

江苏里下河地区典型湖泊有机质污染研究*

钱宝 刘凌 张颖 肖燕 方泽建

(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)

摘要 为全面了解江苏里下河地区重要湖泊水体富营养化状况,选取乌巾荡、九龙口、大纵湖3个典型湖泊作为研究对象,采集6个沉积物柱状样品和6个水样进行分析研究。结果表明:(1)水样COD与总有机碳(TOC)存在着紧密的相关性($R^2=0.969$)。(2)乌巾荡、九龙口、大纵湖的沉积物TOC随着土深的增加而减小;TN随土深的增加而减小;C/N变化规律与TOC相似,都随土深增加而降低。(3)该地区沉积物土深10~15cm处为分界层,该层以下有机质为湖泊内源输入为主,受外界干扰较少,基本没有受到人类活动的影响;该层以上有机质则是流域外源输入为主。

关键词 有机质 总有机碳 COD C/N

The typical lakes contamination of organic matter in Lixia-River area of Jiangsu Province QIAN Bao, LIU Ling, ZHANG Ying, XIAO Yan, FANG Zejian. (State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing Jiangsu 210098)

Abstract: 6 sediment cores and 6 water samples were collected from 3 typical human activities affected lakes (Wujindang, Jiulongkou and Dazong lake) of Lixia-River area. The content of COD and TOC in water samples and their correlation was analyzed, the vertical distribution of TOC, TN, C/N in sediment samples were also investigated for the comprehensive understanding of the typical Lake eutrophication status in Lixia-River area. Results showed that there was a liner correlation between TOC and COD in water samples ($R^2=0.969$). The changing trend of TOC in sediment cores indicated that the organic pollution in Lixia-River area was serious, the vertical distribution of C/N revealed that the aquatic environmental in Lixia-River area suffered a tremendous influence from human activity, which also threat the ecological balance in the region.

Keywords: organic matter (OM); total organic carbon (TOC); COD; C/N

反映有机质污染的综合指标有总有机碳(TOC)、COD、BOD等。其中,TOC是以碳的含量表示有机质总量的综合指标,沉积物中有机碳含量代表了湖泊沉积过程中没有被矿化分解的那部分有机质中的碳总量^[1]。根据国外一些学者如MEYERS^[2]的研究发现,土壤中有机碳来源可以分为外源输入和内源输入。外源输入是指流域内陆生植物等的有机质输入量;内源输入是指湖泊本身生物所提供的有机质输入量。区分输入来源大致可以根据C/N(质量比)来确定,C/N ≥ 14 为外源输入,C/N ≤ 6 为内源输入^[3], $6 < C/N < 14$ 为混合型输入。因此,可以根据C/N来研究该地区有机质污染来源,进而分析人类活动对该地区所带来的影响,而目前国内运用这种方法研究湖泊污染的还不是很多。

此外,我国目前尚未将TOC列为常规监测项目,但TOC作为重要指标越来越受到重视。TOC

的测定采用燃烧法将有机质全部氧化,比COD或BOD更全面、准确表征有机质的总量,常常被用来评价水体或沉积物中有机质污染的程度^[4,5]。因此,笔者通过测定水体和沉积物中TOC等指标来分析湖泊的有机质污染状况,为湖泊污染研究提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 主要仪器及试剂

DR2500型多功能水质分析仪(美国哈希公司);DW-HL388型超低温冰箱;ALPHA 1-2型冻干机(德国CHRIST公司);Sx2-2.5-10型马弗炉(诺基仪器);Multi N/C 2100型TOC分析仪(德国耶拿公司)。

重铬酸钾、硫酸亚铁铵、邻苯二甲酸氢钠、碳酸钙(优级纯);氢氧化钠、硼酸(分析纯);浓硫酸(化学纯)。

第一作者:钱宝,男,1985年生,博士研究生,研究方向为水环境演变规律与保护。

*国家自然科学基金资助项目(No. 50879018)。

表1 乌巾荡、大纵湖和九龙口水质分析
Table 1 Water quality analysis of Wujindang, Dazong lake and Jiulongkou

典型湖泊	DO /(mg·L ⁻¹)	TN /(mg·L ⁻¹)	TP /(mg·L ⁻¹)	COD /(mg·L ⁻¹)	叶绿素 /(mg·L ⁻¹)	悬浮物 /(g·L ⁻¹)	pH	水温 /℃	富营养 化指数
乌巾荡	6.93	0.07	7.93	38.98	0.027 7	33.0	7.4	25.2	57.77
大纵湖	6.52	0.09	7.90	22.96	0.016 5	12.0	7.8	25.1	55.22
九龙口	6.87	0.40	5.60	14.94	0.011 6	23.0	7.9	24.9	57.09

1.2 采样点选择

选取江苏里下河地区的乌巾荡、大纵湖和九龙口3个受到人类活动干扰严重的典型湖泊分别进行水样、沉积物样品的采集。其中,乌巾荡为渔业养殖区,周边为农田,湖边有渔民长期居住,并向湖内直接排放生活垃圾,湖区芦苇密布;大纵湖为围网养殖区,其北部为大纵湖旅游风景区,采样点位于行洪通道处;九龙口属于自然水域,开发为自然风景区,周边多为农田,水上交通繁忙^[6]。

1.3 采样

严格按照《水质湖泊和水库采样技术指导》(GB/T 14581—93)进行布点和采样。于2009年4月应用自制垂直重力采样器在各采样点共取6个沉积物柱状样品(各2个平行样),在表层至土深5 cm段以1 cm间隔分层,土深5 cm以下段以2 cm间隔分层,切片后立即用塑料袋密封保存。此外,在每个沉积物柱状样品采样点水平距离1 m范围内采集水样(各3个平行样),将水样和沉积物柱状样品放入便携式冰箱中带回实验室分析处理。

1.4 样品前处理

将沉积物柱状样品放入-80℃超低温冰箱冷冻24 h,再转入冻干机中冻干,然后将样品碾磨过100目筛保存。水样保存在4℃冰箱。

1.5 水样COD和TOC测定

水样COD的测定采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—89);水样TOC的测定采用《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》(GB 13193—91)。

1.6 沉积物TN的测定

沉积物TN的测定方法采用开氏消煮法^[7],以质量分数计。

1.7 沉积物TOC的测定

将相应数量的陶瓷舟用稀HCl浸泡30 min,用蒸馏水洗净后放入马弗炉中,900℃灼烧30 min,冷却后称取100 mg干样(精确至2.5%)于陶瓷舟中,用1 mol/L的HCl溶液滴定样品直至土样中不冒气泡,再过量滴加2滴,放入105℃烘箱干燥3 h后取

出冷却,用TOC分析仪中的H1300模块测定,以质量分数计。

测定样品之前,连续测定0.012 mg/L的CaCO₃标样10次,所得结果的相对标准偏差为1.35%,在规定范围内(小于5%),说明仪器稳定性良好,满足样品测定要求。

2 实验结果及分析

乌巾荡、大纵湖、九龙口的水质分析见表1。通过对各采样点的现场考察分析可知,乌巾荡、大纵湖和九龙口各湖区水质均为富营养化状态(富营养化指数大于50),有机质污染严重。

2.1 水样TOC与COD关系

水样测试结果如图1所示。

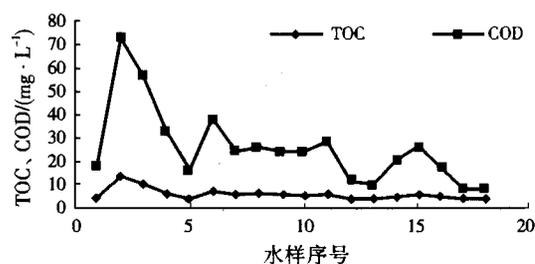


图1 水样TOC与COD的关系
Fig. 1 The relationship between TOC and COD in water samples

根据所测结果建立一元线性回归方程见式(1),相关关系显著,说明水样中COD与TOC存在着紧密的相关性,而且采样湖泊水体较稳定,从而使得两者的相关系数较高,这一结论与张立辉等^[8]、江莉等^[9]的研究结果一致。故在里下河地区湖泊水质评价中,可以用TOC代替COD来评价湖泊污染程度,同时克服了用重铬酸钾法测COD时的一些困难。

$$y = 6.577x - 11.54, R^2 = 0.969 \quad (1)$$

式中: x 为水样COD,mg/L; y 为水样TOC,mg/L。

2.2 沉积物TOC测定结果与分析

从图2可以看出,各沉积物TOC随着土深的增加而减小,其中表层至土深10 cm段TOC下降速度较快,土深10 cm以下段TOC下降缓慢。TOC

变化较大,乌巾荡 TOC 从最大的 14.11% 逐步减小,到最底层最小 (0.32%); 九龙口 TOC 从 14.08% 降至 0.05%, 底层深度最深, TOC 也最小; 大纵湖 TOC 比乌巾荡和九龙口要小一些, 从最大的 2.61% 至最底层的 0.54%, 最大值比乌巾荡小 81.50%、比九龙口小 81.46%, 污染程度相对来说较小。总体来看, TOC 依次为九龙口 > 乌巾荡 > 大纵湖。

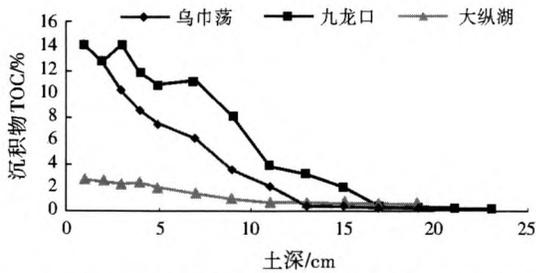


图 2 乌巾荡、九龙口、大纵湖沉积物 TOC 变化曲线
Fig. 2 Profiles of TOC in sediment cores of Wujindang, Jiulongkou and Dazong lake

由于土壤表层物质能量交换较为频繁, 生命活动较旺盛, 动植物残体和营养盐易在表层不断沉积, 因此有机质含量相对较高, 而由于水体的扰动等因素, 沉积物表层有机质含量也易波动。随着土深增加, 有机质被微生物逐渐分解, 生命活动减弱, 物质交换也趋于缓和, 沉积物堆积效果趋于稳定, 因此表现为有机质含量迅速下降。九龙口作为刚开发的一个著名风景区, 表层 TOC 波动较大, 说明该地区近年来受人类活动影响较大, 有机质污染较严重, 在土深 7 cm 左右 TOC 下降明显, 直至底层, 下降速率变小, 说明土深 7 cm 代表的年代之前, 九龙口受人类活动影响较小, 而后特别是近年来, 人类活动是该地区有机质污染的主要原因; 乌巾荡作为渔业养殖区, 湖面芦苇密布且长期未经过底泥疏浚, 有机质分布较均匀, TOC 随土深的增加一直减小, 没有明显波动, 中下层沉积物年代较久远, TOC 较小; 大纵湖虽然是围网养殖区, 但其刚好位于行洪通道中, 水体流速相对较大, 有机质不易大量沉积, 所以导致该点的有机质含量相对较低。

2.3 沉积物 TN、C/N 测定结果与分析

由图 3 可以看出, 沉积物 TN 随土深的增加而减小; 总体上, TN 依次为九龙口 > 乌巾荡 > 大纵湖; 大纵湖 TN 相对于乌巾荡和九龙口较小, 但是趋势都是一致的。

由图 4 可以看出, C/N 变化规律与 TOC 相似, 都随土深增加而降低。结合 TOC 可以看出, 有机质含量较高处 (表层至土深 5 cm) C/N 都大于 14,

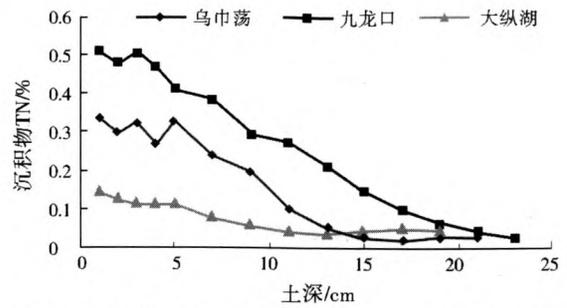


图 3 乌巾荡、九龙口和大纵湖沉积物 TN 变化曲线
Fig. 3 Profiles of TN in sediment cores of Wujindang, Jiulongkou and Dazong lake

为外源性输入, 说明近期人类活动有机质排放显著增加, 且对环境造成了一定的影响。对乌巾荡 C/N 分析可以看出, 表层至土深 10 cm 为外源输入。九龙口出现了明显的分界断面, 表层至土深 10 cm 段 C/N 明显大于 14, 土深 11~15 cm 段 C/N 在 14 左右, 土深 17 cm 以下段 C/N 小于 6, 由此说明 15 cm 代表的年代开始湖泊有机质快速转变为以外源输入为主, 从侧面反映了 15 cm 代表的年代开始, 九龙口开始被人类活动全面影响。大纵湖 C/N 在表层至土深 15 cm 段均大于 14, 且较稳定, 说明该地一直以外源输入为主, 外界影响因素稳定。总体上看, 该地区沉积物土深 10~15 cm 处为分界层, 该层以下有机质为湖泊内源输入为主, 受外界干扰较少, 基本没有受到人类活动的影响; 该层以上有机质则是流域外源输入为主, 近年来受人类活动影响突出, 污染加剧, 开始威胁到该地区生态平衡发展。

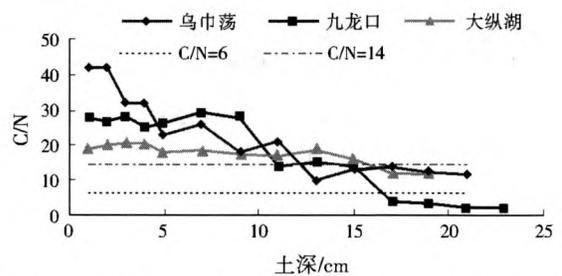


图 4 乌巾荡、九龙口和大纵湖沉积物 C/N 变化曲线
Fig. 4 Profiles of C/N in sediment cores of Wujindang, Jiulongkou and Dazong lake

3 结论

(1) 水样 COD 与 TOC 存在着紧密的相关性 ($R^2=0.969$), 而且采样湖泊水体较稳定, 从而使得两者的相关系数较高。故在里下河地区湖泊水质评价中, 可以用 TOC 代替 COD 来评价湖泊污染程度, 同时克服了用重铬酸钾法测 COD 时的一些困难。

(下转第 24 页)

在断面9-9上升到 0.71 m/s。进入第二直道后,各层液流基本上维持了较稳定的流速,但在导流板的阻碍作用下,流速略有下降。混合液在进入第一弯道时,虽仍存在上、下液层的交换,但混合液流出弯道时(断面4-4)下部液层流速稍低于中、上部液层,而混合液流出第二弯道(断面8-8)时情况相反,下部液层流速高于中、上部液层。同时,由于液流经过第二直道的粘滞力阻滞作用,流速已相对平稳,使得在第一弯道形成的紊流已经不像第二弯道那么剧烈,只是很平缓的上翻和流动。上述工艺条件下,氧化沟体内不同水深处液层平均流速基本在 0.2 m/s 以上。

同水位条件下,当曝气机顺时针转速为 80 r/min 时,氧化沟内不同水深处液层平均流速为 0.29 m/s 以上,远高于沟底污泥沉积临界流速。在保证沟底混合液流速不小于 0.15 m/s 的前提下,为节省动能损耗,应选择合适的曝气机转速。

可见,在曝气机不同的旋转条件下,混合液液流在氧化沟内的流态分布规律具有较高的相似性:上部液层经曝气机加速作用,流速在短时间内急剧增加,而下部液层流速变化不明显,此后液流在沟体内进行流速均布,在循环一周返回直道时混合液横向和纵向的流速已在很大程度上趋于均布。

3 结 论

(1) 在曝气机不同的旋转条件下,混合液液流在氧化沟内的流态分布规律具有较高的相似性,上部液流经曝气机加速作用,流速在短时间内急剧增加,而下部液层流速变化不明显,此后液流在沟体内进行流速均布,在循环一周返回直道时混合液横向和纵向流速已在很大程度上趋于均布。

(2) 氧化沟内混合液流除了受到曝气设备的推动力作用外,还受到沟体沿程阻力及弯道局部阻力的作用,导流板对混合液流态也产生了影响。

(3) 在 1.56 m 水位、120 r/min 逆时针转动条件下,第一直道末端下部液层内侧与中侧的流速较低,成为沟底污泥淤积的危险区;当转速为 100 r/min 时,能保证沟底混合液流速不小于 0.15 m/s。在 1.56 m 水位、80 r/min 顺时针转动条件下,能保证沟底混合液流速不小于 0.15 m/s。在实际运行中,只有将曝气设备调节到适合的转速才能有效防止污泥在沟底沉积。同时,在保证沟底混合液流速满足要求时,为节省动能损耗,还应选择较低的曝气机转速。

参考文献:

- [1] 王凯军,贾立敏.城市污水生物处理新技术开发与应用[M].北京:化学工业出版社,2001:226-320.
- [2] 马占青.水污染控制与废水生物处理[M].北京:中国水利水电出版社,2003:1-11.
- [3] 邓荣森,刘保疆,王涛,等.一体化氧化沟技术的发展[J].中国给水排水,1998,14(1):42-44.
- [4] 许丹宇,张代钧,庞子山,等.交替曝气条件下 Carrousel 氧化沟的水力特性测试[J].中国给水排水,2008,24(4):95-99.
- [5] 曹瑞钰,付见中.改善氧化沟流速分布的措施[J].中国给水排水,2001,17(2):61,71-81.
- [6] 邓荣森,张贤彬,潘江凌,等.一体化氧化沟混合液循环流动情况试验研究[J].给水排水,1998,24(2):12-17.
- [7] 李伟民,邓荣森,王森,等.水下推动器单独运行时一体化氧化沟流态研究[J].给水排水,2001,27(12):19-22.
- [8] 秦卫峰,李思敏,李艳平,等.改良型氧化沟工艺的流态测试及分析[J].中国给水排水,2008,24(11):84-88.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2010-06-07)

(上接第 20 页)

(2) 乌巾荡、九龙口、大纵湖的沉积物 TOC 随着土深的增加而减小;TN 随土深的增加而减小;C/N 变化规律与 TOC 相似,都随土深增加而降低。

(3) 该地区沉积物土深 10~15 cm 处为分界层,该层以下有机质为湖泊内源输入为主,受外界干扰较少,基本没有受到人类活动的影响;该层以上有机质则是流域外源输入为主,近年来受人类活动影响突出,污染加剧,开始威胁到该地区生态平衡发展。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(5/6): 213-250.
- [3] SAMPEI Y, MATSUMOTO E. C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, Southwest Japan-usefulness as an organic indicator[J]. Geochemical Journal, 2001, 35(3): 189-205.
- [4] 石爱军,李振声,庄树春,等.废水中有机污染指标监测方法的选择[J].中国环境监测,2002,18(2):4-7.
- [5] 杨顶田,陈伟明.长江下游湖泊中可溶性有机碳的时空分布[J].环境污染与防治,2004,26(4):275-277.
- [6] 《兴化水利志》编纂委员会.兴化水利志[M].南京:江苏古籍出版社,2001.
- [7] 鲍士旦.土壤农化分析[M].北京:中国农业出版社,2007.
- [8] 张立辉,袁懋,刘宝林,等.吉林省部分河流 COD 和 TOC 的关系[J].吉林大学学报:理学版,2007,3(5):501-505.
- [9] 江莉,张业明,曹刚,等.富营养化东湖水中 COD 与 TOC 的相关性研究[J].环境科学与技术,2007,10(10):37-39.

编辑:黄 苇 (修改稿收到日期:2010-06-28)