[23] 陈英旭, 沈东升, 胡志强, 等. 酞酸酯类有机毒物在土壤中降解规律的研究[J]. 环境科学学报, 1996, **17**(3): 340-345.

[24] Ian C, Donald M. Correlating the physical-chemical properties of Phthalate Esters using the 'three solubility' approach [J]. Chemosphere, 2001, **41**: 1389-1399.

[25] 吴振斌, 赵文玉, 周巧红, 等. 复合垂直流构建湿地对邻苯二甲酸二丁酯的净化效果[J]. 环境化学, 2002, **21**(5): 495-499.